



2022

*Теоретическая
и прикладная*

ЭКОЛОГИЯ

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

№ 4

**Theoretical and
Applied Ecology**



**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ**

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

**МОНИТОРИНГ
ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННО
НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ**

**ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ
СРЕД И ОБЪЕКТОВ**

**ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА**

АГРОЭКОЛОГИЯ

**РЕМЕДИАЦИЯ И
РЕКУЛЬТИВАЦИЯ**

ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ

**ПОПУЛЯЦИОННАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

ЭКОЛОГИЯ И КЛИМАТ

**СОЦИАЛЬНАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

<http://envjournal.ru>



ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ
ОПЕРАТОР
РОСАТОМ



КОМПЛЕКСНАЯ СИСТЕМА ОБРАЩЕНИЯ С ОТХОДАМИ I–II КЛАССОВ ОПАСНОСТИ

1 марта 2022 г. в России начала работу новая система обращения с отходами I и II классов опасности.

Главная задача новой системы – наладить строгий учёт всех образующихся отходов I и II классов опасности, обеспечить их переработку во вторичные продукты и предотвратить образование новых объектов накопленного экологического вреда.

За организацию и функционирование системы отвечает предприятие Госкорпорации «Росатом» – Федеральный экологический оператор (ФГУП «ФЭО»).

Параллельно ФГУП «ФЭО» создаёт на территории России инфраструктуру по обращению с отходами I–II классов – сеть Экотехнопарков, т. е. производственно-технических комплексов по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов. Предприятия будут построены в Кировской, Саратовской, Нижегородской, Курганской, Томской, Иркутской областях и Удмуртской Республике.

В Федеральном классификационном каталоге отходов насчитывается 488 видов отходов I и II классов. В Кировской области работает 388 отходообразователей, которые ежегодно образуют более 154 т отходов I и II классов. Экотехнопарк «Мирный» в Кировской области будет в первую очередь перерабатывать отходы I–II классов, которые образуются в регионе и на близлежащих территориях. Планируется применить три вида технологических решений: физико-химическую обработку, высокотемпературное обезвреживание, демеркуризацию. Продуктами переработки станут: гидроксиды металлов, соли натрия и калия, медь и ртуть металлические, хлорид аммония, сульфат аммония, пересыпной материал для полигонов твёрдых коммунальных отходов и др.

Экотехнопарк предусматривает замкнутые системы оборотного водоснабжения и водоотведения. Объект будет оснащён современным оборудованием и многоуровневыми системами безопасности. Попадание вредных веществ в окружающую среду будет исключено – отходы от одних стадий станут сырьём для других.

ФЭО реализует ряд проектов в сфере ликвидации накопленного вреда окружающей среде. В 2021 г. завершена рекультивация Челябинской городской свалки, занимавшей площадь более 74 га. Впервые в России был применён комплекс наиболее референтных технологических решений по рекультивации такого рода объектов. Сейчас эта территория полностью безопасна.

Ещё один проект реализуется в Ленинградской области. Это полигон промышленных отходов «Красный Бор», на котором с 1969 по 2014 гг. накоплено 1,7 млн т опасных отходов. В рамках проекта вокруг полигона будет создана противодиффузионная эшелонированная завеса, жидкие и пастообразные отходы из открытых карт полигона будут переработаны на уникальной установке, позволяющей работать со сложным составом отходов. В ходе рекультивации будут созданы многоуровневый экран тела полигона с восстановленным плодородным слоем, система дренирования и очистки ливневых стоков и фильтрата.

В Иркутской области ФЭО реализует проекты по ликвидации накопленного вреда окружающей среде в г. Усолье-Сибирское и на территории Байкальского целлюлозно-бумажного комбината.

*Советник направления по реализации
экологических проектов ФГУП «ФЭО»
А. С. Петрова*



**Теоретическая
и прикладная
ЭКОЛОГИЯ**
№ 4, 2022
<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 (№ 2322 по состоянию на 01.11.2022).

Журнал включён в каталог периодических изданий Ульрих (Ulrich's Periodicals Directory), в библиографические базы Scopus (SourceID 21100828916), Web of Science Core Collection, RSCI на платформе WoS, Google Scholar и Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Журнал издаётся с 2007 года.

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

Главный редактор Т.Я. Ашихмина, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник Вятского государственного университета, зав. лабораторией ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Зам. главного редактора С.В. Дёгтева, д.б.н., член-корр. РАН, профессор, директор ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Зам. главного редактора Л.И. Домрачева, д.б.н., профессор, профессор Вятского государственного агротехнологического университета

Зам. главного редактора И.Г. Широких, д.б.н., старший научный сотрудник, 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. Скугорева, к.б.н., доцент, научный сотрудник ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Технические секретари:

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

В.В. Рутман, младший научный сотрудник Вятского государственного университета

Адрес редакции:

610000, Кировская область, 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.

Регистрационный номер и дата принятия решения о регистрации: серия ПИ № ФС77-74434 от 23 ноября 2018 г.

Подписной индекс ПС248 в каталоге «Подписные издания» официального каталога АО «Почта России».

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>

Издательство: ООО «О-Краткое»

Адрес издательства: 610020, Кировская область, г. Киров, ул. Свободы, 67.

Оригинал-макет – Татьяна Коршунова, перевод – Григорий Кантор, фотография на 4-й обложке – Александр Широких,

администратор сайта журнала – Вячеслав Рутман, выпускающий редактор – Мария Зелаева.

Директор издательства «О-Краткое» Евгений Дрогов © Оформление. Издательство «О-Краткое»

Дата выхода номера: 12.12.2022.
Тираж 1150 экз. Заказ № 9830. Цена свободная.

Отпечатано в ООО «Кировская цифровая типография»
Адрес типографии: 610017, Кировская область,
г. Киров, ул. Анфисы Горбуновой, 23

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

- А.М. Асхабов** д.г.-м.н., академик РАН, профессор, научный руководитель ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- Т.К. Головки** д.б.н., профессор, главный научный сотрудник ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- А. Гросс** д.х.н., профессор Орхусского университета (Дания)
- Е.В. Дабах** к.б.н., доцент, старший научный сотрудник ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- М.В. Дородников** к.с.-х.н., доцент, научный сотрудник Университета Гёттингена им. Георга Августа (Германия)
- Г.М. Зенова** д.б.н., профессор, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- Г.Я. Кантор** к.т.н., научный сотрудник ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- В.Л. Коваленко** к.т.н., доцент, 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, профессор, директор Института микробиологии НАН Беларуси
- Л.В. Кондакова** д.б.н., профессор, профессор Вятского государственного университета
- В.П. Мешалкин** д.т.н., академик РАН, профессор, директор Международного института логистики ресурсосбережения и технологической инноватики (НОЦ) РХТУ им. Д.И. Менделеева
- А.В. Кучин** д.х.н., академик РАН, профессор, зав. отделом и зав. лабораторией Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- В.Н. Лаженцев** д.г.н., академик РАН, профессор, советник РАН
- В.З. Латыпова** д.х.н., член-корр. Академии наук Республики Татарстан, профессор, профессор Казанского федерального университета
- Ли Юй** д.б.н., иностранный член РАН (КНР), профессор, директор Института микологии Цзилинского аграрного университета
- С.Г. Литвинцев** к.с.-х.н., доцент, проректор по науке и инновациям Вятского государственного университета
- В.А. Малинников** д.т.н., профессор, профессор Московского государственного университета геодезии и картографии
- А.А. Москалёв** д.б.н., член-корр. РАН, профессор РАН, зав. лабораторией ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- С.В. Пестов** к.б.н., доцент, доцент Вятского государственного университета
- В.С. Петросян** д.х.н., профессор, зав. лабораторией Московского государственного университета
- С.А. Рубцова** д.х.н., старший научный сотрудник, директор Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- В.П. Савиных** д.т.н., академик РАН, профессор, президент Московского государственного университета геодезии и картографии
- Ф. Скапини** д.б.н., профессор Университета Флоренции (Италия)
- В.А. Сысуев** д.т.н., академик РАН, профессор, научный руководитель Федерального аграрного научного центра Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого
- В.А. Терехова** д.б.н., доцент, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- Е.И. Тихомирова** д.б.н., профессор, зав. кафедрой Саратовского государственного технического университета
- Т.А. Трифонова** д.б.н., профессор, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- Б.Н. Хойницки** д.б.н., профессор Познаньского университета наук о жизни (Польша)
- В.И. Холстов** д.х.н., профессор, руководитель центра ФГУП «ГосНИИОХТ»
- М.Х. Хусейн** д.б.н., профессор Университета Ассиут (Египет)
- В.Т. Юнгблюд** д.и.н., профессор, президент Вятского государственного университета



*Theoretical
and Applied
ECOLOGY*
No. 4, 2022

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 (SourceID 21100828916), Web of Science Core Collection, RSCI on WoS, Google Scholar and Russian Science Citation Index (RSCI).

The journal is published since 2007.

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

Editor-in-Chief T.Ya. Ashikhmina,

Doctor in Technical Sciences, Professor, Chief Researcher of Vyatka State University, Head of Laboratory of IB FRC Komi SC UB RAS

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

Doctor in Biology, Corresponding Member of RAS, Professor, Director of FRC Komi SC UB RAS

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

Doctor in Biology, Professor, Professor of Vyatka State Agrotechnological University

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

Doctor in Biology, Senior Researcher, Head of Laboratory of Federal Agricultural Research Center of North-East named N.V. Rudnitsky

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

Doctor in Geography, Professor, Leading Researcher of the Institute of Geography RAS

Executive Secretary S.G. Skugoreva,

PhD in Biology, Associate Professor, Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS

Technical Secretaries:

T.I. Kut'yavina, PhD in Biology, Senior Researcher of Vyatka State University,

V.V. Rutman, Junior 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.

Editorial Address: 36 Moskovskaya St., Kirov, Kirov region, Russia, 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. Registration number and date of the decision on registration: series PI No. FS77-74434 on November 23, 2018.

Subscription index PC248 in the joint catalog "Press of Russia".

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>

Publisher: the publishing house of "O-Kratkoe"
Publisher's Address: 67 Svobody St., Kirov region, Russia, Kirov, 610020. E-mail: okrat@okrat.ru.

Designer – Tatiana Korshunova. Translation – Grigoriy Kantor. Photo on the 4th cover – Alexander Shirokikh. Administrator of Web site – Vyacheslav Rutman. Managing editor – Mariya Zelayeva. Director of the publishing house "O-Kratkoe" Evgeniy Drogov. © Publishing house "O-Kratkoe".

Release date: December 12, 2022.
Circulation 1150 copies. Order No. 9830. Free price.

"Kirov digital printing house", LTD
Printing Address: 23, Anfisy Gorbunovoy St., Kirov, Russia, 610017

**THE EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
"THEORETICAL AND APPLIED ECOLOGY"**

- A.M. Askhabov** Doctor in Geology and Mineralogy, Academician of RAS, Professor, Scientific Director of FRC Komi SC UB RAS
- T.K. Golovko** Doctor in Biology, Professor, Chief Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS
- A. Gross** Doctor in Chemistry, Professor of Aarhus University (Denmark)
- E.V. Dabakh** PhD in Biology, Associate Professor, Senior Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS
- M.V. Dorodnikov** PhD in Agricultural Sciences, Associate Professor, Professor of Georg August University of Göttingen (Germany)
- G.M. Zenova** Doctor in Biology, Professor, Professor of Lomonosov Moscow State University
- G.Ya. Kantor** PhD in Technical Sciences, Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS
- V.L. Kovalenko** PhD in Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of Ukrainian State University of Chemical Technology
- E.Yu. Kolbovsky** Doctor in Geography, Leading Researcher, Professor, Professor of Lomonosov Moscow State University
- E.I. Kolomiyets** Doctor in Biology, Professor, 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, Professor of Vyatka State University
- V.P. Meshalkin** Doctor in Technical Sciences, Academician of RAS, Professor, Director of International Institute of Logistics Resource saving and technological Innovations of Mendeleev University of Chemical Technology
- A.V. Kuchin** Doctor in Chemistry, Academician of RAS, Professor, Head of Department and Head of Laboratory of Institute of Chemistry FRC Komi SC UB RAS
- V.N. Lazhentsev** Doctor in Geography, Professor, RAS Advisor
- V.Z. Latypova** Doctor in Agriculture, Corresponding Member of Tatarstan Academy of Sciences, Professor, Professor of Kazan Federal University
- Li Yu** Doctor in Biology, Foreign Associate of RAS (China), Professor, Director of Mycology Institute of Jilin Agricultural University
- S.G. Litvinets** PhD in Agricultural Sciences, Associate Professor, Vice-Rector for Science and Innovation of Vyatka State University
- V.A. Malinnikov** Doctor in Technical Sciences, Professor, Professor of Moscow State University of Geodesy and Cartography
- AA. Moskalev** Doctor in Biology, Corresponding Member of RAS, Chief of the Laboratory of IB FRC Komi SC UB RAS
- S.V. Pestov** PhD in Biology, Associate Professor, Associate Professor of Vyatka State University
- V.S. Petrosyan** Doctor in Chemistry, Professor, Head of Laboratory of Moscow State University
- S.A. Rubtsova** Doctor in Chemistry, Senior Researcher, Director of the Institute of Chemistry FRC Komi SC UB RAS
- V.P. Savinykh** Doctor in Technical Sciences, Academician 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, Professor, Scientific Director Federal Agricultural Research Center of North-East named N.V. Rudnitsky
- V.A. Terekhova** Doctor in Biology, Assistant Professor, Professor of Lomonosov Moscow State University
- E.I. Tikhomirova** Doctor in Biology, Professor, Head of Department of Saratov State Technical University
- T.A. Trifonova** Doctor in Biology, Professor, Professor of Lomonosov Moscow State University
- V.I. Kholstov** Doctor in Chemistry, Professor, Head of the Center 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.H. Hussein** Doctor in Biology, Professor of Assiut University (Egypt)
- V.T. Yungblud** Doctor in History, Professor, President of Vyatka State University

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРЫ

- С. Г. Скугорева, Л. В. Трефилова, Л. И. Домрачева, Г. Я. Кантор, Т. Я. Ашихмина* Защита древесины от разрушения с использованием антисептиков, получаемых из промышленных отходов (обзор) 6
- И. Г. Широких, Т. Я. Ашихмина* Актинобактерии в защите окружающей среды от производственных загрязнений 14

СТАТЬИ

- А. С. Макарова, А. Н. Федосеев* Технологии иммобилизации ртути из ртутьсодержащих отходов 22
- А. К. Горелкина, И. В. Тимошук, Н. С. Голубева, О. В. Беляева, Н. В. Гора, Л. А. Иванова* Адсорбция хлор- и кислородсодержащих загрязняющих веществ из сточных вод активными углями 28
- Т. О. Чаплина, В. П. Пахненко* Особенности очистки поверхностных вод от углеводородов с использованием природных сорбентов 38
- И. О. Тихонова, Е. М. Данилова, В. А. Марьев, Е. М. Аверочкин* Оценка перспектив формирования экотехнопарка в Нижнекамском промышленном узле 45
- Н. М. Макарова, А. И. Поляков, Г. А. Кузьмина, А. М. Тойгильдин* Особенности организации системы производственного экологического контроля и мониторинга деятельности производственно-технического комплекса по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности «Марадыковский» 52
- Ю. А. Тунакова, С. В. Новикова, А. Р. Шагидуллин, В. С. Валиев* Мультифрактальный спектр структуры вариационных рядов наблюдений для интерпретации зонирования территории урбоэкосистемы 60
- О. Л. Качор, А. В. Паришин, В. В. Трусова* Комплексный подход к геоэкологической оценке объектов накопленного вреда 65
- В. В. Елсаков, Е. М. Лаптева, М. И. Василевич, Е. В. Габова, Д. А. Каверин, С. К. Кочанов, Е. В. Паникова, Т. П. Митюшева, Т. Н. Пыстина, Н. А. Семёнова, Т. В. Тихонова* Обоснование потенциальных рисков размещения полигона твёрдых коммунальных отходов 72
- В. Н. Решетняк, В. Е. Закруткин, Е. В. Гибков* Интегральная оценка техногенного загрязнения речных отложений углепромышленной территории Восточного Донбасса 80
- В. А. Бродский, Д. А. Сахаров, А. В. Колесников, Т. Я. Ашихмина, К. Н. Иванов* Проблемы обезвреживания и утилизации высокотоксичных техногенных промышленных отходов, их переработка с получением ценных компонентов 88
- М. В. Абакумов, А. В. Колесников, В. А. Бродский, Ч. М. Ньейн* Утилизация солевых отходов методом электролиза с получением вторичных продуктов 96
- D. V. Mayorov, T. T. Gorbacheva* Structural and surface and acid-base properties of thermal power plant ash and slag 104
- А. Н. Морозов, З. П. Тхант, И. А. Почиталкина* Фотокаталитическая деструкция азокрасителей в воде с использованием высокоупорядоченных нанотрубчатых плёнок диоксида титана 111
- С. Л. Фукс, С. В. Девятерикова* Переработка отходов первичных химических источников тока 119
- А. В. Десятов, Т. А. Павлицева, А. В. Колесников* Обратноосмотическая очистка высокоминерализованных сточных вод с внутрицикловым выделением кристаллических солей 124
- М. А. Шумилова, Н. Е. Суксин* Отработанный раствор химического никелирования – ресурс для получения новых продуктов 131
- Е. И. Панькова, Г. М. Батракова, В. А. Шаманов, А. А. Мартынова,* Исследование образцов керамических строительных материалов с модифицирующими добавками из отходов химических предприятий 137
- К. Г. Уфимцев, И. В. Беилей, Т. И. Ширинова* Содержание экстрактивных веществ в продуктах деструкции кородеревесных отходов, образующихся при длительном хранении, с учётом вертикального градиента 144
- Ю. В. Мартакова, Е. В. Удортатина* Комплексное изучение компонентов шрота – отхода переработки древесной зелени ели 151
- Е. П. Колеватых, Л. В. Пилип, Н. В. Сырчина, В. А. Козволин, Т. Я. Ашихмина* Трансформация микробиоты отходов животноводства под влиянием химических реагентов для устранения запаха 159

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ЭКОЛОГИИ

МЕТОДОЛОГИЯ
И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ.
МОДЕЛИ
И ПРОГНОЗЫ

МОНИТОРИНГ
ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННО
НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ
СРЕД И ОБЪЕКТОВ

ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА

АГРОЭКОЛОГИЯ

РЕМЕДИАЦИЯ И РЕКУЛЬТИВАЦИЯ

- В. И. Лямзин, И. Л. Бухарина, О. В. Здобякина, А. А. Исупова* Влияние высших растений в консорциуме с микроорганизмами на агрохимические показатели при биоремедиации нефтезагрязнённых земель 166
- Д. М. Успанова, О. В. Нечаева, О. В. Абросимова, Е. В. Глинская, Е. И. Тихомирова, Н. В. Беспалова* Оценка эффективности ремедиации нефтезагрязнённых почв сорбционно-биологическими методами в лабораторных условиях 172
- Н. В. Митракова, Е. А. Хайрулина, Н. В. Порошина, А. А. Перминова, Е. Е. Мальшикина* Классификация и свойства почв, образовавшихся на рекультивированных угольных отвалах Кизеловского угольного бассейна 180
- Ф. Ф. Нидзведский, В. А. Снегирев, М. А. Безматерных, М. Н. Иванцова, И. С. Селезнева* Исследование процесса бактериального выщелачивания металлов из промышленных отходов 188

ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ

- О. В. Никитин, Э. И. Насырова, Р. С. Кузьмин, Л. М. Миннегулова, В. З. Латыпова, Т. Я. Ашихмина* Влияние частиц микропластика полистирола на морфологические и функциональные показатели *Daphnia magna* 196

ПОПУЛЯЦИОННАЯ ЭКОЛОГИЯ

- В. А. Терехова, Е. В. Федосеева, В. Д. Волкова, А. Е. Иванова, О. С. Якименко* Меланинсодержащие микромицеты в почвах и органических отходах 204

СОЦИАЛЬНАЯ ЭКОЛОГИЯ

- Е. В. Каранина, В. М. Караулов, К. Е. Картавых* Концептуальный подход к диагностике эколого-экономической безопасности региона 214
- О. V. Байкова, V. N. Pugach, A. V. Kazakov* The entrepreneurial method as a way to solve the problems of processing wood waste in a circular economy 224
- О. V. Kalabin, F. B. Litvin, T. M. Bruk, I. V. Vykova, E. V. Udovenko* Influence of radio-ecological pollution on heart rate variability in young men of different somatotypes 232

ИНФОРМАЦИЯ

- В. П. Мешалкин, Д. О. Лемешев, В. А. Бродский, А. В. Колесников* Развитие подготовки кадров и научных исследований для решения проблемы обезвреживания техногенных отходов I и II классов опасности 238
- Д. С. Ворончихина* «Менделеевская экологическая экспедиция»: исследуем Финский залив 240
- Т. Я. Ашихмина, С. Ю. Огородникова* Экологический форум в г. Кирове 242

CONTENTS

REVIEWS

- S. G. Skugoreva, L. V. Trefilova, L. I. Domracheva, G. Ya. Kantor, T. Ya. Ashikhmina* Protection of wood from destruction using antiseptics obtained from industrial waste (review) 6
- I. G. Shirokikh, T. Ya. Ashikhmina* Actinobacteria in protecting the environment from industrial pollution 14

ARTICLES

- A. S. Makarova, A. N. Fedoseev* Technologies for the immobilization of mercury from mercury-containing waste 22
- A. K. Gorelkina, I. V. Timoshchuk, N. S. Golubeva, O. V. Belyaeva, N. V. Gora, L. A. Ivanova* Adsorption of chlorine- and oxygen-containing pollutants from wastewater by activated carbons 28
- T. O. Chaplina, V. P. Pakhnenko* Peculiarities of surface water purification from hydrocarbons using natural sorbents 38
- I. O. Tikhonova, E. M. Danilova, V. A. Maryev, E. M. Averochkin* Evaluating perspectives for the forming an eco-industrial park in the Nizhnekamsk industrial hub 45
- N. M. Makarova, A. I. Polyakov, G. A. Kuzmina, A. M. Toygildin* The development of an industrial environmental control and monitoring system for large-scale industrial waste advanced recycling facility "Maradykovsky" 52
- Y. A. Tunakova, S. V. Novikova, A. R. Shagidullin, V. S. Valiev* Multifractal spectrum structure of variation series of observations to interpret the zoning of the territory of urban ecosystems 60
- O. L. Kachor, A. V. Parshin, V. V. Trusova* An integrated approach to the geoecological assessment of accumulated damage objects 65
- V. V. Elsakov, E. M. Lapteva, M. I. Vasilevich, E. V. Gabova, D. A. Kaverin, S. K. Kochanov, E. V. Panyukova, T. P. Mitiushcheva, T. N. Pystina, N. A. Semenova, T. V. Tikhonova* The assessment of potential risks of solid municipal waste landfill 72

THEORETICAL PROBLEMS OF ECOLOGY

METHODOLOGY AND RESEARCH METHODS. MODELS AND FORECASTS

MONITORING NATURAL AND ANTHROPOGENICALLY DISTURBED AREAS

**CHEMISTRY
OF NATURAL
ENVIRONMENTS
AND OBJECTS**

**ECOLOGIZATION
OF PRODUCTION**

AGROECOLOGY

**REMEDIAION
AND RECULTIVATION**

ECOTOXICOLOGY

**POPULATION
ECOLOGY**

SOCIAL ECOLOGY

INFORMATION

<i>V. N. Reshetnyak, V. E. Zakrutkin, E. V. Gibkov</i> Integral assessment of river sediments technogenic contamination within Eastern Donbass coal-mining area	80
<i>V. A. Brodskiy, D. A. Sakharov, A. V. Kolesnikov, T. Ya. Ashikhmina, K. N. Ivanov</i> Problems of neutralization and utilization of highly toxic industrial wastes, their processing with obtaining valuable components	88
<i>M. V. Abakumov, A. V. Kolesnikov, V. A. Brodsky, Ch. M. Nyein</i> Disposal of salt waste by electrodialysis with the production of secondary products	96
<i>D. V. Mayorov, T. T. Gorbacheva</i> Structural and surface and acid-base properties of thermal power plant ash and slag	104
<i>A. N. Morozov, Z. P. Thant, I. A. Pochitalkina</i> Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution by using highly ordered titania nanotube films	111
<i>S. L. Fuchs, S. V. Devyaterikova</i> Recycling of waste from primary chemical power sources	119
<i>A. V. Desyatov, T. A. Pavlishcheva, A. V. Kolesnikov</i> Reverse osmosis treatment of highly mineralized wastewater with intracycle separation of crystalline salts	124
<i>M. A. Shumilova, N. E. Suksin</i> The spent solution of chemical nickel plating is a resource for obtaining new products	131
<i>E. I. Pankova, G. M. Batrakova, V. A. Shamanov, A. A. Martynova</i> Research of ceramic samples of building materials with modifying additives taken from the chemical enterprises wastes	137
<i>K. G. Ufimtsev, I. V. Beshley, T. I. Shirshova</i> The content of extractive substances in the products of destruction of bark-woods wastes generated during long-term storage, taking into account the vertical gradient	144
<i>Yu. V. Martakova, E. V. Udoratina</i> A comprehensive study of the components of post-extraction residues of spruce woody greens	151
<i>E. P. Kolevatykh, L. V. Pilip, N. V. Syrchina, V. A. Kozvonin, T. Ya. Ashikhmina</i> Transformation of the microbiota of animal husbandry waste under the influence of chemical reagents to eliminate odor	159
<i>V. I. Lyamzin, I. L. Bukharina, O. V. Zdobyakhina, A. A. Isupova</i> Influence of plants in consortium with microorganisms on agrochemical indicators of oil-contaminated soils	166
<i>D. M. Uspanova, O. V. Nechaeva, O. V. Abrosimova, E. V. Glinskaya, E. I. Tikhomirova, N. V. Bepalova</i> Evaluation of the efficiency of remediation of oil-contaminated soils by sorption-biological methods in laboratory conditions	172
<i>N. V. Mitrakova, E. A. Khayrulina, N. V. Poroshina, A. A. Perminova, E. E. Malyshkina</i> Classification and properties of soils formed on recultivated coal dumps of the Kizel Coal Basin	180
<i>F. F. Nidzvedskiy, V. A. Snegirev, M. A. Bezmaternykh, M. N. Ivantsova, I. S. Selezneva</i> The study of bacterial metal leaching process from industrial waste	188
<i>O. V. Nikitin, E. I. Nasyrova, R. S. Kuzmin, L. M. Minnegulova, V. Z. Laptypova, T. Ya. Ashikhmina</i> Effects of polystyrene microplastic particles on the morphological and functional parameters of <i>Daphnia magna</i>	196
<i>V. A. Terekhova, E. V. Fedoseeva, V. D. Volkova, A. E. Ivanova, O. S. Yakimenko</i> Melanin-containing micromycetes in soils and organic waste	204
<i>E. V. Karanina, V. M. Karaulov, K. E. Kartavykh</i> A conceptual approach to diagnosing the ecological and economic security of the region	214
<i>O. V. Baykova, V. N. Pugach, A. V. Kazakov</i> The entrepreneurial method as a way to solve the problems of processing wood waste in a circular economy	224
<i>O. V. Kalabin, F. B. Litvin, T. M. Bruk, I. V. Bykova, E. V. Udovenko</i> Influence of radioecological pollution on heart rate variability in young men of different somatotypes	232
<i>V. P. Meshalkin, D. O. Lemeshev, V. A. Brodskiy, A. V. Kolesnikov</i> Development of personnel training and scientific research for solving the problem of neutralization of man-made I and II hazard class waste	238
<i>D. S. Voronchikhina</i> "Mendeleev ecological expedition": we explore the Gulf of Finland	240
<i>T. Ya. Ashikhmina, S. Yu. Ogorodnikova</i> Ecological forum in the city of Kirov ...	242

Защита древесины от разрушения с использованием антисептиков, получаемых из промышленных отходов (обзор)

© 2022. С. Г. Скугорева¹, к. б. н., н. с., Л. В. Трефилова², к. б. н., доцент, Л. И. Домрачева^{1,2}, д. б. н., профессор, Г. Я. Кантор^{1,3}, к. т. н., н. с., Т. Я. Ашихмина^{1,3}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,

¹Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28, ²Вятский государственный агротехнологический университет, 610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133, ³Вятский государственный университет, 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36, e-mail: skugoreva@mail.ru

Древесина является ценным конструкционным материалом, широко применяется в жилищном и гражданском строительстве, производстве мебели и различных товаров народного потребления. Вместе с тем древесина подвержена биодеструкции под воздействием патогенных микроорганизмов (МО), что ведёт к уменьшению сроков эксплуатации изделий и сооружений из неё. В биодеструкции мёртвой древесины принимают участие МО-сапрофиты, живой – МО-паразиты. К таким МО относят некоторые виды бактерий, микро- и макромикетов. Особую группу представляют МО-оппортунисты, способные переходить от сапрофитного к паразитическому образу жизни, например, грибы р. *Fusarium*. Механизм микробиологической деструкции древесины основан на активности ферментативного аппарата и обусловлен объёмом выделяемых экзоферментов-гидролитиков. В статье приведена классификация и общая характеристика антисептиков, используемых для защиты древесины от микробиологической деструкции. Механизм действия антисептиков древесины обусловлен блокированием микробных ферментов, регулирующих жизненно важные функции клетки, связыванием функциональных групп биомолекул, денатурацией белков цитоплазматической мембраны. Среди антисептиков, способных защитить древесину от биодegradации, наибольший интерес представляют те, которые получают из промышленных отходов. В научной литературе описан опыт успешного получения мышьяк-, медь- и хромсодержащих антисептиков из отвалов мышьяксодержащих руд, отходов комбината «Уралэлектромедь», мышьяксодержащих растворов комбината «Тувакобальт», шламов газоочистки Средне-Уральского металлургического завода, из медно-мышьяковых кеков рафинирования меди. Описана технология получения антисептика из раствора хлорлигнина, из кубового остатка ректификации бензотрифторида, а также антисептиков на основе продуктов переработки нефтяного сырья, в том числе отработанного моторного масла.

Ключевые слова: древесина, микробиологическая деструкция, биодegradация, экзоферменты-гидролазы, антисептики, промышленные отходы.

Protection of wood from destruction using antiseptics obtained from industrial waste (review)

© 2022. S. G. Skugoreva¹ ORCID: 0000-0002-5902-5187

L. V. Trefilova² ORCID: 0000-0002-9932-5803, L. I. Domracheva^{1,2} ORCID: 0000-0002-7104-3337, G. Ya. Kantor^{1,3} ORCID: 0000-0002-6462-6702, T. Ya. Ashikhmina^{1,3} ORCID: 0000-0003-4919-0047

¹Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982, ²Vyatka State Agrotechnological University, 133, Oktyabrskiy Prospekt, Kirov, Russia, 610017, ³Vyatka State University, 36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000, e-mail: skugoreva@mail.ru

take part in the biodegradation of dead wood, while MO-parasites take part in the biodegradation of living wood. These MOs include some types of bacteria, micro- and macromycetes. A special group is represented by MO-opportunists that are able to switch from a saprotrophic to a parasitic way of life, for example, fungi of g. *Fusarium*. The mechanism of microbiological destruction of wood is based on the activity of the enzymatic apparatus and is determined by the volume of hydrolytic exoenzymes released. The article provides a classification and general characteristics of antiseptics used to protect wood from microbiological destruction. The mechanism of action of wood antiseptics is due to the blocking of microbial enzymes that regulate the vital functions of the cell, the binding of functional groups of biomolecules, and the denaturation of cytoplasmic membrane proteins. Among the antiseptics that can protect wood from biodegradation, those that are obtained from industrial waste are of the greatest interest. The scientific literature describes the experience of successfully obtaining arsenic-, copper- and chromium-containing antiseptics from the dumps of arsenic-containing ores, waste from the JSC "Uralkhrom", arsenic-containing solutions from the Tuvakobalt plant, gas cleaning sludge from the Middle Ural metallurgical plant, from copper-arsenic cakes of copper refining. The technology for obtaining an antiseptic from a solution of chlorlignin, from the distillation residue of benzotrifluoride distillation, as well as antiseptics based on products of processing of petroleum feedstock, including used motor oil, is described.

Keywords: wood, microbiological destruction, biodegradation, hydrolytic exoenzymes, antiseptics, industrial waste.

Изделия из древесины широко используются в хозяйственной деятельности человека и в быту. При этом спектр возможных путей использования древесины постоянно расширяется. Например, в настоящее время, применяя определённые методики, получают целлюлозные наночастицы, которые в дальнейшем используются для производства филлеров, которые усиливают механические и фильтрационные свойства различных биокмозитов [1].

Однако в период эксплуатации древесина постоянно подвергается воздействиям разнообразных факторов внешней среды, которые постепенно могут приводить к разрушению деревянных сооружений и конструкций. К таким неблагоприятным факторам относятся абиотические (вода, ветер, pH, солёность, химические соединения) и биотические (вредители, фитопатогены, сапрофиты-разрушители) [2, 3]. Поэтому поиск и испытание препаратов или альтернативных путей сохранения древесных изделий и конструкций – актуальная задача на сегодняшний день.

Цель работы – провести анализ химических методов защиты древесины от разрушения, выявить наиболее перспективные пути использования антисептиков, в частности, производимых из промышленных отходов.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования является обзор химических методов защиты древесины от разрушения и технологий получения антисептиков с использованием промышленных отходов. В составлении обзора по данной теме использовали литературные источники (1963–2022 гг.) из базы данных научной электронной библиотеки, включающей публикации ведущих отечественных и за-

рубежных учёных-исследователей по этой тематике. Поиск источников проводили на сайте eLIBRARY.RU, а также при помощи поисковых систем Яндекс и Google по следующим запросам: «биодеструкция древесины», «микробы-деструкторы древесины», «защита древесины», «антисептики древесины», «промышленные отходы».

Микроорганизмы – разрушители «живой» и «мёртвой» древесины

Существует большое количество микроорганизмов (МО), разрушающих полисахариды (целлюлозу, гемисахарозу, пектин). Данный процесс обусловлен способностью некоторых бактерий и грибов синтезировать экзоферменты, обладающие гидролитической активностью по отношению к полисахаридам. Известны сапрофиты, участвующие в распаде только мёртвой древесины. В частности, к их числу относятся бактерии [4], микро- и макромицеты [5, 6]. Так, среди разрушителей «мёртвой» целлюлозы выявлены плесневые грибы рр. *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Mucor*, *Paecilomyces*, *Penicillium*, *Trichoderma*, дрожжей рр. *Candida*, *Lipomices* и бактерий р. *Pseudomonas* [7, 8]. Другая группа разрушителей – паразиты, нападающие на здоровые деревья. Это бактерии рр. *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Streptomyces*, *Bacillus*, *Pseudomonas* [4], микро- и макромицеты [9, 10]. Третья группа гидролитиков – разрушителей древесины – это микробы-оппортунисты, способные переходить от сапрофитного к паразитическому образу жизни и наоборот, например, грибы р. *Fusarium* [11].

Процесс разрушения живой и мёртвой древесины стимулируется, если существуют механические повреждения на растениях или раны, обусловленные деятельностью насеко-

мых, нематод, клещей, грызунов. Особенно опасны патокомплексы нематоды-грибы. Совместное отрицательное действие подобной ассоциации на растение в 1,5–2 раза снижает репродуктивные способности растений [12].

Активизация микробов-гидролитиков ведёт к разрушению древесины. Скорость этого процесса зависит и от совокупности природных факторов [2]. Среди основных абиотических факторов, ведущих к разрушению древесины, отмечают колебания влажности и температуры воздуха, осадки, ветровые нагрузки, солнечное излучение. При этом большое значение имеют суточные, сезонные и годовые изменения этих показателей. Количество погибшей древесины порой особенно велико в лесопитомниках и может достигать 90–100% сеянцев и саженцев у хвойных [13].

Механизм микробиологической деструкции живой и мёртвой древесины базируется на активности ферментативного аппарата и обусловлен объёмом выделяемых экзоферментов-гидролаз. Микробную биодеградацию полимеров, включая древесину, принято разделять на 4 основных этапа: биодетериацию, биофрагментацию, ассимиляцию и минерализацию [14, 15]. При биодетериации происходит первичное микробное воздействие на биополимер, которое не приводит к существенным нарушениям его структуры. Но при этом свойства биополимера изменяются таким образом, что в последующем облегчается его модификация при действии внешней среды, а также микробная ферментативная фрагментация целлюлозы. На третьем этапе (ассимиляции) происходит включение фрагментов-метаболитов в микробную биомассу. И на последнем этапе происходит полное разложение.

Процесс сохранения древесины лучше останавливать непосредственно на первом этапе, чтобы не происходило коренных изменений в её структуре и свойствах. Среди многочисленных антисептиков, применяемых для этих целей, особый интерес представляют те, которые научились получать из промышленных отходов.

Антисептики: классификация, общая характеристика

Антисептики для древесины – это химические соединения, которые способны защитить древесину от биологического разрушения, вызванного фитопатогенными МО и личинками насекомых. Антисептики делятся на четыре основные группы: водорастворимые; орга-

норастворимые; маслянистые (пропиточные масла); антисептические пасты [16–21].

Группа **водорастворимых защитных средств** наиболее многочисленна, так как отличается сравнительной дешевизной. К ней относятся однородные вещества и их смеси, вводимые в древесину в виде водных растворов или наносимые на поверхность материалов в виде паст. Их недостаток – разбухание древесины, а при сушке – растрескивание, что особенно опасно для клеёной древесины. Водорастворимые антисептики делятся на вымываемые и трудновымываемые из древесины.

Фторсодержащие антисептики (фториды натрия и аммония, гексафторсиликаты натрия и аммония) высокотоксичны. Их растворы хорошо проникают в древесину, не снижая её прочности, способности к склеиванию и окрашиванию. Они не изменяют цвета древесины, не имеют запаха. Однако эти антисептики легко вымываются из древесины и вызывают коррозию чёрных металлов.

Хромсодержащие антисептики (дихроматы натрия и калия) относятся к трудновымываемым защитным средствам, которые представляют собой смеси различных водорастворимых компонентов. При введении растворов в древесину эти компоненты в результате химических реакций с веществами древесины образуют новые нерастворимые в воде соединения, которые токсичны по отношению к биоразрушителям. Механизм токсичности дихроматов основан на денатурации белков фитопатогенных МО [22]. Недостаток данных антисептиков – окрашивание древесины в серо-зелёный цвет.

Фенолсодержащие антисептики – это трудновымываемые препараты, обладающие хорошей защитной способностью, однако трудно проникающие в древесину. В низких концентрациях они блокируют дегидрогеназы, что нарушает обменные процессы в клетках, тормозит деление, рост и развитие МО. В высоких концентрациях за счёт денатурации белков увеличивается проницаемость мембран, что приводит к осмосзависимому лизису клеток и их гибели [23].

Мышьяксодержащие препараты (гидроарсенаты натрия и калия, оксид мышьяка(V)) довольно широко применяются во многих странах мира. Однако в последнее время резко возросли требованиями к охране окружающей среды, которые сильно ограничивают содержание токсичных компонентов в рецептурах антисептиков. Механизм токсического действия соединений мышьяка, как и соеди-

нений тяжёлых металлов [24], связан с блокированием SH-групп ферментов, контролирующих тканевое дыхание, деление клеток, другие жизненно важные функции.

Органорастворимые антисептики включают антисептики на основе нафтената меди и пентахлорфенола. Их используют для защиты пролётных строений деревянных мостов, конструкций зданий с высокой влажностью внутри помещений.

Препараты на основе нафтената меди обладают высокой токсичностью ко всем биоразрушителям древесины. В воде такие антисептики практически не растворяются, но хорошо растворимы в маслах и многих органических растворителях (уайт-спирит, керосин). Химически инертны, устойчивы в древесине и не вызывают коррозии металлов. К недостаткам их применения относят высокую стоимость, пожароопасность, окрашивание древесины в ярко-зелёный цвет.

Антисептики на основе пентахлорфенола не изменяют электропроводности древесины и её цвета, не вызывают коррозии чёрных металлов, практически не вымываются из древесины, безопасны для человека. В качестве растворителей пентахлорфенола используют различные нефтепродукты.

Антисептические масла – это органические масла: каменноугольные полукоксовое и креозотовое, антраценовое и сланцевое. Антисептические масла негигроскопичны, не снижают механической прочности древесины, трудно вымываются из неё, не способствуют коррозии металлов. Они отлично защищают древесину в самых экстремальных условиях эксплуатации (шпалы, сваи, детали опор) на длительный срок. К их недостаткам относят: повышение горючести, окрашивание древесины в тёмно-бурый цвет, затруднение её последующей обработки, резкий запах. Масляные антисептики образуют на древесине непроницаемый для воды слой и затрудняют дальнейшее высыхание обработанных частей, в связи с чем их применяют только для обработки сухой древесины и изделий из неё. Кроме того, все антисептические масла – канцерогенные вещества, поэтому обращение с ними должно проводиться с соблюдением мер техники безопасности.

Антисептические пасты изготавливают на основе водорастворимого антисептика (фторида натрия или гексафторосиликата натрия) с добавкой связующего компонента (каменноугольный лак, битум, жидкое стекло) и наполнителя (каолин, торфяной порошок). Па-

сты используют для обработки опорных частей деревянных элементов, узловых соединений в конструкциях, где имеется опасность кратковременного периодического увлажнения.

В 1998 г. Европейским парламентом была принята директива 98/8/ЕС «О размещении на рынке биоцидных продуктов», в 2013 г. она была заменена Регламентом о биоцидных продуктах. Согласно данным документам резко ограничена область применения мышьяксодержащих средств, хром разрешён к использованию только в виде оксида хрома(III) и не может применяться в качестве самостоятельного фунгицида. Использование же других высокоэффективных консервантов – ртути, фтора, пентахлорфенола и его солей, а также антисептических масел, содержащих канцероген бенз[а]пирен, в европейских странах было приостановлено ввиду опасности, которую они представляют для окружающей среды и здоровья людей [25].

Использование промышленных отходов в создании антисептиков для защиты древесины

Одной из острейших экологических проблем современности является накопление отходов производства и потребления. Наиболее перспективное направление решения этой проблемы – использование отходов в качестве вторичного источника сырья для производства полезной продукции. При этом токсичность, которая является источником экологической опасности, может быть полезным свойством при адекватном использовании отхода.

В настоящее время в Российской Федерации ведётся работа по созданию системы обращения с промышленными отходами I–II классов опасности [26, 27], среди которых будут присутствовать такие отходы, которые могут служить перспективным сырьём для производства антисептиков (прежде всего, это отходы гальванического производства, содержащие соли меди и хрома).

Мышьяксодержащие антисептики. При переработке мышьяксодержащих руд образуются отходы, которые обычно выводятся в отвалы, поскольку потребность промышленности в As ничтожно мала и составляет 2,5% от добываемого сырья [28]. Отходы As вполне могут быть использованы для получения антисептиков с целью защиты древесины. В работе [29] впервые был рассмотрен вопрос об извлечении As из отходов цветной металлургии.

В лаборатории Центрального научно-исследовательского института механической обработки древесины в 50–60 гг. XX века разрабатывалась рецептура невымываемых антисептиков на базе соединений As, получаемых в виде отходов и побочных продуктов горно-заводской промышленности. В 1955–1961 гг. был предложен медно-хромово-мышьяковый антисептик МХМ-235 [17].

За рубежом были разработаны водорастворимые антисептики на основе соединений As(V) и Cr(VI) с небольшими добавками CuSO_4 или Cu_2O : Болиден (Швеция), Селькур (Великобритания), Оутокумпу (Финляндия), Криптогиль (Франция), Доналит (Германия), Хемонит (США), Аску (Индия), Лахонтухо (Финляндия) [30].

С середины 1970-х гг. в Уральском государственном лесотехническом институте проводились разработки антисептиков группы ССА (Cr–Cu–As) из промышленных отходов As комбината «Уралэлектромедь». Высокое содержание As в отходах и простые приёмы удаления из промывной воды примесей позволили использовать их для получения в 1989 г. препарата УЛТАН, состоящего из концентрата мышьяковой кислоты, бихроматов калия или натрия и сульфата меди. В пропитанной древесине образуются арсенаты меди и хрома, которые в нейтральной или близкой к нейтральной среде находятся в нерастворимом состоянии. Содержание антисептика УЛТАН в древесине существенно не влияет на её прочность и технологические свойства, он обладает хорошими антисептическими и отличными огнезащитными свойствами, что позволяет перевести его в разряд препаратов комплексного действия [31]. По своим свойствам антисептик УЛТАН практически не отличается от зарубежных аналогов Селькур и Оутокумпу [30]. Промышленные испытания препаратов показали, что мышьяковые антисептики обеспечивают надёжную защиту древесины и безопасны для биоты [28]. В работе [32] рассмотрены возможности использования мышьяксодержащих растворов комбината «Тувакобальт» для синтеза ряда антисептиков древесины.

В основе технологии утилизации отходов, содержащих сульфид мышьяка, авторы [33, 34] предлагают использовать реакцию окисления его перекисью водорода с получением мышьяковой кислоты: $\text{As}_2\text{S}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$.

В качестве исходного сырья использованы шламы газоочистки Средне-Уральского ме-

таллургического завода, содержащие сульфид мышьяка, которые обычно направляются на захоронение. Из 1 т шлама можно получить до 300 кг H_3AsO_4 (100%) и около 100–150 кг технической серы. Данный способ позволяет организовать производство отечественных антисептиков типа ССА с широким диапазоном составов, учитывающих особенности пропитываемых деревянных изделий и область их применения.

Разработан многоступенчатый процесс переработки, при котором из шлама хромированного арсената меди извлекается примерно 97% его компонентов. Этот процесс включает экстракцию гипохлоритом натрия для удаления и окисления Cr (более 90%) и извлечения большей части As (около 80%) с последующей экстракцией меди, оставшихся мышьяка и хрома фосфорной кислотой. Комбинированный окисленный экстракт, содержащий Cr(VI), Cu(II) и As(V), может быть повторно использован в коммерческих целях для обработки древесины. Экономия за счёт извлечения химикатов ССА и снижения затрат на захоронение превышает затраты на материалы и энергию для процесса [35].

Разработан способ получения антисептических составов типа ССА, предназначенных для защиты древесины и изделий из неё от разрушения грибами и термитами. В качестве сырья используют осадок в виде пульпы, оставшийся на дне ёмкости после пропитки древесины водными растворами хромо-медно-мышьяковыми антисептиками. Эффективность антисептика, полученного предложенным способом, аналогична эффективности антисептика УЛТАН и превосходит эффективность антисептиков Селькур и Оутокумпу [36].

Описан способ получения антисептического препарата для защиты древесины, включающий сернокислотное выщелачивание медно-мышьяковых кеков рафинирования меди при нагревании и выделении медьсодержащего продукта. Обработку медно-мышьяковых кеков серной кислотой ведут при соотношении меди к серной кислоте, равном 1 : (1,0–1,52), после фильтрации и упаривания выделяют избыток сульфата меди кристаллизацией при 5–30 °С, к маточному раствору с соотношением мышьяка к меди 1 : (0,001–0,2) добавляют соединения хрома(VI) и меди(II) до соотношения мышьяка к хрому и меди в продукте, равного 1 : (0,6–1,5) : (0,3–0,8), при этом ведут предварительное водное выщелачивание медно-мышьяковых кеков при соотношении 1 : (2–5) твёрдого к жидкому.

Технический результат – упрощение процесса, получение антисептика, который обеспечивает долговременную защиту древесины [37].

На ОАО «Уралэлектромедь» и ООО «УГМК-Холдинг» внедрена комбинированная ресурсо- и энергосберегающая, экологически безопасная технология с использованием разработанного аппарата колонного типа для переработки отработанного электролита, обеспечивающая извлечение солей меди и никеля, перевод мышьяка в мышьяковую кислоту для получения нового вида продукции – антисептика Элемсепт для обработки древесины. Разработанная технология успешно функционирует в производстве с 1999 г. (опытный участок до 100 т/год), промышленный участок до 400 т антисептика в год запущен в 2008 г. [38] и функционирует в настоящее время.

Особую группу покрытий для защиты древесины от биоповреждений могут составить мышьяксодержащие термопластичные составы, разрабатываемые совместно сотрудниками Института химии ДВО РАН, ИХХТМ СО РАН [39]. Наиболее перспективным материалом в роли биоцида оказался сульфид мышьяка.

Галогенорганические антисептики. Гидролизный лигнин – крупнотоннажный промышленный отход гидролизной промышленности. При электрохимическом хлорировании гидролизного лигнина на окисно-рутениевом титановом аноде получается хлористый лигнин с высокой реакционной способностью. В работе [40] был предложен краситель и антисептик для древесины на основе щелочного раствора хлорлигнина (8–12%). Данный раствор обладает антисептическими свойствами, благодаря наличию атомов хлора и фенольных структур, образующихся при щелочном гидролизе лигнина.

Для защиты древесины можно использовать галоидорганические отходы от производства бензотрифторида и/или хлорбензотрифторида, которые ранее уничтожались. При выделении бензотрифторида ректификацией образуется не утилизируемый кубовый остаток, содержащий бензотрифторид, дифторхлортолуол, фтордихлортолуол, бензотрихлорид и смолу. Кубовый остаток можно использовать для защиты древесины, так как он растворяется в большинстве органических растворителей и может применяться в виде раствора, что обеспечивает большую глубину проникновения в толщу древесины и облегчает процесс пропитки [41].

Антисептики на основе отходов нефтепереработки. Для пропитки древесины может быть использован нефтяной антисептик, образующийся при переработке нефтяного сырья: при пиролизе бензинового, газового сырья, в производстве каучука, отработанного дизельного топлива [42]. В работе [43] описано получение нефтяного антисептика для пропитки древесины. Для его получения предложено использовать различные дистилляторные и остаточные фракции переработки нефти, в том числе кубовый остаток и отработанное моторное масло. Предлагаемые технологии позволяют расширить сырьевую базу и улучшить технико-экономические показатели процесса за счёт вовлечения отходов производства и повышения гибкости процесса приготовления составов.

Заключение

Разрушение изделий из древесины происходит не только под действием абиотических факторов, но и, главным образом, в результате ферментативной активности грибов и бактерий, вызывающих процессы биодеструкции, которые приводят к существенным нарушениям её структуры и свойств. Поэтому основной задачей при защите древесины от биоповреждений является поиск антисептиков, блокирующих работу ферментативного аппарата микробов-деструкторов. К таким антисептикам, помимо традиционных, относят те, которые получают из промышленных отходов. В частности, наиболее широкий спектр блокаторов микробной деятельности обеспечивают антисептики на основе соединений мышьяка. В России имеется опыт успешного получения мышьяк-, медь- и хромсодержащих антисептиков из отвалов мышьяксодержащих руд, отходов комбината «Уралэлектромедь», мышьяксодержащих растворов комбината «Тувакобальт», шламов газоочистки Средне-Уральского металлургического завода, из медно-мышьяковых кеков рафинирования меди. Существенные перспективы для защиты древесины имеют антисептики на основе продуктов переработки нефтяного сырья. В гальваношламах, которые планируется перерабатывать в качестве отхода на объектах I–II классов опасности, безусловно, будут медь-, хром-, цинк-, никельсодержащие соединения, которые при соответствующей обработке и в определённом количественном соотношении могут стать сырьём для получения антисептиков по обработке древесины.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Структура и состояние компонентов техногенных экосистем подзоны южной тайги», номер государственной регистрации в ЕГИСУ № 1220401000325.

References

1. Siqueira G., Bras J., Dufresne A. Cellulosic biocomposites: a review of preparation, properties and applications // *Polymers*. 2010. No. 2. P. 728–765. doi: 10.3390/polim2040728
2. Trutko V.V., Bozhelko I.K., Snopkov V.B. Abiotic and biological factors affecting the destruction of wood during operation // *Proceedings of BSTU*. 2015. No. 2. P. 152–157 (in Russian).
3. Stroganov V.F., Sagadeev E.V. Biodeterioration of building materials. Kazan: Izdatel'stvo Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta, 2018. 61 p. (in Russian).
4. Gryazeva V.I. Forest phytopathology. Penza: Penza State Agrarian University, 2020. 203 p. (in Russian).
5. Leonovich O.K., Antonik A.Yu. Determination of the predominant cultures of wood-destroying and wood-coloring fungi, their impact on wood // *Proceedings of BSTU*. 2017. Series 1. No. 2. P. 399–304 (in Russian).
6. Shevchuk S.V. Identification of the most optimal process of rotting birch wood when used as a substrate for growing seedlings of *Japanese rhododendron* // *Nauchnyye trudy Cheboksarskogo filiala Glavnogo botanicheskogo sada im. N.V. Tsitsina RAN*. 2020. No. 15. P. 52–55 (in Russian).
7. Ogarkov B.N., Ogarkova G.G., Samusenok L.V. Mushrooms are protectors, healers and destroyers. Irkutsk: GUNTs RVH VSNTs SO RAMN, 2008. 248 p. (in Russian).
8. Pokrovskaya E.N., Poltaruha O.P. Biocorrosion of frescoes in the baptistry of the Church of St. Zosima and Savvaty of Solovetsky of the Holy Trinity St. Sergius Lavra // *Architecture and Construction*. 2022. No. 3. P. 125–131 (in Russian).
9. Arefiev S.P. Wood-destroying fungi in the reserves of the subtaiga zone of the Tyumen region // *Vestnik ekologii, lesovedeniya i landshaftovedeniya*. 2005. No. 5. P. 28–40 (in Russian).
10. Arefiev S.P. System analysis of the biota of wood-destroying fungi. Novosibirsk: Nauka, 2010. 260 p. (in Russian).
11. Domracheva L., Trefilova A., Fokina A. Fusaria: biological control, sorption possibilities. Lap Lambert Academic Publishing, 2013. 182 p. (in Russian).
12. Romanenko N.D., Burev B.V., Kozyreva N.I., Starodubtsev V.V. Phytopathocomplexes in cenoses // *Zashchita i karantin rasteniy*. 2000. No. 9. P. 27 (in Russian).
13. Vedernikov N.M. Development of infectious lodging of pine and spruce seedlings and the possibility of its forecast in nurseries // *Protection of the forest from pests and diseases: Sbornik nauchnykh trudov*. Moskva, 1986. P. 114–117 (in Russian).
14. Sharma S.R. Bioremediation of polythenes and plastics: a microbial approach // *Approaches in Bioremediation. Nanotechnology in the Life Sciences* / Eds. R. Prasad, E. Aranda. Springer Nature Switzerland., 2018. P. 97–114.
15. Plakunov V.K., Gannenes A.V., Mart'yanov S.V., Zhurina M.V. Biocorrosion of synthetic plastics: mechanisms of degradation and methods of protection // *Microbiology*. 2020. V. 89. No. 6. P. 631–645. doi: 10.31857/S0026365620060142
16. Vanin S.I. Wood science. Leningrad: Goslesbuzmizdat, 1949. 472 p. (in Russian).
17. Koperin F.I. Protection of wood from decay. Arkhangel'sk: Arkhangel'skoye knizhnoye izdatel'stvo, 1961. 191 p. (in Russian).
18. Gorshin S.N. Wood preservation. Moskva: Lennaya promyshlennost', 1977. 335 p. (in Russian).
19. Voitovich V.A., Mokeeva L.N. Biological corrosion. Moskva: Znaniye, 1980. 64 p. (New in life, science, technology. Ser. "Chemistry"; No. 10) (in Russian).
20. Stenina E.I., Levinsky Yu.B. Protection of wood and wooden structures. Yekaterinburg: Ural State Forest Engineering University, 2011. 223 p. (in Russian).
21. Stroganov V.F., Boychuk V.A., Sagadeev E.V. Biodamage of wood materials and structures // *News of the Kazan State University of Architecture and Engineering*. 2014. No. 2 (28). P. 185–193 (in Russian).
22. Baizoldanov T. Toxicological chemistry: textbook. Almaty: Evero, 2021. 252 p. (in Russian).
23. Antiseptics of the nitrofurane and phenol group (Resorcinol, nitrofurane, phenol) [Internet resource] <https://infopedia.su/18xac37.html> (Accessed: 12.09.2022) (in Russian).
24. Skugoreva S.G., Ashihmina T.Ya., Fokina A.I., Lyalina E.I. Chemical groups of toxic effect of heavy metals (review) // *Theoretical and Applied Ecology*. 2016. No. 1. P. 4–13 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-1-014-019
25. Mazanik N.V. Modern bioprotective agents for wood // *Proceedings of BSTU*. 2011. No. 2. P. 181–184 (in Russian).
26. Korolkov M.V., Mazhuga A.G. Fundamentals of the state policy of the Russian Federation on the creation new branch of industrial waste processing // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 6–12 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-006-012
27. Petrova A.S. New conditions for handling wastes of I–II classes. Prospects for business and government // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 203–209 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-203-209
28. Moldurushku M.O. The arsenic-containing production waste issue // *Natural resources, environment and society*. 2020. No. 2 (6). P. 76–78 (in Russian). doi: 10.24411/2658-4441-2020-10019

29. Akhmetov K.T., Kubyshev N.N., Dashkov K.S. On the associated extraction of arsenic from metallurgical waste // *Tsvetnye metally*. 1963. No. 2. P. 42–45 (in Russian).
30. Frolova T.I. Wood preserving efficiency by antiseptics ULTAN, Selkur C and Outokumpu // *Lesnoy Zhurnal* (Russian Forestry Journal). 2005. No. 3. P. 102–106 (in Russian).
31. Belenkov D.A., Levinsky Yu.B., Stenina E.I. Study of the properties of wood impregnated with the antiseptic ULTAN // *Woodworking: technologies, equipment, management of the XXI century: Proceedings of the International Eurasian Symposium* / Ed. I.T. Glebov. Yekaterinburg: Ural State Forestry Engineering University, 2006. P. 49–52 (in Russian).
32. Isaev I.D., Gidalevich A.V., Statsenko I.V., Matveev V.D., Troyanova V.G., Suprunov V.P., Pashkov G.L., Mironov V.E. Production of arsenates on the basis of the plant “Tuvakobalt” // *Prospects for the development of low-tonnage chemistry: Abstracts of the reports of the regional conference of Siberia and the Far East*. Krasnoyarsk, 1989. P. 17 (in Russian).
33. Vasilyev V.G., Zhuravlyov V.D., Vladimirova E.V. Arsenic acid synthesis technique development from copper waste production // *EcoInform*. 2009 [Internet resource] <https://waste.ua/eco/2009/industrial-waste/arsenic/> (Accessed: 12.09.2022) (in Russian).
34. Zhuravlev V.D., Belenkov D.A., Vasiliev V.G. A method for obtaining an antiseptic of the chromium-copper-arsenic type for wood impregnation // Patent RU 2278782. Application: 11.02.2004. Date of publication: 27.06.2006 (in Russian).
35. Kazi F.K., Cooper P.A. Rapid-extraction oxidation process to recover and reuse copper chromium and arsenic from industrial wood preservative sludge // *Waste Manag.* 2002. V. 22. No. 3. P. 293–301. doi: 10.1016/s0956-053x(01)00023-x
36. Belenkov D.A., Kanarsky D.I., Frolova T.I. Method for obtaining an antiseptic for wood impregnation // Patent RU 2409465. IPC B27K3/28. Application: 2009109330/05, 13.03.2009. Date of publication: 20.01.2011 (in Russian).
37. Plekhanov K.A., Mosyagin S.A., Ivonin V.P., Kaplun R.Ya., Romanova V.V. Method for obtaining an antiseptic preparation for wood protection // Patent RU 2 148 493 C1. Application: 99105189/04, 12.03.1999. Date of publication: 10.05.2000 (in Russian).
38. Romanova V.V. Utilization of arsenic from spent copper-containing electrolyte: abstract of the dissertation for the degree of candidate of technical sciences. Yekaterinburg, 2013. 24 p. (in Russian).
39. Kopylov N.I., Kaplin Yu.M., Litvinov V.P., Kaminskiy Yu.D. Large-tonnage use of arsenic in the production of antifouling coatings // *Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2006. No. 9. P. 43–46 (in Russian).
40. Mikhalko I.K. Utilization of multi-tonnage lignin waste in order to obtain a dye with antiseptic properties for wood grain // *Natural resource potential, ecology and sustainable development of Russian Regions: Sbornik statey XVIII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. Penza: Penza State Agrarian University, 2020. P. 74–78 (in Russian).
41. Afanas'eva M.M., Berdichevskaya K.M., Reznichenko A.F., Center A.P. Antiseptic for wood // Patent SU 1057281A1. IPC B27K3/50. Application: 18.01.1982. Publication: 30.11.1983 (in Russian).
42. Lvov A.V., Trushkov A.V., Semenov D.G. Oil antiseptic for wood impregnation // Patent RU 2006129706A. Application: 2006129706/04, 08.08.2006. Date of publication: 20.02.2008. Bull. No. 23 (in Russian).
43. Dolmatov L.V., Khasan E.B., Aznabaev S.T. The use of waste oils as a component of oil antiseptic // *Oil refining – 2008: materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. Ufa: Institute of Petrochemical Processing of the Republic of Bashkortostan, 2008. P. 96–97 (in Russian).

Актинобактерии в защите окружающей среды от производственных загрязнений

© 2022. И. Г. Широких^{1,2}, д. б. н., в. н. с., профессор,
Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., зав. лабораторией, г. н. с.,

¹Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

²Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: irgenal@mail.ru

Представлен обзор опубликованных данных о функциональной активности актинобактерий в почвах и связанных с ней субстратах в процессах биотрансформации, биodeградации и утилизации различных загрязняющих веществ, представляющих собой побочные продукты и/или отходы производственной деятельности. Отражено современное состояние, показаны пути и перспективы использования актинобактерий в борьбе за сокращение вредного воздействия тяжёлых металлов, пестицидов и полиароматических углеводородов на окружающую среду и здоровье человека. Отмечена возможность последующего использования продуктов этой деятельности в народном хозяйстве. Описаны механизмы, обеспечивающие детоксикацию тяжёлых металлов актинобактериями, роль актиномицетов в компостировании лигноцеллюлозных полимеров и в борьбе с биокоррозией металлов в агрессивной среде. Рассмотрены возможности использования актинобактерий в качестве PGPR-организмов (plant growth promoting rhizobacteria) при проведении фиторемедиации загрязнённых промышленными отходами территорий. Сделано заключение о необходимости проведения углублённых исследований метаболического потенциала данной группы прокариот с привлечением современных генно-молекулярных методов и биоинформатических подходов, что позволит более полно использовать метаболический потенциал актинобактерий и их биокаталитические свойства в разработке экологических технологий для защиты окружающей среды от широкого спектра антропогенных загрязнений.

Ключевые слова: актиномицеты, *Streptomyces*, почва, ризосфера, тяжёлые металлы, пестициды, углеводороды, биodeградация, биосорбция.

Actinobacteria in protecting the environment from industrial pollution

© 2022. I. G. Shirokikh^{1,2} ORCID: 0000-0002-3319-2729^{*}
T. Ya. Ashikhmina^{1,2} ORCID: 0000-0003-4919-0047^{*}

¹Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

²Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: irgenal@mail.ru

The review of data published on the functional activity of actinobacteria in soils and related substrates in the processes of biotransformation, biodegradation and utilization of various pollutants representing by-products and/or waste of industrial and agricultural production is presented. The current state is reflected, the ways and prospects of using actinobacteria in the fight to reduce the harmful effects of heavy metals, pesticides, hydrocarbons on the environment and human health are shown. The possibility of the subsequent use of the products of this activity in the national economy is analyzed. The mechanisms providing detoxification and destruction of various types of pollutants by actinobacteria, their role in composting lignocellulose polymers and in combating biocorrosion of metals in an aggressive environment are revealed. The possibilities of using actinobacteria as plant growth promoting rhizobacteria (PGPR) organisms during phytoremediation of territories contaminated with heavy metals are considered. It is concluded that it is necessary to conduct in-depth studies of the metabolic potential of this group of prokaryotes with the involvement of modern gene-molecular methods and bioinformatic approaches in order to use actinobacteria and their biocatalytic properties in environmental technologies to protect the environment from a wide range of anthropogenic pollution.

Keywords: actinomycetes, *Streptomyces*, soil, rhizosphere, heavy metals, pesticides, hydrocarbons, biodegradation, biosorption.

Современный уровень развития промышленных и аграрных технологий, обеспечивая человечеству постоянное повышение качества жизни, к сожалению, неразрывно связан с обострением многих экологических проблем, среди которых переработка и утилизация отходов, а также необходимость ремедиации загрязнённых сред и объектов занимают главенствующее место. Большой вклад в решение этих злободневных вопросов вносят экологические биотехнологии, в основе которых лежит деятельность микроорганизмов (МО) и их биокаталитические свойства [1–3]. Уже найденные с помощью МО решения задач переработки отходов зачастую демонстрируют дополнительную возможность дальнейшего хозяйственного использования получаемых в результате продуктов или запуска их в новый производственный цикл – рециклинг [4].

Актинобактерии – грамположительные, спорообразующие, аэробные бактерии, многие представители которых реализуют на прокариотической цитологической и генетической основе мицелиальный план организации, свойственный эукариотическим организмам – грибам. Актинобактерии широко распространены в почвах, где они обычно присутствуют в количестве 10^5 – 10^6 колониеобразующих единиц на 1 г. Эти МО лишены подвижности, но их субстратный мицелий в поисках питательных веществ успешно преодолевает границы раздела фаз в такой гетерогенной системе, какой является почва. При лимитировании ресурсов мицелиальные актинобактерии – актиномицеты – формируют воздушный мицелий с устойчивыми к неблагоприятным воздействиям спорами, распространение которых обеспечивает колонизацию новых сред и источников питания [5]. Во время этой фазы роста актиномицеты продуцируют вторичные метаболиты – соединения, которые не являются жизненно необходимыми для роста, но во многих случаях определяют конкурентное преимущество организмов. Так, синтез пигментов защищает бактериальные клетки от ультрафиолетового излучения, продукция антибиотиков подавляет конкурентов и способствует межвидовой коммуникации и т. д. [6].

Уже более 75 лет известна способность актинобактерий продуцировать разнообразные вторичные метаболиты, которые используются в медицине, сельском хозяйстве и промышленности. К настоящему времени имеются сообщения примерно о 23000 биологически активных вторичных метаболитах, продуцируемых МО. Более 10000 из этих соединений продуциру-

ются актиномицетами [7, 8]. Колоссальное метаболическое разнообразие актинобактерий, в частности, рода *Streptomyces*, объясняют величиной генома, который может вчетверо превышать геномы других бактерий [9]. Уникальный биосинтетический потенциал, широкое распространение в окружающей среде, хорошая адаптированность к разнообразным условиям делают актинобактерии привлекательным объектом для биотехнологического использования в самых разных направлениях хозяйственной деятельности.

Целью настоящего обзора явился сбор и анализ информации о метаболическом потенциале актинобактерий в сфере разработки экологических технологий, направленных на ограничение загрязнения производственными отходами почвы, а также на ремедиацию загрязнённых территорий.

Объекты и методы исследования

Поиск научных источников проводили в библиографических базах, научных электронных библиотеках и поисковых системах: Google Scholar (www.scholar.google.com), Publons (www.publons.com), Scopus (www.scopus.com), eLIBRARY.RU (www.elibrary.ru), Medline (www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/), JSTORSearch (www.jstor.org/). Во внимание принимали научные статьи на английском и русском языках, опубликованные в изданиях с высоким импакт-фактором. Глубина поиска – с 1980 г. Поисковые запросы выполняли по следующим ключевым словам: тяжёлые металлы, пестициды, ПАУ (полиароматические углеводороды), актинобактерии, *actinomycetes*, *Streptomyces*, коринеформные бактерии, *nocardioform actinomycetes*, фиторемедиация, PGPR, биодegradация, биосорбция, биострукция, утилизация и т. д.

Переработка органических соединений

Сбор, переработка и утилизация твёрдых отходов являются одной из основных экономических и экологических проблем из-за высокой нагрузки на окружающую среду, проблем со здоровьем человека и нарушением экосистемного баланса. Считается, что органическая фракция этих отходов может служить ценным ресурсом, способным, благодаря ферментативному потенциалу МО, превращаться в хозяйственно полезные продукты [10].

Компостирование становится всё более важной стратегией переработки широко рас-

пространённых органических отходов, что ведёт не только к получению компостов – ценного органического удобрения, но и к безопасной утилизации органических отходов. Процесс включает в себя конвейерную переработку отходов различными группами МО, в рамках которой актинобактерии становятся доминирующими только на более поздних стадиях. Актиномицеты в компостах представлены видами рр. *Amycolatopsis*, *Microbispora*, *Planomonospora*, *Micrococcus*, *Saccharopolyspora*, *Micromonospora*, *Thermomonospora*, *Thermobifida*, *Thermobispora* и *Streptomyces* [11]. Показано, что благодаря способности выделять антибиотики, преобладание актинобактерий подавляет развитие фитопатогенных МО при утилизации органического материала и придаёт компосту супрессивные свойства. Это обеспечивает дополнительные преимущества, поскольку становится возможным использовать компосты не только для улучшения питательного режима почвы, но также для подавления возбудителей болезней растений.

Актинобактерии (представители рр. *Corynebacterium*, *Rhodococcus* и *Streptomyces*) играют важную роль в процессе ферментации компоста, особенно для разложения трудногидролизующих соединений, таких как лигноцеллюлозная биомасса [12]. Как упоминалось ранее, актинобактерии активно участвуют в деструкции органического материала в окружающей среде благодаря их разносторонним возможностям и биосинтезу широкого спектра экзогидролаз. Сообщалось, что виды *Isoptericola chiaiensis* и *I. rhizophila* способны разлагать органическое вещество до простых минеральных соединений, доступных к усвоению растениями [13, 14]. Многие актинобактерии могут перерабатывать органические материалы даже в экстремальных условиях среды. Так, сообщалось, что галоалкалифильные хитинолитические актинобактерии, включая *I. halotolerans*, *S. sodiiphilus*, *Nocardiosis* sp. и *Glycomyces harbinensis*, способны в гиперсолевых отложениях и содовых почвах полностью разрушать хитин, причём быстрее, чем другие бактерии в сходных экологических условиях [15].

Актиномицеты обладают многими свойствами, которые делают их кандидатами для применения в биоремедиации почв, загрязнённых органическими поллютантами. Они играют важную роль в переработке органического углерода и способны разлагать сложные полимеры [16].

Важную роль в разложении природных и синтетических углеводов играют виды

р. *Streptomyces* [17, 18]. Многие штаммы обладают способностью сольубилизировать лигнин и разлагают связанные с лигнином соединения путём продукции ферментов целлюлазного комплекса и внеклеточной пероксидазы [19].

В связи с деградацией гидрофобных соединений и смесей интересной особенностью этой группы МО является способность к продукции сурфактантов – поверхностно активных веществ (ПАВ), которые представлены у видов р. *Rhodococcus* специфическими внеклеточными гликолипидами [20, 21] или липопептидами у видов р. *Arthrobacter* [22], а также миколовыми кислотами, которые способствуют сетевой коммуникации микробных клеток в условиях двухфазных систем [23]. Некоторые виды актинобактерий обладают способностью жить в маслянистой среде, благодаря чему нашли практическое применение в биоремедиации для удаления нефтесодержащих загрязняющих веществ [24].

Детоксикация токсичных агентов

Наряду с обилием в почвах и универсальностью метаболизма, многие виды актинобактерий хорошо адаптированы к жёстким условиям окружающей среды, имеют устойчивые к высушиванию споры, благодаря мицелиальной организации успешно колонизируют почвенные частицы, что делает их перспективными кандидатами к использованию в технологиях биоремедиации почв, загрязнённых токсичными агентами, такими как тяжёлые металлы, пестициды и полиароматические углеводороды.

Тяжёлые металлы. Все металлы, независимо от степени их эссенциальности, в высоких концентрациях проявляют токсическое действие. Проблему усугубляет длительная сохранность соединений металлов в окружающей среде, в особенности относимых к группе тяжёлых (ТМ). Например, Pb – один из наиболее стойких металлов, удерживается в почве в течение 150–5000 лет [25]. Существуют различные способы удаления ТМ из почв, такие как засыпка грунтом и выщелачивание, извлечение и захоронение, промывка почвы. Их основными недостатками являются высокая стоимость и повторное возникновение проблемы. К настоящему времени показано, что биоремедиация, реализуя потенциал МО и других биологических систем (растений, грибов, насекомых, червей и др.), является менее дорогостоящей и обладает более стойкими эффектами в сравнении с традиционными способами. Кроме того, биоремедиация – наиболее предпочтительная

стратегия, поскольку она практически не изменяет параметры окружающей среды.

У МО существуют различные механизмы устойчивости к ТМ и их детоксикации. Бактерии способны сорбировать катионы металлов на клеточной стенке, белковых S-слоях и капсулах [26, 27]. Клеточная стенка связывает ТМ благодаря наличию таких активных химических групп, как карбоксильная, сульфгидрильная, сульфатная и аминогруппа. В результате ионного обмена или окислительно-восстановительных реакций образуются хелатные комплексы, устраняя тем самым токсическое действие ТМ на клетки [28]. Эффективными хелатирующими агентами для многих ТМ служат компоненты клеточной стенки актинобактерий – пептидогликан, тейхоевые и тейхуроновые кислоты, экзоцеллюлярные полисахариды [29, 30]. Некоторые актиномицеты способны синтезировать сидерофоры – молекулы, способные связывать железо и другие ТМ, в результате чего происходит экстрацеллюлярная преципитация. Потенциальными биосорбентами ТМ могут являться мананы, глюканы, металл-связывающие протеины, меланин и некоторые другие продукты микробного метаболизма [31].

Системы устойчивости к ионам металлов появились у актинобактерий задолго до техногенного загрязнения окружающей среды, что показал анализ структуры генома резистентных к ТМ представителей р. *Streptomyces* [32]. В ходе эволюции произошла адаптация почвенных бактерий к повышенному содержанию ТМ в местах залежей руд, вблизи действующих вулканов и гидротермальных источников. Отдельные виды мицелиальных прокариот, благодаря хелатирующему действию компонентов своих клеточных стенок, способны не только выживать в условиях загрязнения среды ТМ, но и участвовать в их детоксикации [33]. Многие представители актинобактерий обладают способностью к мобилизации/иммобилизации ТМ [34–36], у многих из них изучен биоремедиационный потенциал в отношении таких токсикантов как медь, никель, хром и т. д. В процессе эволюции наиболее развили внутриклеточные и внеклеточные механизмы защиты от ТМ виды р. *Streptomyces*. У стрептомицетов описаны метаболические пути для защиты клетки от окислительного стресса и детоксикации генерируемых металлами активных форм кислорода в сочетании с внеклеточными механизмами связывания и детоксикации металлов. Новые данные по геномике, транскриптомике, протеомике и метаболомике многочисленных представителей р. *Streptomyces* подтвердили

потенциал этих видов МО для биоремедиации почв от токсичных металлов [36].

Защита от коррозии. Коррозия, определяемая как разрушение металлов в результате взаимодействия с окружающей средой (кислород, вода и МО), приводит к огромным экономическим потерям. По данным Всемирной организации по коррозии, ежегодные убытки во всём мире от коррозии оцениваются в 2,2 трлн долларов США, что составляет более 3% мирового ВВП и, следовательно, является серьёзной проблемой, требующей решения. Существуют различные стратегии борьбы с коррозией, в рамках которых потенциал МО обусловлен тем, что они способны изменять условия протекания электрохимических реакций на границе раздела сред металл-раствор [37]. Сообщалось, что актинобактерии могут быть эффективны в борьбе с коррозией за счёт снижения содержания в среде растворённого кислорода [38]. В другом исследовании наблюдалось значительное снижение скорости коррозии стали, когда сталь перед воздействием агрессивных сред инкубировали в культурах *Rhodococcus* sp. CI25 и *Streptomyces pilosus* DSM 40714. Защитный эффект был связан с образованием слоя кристаллического вивианита поверх стали *Rhodococcus* sp. CI25 [39, 40]. В другой работе эффект, ингибирующий развитие коррозии, объяснён антимикробным веществом, вырабатываемым *S. lunalinharesii* Strain 235 против сульфатредуцирующих бактерий – основной группы прокариот, ответственных за образование биоплёнок и биокоррозию в нефтяных резервуарах [41].

Пестициды. Актинобактерии обладают значительным потенциалом для биотрансформации и биодеградации пестицидов. Было обнаружено, что представители этой группы разлагают пестициды с самыми различными химическими структурами, включая хлорорганические соединения, s-триазины, триазины, карбаматы, органофосфаты, фосфорорганические соединения, ацетанилиды и сульфонилкарбамиды [42, 43]. Например, представители р. *Arthrobacter* способны к деградации 4-хлорфенола, Атразина и Монокротофоса, *Streptomyces* sp. разрушает Алахлор [44]. Сообщалось, что местные актиномицеты разрушают гербицид Диурон [45]. Диурон, разновидность фенилкарбамида, широко используется для контроля сорняков на парующих полях и таких культурах, как хлопок, ананас, цитрусовые и сахарный тростник. При применении Диурона *in vitro* отобранные штаммы актиномицетов демонстрировали деградацию до 37% гербицида за семь дней.

Некоторое количество пестицидов может быть минерализовано единичными изолятами, но для полного разложения часто необходимы консорциумы бактерий. Карбендазим, бензимидазольный фунгицид широкого спектра действия, широко используемый в сельском хозяйстве, является токсичным пестицидом для человека и животных. *Rhodococcus jialingiae* dj1-6-2 и консорциум, содержащий бактерии *Brevibacillus borstelensis* и *Streptomyces albogriseolus*, могут эффективно разлагать Карбендазим и, следовательно, являются кандидатами на очистку загрязнённой Карбендазимом почвы [46, 47].

Выделенный из почвы в Китае штамм *Amycolatopsis* M3-1 был способен использовать новый гербицид широкого спектра действия ZJ0273 в качестве единственного источника углерода. Скорость деградации ZJ0273 составила 59,3 и 68,5% за 25 и 60 дней соответственно [48].

Метоксихлор (МТХ) – ещё один токсичный хлорорганический пестицид, обладающий эстрогенной активностью. Хотя МТХ запрещён в большинстве стран как вызывающий эндокринные нарушения, он всё ещё используется на некоторых сельскохозяйственных предприятиях. Получена смешанная культура *Streptomyces* spp., применение которой способствует удалению МТХ из почвы на 56,4% [49].

Представители различных родов актинобактерий, включая *Arthrobacter*, *Clavibacter*, *Corynebacterium*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Rhodococcus*, *Micromonospora*, *Nocardioidea* и *Streptomyces*, описаны как культуры, которые могут эффективно разлагать пентахлорфенол (ПХФ), хлорорганические соединения, фосфорорганические соединения, сульфонилкарбамиды и многие другие пестициды [50].

Одной из уникальных особенностей актинобактерий-деструкторов ароматических соединений является их способность расти на смеси субстратов. В условиях реального загрязнения природных объектов присутствуют органические соединения, в структуре которых имеются заместители различной природы. Так, достаточно сложной является проблема разложения смеси хлор- и метилзамещённых ароматических соединений. Благодаря присутствию специфичных ферментов штамм *Rhodococcus opacus* ба впервые был адаптирован к росту на смеси 4-хлорфенола и п-толуата [44].

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Одними из наиболее важных загрязнителей, ввиду их сильной канцерогенности, мутагенности и токсичности, считаются ПАУ. Хотя разлагать ПАУ в почве способны

различные виды МО, актинобактерии являются хорошими кандидатами на эту роль, поскольку могут потреблять широкий спектр источников углерода, включая ароматические соединения, обнаруживаемые в составе лигнина [51]. Давно установлена способность представителей р. *Rhodococcus* усваивать различные ароматические соединения. Выделенные из почв (особенно городских), растений и водоёмов, родококки разлагали фенантрен, антрацен, пирен и другие ПАУ [52]. В связи с этим актинобактерии р. *Rhodococcus* используются в настоящее время для очистки почв, загрязнённых как нефтью, так и различными антропогенными веществами, содержащими ПАУ. Сообщалось, что *S. rochei* – актинобактерия, продуцирующая биосурфактанты, эффективно разлагает ПАУ с 3–4 кольцами, такие как антрацен, флуорен, фенантрен и пирен в почве. Среди других актинобактерий, разлагающих ПАУ, отмечены штаммы *Mycobacterium* sp. PYR-1, *Mycobacterium* sp. RJGII-135, *Rhodococcus* sp. UW1 и *Gordonia* sp. BP9, способные разлагать флуорантен, пирен, хризен флуорантены и пирен [53–56].

Актинобактерии как компонент микробно-растительных консорциумов для фиторемедиации

Наряду с собственным деградационным потенциалом актиномицеты часто обладают физиолого-биохимическими свойствами, которые дают основание рассматривать их в качестве PGPB (plant growth promoting rhizobacteria), которые в консорциумах с растениями-фиторемедиантами существенно повышают эффективность очистки загрязнённых территорий. Количество родов, которые можно отнести к PGPB, среди актиномицетов примерно на треть больше, чем среди других бактериальных таксонов. Так, PGPB обнаружены среди представителей 12 из 15 порядков класса Actinobacteria. Актиномицеты производят огромное разнообразие химических структур, таких как поликетиды, пептиды, макролиды, индолы, аминокликозиды и терпены [57], посредством которых оказывают на растение регуляторное действие и контролируют развитие фитопатогенов. Одним из наиболее богатых источников биологически активных вторичных метаболитов являются представители р. *Streptomyces*. Стрептомицеты могут воздействовать на фитопатогены непосредственно, продуцируя антибиотики, сидерофоры, гидролитические или детоксицирующие ферменты, или косвенно, стимулируя рост растений-

хозяев посредством синтеза фитогормонов, повышая их сопротивляемость к болезням, формируя механизмы индуцированной и/или приобретённой системной устойчивости или просто конкурируя с фитопатогенами за доступные элементы питания и сайты связывания на корнях растений [58, 59]. Часто механизм антагонистической активности стрептомицетов обусловлен синтезом сразу нескольких метаболитов, что затрудняет формирование устойчивости в популяциях фитопатогенов [60].

Таким образом, полифункциональная активность актиномицетов в ассоциациях с растениями обеспечивает повышенную эффективность процесса ремедиации загрязнённых объектов при низких затратах, экологической безопасности и стабильности получаемых результатов.

Заключение

Как показывает анализ литературы, актинобактерии характеризуют такие свойства, как способность выживать в неблагоприятных условиях окружающей среды, сохраняя при этом длительное время метаболическую активность, и разлагать природные и синтетические вещества, обладая ферментами с широкой субстратной специфичностью. Актинобактерии обладают большим физиолого-биохимическим потенциалом, благодаря чему имеют все шансы стать в ближайшие десятилетия важной составляющей современных экологических технологий, направленных на защиту окружающей среды от промышленных загрязнений.

Актиномицеты, особенно виды наиболее распространённого в почвах р. *Streptomyces*, являются одними из перспективных биосорбентов и PGPR-агентов для улучшения общего экологического состояния почвы и повышения эффективности технологий фиторемедиации при загрязнении ТМ, пестицидами и ПАУ. Тем не менее, для того чтобы воспроизвести полученные преимущественно в контролируемых лабораторных условиях результаты в крупномасштабных полевых испытаниях и коммерциализировать выполненные разработки, необходимо в ближайшее время решить ещё целый ряд вопросов. Так, по-прежнему актуально получение информации о молекулярных механизмах, участвующих в биотрансформации актиномицетами различных загрязняющих веществ. Прогресс в этой области был серьёзно затруднён отсутствием подходящих молекулярно-генетических инструментов для большинства представителей этой группы

почвенных бактерий. Сегодня с развитием доступных omics-технологий преодоление этого ограничения в сочетании с физиологическими и биохимическими данными позволит лучше использовать способности актиномицетов к биодеградации и биотрансформации для практического применения в биоремедиации.

Важную роль в расширении биодеградационного потенциала бактерий играет горизонтальный перенос генов. Однако его механизмы и условия реализации остаются малоизученными. Кроме того, до конца не исследован потенциал актинобактерий в рамках искусственных консорциумов как с растениями-ремедиаторами, так и с другими почвенными МО. Необходимы дальнейшие детальные исследования метаболических аспектов взаимодействия актинобактерий в ризосфере, что приведёт к разработке высокоэффективных биоремедиационных систем и технологий для различных типов почв и условий окружающей среды.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Структура и состояние компонентов техногенных экосистем подзоны южной тайги», номер государственной регистрации в ЕГИСУ № 1220401000325.

References

1. Domracheva L.I. The use of organisms and biosystems in remediation of territories // Theoretical and Applied Ecology. 2009. No. 4. P. 4–16 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2009-4-004-016
2. Yankevich M.I., Khadeeva V.V., Murygina V.P. Bioremediation of soils: yesterday, today, tomorrow // Biosphere. 2015. No. 2. P. 199–208 (in Russian).
3. Behera L., Datta D., Kumar S., Kumar S., Sravani B., Chandra R. Role of microbial consortia in remediation of soil, water and environmental pollution caused by indiscriminate use of chemicals in agriculture: Opportunities and challenges // New and future developments in microbial biotechnology and bioengineering / Eds. H.B. Singh, A. Vaishnav. Elsevier, 2022. P. 399–418. doi: 10.1016/B978-0-323-85577-8.00019-6
4. Rukina I.M., Filatov V.V., Zhenzhebir V.N., Polozhentseva I.V. Industrial recycling technologies in the industrial complex // Microeconomics. 2018. No. 1. P. 11–20 (in Russian).
5. Biology and biotechnology of actinobacteria / Eds. J. Wink, F. Mohammadipanah, J. Hamedi. Berlin: Springer International Publishing, 2017. 395 p.
6. Bibb M.J. Regulation of secondary metabolism in streptomycetes // Current Opinion in Microbiology. 2005. V. 8. No. 2. P. 208–215.

7. Tarkka M., Hampp R. Secondary metabolites of soil streptomycetes in biotic interactions // Secondary metabolites in soil ecology. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. P. 107–126.
8. Weber T., Charusanti P., Musiol-Kroll E.M., Jiang X., Tong Y., Kim H.U., Lee S.Y. Metabolic engineering of antibiotic factories: new tools for antibiotic production in actinomycetes // Trends Biotechnol. 2015. V. 33. No. 1. P. 15–26.
9. Chater K.F. Recent advances in understanding *Streptomyces* // F1000Research. 2016. V. 5. Article No. 2795. doi: 10.12688/f1000research.9534.1
10. Khalid A., Arshad M., Anjum M., Mahmood T., Dawson L. The anaerobic digestion of solid organic waste // Waste Management. 2011. V. 31. No. 8. P. 1737–1744. doi: 10.1016/j.wasman.2011.03.021
11. Shivilata L., Satyanarayana T. Thermophilic and alkaliphilic Actinobacteria: biology and potential applications // Frontiers in Microbiology. 2015. V. 6. Article No. 1014. doi: 10.3389/fmicb.2015.01014
12. Lin J., Ballim R. Biocorrosion control: Current strategies and promising alternatives // African Journal of Biotechnology. 2012. V. 11. No. 91. P. 15736–15747. doi: 10.5897/AJB12.2479
13. Kaur N., Rajendran M.K., Kaur G., Shanmugam M. *Isoptericola rhizophila* sp. nov., a novel actinobacterium isolated from rhizosphere soil // Antonie Van Leeuwenhoek. 2014. V. 106. No. 2. P. 301–307. doi: 10.1007/s10482-014-0197-1
14. Tseng M., Liao H.C., Chiang W.P., Yuan G.F. *Isoptericola chiayiensis* sp. nov., isolated from mangrove soil // International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. 2011. V. 61. No. 7. P. 1667–1670. doi: 10.1099/ijs.0.022491-0
15. Sorokin D.Y., van Pelt S., Tourova T.P., Evtushenko L.I. *Nitriliruptor alkaliphilus* gen. nov., sp. nov., a deep-lineage haloalkaliphilic actinobacterium from soda lakes capable of growth on aliphatic nitriles, and proposal of Nitriliruptoraceae fam. nov. and Nitriliruptorales ord. nov. // International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. 2009. V. 59. No. 2. P. 248–253. doi: 10.1099/ijs.0.002204-0
16. Goodfellow M., Williams S.T. Ecology of actinomycetes // Annu. Rev. Microbiol. 1983. V. 37. P. 189–216.
17. Barabas G.G., Vargha I.M., Szabo A., Penyige S., Damjanovich J., Szollosi J., Matk T., Hirano A.H., Atyus I., Szab O. n-Alkane uptake and utilization by *Streptomyces* strains // Antonie Leeuwenhoek. 2001. V. 79. Article No. 269.
18. Radwan S.S., Barabas G.Y., Sorkhoh N.Y., Damjanovich S., Szabo I., Szollosi J., Matko J., Penyige A., Hirano T., Szabo I.M. Hydrocarbon uptake by *Streptomyces* fems // Microbiol. Lett. 1998. V. 169. P. 87–94.
19. Mason M.G., Ball A.S., Reeder B.J., Silkstone G., Nicholls P., Wilson M.T. Extracellular heme peroxidases in actinomycetes: a case of mistaken identity // Appl. Environ. Microbiol. 2001. V. 67. P. 4512–4519. doi: 10.1128/AEM.67.10.4512-4519.2001
20. Kretschmer A., Bock H., Wagner F. Chemical and physical characterization of interfacial-active lipids from *Rhodococcus erythropolis* grown on n-alkanes // Appl. Environ. Microbiol. 1982. V. 44. No. 4. P. 864–870. doi: 10.1128/aem.44.4.864-870.1982
21. Singer M.E.V., Finnerty W.R. Physiology of biosurfactant synthesis by *Rhodococcus species* H13-A // Canadian Journal of Microbiology. 1990. V. 36. No. 11. P. 741–745.
22. Morikawa M., Daido H., Takao T., Murata S., Shimomishi Y., Imanaka T. A new lipopeptide biosurfactant produced by *Arthrobacter* sp. strain MIS38 // Journal of Bacteriology. 1993. V. 175. No. 20. P. 6459–6466. doi: 10.1128/jb.175.20.6459-6466.1993
23. Neu T.R. Significance of bacterial surface-active compounds in interaction of bacteria with interfaces // Microbiological Reviews. 1996. V. 60. No. 1. P. 151–166.
24. Morikawa M. Bioremediation: From key enzymes to practical technologies // The handbook of environmental chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer, 2022. doi: 10.1007/978_2021_828
25. Mani D., Kumar C. Biotechnological advances in bioremediation of heavy metals contaminated ecosystems: an overview with special reference to phytoremediation // International Journal of Environmental Science and Technology. 2014. V. 11. No. 3. P. 843–872. doi: 10.1007/s13762-013-0299-8
26. Schultze-Lam S., Fortin D., Davis B.S., Beveridge T.J. Mineralization of bacterial surfaces // Chemical Geology. 1996. V. 132. No. 1–4. P. 171–181. doi: 10.1016/S0009-2541(96)00053-8
27. Konhauser K.O. Bacterial iron biomineralisation in nature // FEMS Microbiology Reviews. 1997. V. 20. No. 3–4. P. 315–326. doi: 10.1111/j.1574-6976.1997.tb00317.x
28. Fokina A.I., Domracheva L.I., Shirokikh I.G., Kondakova L.V., Ogorodnikova S.Yu. Microbial detoxification of heavy metals (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2008. No. 1. P. 4–10 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2008-1-043377
29. Beveridge T.J. Role cellular design in bacterial metal accumulation and mineralization // Ann. Rev. Microbiol. 1989. V. 43. P. 147–171.
30. Salinas E., Acosta I.R., Villegas O., Segovia R. Bioaccumulation of aluminum by *Aspergillus niger* isolate from aluminosilicate // Comun. Biol. 1994. V. 12. No. 3. Article No. 298.
31. Gadd G.M. Metals and microorganisms: a problem of definition // FEMS Microbiol. Lett. 1992. V. 100. P. 197–220.
32. Álvarez A., Catalano S.A., Amoroso M.J. Heavy metal resistant strains are widespread along *Streptomyces* phylogeny // Molecular Phylogenetics and Evolution. 2013. V. 66. No. 3. P. 1083–1088. doi: 10.1016/j.ympev.2012.11.025
33. Bankar A., Nagaraja G. Recent trends in biosorption of heavy metals by Actinobacteria // New and future developments in microbial biotechnology and bioengineering. Elsevier, 2018. P. 257–275. doi: 10.1016/B978-0-444-63994-3.00018-7
34. Hamedi J., Dehghani M., Mohammddipanah F. Isolation of extremely heavy metal resistant strains of rare actinomycetes from high metal content soils in Iran // International Journal of Environmental Research. 2015. V. 9. No. 2. P. 475–480.

35. Schmidt A., Haferburg G., Sineriz M., Merten D., Büchel G., Kothe E. Heavy metal resistance mechanisms in actinobacteria for survival in AMD contaminated soils // *Geochemistry*. 2005. V. 65. P. 131–144. doi: 10.1016/j.chemer.2005.06.006
36. Mitra A. 12 – Biology, genetic aspects, and oxidative stress response of streptomycetes and strategies for bioremediation of toxic metals // *Microbial Biodegradation and Bioremediation* / Ed. S. Das. Elsevier, 2014. P. 287–299. doi: 10.1016/B978-0-12-800021-2.00012-1
37. Lin J., Ballim R. Biocorrosion control: Current strategies and promising alternatives // *African Journal of Biotechnology*. 2012. V. 11. No. 91. P. 15736–15747.
38. Ponmariappan S., Maruthamuthu S., Palaniswamy N., Palaniappan R. Corrosion control by bacterial biofilms-an overview // *Corrosion Reviews*. 2004. V. 22. No. 4. P. 307–332.
39. Volkland H.P., Harms H., Knopf K., Wanner O., Zehnder A.J. Corrosion inhibition of mild steel by bacteria // *Biofouling*. 2000. V. 15. No. 4. P. 287–297. doi: 10.1080/08927010009386319
40. Medilanski E., Kaufmann K., Wick L.Y., Wanner O., Harms H. Influence of the surface topography of stainless steel on bacterial adhesion // *Biofouling*. 2002. V. 18. No. 3. P. 193–203.
41. Pacheco Da Rosa J., Korenblum E., Franco-Cirigliano M.N., Abreu F., Lins U., Soares R., Coelho R.R. *Streptomyces lunalinharesii* strain 235 shows the potential to inhibit bacteria involved in biocorrosion processes // *BioMed Research International*. V. 2013. Article No. 309769. doi: 10.1155/2013/309769
42. Bhatti A.A., Haq S., Bhat R.A. Actinomycetes benefaction role in soil and plant health // *Microbial Pathogenesis*. 2017. V. 111. P. 458–467. doi: 10.1016/j.micpath.2017.09.036
43. Nagendran S., Agrawal S.S., Patwardhan A.G. Eco-friendly association of plants and actinomycetes // *Symbiotic Soil Microorganisms*. Springer, Cham, 2021. P. 99–116. doi: 10.1007/978-3-030-51916-2_6
44. Solyanikova I.P., Golovleva L.A. Physiological and biochemical properties of actinobacteria as the basis of their high biodegradative activity // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2015. V. 51. No. 2. P. 143–149. doi: 10.1134/S0003683815020180
45. Castillo M.A., Felis N., Aragon P., Cuesta G., Sabater C. Biodegradation of the herbicide diuron by streptomycetes isolated from soil // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2006. V. 58. No. 3–4. P. 196–202. doi: 10.1016/j.ibiod.2006.06.020
46. Arya R., Sharma R., Malhotra M., Kumar V., Sharma A.K. Biodegradation aspects of carbendazim and sulfosulfuron: trends, scope and relevance // *Current Medicinal Chemistry*. 2015. V. 22. No. 9. P. 1147–1155. doi: 10.2174/0929867322666141212123449
47. Arya R., K Sharma A. Bioremediation of carbendazim, a benzimidazole fungicide using *Brevibacillus borstelensis* and *Streptomyces albogriseolus* together // *Current Pharmaceutical Biotechnology*. 2016. V. 17. No. 2. P. 185–189. doi: 10.2174/1389201016666150930115737
48. Cai Z., Chen Q., Wang H., He Y., Wang W., Zhao X., Ye Q. Degradation of the novel herbicide ZJ0273 by *Amycolatopsis* sp. M3-1 isolated from soil // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2012. V. 96. No. 5. P. 1371–1379. doi: 10.1007/s00253-011-3867-1
49. Fuentes M.S., Alvarez A., Sáez J.M., Benimeli C.S., Amoroso M.J. Methoxychlor bioremediation by defined consortium of environmental *Streptomyces* strains // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2014. V. 11. No. 4. P. 1147–1156. doi: 10.1007/s13762-013-0314-0
50. Schrijver A.D., Mot R.D. Degradation of pesticides by actinomycetes // *Critical Reviews in Microbiology*. 1999. V. 25. No. 2. P. 85–119. doi: 10.1080/10408419991299194
51. Chaudhary P., Sharma R., Singh S.B., Nain L. Bioremediation of PAH by *Streptomyces* sp. // *Bull Environ Contam Toxicol*. 2011. V. 86. No. 3. P. 268–271. doi: 10.1007/s00128-011-0211-5
52. Lysak L.V., Sidorenko N.N. Species diversity of rhodococci in urban soils // *Microbiology (New York, NY)*. 1997. V. 66. No. 4. P. 480–481.
53. Kästner M., Breuer-Jammali M., Mahro B. Enumeration and characterization of the soil microflora from hydrocarbon-contaminated soil sites able to mineralize polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) // *Appl Microbiol Biotechnol*. 1994. V. 41. No. 2. P. 267–273.
54. Kelley I., Freeman J., Evans F., Cerniglia C. Identification of metabolites from the degradation of fluoranthene by *Mycobacterium* sp. strain PYR-1 // *Appl Environ Microbiol*. 1993. V. 59. No. 3. P. 800–806. doi: 10.1128/aem.59.3.800-806.1993
55. Schneider J., Grosser R., Jayasimhulu K., Xue W., Warshawsky D. Degradation of pyrene, benz[a]anthracene, and benzo[a]pyrene by *Mycobacterium* sp. strain RJGII-135, isolated from a former coal gasification site // *Appl Environ Microbiol*. 1996. V. 62. No. 1. Article No. 1491. doi: 10.1128/aem.62.4.1491-1491d.1996
56. Walter U., Beyer M., Klein J., Rehm H-J. Degradation of pyrene by *Rhodococcus* sp. UW1 // *Appl Microbiol Biotechnol*. 1991. V. 34. No. 5. P. 671–676. doi: 10.1007/BF00167921
57. Tarkka M., Hampp R. Secondary metabolites of soil streptomycetes in biotic interactions // *Secondary metabolites in soil ecology*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. P. 107–126.
58. Hamed J., Mohammadipanah F. Biotechnological application and taxonomical distribution of plant growth promoting actinobacteria // *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*. 2015. V. 42. No. 2. P. 157–171. doi: 10.1007/s10295-014-1537-x
59. Vurukonda S.S.K.P., Giovanardi D., Stefani E. Plant growth promoting and biocontrol activity of *Streptomyces* spp. as endophytes // *International Journal of Molecular Sciences*. 2018. V. 19. No. 4. Article No. 952. doi: 10.3390/ijms19040952
60. Schrey S.D., Tarkka M.T. Friends and foes: Streptomycetes as modulators of plant disease and symbiosis // *Antonie Van Leeuwenhoek*. 2008. V. 94. No. 1. P. 11–19. doi: 10.1007/s10482-008-9241-3

Технологии иммобилизации ртути из ртутьсодержащих отходов

© 2022. А. С. Макарова, д. т. н., профессор,
А. Н. Федосеев, аспирант,

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,
e-mail: Andrew7080@yandex.ru

При обращении с ртутьсодержащими отходами (PCO) применяются методы их удаления, направленные как на рециклинг ртути и её соединений из PCO, так и на её стабилизацию/иммобилизацию в PCO для последующего их удаления/захоронения. Эти методы удаления PCO можно реализовать с помощью технологий, основанных на термических, химических и физико-химических методах.

Целью работы является обзор современного состояния развития технологий иммобилизации, относящихся к обезвреживанию ртутьсодержащих отходов.

В последние десятилетия было разработано несколько подходов для стабилизации ртути и ртутьсодержащих отходов. Они могут быть сгруппированы в три группы: стабилизация в виде сульфида ртути или селенида ртути; стабилизация в виде амальгамы; стабилизация с помощью компонентов нерастворимой матрицы (цемент, фосфатная керамика, магнезиальное вяжущее). Все процессы, описанные в обзоре, основаны на одном или комбинации двух из этих подходов. В каждом случае элементарная ртуть и/или окисленные формы ртути вступают в реакцию с химическими агентами, которые переводят ртуть в менее растворимое и менее летучее химическое соединение.

Обзор включает в себя технологии, имеющие уже практическое применение, а также находящиеся на стадии испытаний.

Приведена технология, разработанная в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева, которая отличается тем, что все процессы протекают при комнатной температуре и без образования сточных вод.

Ключевые слова: иммобилизация, пирит, ртуть, ртутьсодержащие отходы, сера, стабилизация.

Technologies for the immobilization of mercury from mercury-containing waste

© 2022. A. S. Makarova ORCID: 0000-0001-8097-4515*
A. N. Fedoseev ORCID: 0000-0003-1136-3926*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Ploshchad, Moscow, Russia, 125047,
e-mail: Andrew7080@yandex.ru

When handling mercury-containing wastes (MCW), methods of their removal are used, aimed at both recycling mercury and its compounds from MCW, and at its stabilization / immobilization in MCW for their subsequent disposal/burial. These methods for removing MCW can be implemented using technologies based on thermal, chemical and physicochemical methods.

The aim of this work is to review the current state of the development of immobilization technologies related to the neutralization of mercury-containing waste.

In recent decades, several approaches have been developed to stabilize mercury and mercury-containing wastes. They can be grouped into three groups: stabilization in the form of mercury sulfide or mercury selenide; stabilization in the form of amalgam; stabilization using insoluble matrix components (cement, phosphate ceramics, magnesia binder). All processes described in the overview are based on one or a combination of two of these approaches. In each case, elemental mercury and / or oxidized forms of mercury react with chemical agents that convert the mercury into a less soluble and less volatile chemical.

The review includes technologies that are already in practical use, as well as those that are at the testing stage.

A technology developed at D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia is presented, which differs in that all processes take place at room temperature and without the formation of wastewater.

Keywords: immobilization, pyrite, mercury, mercury-containing waste, sulfur, stabilization.

Металлическая ртуть является жидкой и имеет высокое давление пара (0,170 Па) при 20 °С [1]. Эти свойства затрудняют хранение, а также удаление ртути из-за возможных рисков для окружающей среды (ОС). Кроме того, высокое давление паров жидкой ртути [2] может привести к выбросам ртути во время обработки, хранения и/или утилизации. Чтобы избежать этих негативных последствий, в течение последних лет проводятся интенсивные исследования по разработке технологий стабилизации или иммобилизации ртути из ртутьсодержащих отходов (PCO) [3–7]. В дальнейшем эти технологии обозначены как технологии переработки.

При разработке технологии необходимо учитывать воздействие ртути и её соединений на ОС [8] и здоровье человека в процессе обработки PCO.

В процессах стабилизации PCO используются химические вещества, которые не реагируют с новым, менее летучим, малорастворимым получаемым соединением. В случае затвердевания ртуть просто внедряется в твёрдую матрицу без образования нового соединения ртути в результате химической реакции. Матрица является твёрдой либо потому, что температура плавления матрицы значительно выше комнатной температуры, либо из-за процесса отверждения. Часто термин «капсулирование» используется для процесса затвердевания. Инкапсуляции обычно используются при обработке опасных отходов. Капсулирование (отверждение) применяется для предотвращения контакта опасных отходов с потенциальными выщелачивающими агентами. Инкапсуляция может быть далее разделена на микро- и макроинкапсуляцию [9].

Микроинкапсулирование означает процесс окружения или обволакивания одного вещества другим веществом с образованием капсул, размер которых может варьировать от одного микрона до нескольких сотен микрон. Макроинкапсулирование включает в себя заливку материала оболочки поверх и вокруг большой массы материала сердцевины, которая должна быть заключена в капсулу; тем самым заключая его в затвердевший блок. Два процесса также могут быть объединены.

Цемент, портландцемент и известь являются наиболее часто используемыми материалами для затвердевания/капсулирования опасных металлических отходов. Тем не менее продолжают исследования в области использования других связующих веществ

и добавок для повышения эффективности конечной формы отходов и снижения стоимости проекта.

Целью работы является обзор современного состояния развития технологий иммобилизации, относящихся к обезвреживанию ртутьсодержащих отходов.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являются технологии, данные о которых опубликованы в патентных документах и статьях.

Информация о методах стабилизации была проанализирована за последние 20 лет (2000–2020 гг.) из следующих источников:

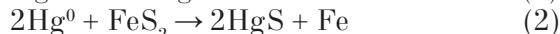
– база данных научной литературы (Chemical Abstracts Service, ScienceDirect.com) – поисковые запросы: «ртуть», «стабилизация ртути», «иммобилизация ртути», «отверждение ртути»;

– патентная база данных (Freepatentsonline.com) – поисковые запросы: «ртуть», «стабилизация ртути», «иммобилизация ртути», «отверждение ртути».

Данную информацию обрабатывали, анализируя и обобщая описанные технологии и формулы изобретения.

Стабилизация PCO с использованием серо- и селенсодержащих соединений

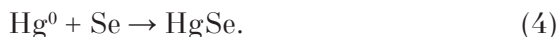
Процессы, которые реализуют этот подход, часто начинаются с элементарной ртути – Hg⁰, которая реагирует с элементарной серой или с другими серосодержащими веществами, такими как пирит (FeS₂) и тиосульфат натрия (Na₂S₂O₃), с образованием сульфида ртути:



Образование сульфида ртути происходит при смешивании твёрдой серы с жидкой ртутью, растворении ртути в жидкой сере или в результате газофазной реакции между газообразными ртутью и серой. При комнатной температуре твёрдый сульфид ртути существует в двух кинетически стабильных модификациях: α-HgS киноварь (красная); β-HgS метакиноварь (чёрная).

Оба соединения малорастворимы в воде (произведения растворимости равны 1,6 · 10⁻⁵² для α-HgS и 4,0 · 10⁻⁵³ для β-HgS соответственно).

Также практически нерастворимым соединением является селенид ртути, который образуется из элементарной ртути и селена:



HgSe встречается в природе в виде минерала тиманита [10]. Селенид ртути не может быть синтезирован из простых веществ при комнатной температуре. Следовательно, требуется газофазная реакция или реакция в водной среде после окисления Hg⁰ до Hg²⁺.

Если ртуть присутствует в окисленной форме Hg²⁺, для реакции с получением сульфида ртути необходим сульфидсодержащий агент:



Агентами могут быть сероводород (H₂S), сульфиды щелочных металлов (например, Na₂S) или некоторые тиолы (органические соединения с SH-группой). В данных процессах элементарная ртуть сначала окисляется сильными окисляющими кислотами, такими как азотная кислота до Hg²⁺, а затем осаждается в виде сульфида ртути.

Мокрый синтез сульфида ртути

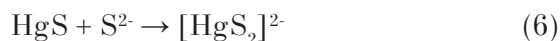
Ртуть растворяется в азотной кислоте и осаждается в виде сульфида ртути в водной фазе. В настоящее время этот процесс считается актуальным из-за его основных преимуществ:

- процесс может быть непрерывным или полупериодическим (т. е. на стадиях реакции может выделяться в ОС очень небольшое количество ртути, что делает процесс более безопасным);

- реакции в водных растворах легко контролировать, но следует отметить, что использование воды и других химических веществ значительно увеличивает количество отходов и сточных вод. Исходя из процесса мокрого синтеза сульфида ртути, растворение металлической ртути в азотной кислоте является первым и самым важным этапом. Растворение является чрезмерно медленной реакцией, в результате которой образуется нитрат ртути. Растворение ртути в азотной кислоте происходит при температуре 50–80 °С и является экзотермической реакцией. Вторым этапом является осаждение HgS с использованием раствора сульфида аммония или газообразного сероводорода. Необходимо отметить, что осаждение с использованием сульфидов

является одним из наиболее распространенных способов осаждения (удаления) неорганической ртути из сточных вод. В этом процессе сульфид (например, натрия или аммония) добавляется к водному раствору нитрата ртути для перевода растворимой ртути в нерастворимую форму – сульфид ртути. Полученный твердый осадок HgS удаляется самотёком и с использованием фильтрации, а фильтрат с остатками растворимых ионов ртути направляется обратно в окисляемый раствор. Также необходимо отметить, что процесс осаждения идёт при нейтральном значении pH, однако процесс растворения ртути происходит в кислых растворах, поэтому перед добавлением сульфидов полученный раствор нейтрализуют. Нейтрализацию и осаждение ртути проводят при температурах ниже температуры ОС.

Механизм реакции образования сульфидов ртути приведён в уравнениях 6–8.



Осаждение HgS из раствора нитрата аммония

В этом процессе сульфид-ионы в виде раствора сероводорода, сульфида натрия или аммония добавляют в поток отходов для преобразования растворимой ртути в нерастворимую форму сульфида ртути [11]. Для преобразования всей растворимой ртути в водной фазе до нерастворимой формы в виде HgS применяется осаждающий агент (NH₄)₂S. Сульфидный осадитель в виде (NH₄)₂S добавляют к раствору нитрата ртути в реакционном сосуде с перемешиванием, где растворимая ртуть осаждается в виде сульфида ртути.

В таблице 1 представлены результаты обработки сульфидом при различном молярном соотношении Hg и осаждающего агента (NH₄)₂S.

Как видно из таблицы 1, при добавлении двукратного избытка сульфида аммония в осадке получается почти стехиометрический продукт с небольшим избытком серы. Соответственно рекомендуемое молярное соотношение Hg : (NH₄)₂S = 1 : 2. В таблице также приведены данные по остаточной концентрации Hg²⁺ в фильтрате. Для рекомендуемого соотношения Hg : (NH₄)₂S остаточная концентрация Hg²⁺ в фильтрате составляет 0,068 мг/л, осаждение сульфидами позволяет перевести

Таблица 1 / Table 1

Состав продукта и остатка в зависимости от соотношения Hg/S в растворе [11]
The composition of the product and the residue, depending on the Hg/S ratio in the solution [11]

Молярное соотношение Molar ratio Hg : (NH ₄) ₂ S	Hg в осадке, % Hg in the sediment, %	S в осадке, % S in the sediment, %	Количество Hg ²⁺ в фильтрате, мг/л The amount of Hg ²⁺ in the filtrate, mg/L
1 : 1	47,3	52,7	0,072
1 : 2	49,1	50,9	0,068
1 : 3	44,2	55,8	0,104
1 : 4	37,1	62,9	0,092
1 : 5	30,5	69,5	0,304

в сульфид ртути 99% растворённой ртути. Конверсия элементарной ртути в твёрдую нерастворимую форму составляет почти 99,8%.

Процесс стабилизации ртути (ADA Technologies)

Порошкообразную серу (10–500 мкм) добавляют в реактор с несколькими вращающимися в различном направлении лопастями. После запуска перемешивающих лопастей заливают ртуть. Перемешивание продолжают в течение 5–10 мин (за это время происходит диспергирование ртути). Далее в смесь добавляют абразивный материал (например, песок) после чего перемешивание продолжают ещё 30 мин. Затем добавляют полисульфид кальция, натрия или любого другого щелочного или щелочноземельного металла. Полисульфид действует как активатор реакции между соединениями серы и ртутью. Далее смесь перемешивают 60–120 мин. Окончание реакции сигнализируется окончанием выделения тепла, поскольку реакция между ртутью и серой является экзотермической. Все операции не требуют нагрева. Процесс иммобилизации РСО, содержащих ртуть в количестве более 0,026 мас.% (содержание твёрдых частиц более 50 мас.%) приводит к аналогичному результату, но состоит из немного других стадий. На первом этапе РСО предварительно обрабатывают для преобразования окисленных форм ртути в элементарную ртуть. Это может быть сделано добавлением порошкообразного металла (цинк, олово или медь) в количестве 0,4–2,0 мас.% и последующим энергичным перемешиванием смеси от 20 мин до нескольких часов при нормальных условиях. После этого добавляют сульфид или полисульфид в количестве от 1 до 3 молей на моль ртути, и смесь снова перемешивают в течение нескольких часов. Количество сульфида берётся в избытке, больше, чем необходимо для превращения металлической ртути в сульфид ртути. Поскольку наличие водорастворимых

сульфидов в отходах часто регулируется законодательством, к реакционной смеси для связывания сульфидов в виде нерастворимых сульфидов железа добавляют порошкообразное железо или растворы солей двухвалентного железа. Если в составе отходов содержатся нерастворимые в воде жидкости, такие как эфирные масла или полихлорированные бифенилы, то для получения гомогенной фазы может быть добавлен диспергирующий агент. Описанный выше процесс применим к РСО с содержанием ртути от 0,01 до 100 мас.% (в том числе и к элементарной ртути). Для предотвращения образования пыли к реакционной массе добавляют до 30 мас.% воды. Данный метод показал свою эффективность и в случае наличия в РСО других тяжёлых металлов, которые также подвергались процедуре иммобилизации [12].

Технология обезвреживания РСО, разработанная учёными РХТУ имени Д.И. Менделеева

Функциональная и аппаратная схема процесса иммобилизации ртути в РСО представлена на рисунке.

Технология, разработанная учёными РХТУ им. Д.И. Менделеева, предусматривает следующие этапы:

- измельчение в шаровой или вибрационной мельнице РСО вместе с порошкообразной элементарной серой (или серосодержащими соединениями, такими как сульфид железа, пирит) для диспергирования металлической ртути и иммобилизации основной массы металлической ртути и оксида ртути (до 95%);
- приготовление гомогенизирующей среды (с применением бентонита и воды);
- дообработка измельчённых изделий с добавлением растворов окисляющих реактивов сульфида железа (III), перманганата калия или пероксида водорода) для связывания остаточной массы металлической ртути до достижения значения 2,4 мг/кг, за исключением

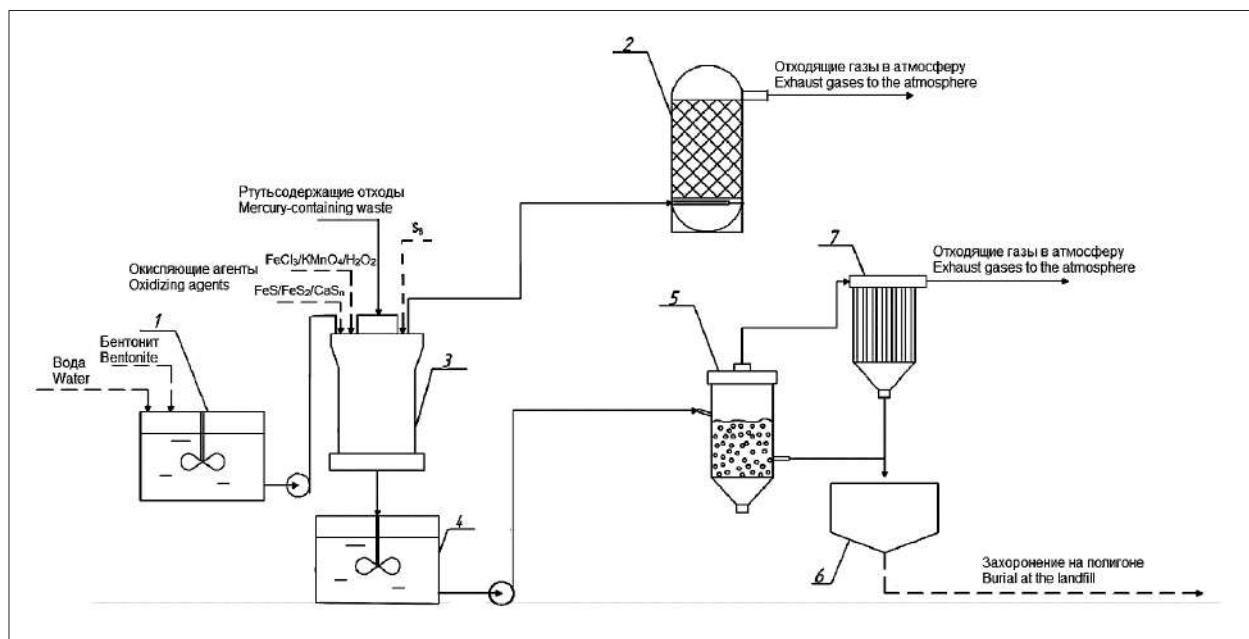


Рис. Принципиальная функциональная и аппаратная схема процесса обезвреживания ртутьсодержащих отходов: 1 – бак с мешалкой; 2 – адсорбер; 3 – мельница (шаровая или вибрационная); 4 – бак с мешалкой; 5 – сушилка с кипящим слоем; 6 – контейнер; 7 – рукавный фильтр
Fig. Basic functional and hardware diagram of the process of neutralization of mercury-containing waste: 1 – tank with agitator; 2 – adsorber; 3 – mill (ball or vibration); 4 – tank with agitator; 5 – fluidized bed dryer; 6 – container; 7 – bag filter

сульфида ртути, для слива реакционной массы из шаровой мельницы параллельно добавляется гомогенизирующая среда;

– сушка полученного осадка.

Особенностью данной технологии является отсутствие образования сточных вод и высокотоксичных промежуточных соединений, что соответствует принципам «зелёной» химии.

Заключение

В результате проведённого анализа современных технологий по иммобилизации ртутьсодержащих отходов, установлено, что существует немалое количество технологий иммобилизации, которые являются достаточно эффективными для переработки загрязнённых отходов, поскольку повышают прочность и устойчивость к выщелачиванию конечного продукта, предназначенного для захоронения, снижая риск вторичного загрязнения.

В сравнении с имеющимися зарубежными методами, разработанная учёными РХТУ им. Д.И. Менделеева технология учитывает принцип «зелёной» химии (синтез при значениях температуры и атмосферного давления, близким к условиям ОС; без образования сточных вод и высокотоксичных промежуточных соединений). Поэтому данная технология может быть использована в промышленных

масштабах для обезвреживания ртутьсодержащих отходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-29-24212).

References

1. Habashi F. Mercury, physical and chemical properties // Encyclopedia of Metalloproteins. 2013. V. 1. P. 1375–1376. doi: 10.1007/978-1-4614-1533-6_307
2. Ambrose D., Sprake C.H.S. The vapour pressure of mercury // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1972. V. 4. P. 603–620. doi: 10.1016/0021-9614(72)90082-1
3. Liu Z., Wang D., Yang S., Liu H., Liu C., Xie X., Xu Z. Selective recovery of mercury from high mercury-containing smelting wastes using an iodide solution system // J. Hazard Mater. 2019. V. 363. P. 179–186. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.001
4. Tunsu C., Ekberg C., Retegan T. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury // Hydrometallurgy. 2014. V. 144. P. 91–98. doi: 10.1016/j.hydromet.2014.01.019
5. Lee T.G., Eom Y., Lee C.H., Song K.S. Stabilization and solidification of elemental mercury for safe disposal and/or long-term storage // J. Air Waste Manag. Assoc. 2011. V. 61. P. 1057–1062. doi: 10.1080/10473289.2011.608615
6. Chang T.C., You S.J., Yu B.S., Chen C.M., Chiu Y.C. Treating high-mercury-containing lamps using full-scale

thermal desorption technology // J. Hazard Mater. 2009. V. 162. P. 967–972. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.129

7. Fukuda N., Takaoka M., Oshita K., Mizuno T. Stabilizing conditions of metal mercury in mercury sulfurization using a planetary ball mill // J. Hazard Mater. 2014. V. 276. P. 433–441. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.063

8. Makarova A.S., Fedoseev A.N. Stabilization of mercury from mercury-containing waste with sulfur and pyrite // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 81–85 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-081-085

9. Theoretical background, advantages and disadvantages for different S/S methods [Internet resource] <https://www.geoengineer.org/education/web-class-projects/cee->

549-geoenvironmental-engineering-winter-2013/assignments/stabilization-solidification (Accessed: 19.05.2021).

10. Liu J., Zheng M., Liu J., Lu W. Tiemannite from a micro-disseminated gold deposit in Qiongmou // Journal of Chengdu Institute of Technology. 1996. V. 23. P. 21–28.

11. Kiss J., Rehim A.A. The formation of cinnabar-metacinnabar at hydrothermal conditions (between 25–300 °C temperature) and its genetical interpretation. Report. 1976. P. 32–68.

12. ADA Technologies (undated) Technologies for mercury control and stabilization [Internet resource] http://geco.mineroartesanal.com/tiki-download_wiki_attachment.php?attId=479 (Accessed: 02.06.2021).

Адсорбция хлор- и кислородсодержащих загрязняющих веществ из сточных вод активными углями

© 2022. А. К. Горелкина, д. т. н., профессор,
И. В. Тимошук, д. т. н., профессор, Н. С. Голубева, к. т. н., доцент,
О. В. Беляева, к. х. н., доцент, Н. В. Гора, к. т. н., доцент,
Л. А. Иванова, к. т. н., доцент,
Кемеровский государственный университет,
650056, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6,
e-mail: irina_190978@mail.ru

Сточные воды лакокрасочного производства представлены преимущественно хлор- и кислородсодержащими соединениями, в том числе фенолом, трихлорэтиленом, хлороформом, хлорфенолом и другими, извлечение которых возможно с применением адсорбционных методов. На адсорбцию органических соединений влияет не только пористая структура адсорбента, но и химическое состояние его поверхности. Изучена адсорбция загрязняющих веществ из водных растворов гранулированными активированными углями (хлороформ – 4,73–7,87, трихлорэтилен – 2,30–6,11, фенол – 2,6–2,82, хлорфенол – 4,04–6,87 ммоль/г сорбента). Оценено влияние pH исходных растворов и влияние предварительной термической обработки адсорбентов воздухом в инертной атмосфере на извлечение токсичных компонентов. Установлено, что влияние pH на адсорбцию загрязняющих веществ заметно только в сильнощелочной среде (pH от 9 до 12). Причиной снижения адсорбции может быть рост электростатического отталкивания между ионизированными при высоких значениях pH карбоксильными и фенольными группами на поверхности адсорбентов и атомами хлора адсорбата для хлороформа, трихлорэтилена и хлорфенола, а также ионизированной гидроксильной группой – для фенолов. Адсорбция хлороформа зависит только от объема пор и их доступности. Присутствие поверхностных кислородных соединений приводит к увеличению электростатического отталкивания для трихлорэтилена и донорно-акцепторного взаимодействия для фенолов.

Ключевые слова: адсорбция, активные угли, хлороформ, трихлорэтилен, хлорфенол, фенол.

Adsorption of chlorine- and oxygen-containing pollutants from wastewater by activated carbons

© 2022. A. K. Gorelkina ORCID: 0000-0002-3782-2521,
I. V. Timoshchuk ORCID: 0000-0002-1349-2812, N. S. Golubeva ORCID: 0000-0002-2188-8331,
O. V. Belyaeva ORCID: 0000-0003-3030-9140, N. V. Gora ORCID: 0000-0002-6055-8570,
L. A. Ivanova ORCID: 0000-0002-4103-8780,
Kemerovo State University,
6, Krasnaya St., Kemerovo, Russia, 650043,
e-mail: irina_190978@mail.ru

Environmental protection is currently one of the significant factors influencing the further development of mankind. In recent years, the problems associated with pollution of the hydrosphere have worsened. The discharge of insufficiently treated wastewater into reservoirs leads to a decrease in the biological productivity of ecosystems and depletion of water resources. The development and implementation of low-waste and non-waste technological processes with local wastewater treatment, ensuring the reuse of purified water and bringing the extracted valuable components to a marketable product or secondary raw materials, is one of the ways to solve the problem of environmental protection and resource conservation. Wastewater of paint and varnish production is mainly represented by chlorine- and oxygen-containing compounds, including phenol, trichloroethylene, chloroform, chlorophenol and others, the extraction of which is possible using adsorption methods. The adsorption of organic compounds, the structure of which includes polar groups, is influenced not only by the porous structure of the adsorbent, but also by the chemical state of its surface. When varying pH of solutions, a change in the degree of ionization of both adsorbates and functional groups on the surface of the adsorbent is likely to be. Preliminary adsorbent modification under different conditions can lead to the change of the number of groups on the adsorbent surface. As a result, both electrostatic attraction and electrostatic repulsion can be expected between the polar adsorbate group and surface adsorbent compounds. This will eventually affect the adsorption of organic components

from aqueous solutions. We studied the adsorption of pollutants from aqueous solutions by granular activated carbons. We evaluated the pH influence of the original solutions and the effect of pre-heat treatment of adsorbents by air, in inert atmosphere on the extraction of toxic components. We found that the pH influence on the adsorption of the pollutants is noticeable only in a highly alkaline medium. The reason for the adsorption decrease can be the growth of electrostatic repulsion between ionized at high pH values carboxyl and phenolic groups on the surface of adsorbents and adsorbate chlorine atoms for chloroform, trichloroethylene and 4-chlorophenol, as well as ionized hydroxyl group for phenols. Chloroform adsorption depends only on pore volume and availability. The presence of surface oxygen compounds leads to an increase in electrostatic repulsion for trichloroethylene and donor-acceptance interaction for phenols.

Keywords: adsorption, activated carbons, chloroform, trichloroethylene, chlorophenol, phenols.

Токсичные хлорорганические соединения, способные вызвать онкологические заболевания, попадают в природные водные объекты при сбросе сточных вод промышленных предприятий, а также при инфильтрации захоронений промышленных и бытовых отходов. Источниками появления хлороформа и трихлорэтилена являются, в основном, производство синтетических пластмасс и плёнок, хлорорганических пестицидов, лакокрасочная промышленность. Хлороформ может образовываться в природных водах при биотрансформации. Оба компонента также могут быть продуктами хлорирования воды в процессах обеззараживания при водоподготовке.

Фенолы поступают в водоёмы со сточными водами предприятий лесохимической, анилинокрасочной, нефтеперерабатывающей, химической промышленности (производство пестицидов, органических красителей, лаков, взрывчатых веществ, синтетических смол, пластмасс). Кроме фенолов техногенного происхождения в природных водах содержатся низкомолекулярные фенолы, образующиеся при биохимическом распаде и трансформации органических веществ (гуминовые и фульвокислоты).

Адсорбционные процессы уже давно используются в очистке поверхностных и сточных вод, поскольку они характеризуются высокой эффективностью и надёжностью. Наиболее часто применяемыми сорбентами для очистки загрязнённых органическими малорастворимыми токсикантами вод являются активные угли (АУ) [1].

При изучении влияния поверхностных соединений кислорода на адсорбцию органических соединений [2, 3] АУ обычно подвергаются окислению в жёстких условиях (например, обработка азотной кислотой), приводящих к образованию, в основном, карбоксильных групп. Однако при хранении и предварительной термической подготовке АУ для удаления адсорбированных при хранении газов также возможно окисление углеродной поверхности. При этом могут об-

разываться соединения как кислотного, так и основного типа, что приводит к изменению поверхностного заряда углерода.

Целью работы являлось исследование влияния состояния поверхности АУ и реакции среды исходных растворов на адсорбцию хлороформа, трихлорэтилена, фенола и хлорфенола.

Объекты и методы исследования

Подготовка и характеристика адсорбентов. Образцы гранулированных промышленных АУ (производство Сорбент, Россия) марок АГ-ОВ-1 (образец А1) и СКД-515 (образец S1) предварительно были отмыты дистиллированной водой от пылевых фракций и высушены до воздушно-сухого состояния. Затем для удаления влаги АУ были прогреты при $105 \pm 1,0$ °С в течение 2 ч и охлаждены до комнатной температуры в эксикаторе.

Для изучения влияния поверхностных комплексов кислорода на адсорбцию органических веществ АУ были окислены воздухом в муфельной печи при 250 ± 1 °С в течение 5 ч, затем образцы охлаждены до комнатной температуры в эксикаторе. Окисленные образцы АГ-ОВ-1 и СКД-515 обозначены А2 и S2 соответственно.

Для повышения основных свойств АУ образцы были прогреты в кварцевой трубчатой печи при 1000 ± 5 °С в течение 2 ч в потоке азота (50 см³/мин), затем охлаждены в этой атмосфере до комнатной температуры. Эти образцы АГ-ОВ-1 и СКД-515 обозначены А3 и S3 соответственно. Все АУ, во избежание поглощения паров и газов, хранили в герметично закрытых ёмкостях.

Характеристика пористой структуры адсорбента. Характеристики пористой поверхности были определены по адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности Сорбтометр М (ЗАО Катакон, г. Новосибирск, Россия). Специфическая площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) была рассчитана с использованием метода БЭТ. Объём микропор был рассчитан

с использованием уравнения Дубинина–Радушкевича. Объёмы мезо- и макропор рассчитывали с использованием t -метода согласно уравнению Hurkins-Jura для расчёта толщины статистического слоя адсорбата [4].

Характеристика химического состояния поверхности адсорбента. Существует много методик определения химического состояния поверхности АУ. Однако изменение содержания кислородсодержащих поверхностных групп удобнее отслеживать, измеряя такие параметры, как изoadсорбционная точка АУ (pH_{pzc}), а также их кислотные и основные свойства.

Изоадсорбционная точка была определена по методике, предложенной в работе [5]. Для приготовления растворов HCl, NaOH и NaCl использовали дистиллированную воду, из которой предварительно был удалён CO₂. Измерение pH проводили на иономере Ecotest-200-I. Значение pH_{pzc} определяли по точке пересечения прямой с осью абсцисс в координатах ΔpH от pH_0 .

Исходная концентрация хлороформа (ТХМ) и трихлорэтилена (ТХЭ) составляла 10 мг/л, фенола и хлорфенола – 25 мг/л.

Кислотные и основные свойства рассчитывали по результатам потенциометрического титрования растворов NaOH и HCl соответственно после контакта с навеской образцов АУ.

Значения pH в обоих исследованиях измеряли при достижении равновесия при перемешивании через 24 ч при 25 ± 1 °C.

Общее содержание кислорода определяли на элементном анализаторе CHN-1000 (Leco, Германия) по разности с суммарным содержанием остальных элементов.

Измерение изотерм адсорбции поллютантов. В колбы из тёмного стекла помещали 100,0 мг адсорбента. Затем в каждую колбу дозатором добавляли по 100,0 мл растворов исследуемых веществ (ТХМ, ТХЭ, фенол, хлорфенол), концентрация которых варьировала от 0,20 мкмоль/л до 20,00 ммоль/л. Колбы герметично закрывали для исключения потерь из-за летучести адсорбатов и выдерживали при постоянной температуре 25 ± 1 °C и перемешивании в течение 24 ч. Время достижения адсорбционного равновесия было определено в статических условиях с помощью дополнительной серии испытаний и не превышало 24 ч. По достижению равновесия растворы центрифугировали. Концентрацию ТХМ и ТХЭ определяли парофазным методом газо-жидкостной хроматографии с электронно-захватным детектором на хрома-

тографе Кристалл 2000 (Хроматек, Россия). Концентрацию фенола и ТХМ измеряли на спектрофотометре UV-2700 (Шимадзу) по собственному поглощению при 235 и 245 нм соответственно. Кислотность растворов регулировали добавлением растворов NaOH (0,1 н) и HCl (0,1 н) [6].

Анализ полученных данных. Количество адсорбированных органических веществ (в ммоль/г сорбента) рассчитывали по формуле (1):

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C_0 и C_e – исходная и равновесная концентрации (в ммоль/л) соответственно; V – объём раствора (в л), m – навеска угля (в г).

Основные адсорбционные параметры оценивали с использованием теории объёмного заполнения микропор [7] (уравнение (2) в линейной форме):

$$\ln(q) = \ln(q_0) - (RT/E)^2 (\ln(C_s/C_e))^2 = \ln((\rho \cdot W_0)/M) - (RT/E)^2 (\ln(C_s/C_e))^2, \quad (2)$$

где q_0 – предельная адсорбционная ёмкость (в моль/г); E – характеристическая энергия адсорбции (в Дж/моль); ρ – плотность адсорбата, г/см³; W_0 – предельный объём адсорбционного пространства (см³/г).

Коэффициент детерминации (R^2) определяли по формуле [8] (3):

$$R^2 = 1 - \frac{D_1}{D_2}, \quad (3)$$

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

Результаты и обсуждение

Характеристика активных углей. Параметры пористой структуры и химического состояния поверхности адсорбентов приведены в таблице 1.

Исследования показали, что при окислительной термической обработке (воздухом) происходит увеличение общего содержания кислорода в органической массе угля за счёт образования поверхностных соединений кислорода (ПСК) различного типа. При термообработке в инертной атмосфере наблюдается снижение содержания кислорода в органической массе угля за счёт деструкции и/или конверсии поверхностных групп в неактивные поверхностные соединения кислорода.

Таблица 1 / Table 1

Характеристики пористой структуры и химического состояния поверхности АУ
 Characteristics of the porous structure and chemical state surface of AC

Образец Model	S_{BET} , м ² /г m ² /g	V_{mi} , см ³ /г cm ³ /g	V_{me} , см ³ /г cm ³ /g	V_{ma} , см ³ /г cm ³ /g	pH _{pzc}	Кислотность, ммоль/г Acidity, mmol/g	Основность, ммоль/г Basicity, mmol/g
A1	683	0,22	0,24	0,57	8,00	0,34	0,48
A2	619	0,27	0,15	0,55	7,85	0,47	0,72
A3	823	0,22	0,39	0,11	8,34	0,05	0,34
S1	791	0,26	0,20	0,16	7,94	0,34	0,57
S2	742	0,19	0,17	0,36	8,08	0,34	0,52
S3	768	0,30	0,02	0,40	9,22	–	0,80

Примечание: S_{BET} – суммарная площадь поверхности, V_{mi} – объём микропор, V_{me} – объём мезопор, V_{ma} – объём макропор, pH_{pzc} – изоадсорбционная точка АУ.

Note: S_{BET} – total surface area, V_{mi} – micropore volume, V_{me} – mesopore volume, V_{ma} – macropore volume, pH_{pzc} – isoadsorption point AC.

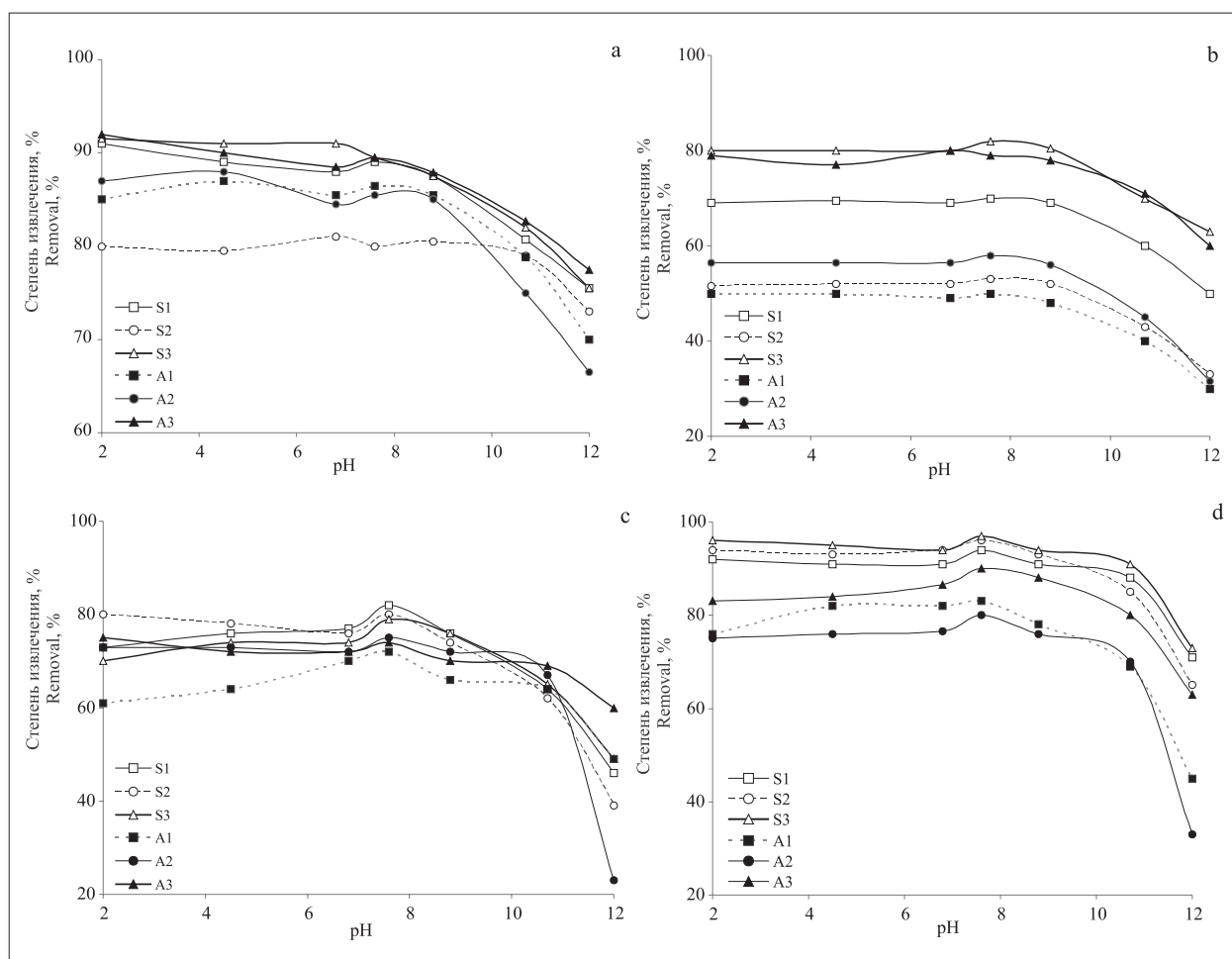


Рис. 1. Влияние pH на адсорбцию из водных растворов хлороформа (а), трихлорэтилена (b), фенола (с) и хлорфенола (d). Здесь и далее: образцы А1 и S1 – промышленные АУ марки АГ-ОВ-1 и СКД-515; А2 и S2 – промышленные АУ марки АГ-ОВ-1 и СКД-515, окисленные воздухом в муфельной печи при 250±1 °С в течение 5 ч; А3 и S3 – промышленные АУ марки АГ-ОВ-1 и СКД-515, прогретые в кварцевой трубчатой печи при 1000±5 °С в течение 2 ч в потоке азота (50 см³/мин)

Fig. 1. pH effect on adsorption from aqueous solutions of chloroform (a), trichloroethylene (b), phenol (c) and 4-chlorophenol (d). Here and below: samples A1 and S1 – industrial AU brand AG-OV-1 and SKD-515; A2 and S2 – industrial AU brand AG-OV-1 and SKD-515, oxidized by air in a muffle furnace at 250±1 °C for 5 hours; A3 and S3 – industrial AU brand AG-OV-1 and SKD-515, heated in a quartz tube furnace at 1000±5 °C for 2 hours in a nitrogen stream (50 cm³/min)

Исследование адсорбции. При адсорбции из жидких сред на АУ органических веществ, содержащих в структуре кратные связи и/или гетероатомы, реализуется, главным образом, два типа взаимодействия: электростатическое и дисперсионное.

В чистом виде электростатическое взаимодействие проявляется только для ионов. Однако углеродная поверхность может проявлять амфотерный характер за счёт диссоциации различных соединений кислорода, при этом заряд поверхности будет зависеть от pH_{pzc} адсорбента и pH раствора. Наличие в структуре молекулы адсорбата гетероатома может способствовать как электростатическому притяжению его к поверхности АУ, так и отталкиванию. Сложнее учесть данный эффект для ароматических соединений, у которых к ароматическому кольцу присоединены одна или несколько функциональных групп, приводящих к делокализации электронного заряда. Не стоит также исключать электростатическое взаимодействие молекул воды с ПСК, и, как следствие, конкуренцию за первичные адсорбционные центры (ПАЦ) [9].

Влияние pH . Зависимость адсорбции исследуемых компонентов от pH раствора представлена на рисунке 1.

Исследования показали, что для всех изученных загрязняющих веществ наблюдается общая закономерность – резкое снижение адсорбции в области pH от 9 до 12. В случае

ТХМ и ТХЭ это может быть объяснено ростом электростатического отталкивания, возникающего между ионизированными при данных значениях pH кислотными поверхностными группами (карбоксильными и фенольными), адсорбированными гидроксильными группами [10] и атомами хлора молекул адсорбата. Для фенолов этот эффект усиливается из-за их собственной ионизации. Кроме того, возрастает адсорбция воды, кластеры которой могут блокировать доступ органическим компонентам в поры [11].

При pH от 2 до 9 изменение адсорбции для ТХМ и ТХЭ находится в пределах погрешности измерений во всём интервале. Для фенола и 4-хлорфенола максимальная адсорбция наблюдается в области pH от 6,5 до 8,5, то есть при значениях pH , близких к pH_{pzc} . Это согласуется с данными, приведёнными в [6]. Небольшие колебания величины адсорбции фенола и 4-хлорфенола в области низких значений pH , вероятно, зависят от взаимодействия ионов водорода с поверхностью АУ. При этом наблюдается не только подавление ионизации поверхностных групп адсорбентов кислотного типа, но и, возможно, частичная делокализация положительного заряда по базальной плоскости углерода. Конечный эффект будет зависеть от вида предварительной обработки АУ и может усилить как адсорбцию фенолов за счёт взаимодействия электронов ароматического кольца с поверхностными

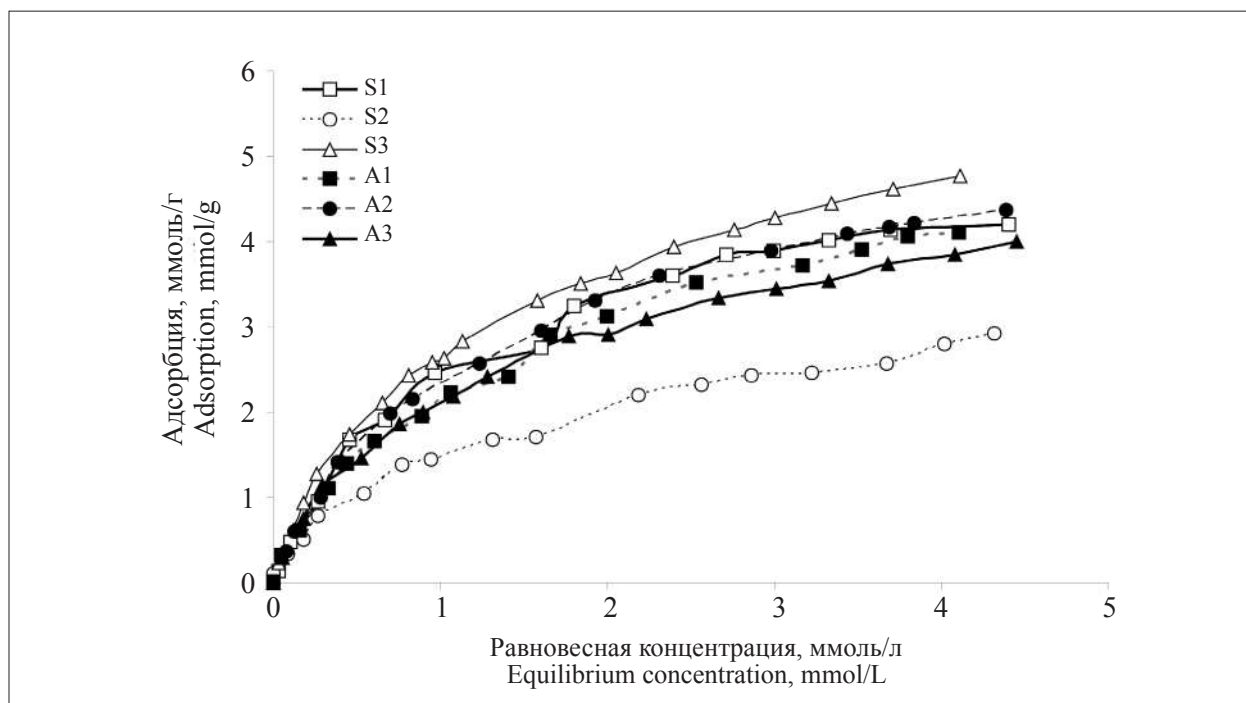


Рис. 2. Изотермы адсорбции хлороформа активными углями
Fig. 2. Isotherms of chloroform adsorption by activated carbons

Таблица 2 / Table 2

Параметры адсорбции хлороформа, рассчитанные по уравнению Дубинина–Радушкевича
Chloroform adsorption parameters calculated by the Dubinin–Radushkevich equation

Образец Model	q_0 , ммоль/г mmol/g	W_0 , см ³ /г cm ³ /g	E , кДж/моль kJ/mol	R^2
A1	7,12	0,57	9,98	99,75
A2	7,42	0,60	9,96	99,95
A3	7,52	0,60	10,17	99,56
S1	7,35	0,59	9,78	99,75
S2	4,73	0,38	10,13	99,86
S3	7,87	0,63	10,24	99,80

Примечание: здесь и далее q_0 – величина адсорбции, W_0 – суммарный объём адсорбционного пространства, E – характеристическая энергия адсорбции, R^2 – коэффициент детерминации.

Note: here and below q_0 – adsorption value, W_0 – total volume of the adsorption space, E – characteristic adsorption energy, R^2 – coefficient of determination.

группами [12], так и адсорбцию молекул воды. Поскольку рН водных растворов исследуемых компонентов находится в интервале от 6,8 до 7,8, т. е. в области, близкой к рН_{рзс}, дальнейшие исследования проводили без жёсткого регулирования кислотности. Результаты адсорбции каждого компонента обсуждены ниже.

Хлороформ. Изотермы адсорбции ХФМ при комнатной температуре представлены на рисунке 2. Рассчитанные с использованием модели теории объёмного заполнения микропор (ТОЗМ) параметры приведены в таблице 2. Для ХФМ характерно дисперсионное взаимодействие и на величину его адсорбции должны влиять размер пор и доступность углеродной поверхности [13]. Полученные нами результаты в основном согласуются с данным утверждением. Адсорбция ХФМ, согласно величине характеристической энергии адсорбции (E), протекает в доступных по размеру порах (с радиусом 0,60–0,65 нм), что согласуется с линейными размерами молекулы и сопровождается практически полным вытеснением воды. Резкое снижение адсорбции на S2 связано, вероятно, с суммарным эффектом воздействия – общим уменьшением объёма микро- и мезопор в совокупности с блокированием доступа к ним адсорбированных на ПСК молекул воды.

Трихлорэтилен. Адсорбция ТХЭ, также как и ХФМ, предположительно происходит за счёт дисперсионного взаимодействия. Однако проведённые исследования показали, что адсорбция этого компонента зависит от состояния поверхности АУ. Наблюдаемую форму изотерм адсорбции ТХЭ (рис. 3) для промышленных АУ А1 и S1 и особенно их окисленных образцов А2 и S2 можно отнести к S-группе по классификации Гильса. Это позволяет предположить возникновение

сильного электростатического отталкивания между поверхностными группами адсорбента, несущими частичный отрицательный заряд, и атомами хлора молекул адсорбата. Кроме того, не стоит исключать и адсорбцию воды на уже существующих и возникших в процессе окисления кислородсодержащих ПАЦ. Учитывая высокую гидрофобность адсорбата, можно предположить, что его молекулы будут стремиться расположиться в виде цепочек или кластеров вокруг первичных адсорбционных центров. Повышение адсорбции ТХЭ на прогретых в инертной атмосфере образцах А3 и S3 связано с удалением большей части соединений кислорода с углеродной поверхности и освобождении адсорбционного пространства для органического компонента.

На изотермах промышленных и окисленных образцов АУ, представленных в координатах уравнения Дубинина–Радушкевича, наблюдается два линейных участка. Это позволяет предположить адсорбцию ТХЭ в порах разного размера [10, 14, 15]. Рассчитанные с использованием модели ТОЗМ параметры адсорбции ТХЭ представлены в таблице 3. Расчёты показали, что в области низких равновесных концентраций, согласно величине E , на образцах А1, А2, S1 и S2 адсорбат занимает поры радиусом 0,60–0,65 нм, т. е. молекулы ТХЭ ориентируются параллельно углеродной поверхности.

Доля адсорбированных таким образом молекул не превышает 10%. В области более высоких равновесных концентраций ТХЭ адсорбируется в порах радиусом более 0,85 нм, при этом, возможно, происходит переориентация молекул, и их расположение относительно углеродной поверхности становится хаотичным, приближающимся к перпендикулярному. Рассчитанный суммарный объём

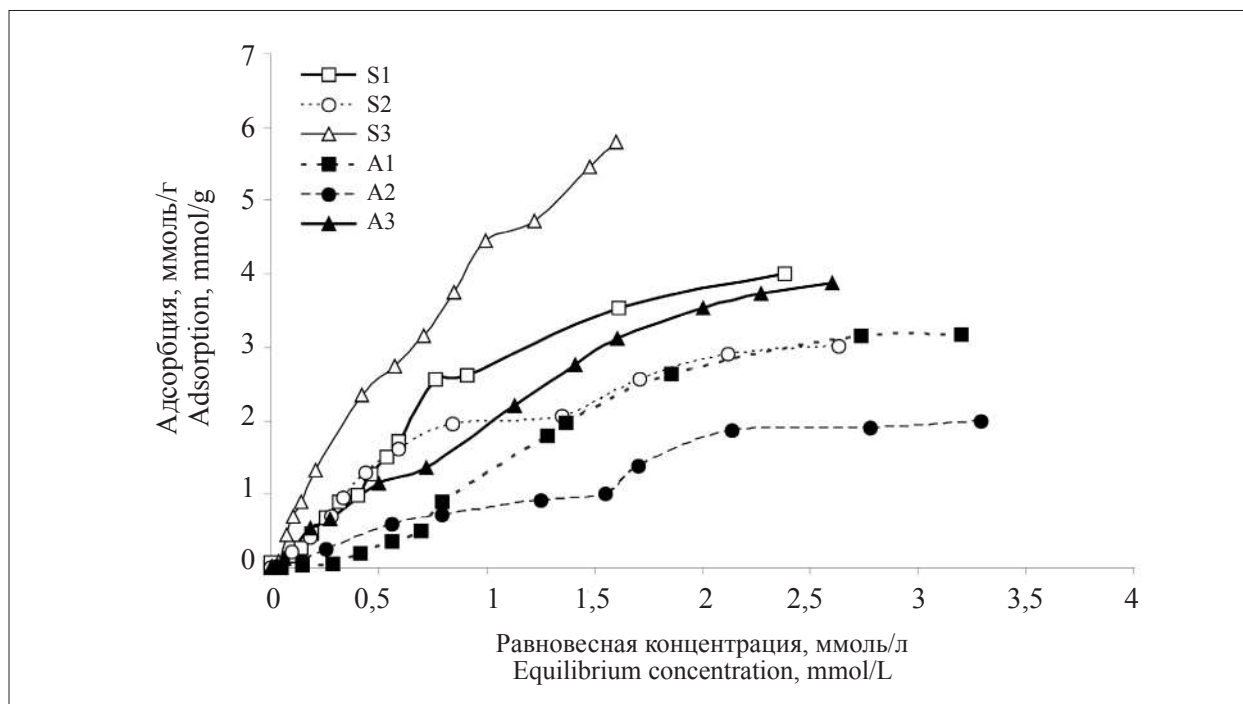


Рис. 3. Изотермы адсорбции трихлорэтилена активными углями
 Fig. 3. Isotherms of trichloroethylene adsorption by activated carbons

Таблица 3 / Table 3

Параметры адсорбции трихлорэтилена, рассчитанные по уравнению Дубинина–Радушкевича
 Trichloroethylene adsorption parameters calculated by the Dubinin–Radushkevich equation

Образец Model	q_{01} , ммоль/г mmol/g	W_{01} , см ³ /г cm ³ /g	E_1 , кДж/моль kJ/mol	R_1^2	q_{02} , ммоль/г mmol/g	W_{02} , см ³ /г cm ³ /g	E_2 , кДж/моль kJ/mol	R^2
A1	0,20	0,02	9,58	99,66	6,05	0,54	4,37	98,81
A2	0,11	0,01	9,07	99,47	2,30	0,21	5,97	99,01
A3	6,42	0,58	5,92	99,25	–	–	–	–
S1	0,64	0,06	8,72	99,85	6,11	0,55	5,95	98,76
S2	0,25	0,02	9,93	98,17	3,91	0,35	6,88	99,18
S3	7,09	0,63	7,54	99,56	–	–	–	–

Примечание: изотермы адсорбции образцов А3 и S3 в координатах уравнения Дубинина–Радушкевича имеют один линейный участок, поэтому q_{02} , W_{02} , E_2 не рассчитываются.

Note: the adsorption isotherms of samples A3 and S3 in the coordinates of the Dubinin–Radushkevich equation have one linear section, so q_{02} , W_{02} , E_2 are not calculated.

адсорбционного пространства (W_0), также как и в случае с хлороформом, предполагает, что молекулы адсорбата занимают весь доступный адсорбционный объём АУ.

Фенол. Изотермы адсорбции фенола образцами АУ приведены на рисунке 4. Можно предположить, что адсорбция данного компонента мало зависит от характеристик пористой структуры и химического состояния поверхности. Наблюдаемые изотермы являются результатом совокупности нескольких факторов. С одной стороны, степень диссоциации фенола в условиях эксперимента (рН от 6,8 до 7,8) не превышает 0,1%, и, следовательно, фенол

должен адсорбироваться преимущественно за счёт дисперсионного взаимодействия [16]. Такой тип взаимодействия, вероятнее всего, преобладает при адсорбции фенола на А3 и S3. С другой стороны, высокое содержание ПСК у А1 и S1 и особенно у А2 и S2 должно привести к снижению адсорбции фенола за счёт блокирования пор адсорбированными молекулами воды. Этого не происходит, вероятно, из-за образования водородной связи между гидроксильной группой фенола и кислородом на поверхности АУ. Также возможно π - π -электронное донорно-акцепторное взаимодействие между карбоксильными

и карбонильными группами на поверхности АУ и ароматическим кольцом фенола [16]. Подобный тип взаимодействия, вероятнее всего, преобладает для А2 и S2.

Расчитанные с использованием уравнения Дубинина–Радушкевича параметры адсорбции фенола представлены в таблице 4. Величина адсорбции фенола исследуемыми образцами АУ имеет близкие значения (отклонения в пределах погрешности эксперимента). При этом фенол адсорбируется в доступных по размеру микро- и мезопорах.

Хлорфенол. Изотермы адсорбции хлорфенола (ХФ) представлены на рисунке 5. Более высокая адсорбция ХФ по сравнению с фенолом (рис. 4) может быть связана с большей гидрофобностью этого соединения, так

как вклад этого взаимодействия при адсорбции на углеродной поверхности преобладает. В большей степени на увеличение адсорбции хлорсодержащих производных фенолов может сказаться введение сильного электроотрицательного атома хлора в бензольное кольцо. Это приводит к уменьшению его электронной плотности и усилению π - π -электронного донорно-акцепторного взаимодействия.

Сравнивая адсорбцию ХФ на окисленных АУ и образцах с основной поверхностью, следует отметить, что, как и в случае с фенолом, адсорбция ХФ происходит как за счёт дисперсионного, так и электростатического взаимодействия сорбент – сорбат. Именно этим можно объяснить незначительное различие в адсорбции на А1, А2 и А3 (рис. 5,

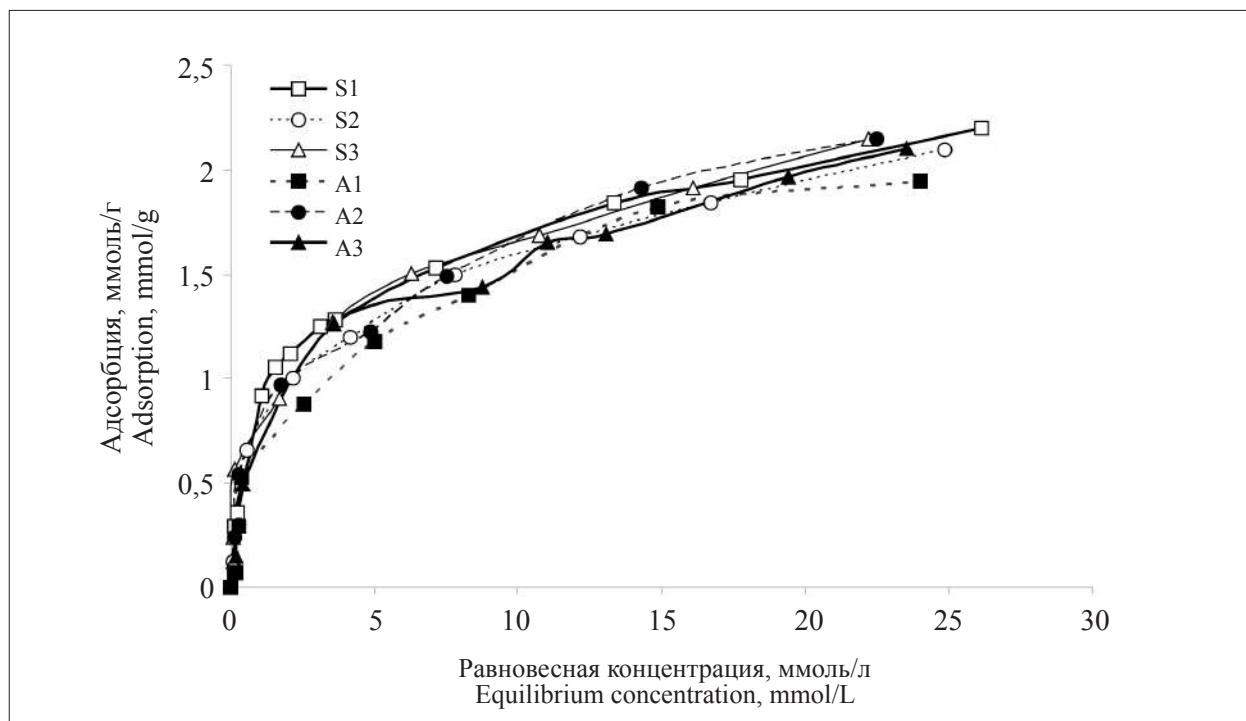


Рис. 4. Изотермы адсорбции фенола активными углями
Fig. 4. Isotherms of phenol adsorption by activated carbons

Таблица 4 / Table 4

Параметры адсорбции фенола, рассчитанные по уравнению Дубинина–Радушкевича
Phenol adsorption parameters calculated by the Dubinin–Radushkevich equation

Образец Model	q_0 , ммоль/г mmol/g	W_0 , см ³ /г cm ³ /g	E , кДж/моль kJ/mol	R^2
A1	2,60	0,23	14,80	98,66
A2	2,67	0,23	15,42	99,95
A3	2,60	0,23	14,91	98,68
S1	2,69	0,24	16,55	99,22
S2	2,68	0,24	15,16	99,06
S3	2,82	0,25	14,89	97,32

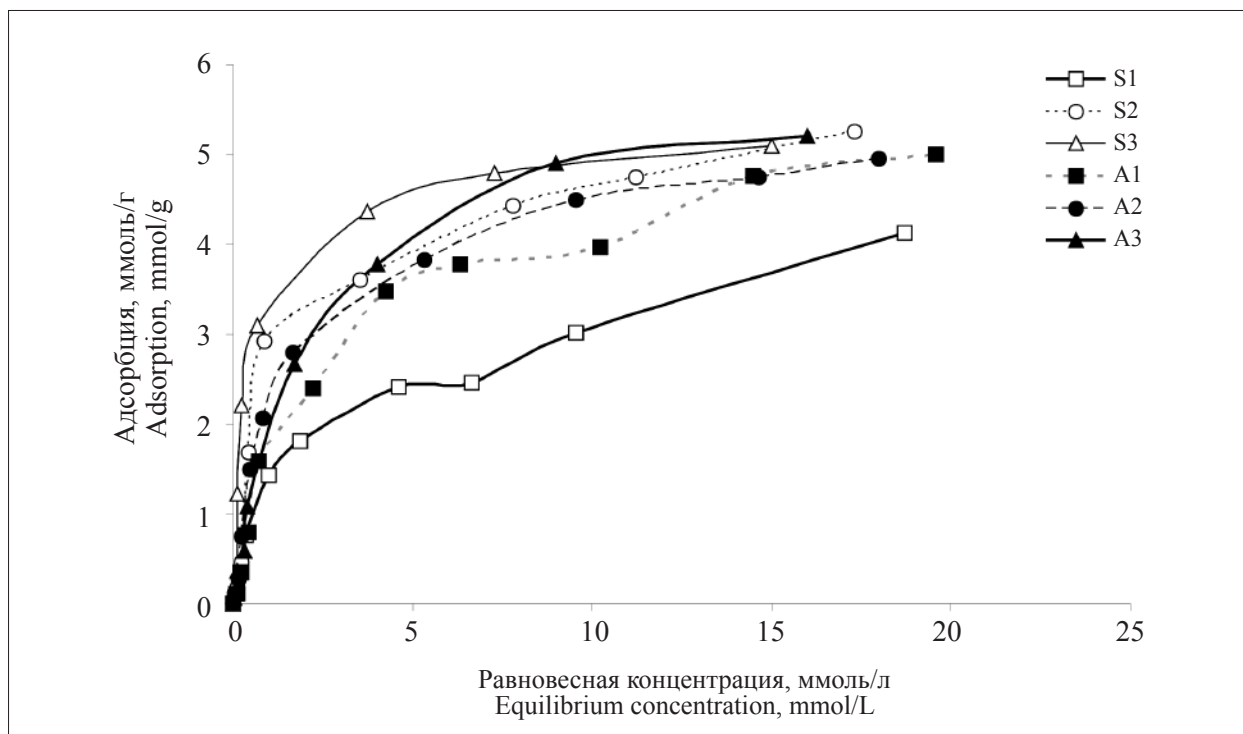


Рис. 5. Изотермы адсорбции хлорфенола активными углями
 Fig. 5. Isotherms of chlorophenol adsorption by activated carbons

Таблица 5 / Table 5

Параметры адсорбции 4-хлорфенола, рассчитанные по уравнению Дубинина–Радушкевича
 Parameters of 4-chlorophenol adsorption calculated by the Dubinin–Radushkevich equation

Образец Model	q_0 , ммоль/г mmol/g	W_0 , см ³ /г cm ³ /g	E , кДж/моль kJ/mol	R^2
A1	5,78	0,58	12,53	98,52
A2	6,00	0,60	13,60	99,42
A3	6,57	0,65	13,08	99,29
S1	4,04	0,40	14,42	98,87
S2	6,87	0,68	14,73	98,52
S3	6,84	0,68	15,93	98,19

табл. 5). Для S2 и S3 повышение адсорбции более заметно. В первом случае рост адсорбции, вероятно, будет происходить за счёт взаимодействия π -электронной системы кольца молекулы с карбонильными и хиноидными (нетитруемыми) группами. В случае S3 преобладать будет дисперсионное и гидрофобное взаимодействие.

Заключение

Изучена адсорбция четырёх токсичных загрязняющих веществ гранулированными АУ. Влияние pH на адсорбцию хлороформа, трихлорэтилена, фенола и хлорфенола значительно сказывается лишь в сильно щелочной среде, когда происходит ионизация карбоксильных и фенольных групп на поверхности АУ. Ад-

сорбция хлороформа зависит только от объёма и доступности пор. На адсорбцию трихлорэтилена, фенола и хлорфенола существенное влияние оказывает также химическое состояние поверхности адсорбента. Присутствие поверхностных соединений кислорода приводит к росту электростатического отталкивания для трихлорэтилена и донорно-акцепторного взаимодействия для фенолов. Предложенные способы модифицирования промышленных марок АУ позволяют изменить химическое состояние поверхности сорбентов, и, как следствие, увеличить степень их адсорбционного извлечения поллютантов при адсорбционной очистке сточных вод промышленных предприятий.

Работа выполнена в рамках КНТП полного инновационного цикла, Распоряжение Прави-

тельства РФ от 11.05.2022, N 1144-р, № соглашения 075-15-2022-1201.

References

1. Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials // Carbon. 2004. No. 2. P. 83–94. doi: 10.1016/j.carbon.2003.09.022
2. da Costa Lopes A.S., de Carvalho S.M.L., do Socorro Barros Brasil D., de Alcântara Mendes R., Lima M.O. Surface modification of commercial activated carbon (CAG) for the adsorption of benzene and toluene // American Journal of Analytical Chemistry. 2015. No. 6. P. 528–538. doi: 10.4236/ajac.2015.66051
3. Wibowo N., Setyadhi L., Wibowo D., Setiawan J., Ismadji S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption // Journal of Hazardous Materials. 2007. V. 146. P. 237–242. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.011
4. Webb P., Orr C. Analytical methods in the fine particle technology. Norcross GA.: Micromeritics Instrument Corporation, 1997. 301 p.
5. Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Ferro-García M.A., Moreno-Castilla C. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption // J. Chem. Biotechnol. 2001. V. 76. No. 12. P. 1209–1215.
6. Ding H., Li X., Wang J., Zhang X., Chen C. Adsorption of chlorophenols from aqueous solutions by pristine and surface functionalized single-walled carbon nanotubes // Journal of Environmental Sciences. 2016. V. 43. P. 187–198. doi: 10.1016/j.jes.2015.09.004
7. Dubinin M.M., Zaverina E.D., Radushkevich L.V. Current state of the theory of volumetric filling of micropores in carbon adsorbents // Zhurnal fizicheskoi khimii. 1991. No. 1. P. 9–30 (in Russian).
8. Krasnova T.A., Gorelkina A.K., Gora N.V., Golubeva N.S., Timoshchuk I.V., Buyanova I.V. Study of the kinetics of trichlorethylene adsorption from aqueous solutions // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 51–56 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-051-056
9. Dubinin M.M., Nikolaev K.M., Petukhova G.A., Polyakov N.S. Effect of surface chemistry of activated carbons on water vapor adsorption // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science. 1991. V. 40. No. 1. P. 24–28 (in Russian).
10. Gorelkina A., Krasnova T., Timoshchuk I., Gora N., Golubeva N. Study of the dynamics of the adsorption of trichloroethylene (TCE) on active carbons // Ecology and Industry of Russia. 2019. V. 23. No. 9. P. 30–35 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2019-9-30-35
11. Naghizadeh A., Nasser S., Nazmara Sh. Removal of trichloroethylene from water by adsorption on to multiwall carbon nanotubes // Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng. 2011. V. 8. No. 4. P. 317–324.
12. Yan M.A., Naiyun G.A.O., Wenhai C.H.U., Cong L.I. Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption // Front. Environ. Sci. Eng. 2013. V. 7. No. 2. P. 158–165. doi: 10.1007/s11783-012-0479-7
13. Krasnova T.A., Timoshchuk I.V., Gorelkina A.K., Dugarjav J. The choice of sorbent for adsorption extraction of chloroform from drinking water // Foods and Raw Materials. 2017. V. 5. No. 2. P. 189–196. doi: 10.21603/2308-4057-2017-2-189-196
14. Prosekov A.Yu., Timoshchuk I.V., Gorelkina A.K. On the issue of the use of waste from water desalting ion exchange units of power plants // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 4. P. 127–132 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-127-132
15. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I. Evaluation of the sorption efficiency of lead(II) ions using models of kinetics and sorption isotherm // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 3. P. 44–51 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-044-051
16. Krasnova T.A., Gora N.V., Belyaeva O.V., Gorelkina A.K., Golubeva N.S., Timoshchuk I.V. The use of semi-coke for phenol removal from aqueous solutions // Carbon Letters. 2021. V. 31. No. 5. P. 1023–1032. doi: 10.1007/s42823-020-00216-z

Особенности очистки поверхностных вод от углеводородов с использованием природных сорбентов

© 2022. Т. О. Чаплина, д. ф.-м. н., с. н. с.,

В. П. Пахненко, м. н. с.,

Институт проблем механики имени А. Ю. Ишлинского РАН,
119526, Россия, г. Москва, пр. Вернадского, д. 101/1,
e-mail: tanya75.06@mail.ru

В работе приводится обзор существующих методик и сорбентов для ликвидации углеводородов с поверхности воды и изучены их характеристики. Предложен оригинальный способ ликвидации разливов углеводородов с помощью природного сорбента – натуральной овечьей шерсти. Проведён ряд лабораторных экспериментов по адсорбции шерстью нефтепродуктов, разлитых по поверхности воды при варьировании её термодинамических характеристик – температуры и солёности. Проведённая флуоресцентная диагностика процесса очистки воды от нефтяных загрязнений сорбентом на основе овечьей шерсти показала, что шерсть сорбирует до 70% нефти в зависимости от её начальной концентрации и количества сорбента. Представлены результаты испытаний эскизного образца устройства для сбора жидких углеводородов с поверхности воды в лабораторных условиях, которые показали, что образец эффективно собирает углеводородные загрязнения (нефть, дизельное топливо и др.), за счёт гидрофобности шерсти и её высокого коэффициента сорбции и может успешно применяться для ликвидации поверхностных разливов различных углеводородов на водных объектах.

Ключевые слова: углеводороды, разливы нефти, сорбенты, гидрофобность, сорбционная ёмкость, течения, флуоресцентная диагностика.

Peculiarities of surface water purification from hydrocarbons using natural sorbents

© 2022. T. O. Chaplina ORCID: 0000-0003-1963-2860

V. P. Pakhnenko ORCID: 0000-0003-1963-2869

Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics
of the Russian Academy of Sciences (IPMech RAS),
101/1, Prospekt Vernadskogo, Moscow, Russia, 119526,
e-mail: tanya75.06@mail.ru

The paper provides an overview of existing methods and sorbents for the elimination of hydrocarbons from the water surface; their characteristics are studied. An original method for liquidation of hydrocarbon spills with the help of a natural sorbent – natural sheep's wool is proposed. A number of laboratory experiments were carried out on the adsorption of oil spilled on the surface of water by wool while varying its thermodynamic characteristics – temperature and salinity. The conducted fluorescent diagnostics of the process of water purification from oil pollution with a sorbent based on sheep wool showed that wool absorbs up to 70% of oil, depending on its initial concentration and the amount of sorbent. The results of tests of a draft sample of a device for collecting liquid hydrocarbons from the water surface in laboratory conditions are presented, which showed that the sample effectively collects hydrocarbon contaminants (oil, diesel fuel, etc.) due to the hydrophobicity of wool and its high sorption coefficient and can be successfully used for elimination of surface spills of various hydrocarbons on water bodies.

Keywords: hydrocarbons, oil spills, sorbents, hydrophobicity, sorption capacity, flows, fluorescent diagnostics.

В настоящее время большую опасность представляют разливы нефти и продуктов её переработки, объём аварийных сбросов которых непрерывно растёт и достигает критических значений в техногенных катастро-

фах (аварии на нефтепромыслах, разрывы трубопроводов). В истории уже не однократно происходили экологические катастрофы, связанные с авариями крупнотоннажных танкеров (Aegean Captain, Atlantic Empress,

Prestige, Exxon Valdez и другие), которые сопровождались масштабными утечками нефти и значительными последствиями для экосистем больших районов Мирового океана [1].

При годовом объёме загрязнения Мирового океана в 6–12 млн т источники загрязнения распределены следующим образом (в %): морской транспорт (промывные воды, докование, утечки, погрузочно-разгрузочные работы и т. д.) – 35; промышленные стоки – 13; морская добыча нефти – 1,5; речной сток – 32; поступление из атмосферы – 10; природные источники поступления нефти – около 8,5 [2]. К крупномасштабным зонам загрязнения относятся не только шельф, но и некоторые районы открытой части моря. Средняя концентрация нефтепродуктов в воде таких морей, как Баренцево, Балтийское, Чёрное, Каспийское, Средиземное, превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) в несколько раз.

Проблема устранения последствий аварийных разливов нефти и нефтепродуктов (НП) не является новой, но в современных реалиях все ещё остаётся актуальной. В последние несколько лет различные государства прилагают большие усилия к усовершенствованию систем предупреждения и ликвидации нефтяных разливов. В настоящее время существует несколько методов ликвидации нефтяных загрязнений с поверхности и в толще воды.

Одним из наиболее распространённых методов является механический сбор НП после локализации разлива боновыми ограждениями. Пятно нефти, окружённое подобным ограждением, можно отбуксировать в более удобное, а главное безопасное место для работы [3]. Другим широко используемым методом является термический метод ликвидации, основанный на выжигании нефти [4]. Однако у этого метода есть серьёзный недостаток: область его применения ограничивается коротким промежутком времени непосредственно после утечки – пока слой имеет достаточную толщину и не образовалась водонефтяная эмульсия.

Третий метод – физико-химический. Он основывается на использовании диспергентов и сорбентов. Использование данного метода предполагает, что механический сбор нефти невозможен, например, когда существует непосредственная угроза экологически уязвимым районам или толщина нефтяной плёнки очень мала.

Биологический метод очистки акваторий океана основан на использовании особых микроорганизмов, которые перерабатывают нефть и НП [5–6] и зачастую применяется,

когда возможности иных методов (физико-химического, механического и других методов) исчерпаны.

В настоящее время в мире для ликвидации разливов нефти и НП производится и используется около двухсот сорбентов. Данные сорбенты можно разделить на четыре основных типа: неорганические, синтетические, органоминеральные и природные органические. В свою очередь, их качество и эффективность определяется основными характеристиками, такими, как ёмкость по отношению к нефти, степень гидрофобности, плавучесть после сорбции нефти, степень гидрофобности, наличие механизмов регенерации или утилизации сорбента, возможность десорбции нефти.

Данные таблицы 1 показывают, что в настоящее время на российском рынке представлены различные виды сорбентов: продукты животного, растительного или минерального происхождения, синтетические продукты и полимеры.

Природные органические сорбенты широко освещены в научных исследованиях: используются материалы на основе рисовой шелухи, бурого угля, шерсти, скорлупы грецкого и кедрового орехов, торфа, соломы, графита, яичной скорлупы и т. д. [7–12]. Одним из лучших природных сорбентов является овечья шерсть. По своей сорбционной ёмкости она сопоставима с модифицированным торфом. Один килограмм шерсти может поглотить приблизительно 8–10 кг нефти, при этом свойственная шерсти природная упругость позволяет отжать большую часть лёгких нефтяных фракций. Кроме того, шерсть является отходом мясного овцеводства и использование её в виде сорбента углеводородов решает сразу две экологические проблемы – использование отходов и ликвидацию нефтяных разливов.

Цель данной работы – исследование особенностей взаимодействия природных сорбентов с различными углеводородами для последующего применения при ликвидации загрязнений на поверхности воды.

Объекты и методы исследования

Была проведена серия экспериментов по исследованию сорбирующей способности различных веществ с целью их применения для ликвидации загрязнений углеводородами с поверхности воды и разработки устройства для сбора углеводородов.

В качестве сорбентов исследовали следующие материалы: хлопковая вата, материалы

Таблица 1 / Table 1

Свойства промышленных сорбентов для сбора нефти
Properties of industrial sorbents for collecting oil

Материал Material	Нефтеём- кость, кг/кг Oil capacity, kg/kg	Водопоглощение, кг/кг Water absorption, kg/kg	Степень отжима, % Degree of an extraction, %	Расход сорбента, кг сорбента/т нефти Sorbent consumption, kg sorbent/ton of oil
Полипропилен (волокно) Polypropylene (fiber)	13–25	3–6	70–80	40
Карбамидный пенопласт Carbamide plastic foam	40–60	5–10	60–80	25–30
Карбамид-формальдегидная смола / Urea-formaldehyde resin	30–50	4,6–10,0	70–80	33
Вермикулит / Vermiculite	8–12	2–17	–	100–120
Торф / Peat	6–7	1,6	0	110
Мох / Moss	2–8	2	10–25	213
Графит / Graphite	40–60	0,2	–	25–30
Шерсть / Wool	6–9	1–4	65–80	150–270
Целлюлоза / Cellulose	7–9	5–7	–	100–200
Бактерии / Bacteria	5–10	–	–	200

Примечание: прочерк в таблице обозначает отсутствие данных.
Note: A dash in the table indicates no data.

полипропиленового фильтра для НП, фильтровальная бумага, очёс овечьей шерсти мытый и натуральный, целлюлозное волокно, торф, биопрепарат «DOP-UNI» (Россия), который представляет собой порошок, состоящий из сухих агрегатов жизнеспособных клеток разных микроорганизмов, растущих на углеводородах различных классов и некоторых их производных.

Первую серию экспериментов проводили в прозрачной кювете эллиптической формы размером 33 см × 22 см, заполненной пресной водой комнатной температуры (20 °С) до глубины 2,1 см. На поверхность воды помещали НП. В работе использовали следующие углеводороды, образующие сплошной слой толщиной от 0,1 до 0,6 мм:

– тяжёлую сернистую нефть плотностью 865,6 кг/м³, кинематической вязкостью 8,14 мм²/с, с массовой долей серы и парафина 1,83 и 4,60% соответственно;

– дизельное топливо плотностью не более 860 кг/м³ и летнее дизельное топливо;

– растительные масла (касторовое, подсолнечное, оливковое), авиационное, подсолнечное, а также моторное масло Volga M8B-SAE 20 API.

Физические характеристики рабочих сред приведены в работе [13].

На слой масла и НП вносили различные сорбенты, которые случайным образом покрывали часть поверхности жидкости. Нижняя

кромка слоя, в котором располагался волокнистый материал, находилась на глубине не более 0,5 см.

Цветное изображение картины распределения НП или масел на поверхности слоя воды регистрировали с помощью видеокамеры Canon Legria HF S10 (скорость съёмки 25 кадров в секунду). Область наблюдения освещали светодиодным прожектором X-Light XLD-ps230105TN-200w мощностью 200 Вт, установленным справа от кюветы. В зависимости от выбранных материалов длительность опыта составляла от нескольких минут до 24 ч.

Дополнительно была проведена вторая серия лабораторных экспериментов по адсорбции шерстью НП, разлитых по поверхности при варьировании термодинамических характеристик воды – температуры и солёности. Эксперименты проводили на том же оборудовании и с теми же веществами, температуру воды варьировали в диапазоне от 3 до 40 °С, солёность воды составляла от 0 до 35‰ (средняя солёность Мирового океана составляет 35‰).

Каждый эксперимент повторяли 10 раз при одних и тех же исходных параметрах. На рисунке 3 приведены среднеарифметические значения указанных величин.

Для проведения испытаний «Устройства для сбора жидких углеводородов» в лабораторных условиях изготовленные образцы (маты), включающие каркас, выполненный из сетки

и заполненный натуральной овечьей шерстью размерами 0,2 м × 0,4 м, 1 м × 1 м и 1 м × 2 м помещали на поверхность покоящейся воды, в которую предварительно были добавлены нефть, дизельное топливо (зимнее и летнее) в различных концентрациях: 2; 3,23; 4; 6; 12,8; 20; 25; 41 мг/л (табл. 2). Перед этим были взяты пробы жидкости для определения степени очистки.

Испытываемые маты оставляли на поверхности воды на 24 ч, по истечении которых маты доставали, взвешивали и отжимали с помощью отжимающей машинки. После проведения экспериментов повторно были взяты пробы воды для определения степени очистки от углеводородных загрязнений.

Анализ проб очищенной воды проводили методом флуоресцентной спектроскопии (флуориметрии) с калибровкой по комбинационному (Рамановскому) рассеянию растворителя – воды или гексана. Спектры снимали на спектрофлуориметре Horiba Jobin Yvon Fluoromax-4.

Определение эффективности (степени) очистки воды от нефти или НП проводили на двух уровнях: а) определение степени очистки без определения абсолютных значений концентрации нефти или НП (дизельного топлива); б) определение абсолютных значений концентраций и степени очистки как отношения концентраций нефти или дизельного топлива после очистки и до очистки.

Результаты и обсуждение

Проведённые опыты показали, что скорость сорбции существенно зависит от вида волокнистого материала и наибольшего значения достигает на волокнах овечьей шерсти [15].

Совместное действие сил плавучести и поверхностного натяжения приводило к формированию заметных течений, меняющих общую картину распределения нефти по поверхности воды (рис. 1).

В зависимости от массы использованной шерсти, значения типичной скорости очистки поверхности и остаточной площади поверхности, покрытой несмешивающейся добавкой, различались.

Захваченная нефть связывается с волокнами овечьей шерсти достаточно прочно, сформировавшийся компактный объём легко поддаётся механическому извлечению из кюветы.

Был проведён целый ряд лабораторных экспериментов по адсорбции шерстью НП, разлитых по поверхности воды при варьировании её термодинамических характеристик – температуры и солёности. На рисунке 2 – фотографии процесса адсорбции дизельного топлива в дискретные моменты времени ($t_e = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $S = 0\text{ }‰$).

Зависимости площади адсорбируемого шерстью НП (в данных экспериментах ис-

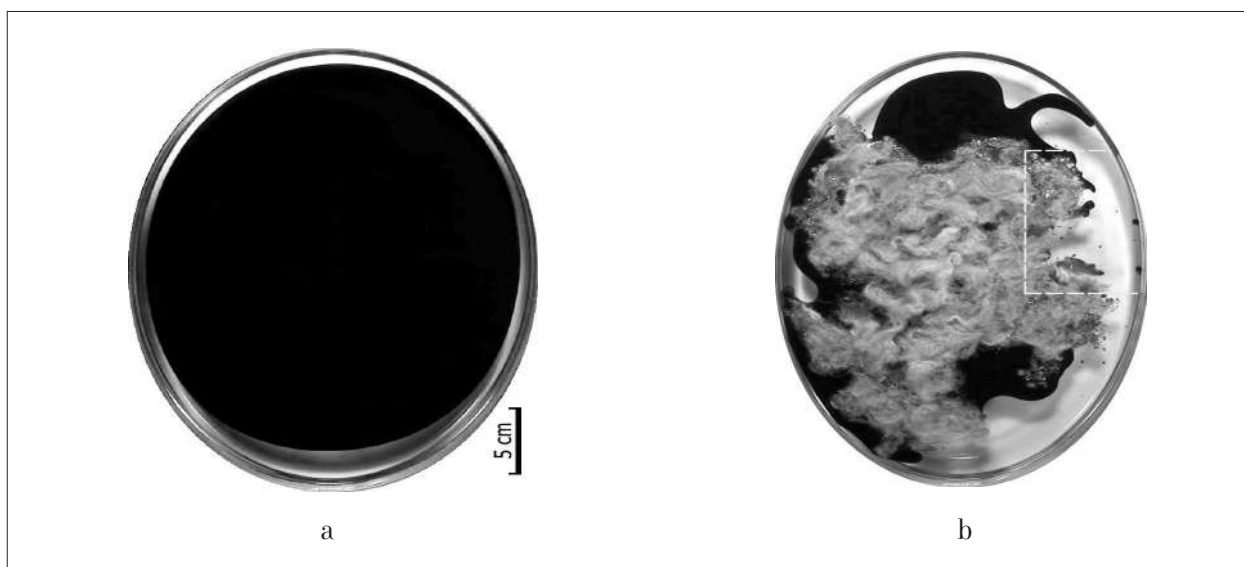


Рис. 1. Картина распределения нефти по поверхности воды:

- а) слой тяжёлой нефти толщиной 0,50 мм на поверхности воды глубиной 3,51 см;
 - б) сорбция нефти, нарушающая однородность верхнего слоя, $t = 25$ с после наброски шерсти
- Fig. 1.** Oil distribution pattern on the water surface:
- a) heavy oil layer 0,50 mm thick on the water surface 3,51 cm deep;
 - b) sorption of oil, which violates the homogeneity of the upper layer $t = 25$ s after the sorbent has been applied.

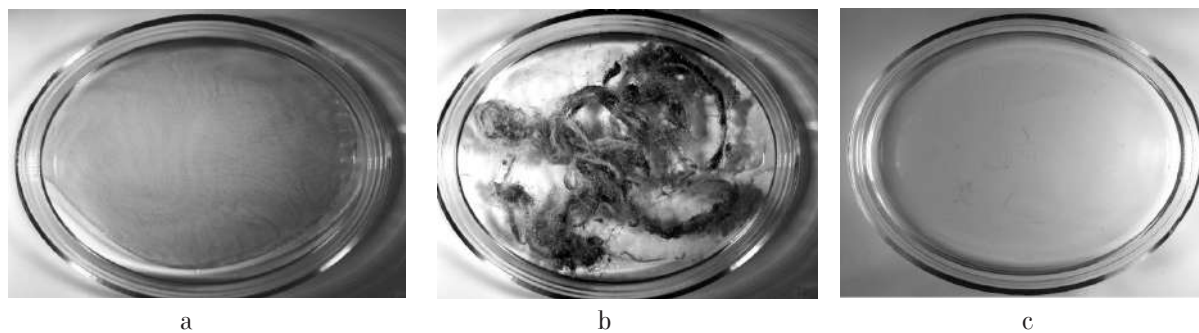


Рис. 2. Адсорбция 50 мл дизельного топлива шерстью массой 3 г:
 a, b, c – $t = 0, 40, 100$ с соответственно
Fig. 2. Adsorption of 50 mL of diesel fuel by 3 g of wool:
 a, b, c – $t = 0, 40, 100$ s, respectively

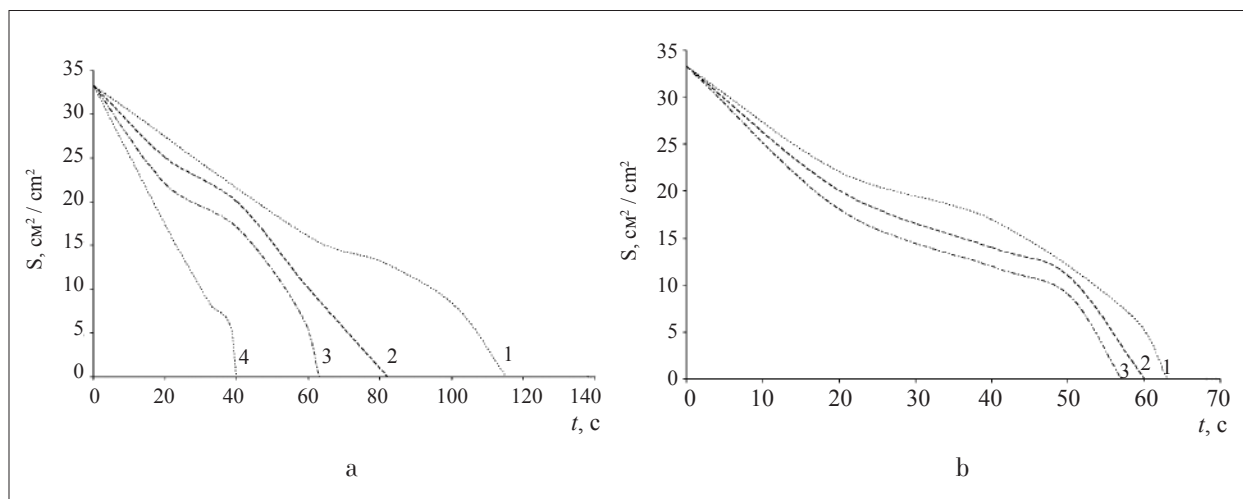


Рис. 3. Зависимости площади адсорбируемого нефтепродукта от температуры
 а) 1–4 – $t = 5, 12, 17, 37$ °C и солёности воды б) 1–3 – $S = 0, 17, 35\%$
Fig. 3. Dependences of the area of adsorbed oil product on temperature
 а) 1–4 – $t = 5, 12, 17, 37$ °C and salinity б) 1–3 – $S = 0, 17, 35\%$

пользовалось моторное масло Volga M8B-SAE 20 API) от температуры и солёности приведены на рисунках 3а и б соответственно.

Видно, что чем теплее пресная вода, тем быстрее идёт процесс её очистки от НП. При фиксированной температуре адсорбция загрязнителя шерстью тем эффективнее, чем больше солёность воды. Выявленные закономерности объясняются тем, что процессу адсорбции противостоит поверхностное натяжение, возникающее на границах «вода – нефтепродукт» и «воздух – нефтепродукт». При повышении температуры упомянутые коэффициенты поверхностного натяжения уменьшаются, силы поверхностного натяжения ослабевают, в результате чего процесс адсорбции ускоряется, в соответствии с рисунком 3а. При повышении солёности воды падает величина коэффициента поверхностного натяжения на границе «вода – нефтепродукт», но никаких изменений коэффициента поверхностного натяжения на границе

«воздух – нефтепродукт» не происходит. В результате процесс адсорбции ускоряется при увеличении солёности воды, но не так сильно, как в случае нагрева.

В результате проведённых экспериментов был разработан эскизный образец устройства для сбора жидких углеводородов с поверхности воды, которое будет применяться для ликвидации поверхностных разливов различных углеводородов на водных объектах [16].

Устройство для отделения от воды и сбора жидких углеводородов включает каркас, выполненный из пустотелых элементов или сетки (1), заполненной натуральной овечьей шерстью (2). Каркас может быть выполнен различной геометрической формы – в виде мата в форме прямоугольного параллелепипеда (как показано на чертеже, рис. 4а) или коврика. Объём шерсти (2) разделён водонепроницаемой перегородкой (3), расположенной перпендикулярно направлению наименьшего

размера каркаса (рис. 4). Разделение объёма шерсти водонепроницаемой перегородкой позволит наиболее полно использовать волокна шерсти для адсорбции углеводородов, при этом с другой стороны устройства не будет происходить впитывание углеводородов и воды, что позволит эффективно использовать вторую

сторону устройства при переворачивании, а также повысить общую плавучесть устройства.

Как показали экспериментальные исследования, устройство для сбора жидких углеводородов с поверхности воды может использоваться многократно: извлекаться после заполнения ячеек углеводородами

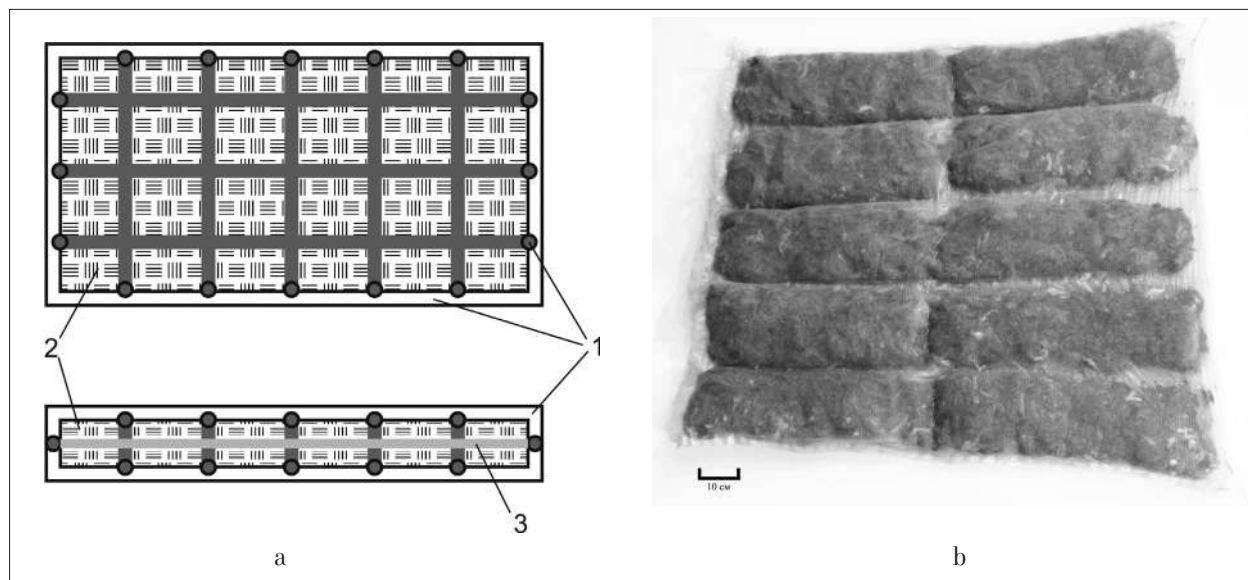


Рис. 4. Эскизный образец устройства для сбора жидких углеводородов с поверхности воды: а) схема, б) фото. Описание приводится в тексте статьи
Fig. 4. Draft sample of a device for collecting liquid hydrocarbons from the water surface: а) diagram, б) photo. The description is given in the text of the article

Таблица 2 / Table 2

Результаты определения степени очистки экстрактным методом
 The results of determining the degree of purification by the extract method

Вид загрязнения Type of pollution	Размеры испытываемого образца, м Test sample dimensions, m	Степень очистки, % Cleaning degree, %
Летнее ДТ, концентрация 25,4 мг/л Summer diesel fuel, concentration 25.4 mg/L	0,2 × 0,4	34
	1 × 1	35
	1 × 2	39
Зимнее ДТ, концентрация 12,8 мг/л Winter diesel fuel, concentration 12.8 mg/L	0,2 × 0,4	36
	1 × 1	40
	1 × 2	44
Нефть Siberian Light, концентрация 2,02 мг/л Oil Siberian Light, concentration 2.02 mg/L	0,2 × 0,4	49
	1 × 1	55
	1 × 2	58
Летнее ДТ, концентрация 41 мг/л Summer diesel fuel, concentration 41 mg/L	0,2 × 0,4	35
	1 × 1	36
	1 × 2	40
Зимнее ДТ, концентрация 20,6 мг/л Winter diesel fuel, concentration 20.6 mg/L	0,2 × 0,4	36
	1 × 1	37
	1 × 2	42
Нефть Siberian Light, концентрация 3,23 мг/л / Oil Siberian Light, concentration 3.23 mg/L	0,2 × 0,4	60
	1 × 1	76
	1 × 2	78

Примечание: погрешность измерения степени очистки экстрактным методом составляет не более 5%; ДТ – дизельное топливо.

Note: the error in measuring the degree of purification by the extract method is no more than 5%.

и возвращаться для продолжения сбора после удаления собранного материала (масел, НП и других веществ), например, путём отжима.

Такие устройства имеет смысл применять при очистке и удалении нефтесодержащих жидкостей, когда нельзя применить тяжёлое оборудование, или в сочетании с ним для доочистки. Результаты измерения степени очистки воды после применения разработанного устройства представлены в таблице 2 (маты оставляли на поверхности воды на 24 ч).

Основным преимуществом разрабатываемого устройства для сбора жидких углеводородов с поверхности воды является сравнительно низкая себестоимость и экологическая безопасность его использования.

Заключение

Были проведены экспериментальные исследования сорбирующей способности овечьей шерсти с целью её применения для ликвидации загрязнения углеводородами поверхности воды.

В ходе проведённых экспериментов выявлено, что необработанная овечья шерсть впитывает нефти минимум в 6 раз больше своей массы. Был проведён целый ряд лабораторных экспериментов по адсорбции шерстью НП, разлитых по поверхности воды при варьировании её термодинамических характеристик – температуры и солёности. Исследования показали, что чем теплее пресная вода, тем быстрее идёт процесс её очистки от НП. При фиксированной температуре адсорбция загрязнителя шерстью тем эффективнее, чем больше солёность воды.

Проведена флуоресцентная диагностика процесса очистки воды от нефтяных загрязнений сорбентом на основе овечьей шерсти. Показано, что шерсть сорбирует от 34 до 78% нефтепродуктов в зависимости от их начальной концентрации и количества сорбента.

Разработан эскизный образец устройства для сбора жидких углеводородов с поверхности воды. Проведённые испытания показали, что образец эффективно собирает углеводородные загрязнения (нефть, дизельное топливо и др.) за счёт гидрофобности шерсти и её высокого коэффициента сорбции и может успешно применяться для ликвидации поверхностных разливов различных углеводородов на водных объектах.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки, проект 075-15-2020-802.

References

1. Stepanova E.V., Chaplina T.O. Modeling of oil spills on the surface of water and a method for the elimination of surface pollution by hydrocarbons using sheep's wool // Theoretical and Applied Ecology. 2015. No. 2. P. 86–93 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-2-042-086-093
2. Romanova E.P. Global geocological problems. Moskva: Yurait, 2019. 182 p. (in Russian).
3. Vladimirov V.A. Oil spills: causes, scales, consequences // Civil Protection Strategy: Problems and Researches. 2014. V. 4. No. 1. P. 217–229 (in Russian).
4. Prevention and liquidation of accidental spills of oil and oil products // Environmental protection, environmental management and environmental safety in St. Petersburg in 2002. Sankt-Peterburg: Sezam, 2003. P. 302–313 (in Russian).
5. Belik E.S., Rudakova L.V., Kalashnikova M.E. Evaluation of the effectiveness of the use of biosorbent based on carbonizate in the process of destruction of oil hydrocarbons // Theoretical and Applied Ecology. 2013. No. 1. P. 22–26 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2013-1-022-026
6. Olshanskaya L.N., Tatarintseva E.A. Sorbents for purification of surface and waste waters from oil and products of its processing // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 4. P. 6–11 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-006-011
7. Veprikova E.V. Peculiarities of water purification from oil products using oil sorbents, filtering materials and activated carbons // Journal of the Siberian Federal University. Chemistry. 2010. No. 3. P. 285–304 (in Russian).
8. Bayat A., Aghamiri S., Moheb A., Vakili-Nezhaad G. Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials // Chemical Engineering & Technology. 2005. V. 28. No. 12. P. 1525–1528. doi: 10.1002/ceat.200407083
9. Kuzmin O.A. Passion for flax fiber // Technical Textiles. 2002. No. 3. P. 15–25 (in Russian).
10. Rethmeier J., Jonas A. Lignite based oil binder mats: a new absorbent strategy and technology // Spill Science & Technology Bulletin. 2003. V. 8. No. 5–6. P. 565–567. doi: 10.1016/S1353-2561(03)00055-0
11. Egorova E.Yu., Mitrofanov R.Yu., Lebedeva A.A. Obtaining a sorbent from the shell of a pine nut by the method of low-temperature processing // Polzunovskiy Bulletin. 2007. No. 3. P. 35–39 (in Russian).
12. Chaplina T.O., Stepanova E.V. Modern methods and means for spill response oil in the ocean // Springer Geology. Processes in GeoMedia. Berlin: Springer Nature, 2021. V. III. P. 95–105.
13. Chaplina T.O., Chashechkin Yu.D., Stepanova E.V. Flows induced by sorption on fibrous material in a two-layer oil-water system // Reports of the Russian Academy of Sciences. 2016. Technical Physics. V. 470. No. 1. P. 38–42 (in Russian). doi: 10.1134/S1028335816090019
14. Chaplina T.O., Stepanova E.V. Device for collecting liquid hydrocarbons // Patent RU 169140 U1. Application: 2016134867, 26.08.2016. Date of publication: 06.03.2017. Bull. 7 (in Russian).

Оценка перспектив формирования экотехнопарка в Нижнекамском промышленном узле

© 2022. И. О. Тихонова¹, к. т. н., доцент, Е. М. Данилова¹, магистрант,
В. А. Марьев², советник администрации, Е. М. Аверочкин², к. т. н., г. н. с.,
¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,
²Научно-исследовательский институт
«Центр экологической промышленной политики»,
141006, Россия, г. Мытищи, Олимпийский проспект, д. 42,
e-mail: iriti-may@yandex.ru

Рассмотрены различные группы производственных отходов, образующихся в Нижнекамском промышленном узле. Обсуждены требования к созданию экотехнопарков и представлена типовая схема принятия решений об их формировании. Выделены две группы отходов, характерных для рассматриваемого промышленного узла: мало-тоннажные (менее 500 т/год) и крупнотоннажные (более 500 т/год). При анализе количественных показателей образования отходов выделены альтернативные варианты обращения с ними. Проанализировано распределение крупнотоннажных отходов по группам для утилизации в экотехнопарке. Первоочередное внимание уделено крупнотоннажным нефтесодержащим отходам, отходам резинотехнических изделий и шин, а также отходам отработанных масел. Рассмотрены варианты утилизации отходов как вторичных энергетических ресурсов, так и вторичных материальных ресурсов – предпочтительных для экономики замкнутого цикла. Показано, что оптимальным с финансовой и экологической точек зрения является вариант организации в Нижнекамском промышленном узле экотехнопарка для вовлечения вторичных ресурсов в хозяйственный оборот, производства товаров с применением промышленных отходов и формирования потоков вещества, характерных для экономики замкнутого цикла.

Ключевые слова: экотехнопарк, вторичные ресурсы, промышленные отходы, экономика замкнутого цикла, утилизация, пиролиз.

Evaluating perspectives for the forming an eco-industrial park in the Nizhnekamsk industrial hub

© 2022. I. O. Tikhonova¹ ORCID: 0000-0002-7156-1660, E. M. Danilova¹ ORCID: 0000-0003-3869-6077,
V. A. Maryev² ORCID: 0000-0002-1086-0261, E. M. Averochnik² ORCID: 0000-0003-1758-6434,
¹Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Square, Moscow, Russia, 125047,
²Research Institute “Environmental Industrial Policy Centre”,
42, Olimpiyskiy Prospekt, Mytishchi, Russia, 141006,
e-mail: iriti-may@yandex.ru

Various types of industrial wastes formed in the Nizhnekamsk industrial hub are considered. Requirements to the development of eco-industrial parks are discussed, and a typical scheme for making decisions concerning setting such parks is suggested. Two types of wastes characteristic for the considered industrial hub are identified, namely: low-tonnage (less than 500 tons per year) and large-tonnage (over 500 tons per year). While assessing qualitative characteristics of waste formation, alternative waste management ways are recognized. The priority attention is paid to petroleum-containing wastes, wastes of rubber technical goods and tires, as well as spent oil wastes. Options for waste processing are considered – of both secondary energy resources and secondary material resources, which are preferable for a circular economy. The following methods of waste processing have been selected: pyrolysis for petroleum-containing wastes; production of rubber crumb and bitumen-rubber composition – for wastes of rubber technical goods and tires; production of refined technical oils for spent oil wastes. Based on the results of the consolidated financial assessment, authors suggest the most feasible solution, namely: the technological scheme with the production of 3 products – rubber crumb, bitumen-rubber composition and refined technical oils. It is evident, that at the initial stage, this solution requires investment in capital equipment. The least expensive is the technological scheme with obtaining only purified oil, when other wastes are pyrolyzed. Although this scheme is expected to be less profitable, the authors believe that this scheme should be se-

lected at the first stage of organizing an eco-industrial park. It is demonstrated that in the Nizhnekamsk industrial hub, it would be financially and environmentally optimal developing an eco-industrial park for applying secondary resources in the economic cycle, producing goods using industrial wastes and forming material flows typical for circular economy.

Keywords: eco-industrial park, secondary resources, industrial waste, recycling, circular economy, utilization, pyrolysis.

Одной из целей социально-экономического развития Российской Федерации (РФ), утверждённых Распоряжением Правительства РФ от 06.10.2021 № 2816-р, является переход к экономике замкнутого цикла и создание условий для минимизации образования отходов и вовлечения их полезных фракций во вторичный оборот. В связи с этим всё больший интерес практиков привлекают перспективы формирования экотехнопарков как центров применения передовой практики и технологий при утилизации промышленных отходов.

В соответствии с методическими рекомендациями, проект которых был разработан экспертами Научно-исследовательского института «Центр экологической промышленной политики» [1], при создании экотехнопарков должны соблюдаться следующие требования.

1. Участие предприятий, занятых в сфере обращения с отходами. Не менее 75% выручки промышленных предприятий экотехнопарка должно генерироваться от предприятий по обработке, утилизации, обезвреживанию отходов и предприятий, выпускающих продукцию или предоставляющих услуги с использованием вторичных ресурсов.

2. Наличие управляющей структуры, среднесрочной (на период от 3 до 6 лет) и долгосрочной (на период более 6 лет) программ развития экотехнопарка.

3. Производство на территории экотехнопарка продукции из отходов и вторичных ресурсов – массовая доля отходов и вторичных ресурсов в общем объёме сырья более 50%.

4. Развитие обмена материальными и (или) энергетическими потоками, первоначальным источником сырья для которых служат отходы и вторичные ресурсы (не менее трёх обменов).

5. Использование энергосберегающих технологий.

6. Эффективное использование водных ресурсов.

Необходимыми предпосылками для успешного функционирования экотехнопарка являются [2]:

- достаточный и стабильный поток отходов и вторичных ресурсов на входе;

- использование эффективных технологий, в первую очередь, наилучших доступных технологий (НДТ) обработки, утилизации, обезвреживания отходов и переработки вторичных ресурсов;

- наличие спроса на продукты производства и услуги экотехнопарка;

- реализация эффективных процессов взаимодействия между участниками экотехнопарка;

- реализация межрегионального и межотраслевого сотрудничества в сфере управления отходами и вторичными ресурсами.

Создание и развитие экотехнопарков должно осуществляться с учётом Стратегии пространственного развития РФ, территориальных схем обращения с отходами, схем территориального планирования различных уровней.

В общем виде схема принятия решения о создании экотехнопарка, представленная



Рис. 1. Схема принятия решения о создании экотехнопарка
 Fig. 1. Scheme for making a decision on the development an eco-industrial park

на рисунке 1 и описанная ниже, состоит из нескольких этапов.

Вначале проводится анализ существующей ситуации в области обращения с отходами и перспектив её развития (источники образования, виды и количество образующихся и накопленных к настоящему времени отходов, прогнозируемые объёмы образования отходов); затем проводится анализ возможности обработки, утилизации, обезвреживания отходов (существующие и планируемые к реализации объекты по обращению с отходами, определение и выбор необходимых инфраструктурных объектов).

В случае необходимости создания новых объектов по обращению с отходами следует выполнить анализ функционального зонирования территории, поиск пригодных мест для размещения объектов по обращению с отходами, оценку потребностей в развитии инфраструктурных объектов.

Далее организуются маркетинговые исследования и прогнозирование востребованности продукции, услуг экотехнопарка; осуществляется также выбор оптимальной организационной формы экотехнопарка и потенциальных участников.

При формировании концепции создания экотехнопарка предлагаемый научно-методологический подход включает следующие пять этапов [3]:

- 1) анализ текущей ситуации в сфере обращения с отходами в регионе;
- 2) оценка потребности в инфраструктуре по обращению с отходами и вторичными ресурсами;
- 3) оценка «движения» потоков отходов; формирование стратегии организации промышленных кооперативных связей;
- 4) разработка объектного состава экотехнопарка и вариантов технологических решений;
- 5) оценка эффективности экотехнопарка (экологическая, экономическая, социальная).

Помимо учёта среднего прогнозируемого уровня потоков материальных ресурсов, направляемых в экотехнопарк, необходимо предусмотреть перспективное расширение проектной мощности в дальнейшем с учётом потенциального увеличения внутреннего потока отходов в будущем, в том числе за счёт межрегионального взаимодействия, ликвидации объектов накопленного экологического вреда.

В России уже рассматривается вопрос о внедрении единой методики введения промышленного «симбиоза» как новой экосистемы.

Мировая практика показывает, что создание подобных производственных союзов благотворно влияет не только на окружающую среду, но и на экономические показатели компаний [4]. Основной задачей в выборе технологических решений для экотехнопарков является обеспечение возможности организации технологических цепочек из отдельных технологических решений, которые способствуют увеличению взаимовыгодных взаимодействий участников экотехнопарка в целях наиболее полной утилизации отходов и переработке вторичных ресурсов, снижения экологического ущерба и сокращения объёмов использования природных ресурсов [5].

Целью настоящего исследования была оценка потенциала организации единой площадки для утилизации промышленных отходов с получением вторичной продукции.

Объекты и методы исследования

В настоящее время в РФ решается задача по созданию экотехнопарков в составе производственно-технического комплекса (ПТК) в соответствии с современными требованиями к обращению с отходами I–II классов опасности [6]. Однако представляется важной и оценка перспектив создания экотехнопарка для утилизации промышленных отходов III–V классов опасности, которые не входят в зону ответственности ФГУП «Федеральный экологический оператор» («ФЭО») Госкорпорации «Росатом».

Для ситуационного исследования был выбран Нижнекамский промышленный узел, который включает в себя 6 предприятий, расположенных в единой промзоне г. Нижнекамска (рис. 2): АО «Танеко»; АО «Нижнекамский механический завод»; ПАО «Нижнекамскшина»; АО «Нижнекамсктехуглерод»; ОАО «ТАИФ-НК»; ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Значимой экологической проблемой Нижнекамского промузла является рост образования промышленных отходов. По данным формы федерального статистического наблюдения № 2-ТП (отходы), ежегодно в результате хозяйственной деятельности промышленных предприятий района образуется 133 вида промышленных отходов массой более 140 тыс. т, из которых, по данным анализа отчётности предприятий, не более 12% подвергается утилизации и обезвреживанию с применением химико-технологических процессов. Однако именно сходность образующихся отходов позволяет объединить потоки однотипных отхо-



Рис. 2. Карта Нижнекамского промышленного узла
 Fig. 2. The Nizhnekamsk industrial hub map

дов и организовать утилизацию укрупнённых потоков отходов.

Ситуационное исследование было проведено с использованием метода SWOT-анализа (оценка внешних факторов, влияющих на предприятие – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности), Threats (угрозы)), который позволил обобщить данные по потокам отходов; сформулировать возможности для создания экотехнопарка с учётом внешней среды (наличия предприятий-утилизаторов); разработать программу стратегических действий для создания и развития экотехнопарка [7].

Результаты и обсуждение

Согласно данным статистической отчётности, наибольшее количество отходов, образующихся в Нижнекамском промышленном узле, приходится на нефтесодержащие отходы

(НСО), отходы резинотехнических изделий (РТИ) и шин, наименьшее – на отходы стекла, а если рассматривать по классам опасности для окружающей среды – наибольшее количество приходится на отходы IV (75275,95 т/год) и V классов опасности (60730,94 т/год).

Малотоннажные промышленные отходы с массой образования менее 500 т/год (рис. 3) предлагается не утилизировать на первоначальном этапе создания экотехнопарка ввиду разнообразия групп и сложности разнонаправленной возможной утилизации, и направить на существующие предприятия-утилизаторы. После введения в эксплуатацию мощностей по утилизации крупнотоннажных отходов, рассмотренных ниже, возможно расширение перечня утилизируемых отходов, в том числе малотоннажных.

Создание экотехнопарка планируется именно для обращения с крупнотоннажными промышленными отходами (рис. 4), которые предполагается оставить для утилизации

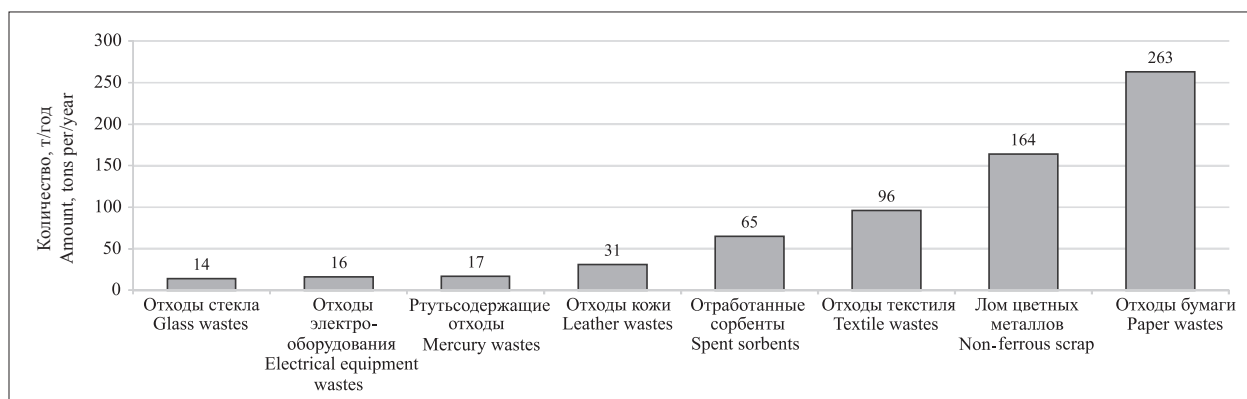


Рис. 3. Распределение малотоннажных отходов по группам, т/год
 Fig. 3. Distribution of low-tonnage wastes by groups, tons per year

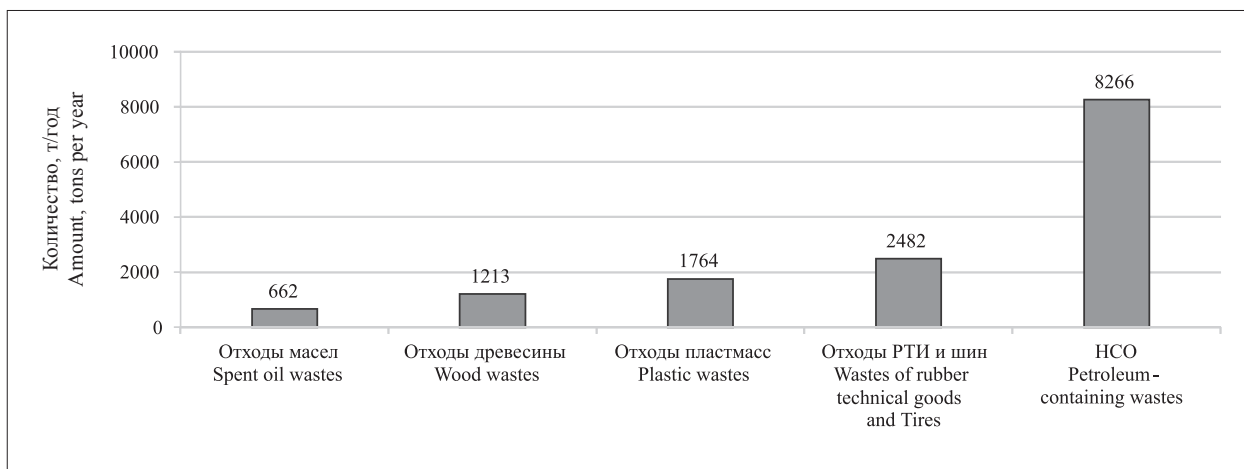


Рис. 4. Распределение крупнотоннажных отходов по группам для утилизации в экотехнопарке, т/год
Fig. 4. Distribution of large-tonnage wastes by groups for recycling in the eco-industrial park, tons per year

в проектируемом экотехнопарке. На первом этапе авторами выделены 3 группы отходов: 1) отходы РТИ и шин; 2) НСО; 3) отходы отработанных масел.

При анализе потенциальных технологий утилизации указанных отходов авторы рассматривали их, в первую очередь, в парадигме экономики замкнутого цикла – как обращение с вторичными материальными ресурсами с получением новых продуктов, а уже во вторую очередь – как обращение со вторичными энергетическими ресурсами. Также были учтены рекомендации в части НДТ для обращения с отходами, указанные в информационно-технических справочниках по НДТ, в том числе экономические аспекты – из широкого перечня предлагаемых технологий утилизации отходов выбор делался с учётом потенциальных затрат. Именно поэтому, как бы ни хотелось получить продукцию, на начальном этапе формирования экотехнопарка НСО предлагается направлять на термическую утилизацию.

Нефтедержащие отходы, образующиеся в Нижнекамском промышленном узле, представлены 6 видами отходов массой 8266 т/год. Основное количество НСО относится к III классу опасности «смеси нефтепродуктов прочие, извлекаемые из очистных сооружений нефтедержащих вод, содержащие нефтепродукты более 70%» (код по ФККО 40635011323). Выбор направления рациональной утилизации указанных НСО был основан на рекомендациях ГОСТ Р 57703-2017 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Ликвидация отработанных нефтепродуктов», после чего, исходя из физико-химических свойств отхода, были предложены два перспективных варианта:

1) Термическая утилизация методом пиролиза – использование в качестве вторичного энергетического ресурса [8].

2) Утилизация с получением вторичного материального ресурса (полезного продукта) путём восстановления первоначальных свойств НСО с получением полезного продукта – бензиновых и дизельных фракций для дальнейшего использования [9].

Поскольку НСО представлены смесью нефтепродуктов, разделение которых на фракции представляется избыточно затратным мероприятием, было принято решение о термической утилизации методом пиролиза.

Размещение на полигонах отходов РТИ и шин, в состав которых входят полезные компоненты, с 1 января 2019 г. запрещено согласно распоряжению Правительства РФ от 25.07.2017 г. № 1589-р, поэтому проблема их утилизации является чрезвычайно актуальной.

Отходы РТИ и шин, образующиеся в Нижнекамском промышленном узле, представлены 6 видами отходов общей массой 2481 т/год. Основное количество отходов РТИ и шин относится к V классу опасности – отход «обрезки вулканизированной резины» (код по ФККО 33115102205) и отход «резинометаллические изделия отработанные незагрязнённые» (код по ФККО 43130001525). Авторами была проведена оценка применимости для проектируемого экотехнопарка различных методов утилизации указанных отходов, рассмотренных подробнее ниже.

1) Термическая утилизация – использование в качестве вторичного энергетического ресурса на цементном предприятии. Применение альтернативного топлива в цементном производстве приводит к снижению суммар-

ных выбросов загрязняющих веществ на 7,4%, но, в первую очередь, позволяет заместить количество потребляемого топлива на 42% [10].

2) Однако, рассматривая утилизацию с позиций экономики замкнутого цикла, предпочтительным способом обращения является утилизация с получением вторичного материального ресурса/полезного продукта.

Механические методы обращения с отходами РТИ и шин с получением резиновой крошки давно известны [11, 12]. Несмотря на доступность готового материала, высокие прочностные характеристики, у резиновой крошки есть недостатки: перенасыщенность рынка данным видом продукции; высокая стоимость в сравнении с другими продуктами утилизации РТИ и шин. В качестве узла переработки РТИ и шин в Нижнекамском промузле можно использовать уже имеющуюся на ПАО «Нижнекамскшина» установку фирмы «Андритц-Рутнер», производительность которой составляет 5000 т/год, что закрывает существующие потребности в утилизации отходов РТИ и шин, образованных на близлежащих предприятиях.

Перспективным представляется утилизация с получением более сложного продукта с большей добавочной стоимостью, например, битумно-резиновой мастики [13]. По оценкам авторов, масса отходов, годных для производства мастики в рамках Нижнекамского промышленного узла, составляет около 500 т/год.

Отходы отработанных масел, образующиеся в Нижнекамском промышленном узле, представлены 11 видами общей массой 622 т/год. При планировании утилизации отходов отработанных масел желательно организовать отдельный сбор отходов масел с разделением по группам в соответствии с рекомендациями ГОСТ 21046-2015 «Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия». Основное количество отработанных масел в Нижнекамском промышленном узле приходится на отходы минеральных масел трансмиссионных (код по ФККО 40615001313), промышленных (код по ФККО 40613001313), трансформаторных (код по ФККО 40614001313) и компрессорных масел (код по ФККО 40616601313). Утилизация этих отходов также возможна по двум вариантам:

1) Термическая утилизация – использование в качестве вторичного энергетического ресурса – сжигание либо пиролиз отработанных масел.

Однако данный способ не можем рекомендовать для проектируемого экотехнопарка, так

как в рамках экономики замкнутого цикла предпочтение отдаётся методам, позволяющим возвращать отходы в производственный цикл.

2) Утилизация – регенерация масел как вторичного материального ресурса.

Основными направлениями утилизации отдельно собранных отработанных масел могут быть либо очистка отработанных масел с полным или частичным восстановлением показателей отработанных масел до требований нормативной технической документации; либо получение базового масла из отработанных масел определённых групп.

Вышеуказанные пути направления утилизации можно осуществить при помощи очистки отработанных масел. По данной тематике был проведён патентный поиск, по результатам которого предлагается очистка отработанных масел при помощи трёхстадийной фильтрации [14, 15].

В рамках предложенной стратегии формирования экотехнопарка авторами были оценены финансово-экономические обоснования для трёх вариантов утилизации крупнотоннажных отходов:

1. Пиролиз отработанных масел и НСО. Получение резиновой крошки, изготовление битумно-резиновой мастики.

2. Пиролиз НСО, отходов РТИ и шин. Получение очищенного масла.

3. Пиролиз НСО. Получение резиновой крошки, изготовление битумно-резиновой мастики, получение очищенного масла.

Наиболее затратным в части инвестиций представляется третий вариант, где необходимо приобретение наибольшего количества оборудования: установка смешивающая для получения мастики, установка пиролиза, установка регенерации отработанного масла. Однако этот вариант предполагает выход на рынок с тремя видами продукции, что потенциально принесёт наибольшую прибыль.

Наименее затратным представляется второй вариант, где необходимо приобретение установки пиролиза и установки регенерации отработанного масла. Несмотря на меньшую прогнозируемую прибыль в сравнении с другими вариантами, полагаем, что на первом этапе организации экотехнопарка следует остановиться именно на данном варианте.

Заключение

При проведении ситуационного исследования выполнена качественная и количественная оценка отходов производства

и потребления предприятий, входящих в состав Нижнекамского промышленного узла. Выделены две группы отходов: малотоннажные (менее 500 т/год) и крупнотоннажные (более 500 т/год). На первом этапе формирования экотехнопарка предлагается малотоннажные отходы различных групп передавать лицензированным предприятиям-утилизаторам в этом же регионе.

В проектируемом экотехнопарке предлагается утилизировать крупнотоннажные нефтесодержащие отходы, отходы резинотехнических изделий и шин, а также отходы отработанных масел с получением новой продукции.

Предложены три варианта организации экотехнопарка, включающие пиролиз нефтесодержащих отходов, а также получение битумно-резиновой мастики и переработанных масел. Согласно выполненным укрупнённым финансово-экономическим обоснованиям предложен наименее затратный вариант для начального этапа организации, а также для дальнейшего развития экотехнопарка – вариант с наибольшей степенью утилизации отходов и получением вторичной продукции.

References

1. Skobelev D.O., Maryev V.A., Potapov G.G., Shubov L.Ya., Doronkina I.G. The creation of ecotecnoparks is the rational way to develop branch of industry of complex waste and recyclable materials treatment and utilization // *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva*. 2018. No. 2 (102). P. 7–21 (in Russian).
2. Implementation handbook for eco-industrial parks [Internet resource] https://www.unido.org/sites/default/files/files/2019-10/UNIDO%20Eco-Industrial%20Park%20Handbook_English.pdf (Accessed: 20.09.2022).
3. Shubov L.Ya., Skobelev K.D., Zagorskaia D.A. Formation of an interregional eco-industrial park as an exemplary pilot project to achieve economic sustainable development goals // *Ekonomika ustoychivogo razvitiya*. 2020. No. 3 (43). P. 116–122 (in Russian).
4. Gorokhova A.E., Titova N.Y., Chudaev E.Y. Model of the waste management ecosystem in the Russian Federation // *Fundamentalnye issledovaniya*. 2021. No. 12. P. 105–111 (in Russian). doi: 10.17513/fr.43161
5. Skobelev D.O., Shubov L.Ya. Recycling of industrial waste – the direction of implementation of environmental industrial policy // *Ekologicheskie sistemy i pribory*. 2020. No. 1. P. 27–41 (in Russian).
6. Petrova A.S. New conditions for handling wastes of I–II hazard classes. Prospects for business and government // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 203–209 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-203-209
7. Neves A., Godina R., Azevedo S.G., Pimentel C., Matias J.C.O. The potential of industrial symbiosis: case analysis and main drivers and barriers to its implementation // *Sustainability*. 2019. V. 11. No. 24. Article No. 7095. doi: 10.3390/su11247095
8. Yakovlev S.I. Ecotecnopark creation with wasteless utilization of oil-containing waste and receiving technical soil and boiler (furnace) fuels // *Ekologicheskii vestnik Rossii*. 2020. No. 4. P. 18–20 (in Russian).
9. Dem'yanov S.V., Gol'dberg Yu.M., Ermakov A.N., Gorlov E.G., Bocharov K.Z., Moroz I.V. Method for processing heavy petroleum residues // Patent RU 2237700. Application: 02.09.2003. Date of publication: 10.10.2004 (in Russian).
10. Heidelbergcement in Russia. Cement [Internet resource] <https://www.heidelbergcement.ru> (Accessed: 21.09.2022).
11. Mirmov I.N. Method and equipment for recycling rubber containing wastes // Patent RU 2683746. Application: 2018105506, 14.02.2018. Date of publication: 01.04.2019 (in Russian).
12. Klishchenko V.P. Method for mechanical crushing of rubber and apparatus for its application // Patent RU 2239555. Application: 2002114528/12, 03.06.2002. Date of publication: 10.11.2004 (in Russian).
13. Maryev V.A., Nemcev V.A., Chernov O.N., Rudenskiy A.V. Bituminous-rubber and method for its obtainment // Patent RU 2223990. Application: 2002102189/04, 29.01.2002. Date of publication: 20.02.2004 (in Russian).
14. Popov Yu.V., Ledenev S.M., Mednikov E.V., Fomina I.V., Godenko A.E., Hromov N.P., Bibin E.A. Method for recycling used transformer oils // Patent RU 2394878. Application: 2008325569, 22.12.2008. Date of publication: 20.07.2010 (in Russian).
15. Garanin E.M. Method for recycling used motor oil and apparatus for its implementation // Patent RU 2333933C2. Application: 2006135572/04, 10.10.2006. Date of publication: 20.09.2008 (in Russian).

Особенности организации системы производственного экологического контроля и мониторинга деятельности производственно-технического комплекса по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности «Марадьковский»

© 2022. Н. М. Макарова, д. х. н., начальник отдела, А. И. Поляков, начальник службы проектов в сфере экологии, Г. А. Кузьмина, главный специалист-эксперт, А. М. Тойгильдин, главный специалист-эксперт по ОПВК, ФГУП «Федеральный экологический оператор», 119017, Россия, г. Москва, ул. Большая Ордынка, д. 24, e-mail: NatMiMakarova@rosfeo.ru

Показаны особенности создания комплексной многоуровневой системы экологической безопасности, предусматривающей проведение производственного экологического контроля и мониторинга, целью которого является оценка соблюдения экологических нормативов (выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, нормативов образования отходов, акустического воздействия) и гигиенических нормативов содержания загрязняющих веществ в компонентах окружающей среды (атмосферный воздух, почва, снежный покров, подземные воды) на границе санитарно-защитной зоны и населённых пунктах при эксплуатации производственно-технического комплекса по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности «Марадьковский».

Ключевые слова: промышленные отходы, переработка отходов, экотехнопарк по переработке отходов, производственный экологический контроль, производственный экологический мониторинг.

The development of an industrial environmental control and monitoring system for large-scale industrial waste advanced recycling facility “Maradykovsky”

© 2022. N. M. Makarova ORCID: 0000-0003-3113-4899, A. I. Polyakov ORCID: 0000-0002-4797-3227, G. A. Kuzmina ORCID: 0000-0001-5905-2428, A. M. Toygildin ORCID: 0000-0001-6068-9119, FGUP “Federal Environmental Operator”, 24, Bolshaya Ordynka St., Moscow, Russia, 119017, e-mail: NatMiMakarova@rosfeo.ru

The features of a complex multi-level system of environmental safety for industrial waste treatment facility (WTF) “Maradykovsky” are presented. Such a system provides for the industrial environmental control (monitoring), the purpose of which is to assess agreement of the results obtained with environmental standards (pollutant emissions into the air, waste generation standards, noise) and hygienic standards of pollutant content in environmental components (atmospheric air, soil, snow cover, groundwater) at the border of the sanitary protection zone of the waste treatment facility and settlements. The functioning of the environmental control (monitoring) system is expected both at the stage of construction of the WTF and during its operation.

Keywords: industrial waste, waste treatment, waste treatment facility, industrial environmental control, industrial environmental monitoring.

Экологическая безопасность сферы управления отходами и направление «устойчивого развития» являются актуальными стратегиями в современном мире. Государственная политика

большинства западных стран ориентирована на утилизацию отходов за счёт процессов рециклинга, рекуперации и регенерации, снижая тем самым их складирование и накопление на полигонах [1].

Существующая в настоящее время в Российской Федерации (РФ) система по переработке отходов включает в основном как небольшие организации, ориентированные на переработку отдельных видов отходов, так и предприятия, использующие установки по утилизации и обезвреживанию собственных отходов. Приоритетом при переработке отходов является преимущественно их обезвреживание. При этом применение локальных установок небольшой производительности, как правило, ориентировано на использование экологически безопасных недорогих установок газоочистки, систем аналитического контроля и безопасности, контроля выбросов и т. д.

Непереработанные отходы накапливаются со временем, становясь объектами накопленного экологического ущерба и источниками химической опасности, что наносит ущерб окружающей среде (ОС) и здоровью населения.

Реализуемый в РФ подход по утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности с учётом мирового опыта базируется на современных тенденциях экологического развития, связанных с обеспечением экологической безопасности и ресурсосбережения.

Согласно Указу Президента РФ от 19.04.2017 № 176, приоритетным направлением переработки отходов является их утилизация с извлечением полезных компонентов и получением вторичных материальных ресурсов.

Обеспечение вышеуказанных приоритетов в сфере переработки отходов I и II классов опасности предполагается достичь путём создания инфраструктуры по их обработке, утилизации и обезвреживанию.

В рамках реализации федерального проекта «Инфраструктура для обращения с отходами I–II классов опасности» в составе национального проекта «Экология» в различных регионах РФ в 2023–2024 гг. планируется ввести в эксплуатацию семь производственно-технических комплексов (экотехнопарков), четыре из которых базируются на имущественных комплексах бывших объектов по уничтожению химического оружия [2–7].

Экотехнопарки будут представлять собой высокотехнологичные производственные комплексы, надёжные технологические решения которых будут соответствовать лучшему мировому опыту со всей необходимой инфраструктурой и современным оборудованием, позволяющими безопасно реализовать задачи по обработке, утилизации и обезвреживанию

промышленных отходов I и II классов опасности, образующихся в регионах их расположения [8].

Производственно-технический комплекс (ПТК) по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности «Марадыковский» в Оричевском районе Кировской области является одним из семи реализуемых комплексов, входящих в производственно-логистическую инфраструктуру по обращению с отходами и позволяющих решать проблемы с переработкой отходов на всей территории РФ.

Целью работы было охарактеризовать особенности организации системы производственного экологического контроля и мониторинга деятельности производственно-технического комплекса по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности «Марадыковский».

Система производственного экологического контроля и мониторинга ПТК по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности «Марадыковский»

В составе ПТК «Марадыковский» предусмотрены следующие наилучшие доступные технологические решения. Установка высокотемпературного обезвреживания (УТО) предназначена для переработки твёрдых, жидких и пастообразных отходов, включающих органические компоненты в отдельности или в смеси с компонентами различной природы с одновременной рекуперацией тепловой энергии, используемой на технологические нужды. Жидкие отходы, содержащие преимущественно неорганические компоненты, будут направляться на линии физико-химической обработки и утилизации отходов (ФХОУ), включающие переработку кислотно-щелочных отходов, хром- и цианосодержащих отходов, медно-аммиачных отходов, а также отходов, содержащих органические компоненты. Для минимизации негативного воздействия ртутьсодержащих отходов применяются различные технологии по переводу ртути в наиболее стабильные формы [9]. Ртутьсодержащие отходы планируется утилизировать на установке демеркуризации методом вакуумной дистилляции (ДРСО).

Всего планируется перерабатывать около 300 видов отходов I и II классов опасности, входящих в Федеральный классификацион-

ный каталог отходов, исходя из производительности ПТК до 50 тыс. т/год.

Технологические процессы представляют собой замкнутый цикл производства, который базируется на принципах безопасности, экологичности, эффективности и ресурсосбережения. В результате обработки, утилизации и обезвреживания отходов планируется получать следующие вторичные продукты: технические соли (аммоний хлористый, натрия сульфат 10-водный, натрия гипохлорит раствор водный), медь металлическую (катодную), композицию оксидов металлов, изолирующий материал для полигонов захоронения твёрдых коммунальных и промышленных отходов [7].

Деятельность по обезвреживанию отходов, в том числе термическими способами, а также производственный экологический контроль и его метрологическое обеспечение согласно Федеральному закону от 10.01.2002 № 7-ФЗ, распоряжению Правительства РФ от 24.12.2014 № 2674-р, ИТС 9-2020, ИТС 22.1-2021 входят в перечень областей применения наилучших доступных технологий (НДТ) в РФ. Применение НДТ направлено на комплексное предотвращение и (или) минимизацию негативного воздействия на окружающую среду (НВОС).

Установка термического обезвреживания отходов соответствует техническим требованиям справочника ИТС 9-2020, концентрации загрязняющих веществ (ЗВ) в отходящих дымовых газах – технологическим показателям (маркерным веществам) НДТ утилизации и обезвреживания отходов термическими способами, утверждённым Приказом Минприроды от 12.11.2021 № 844.

Учитывая, что деятельность ПТК «Марадыковский» согласно постановлению Правительства РФ от 31.12.2020 № 2398, относится к I категории НВОС, в соответствии с требованиями статьи 67 пункта 9 закона № 7-ФЗ стационарные источники выбросов ЗВ, образующихся при эксплуатации технических устройств, оборудования или их совокупности (установок), виды которых устанавливаются Распоряжением Правительства РФ от 13.03.2019 № 428-р, оснащаются автоматическими средствами измерения и учёта показателей выбросов ЗВ, а также техническими средствами фиксации и передачи информации о показателях выбросов ЗВ. Согласно правилам создания и эксплуатации системы автоматического контроля выбросов ЗВ, непрерывному отслеживанию подлежат

ингредиенты, эмиссия которых превышает пороговые показатели, приведённые в постановлении Правительства РФ от 13.03.2019 № 262.

Система производственного экологического контроля и мониторинга (ПЭКиМ) является ключевым элементом в общей системе обеспечения безопасности функционирования ПТК.

Одним из наиболее значимых мероприятий ПЭКиМ является проведение производственного экологического мониторинга (ПЭМ), который представляет собой комплекс мероприятий по наблюдению за ОС в районе воздействия ПТК и прогнозирование изменения состояния компонентов ОС в процессе его строительства и эксплуатации.

Требования к организации производственного экологического контроля (ПЭК) регламентированы статьёй 67 закона № 7-ФЗ. Цели и задачи ПЭК определены ГОСТ Р 56062-2014, ПЭМ – ГОСТ Р 56059-2014.

Система ПЭКиМ как информационная система основывается на получении первичной информации, характеризующей состояние и динамику объектов управления ОС, в которой она функционирует. Одним из главных показателей эффективности управления данной системой является своевременная и адекватная реакция на изменения в ОС. Это возможно лишь при наличии достаточно эффективной системы оперативного наблюдения и получения необходимой первичной информации для принятия управленческих решений.

Система ПЭКиМ является главной особенностью ПТК и представляет собой многоуровневую систему экологической безопасности, включающую:

- контроль воздуха рабочей зоны посредством автоматических газоанализаторов/газосигнализаторов и дублированием показателей посредством отбора проб в рабочей зоне с последующим анализом в лабораторном комплексе ПТК;

- контроль с заданной периодичностью вентиляционных выбросов в атмосферу (включая контроль автоматическими средствами измерения и учёта показателей выбросов ЗВ), почвы, снежного покрова, ливневых вод промышленной площадки, нормативов образования отходов, мест их накопления и периодичности вывоза с территории ПТК;

- контроль состояния компонентов ОС (атмосферный воздух, почва, снежный покров, подземные воды) на границе санитарно-защитной зоны (СЗЗ) и близлежащих населённых пунктов и акустического воздействия на границе СЗЗ;

– мониторинг компонентов ОС при возможных аварийных ситуациях (в случае их возникновения).

Следует отметить, что все уровни действуют параллельно, независимо друг от друга и защищают от возможных ошибок и отказов на предыдущих уровнях.

Предлагаемая система ПЭКиМ, реализующая «классические» подходы и требования к её организации, в силу специфики ПТК имеет также особые решения. Ниже рассмотрена система ПЭКиМ для этапов строительства и эксплуатации ПТК «Марадыковский» в штатном режиме.

На этапе строительства ПТК «Марадыковский» предусматривается осуществление ПЭКиМ в соответствии с планами-графиками следующих объектов контроля: атмосферный воздух, акустическое воздействие на границе СЗЗ и границе жилой застройки, почва, отходы производства и потребления [5]. В качестве критериев контроля используются предельно допустимые концентрации (ПДК) веществ в объектах контроля, установленные СанПиН 1.2.3685-21.

Мониторинг загрязнения атмосферного воздуха планируется проводить с помощью измерений приземных концентраций веществ в атмосферном воздухе (оксид азота (IV), оксид азота (II), оксид серы (IV), оксид углерода, пыль неорганическая с содержанием оксида кремния (IV) 70–20%, диметилбензол (ксилол) (в период проведения окрасочных работ). Отбор проб планируется в двух точках на границе СЗЗ с подветренной и наветренной стороны и в точке на границе ближайшей жилой зоны (д. Новожило) – 1 раз в квартал (в течение первых 6 месяцев с начала строительства в период наибольшей загрузки строительной техники) и 1 раз в полгода (в последующий период, при условии отсутствия превышений расчётных величин приземных концентраций).

Акустическое воздействие (эквивалентный уровень звука и максимальный уровень звука) будет контролироваться два раза в год в летнее и зимнее время года в двух точках на границах СЗЗ и ближайшей жилой зоны застройки.

По окончании этапа демонтажа и строительства предусмотрен однократный контроль почв на содержание нефтепродуктов на территории промплощадки в месте стоянки строительного-дорожного машин и автотранспорта.

Обращение с отходами производства и потребления определяет контроль за учётом, раз-

дельным сбором отходов по видам, классам опасности и агрегатному состоянию, за накоплением отходов (контроль состояния мест накопления, предельного количества накопления, периодичность вывоза), за наличием разрешительной и отчётной документации, за соблюдением действующих экологических, санитарных, противопожарных норм и правил техники безопасности при сборе и накоплении отходов, установленных СанПиН 2.1.3684-21. Плановые комплексные проверки установлены с периодичностью раз в месяц, внеплановые – при необходимости.

Система ПЭКиМ на промышленной площадке ПТК

На этапе эксплуатации ПТК «Марадыковский» предусматривается осуществление ПЭКиМ следующих объектов контроля [10].

Атмосферный воздух стационарных источников выбросов. В перечень контролируемых веществ включены вещества, имеющие наибольшие расчётные приземные концентрации (более 0,1 ПДК), наибольшую массу выброса, маркерные (специфические) вещества, а также вещества, в отношении которых установлены технологические нормативы, и вещества, для которых определены фоновые концентрации Приказом Минприроды России № 844 и Распоряжением Правительства РФ от 08.07.2015 № 1316-р. Общее количество источников выбросов и источников выбросов, подлежащих контролю, на ПТК «Марадыковский» представлено на рисунке.

Контроль ЗВ в выбросах в атмосферу осуществляется инструментальными (автоматически или в аккредитованной лаборатории) и расчётными методами с периодичностью в зависимости от категории «источник – вредное вещество» 1 раз в месяц, 1 раз в квартал, 2 раза в год, 1 раз в год, 1 раз в 5 лет, указанной в ГОСТ Р 58577-2019.

Контроль выбросов дымовой трубы УТО и, соответственно, эффективности работы газоочистных установок планируется с помощью автоматической системы непрерывного мониторинга выбросов ЗВ в атмосферу по следующим параметрам: объёмный расход газозооцистой смеси, температура, давление, кислород, вода, взвешенные вещества, оксид углерода (II), оксид азота (IV), оксид азота (II), оксид серы (IV), хлороводород, фтороводород. Для остальных маркерных веществ с целью подтверждения технологических показателей термического обезвреживания и соблюдения норматива допустимых выбросов осуществля-

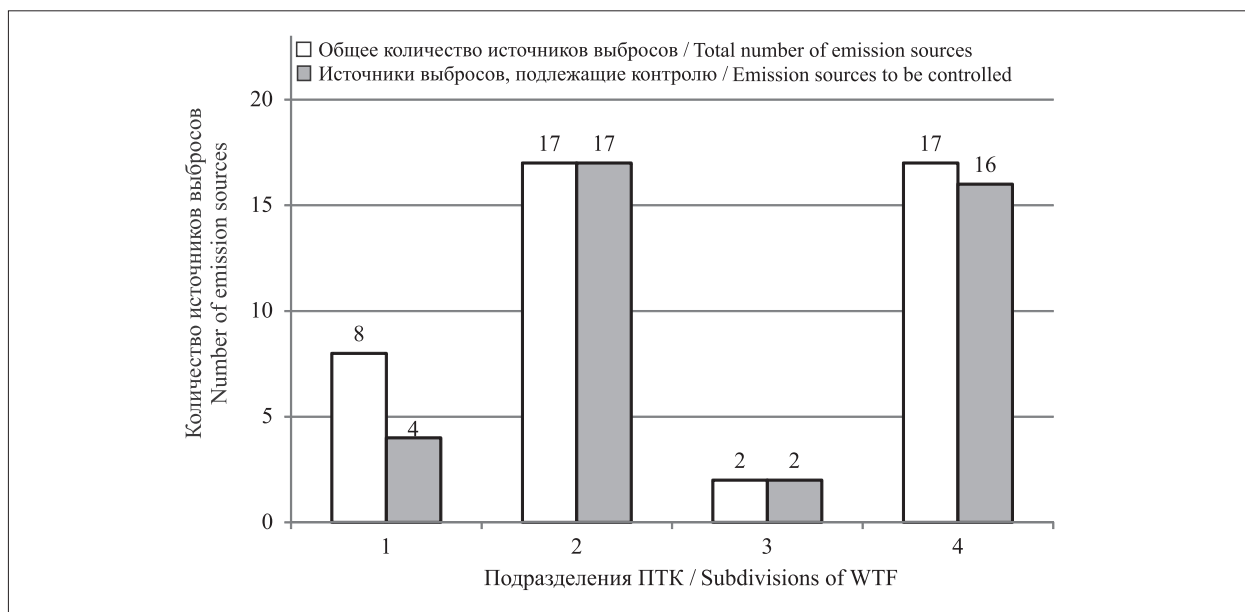


Рис. Источники выбросов на ПТК «Марадыковский» [10].
 Подразделения ПТК: 1 – корпус УТО, 2 – корпус ФХОУ, 3 – установка ДРСО, 4 – инфраструктура
Fig. Sources of emissions at WTF “Maradykovsky” [10].
 Subdivisions of WTF: 1 – thermal waste treatment department, 2 – department of physical and chemical waste treatment, 3 – an equipment for mercury-containing waste, 4 – infrastructure

ется инструментальный контроль посредством отбора проб и проведением количественного химического анализа в аккредитованных лабораториях. Инструментальным методом будет контролироваться содержание следующих веществ: бенз[а]пирен; диоксины (в пересчёте на 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-1,4-диоксин); кадмий и его соединения; ванадия пентаоксид; кобальт и его соединения (кобальта оксид); никель, оксид никеля (в пересчёте на никель); медь, оксид меди, сульфат меди, хлорид меди (в пересчёте на медь); марганец и его соединения; мышьяк и его соединения; свинец и его соединения (в пересчёте на свинец); хром (VI); ртуть; бромоводород; оксид алюминия; оксид фосфора (V).

Выбросы от остальных источников корпуса термического обезвреживания будут контролироваться инструментальными методами аккредитованной лабораторией.

Инструментальному контролю на источниках выбросов линий ФХОУ подлежат следующие показатели:

- хлорид железа (III) (в пересчёте на железо), серная кислота, хлор – от отделений подготовки отходов к утилизации;
- азотная кислота, хлороводород, фтороводород, серная кислота, хлор – от линии переработки кислотно-щелочных отходов;
- хром, азотная кислота, серная кислота, хлороводород, фтороводород – от линии переработки хромсодержащих отходов;

– циановодород – от линии переработки цианосодержащих отходов;

– хлорид железа (III) (в пересчёте на железо), углерод (пигмент чёрный), азотная кислота, хлороводород, серная кислота, бензол, гидроксibenзол (фенол) – от линии переработки отходов, содержащих органические компоненты;

– взвешенные вещества, аммиак, хлороводород, серная кислота, углеводороды предельные C₁₂-C₁₉ – от линии переработки медно-аммиачных отходов;

– хлорид железа (III) (в пересчёте на железо), серная кислота, взвешенные вещества – от линии обессоливания воды;

– оксиды металлов: алюминия, кадмия, магния, меди, никеля и кобальта (в пересчёте на металл); марганец и его соединения (в пересчёте на оксид марганца (IV)); свинец и его неорганические соединения (в пересчёте на свинец); бенз[а]пирен; оксид азота (IV); оксид азота (II); оксид серы (IV); оксид углерода; пыль неорганическая, содержащая более 70% оксида кремния (IV), – выбросы от линии термообработки гидроксидов металлов.

Инструментальный контроль выбросов установки демеркуризации планируется по ртути и пыли неорганической, содержащей более 70% оксида кремния (IV).

Выбросы в атмосферу от вспомогательных зданий и сооружений также будут контролироваться инструментальными и расчётными методами с определённой периодичностью.

Воздух промышленной площадки контролируется в двух точках 1 раз в квартал по следующим показателям: взвешенные вещества, оксид углерода, оксид азота (IV), оксид азота (II), оксид серы (IV), бенз[а]пирен, хлорид железа (III) (в пересчёте на железо), медь, кадмий, хром (VI), ртуть, свинец, цинк, кобальт, олово, никель, хлороводород, фтороводород, углеводороды предельные C₁₂–C₁₉, циановодород, барий, ванадий, марганец, мышьяк, сероводород.

В **ливневых водах** предполагается определять взвешенные вещества, нефтепродукты, водородный показатель (рН) и химическое потребление кислорода (ХПК) в двух точках на входе и выходе очистных сооружений 1 раз в месяц в тёплое время года.

Наблюдения за состоянием **почв** необходимо проводить в комплексе с наблюдениями за атмосферным воздухом. С периодичностью 1 раз в год контролю подлежат: мышьяк, медь, кадмий, хром, ртуть, свинец, цинк, кобальт, олово, никель (валовые формы), сульфаты, нефтепродукты, бенз[а]пирен, азот аммонийный, азот нитритный, азот нитратный, массовая доля влаги (влажность), фосфор валовый, острая токсичность, обменная кислотность, подвижный фосфор по методу Кирсанова.

Порядок контроля обращения с отходами производства и потребления аналогичен таковому при строительстве ПТК «Марадыковский». Кроме того, запланирован контроль соответствия каждой партии полученных вторичных материальных ресурсов (готовых продуктов) требованиям технических условий.

Система ПЭКиМ в границах СЗЗ и населённых пунктах

Предусмотрено отслеживание качества **атмосферного воздуха** в точках по направлениям векторов «розы ветров» на границе СЗЗ, 6 точек – на границе жилой зоны: д. Новожила, д. Марадыково, д. Ерши, д. Серичи, пгт Мирный (2 точки) 1 раз в квартал по веществам: взвешенные вещества, оксид углерода, оксид азота (IV), оксид азота (II), оксид серы (IV), бенз[а]пирен, железо, медь, кадмий, хром, ртуть, свинец, цинк, кобальт, олово, никель, хлороводород, фтороводород, углеводороды, циановодород, сероводород, барий, ванадий, марганец, мышьяк. Кроме того, определён ПЭКиМ содержания диоксинов (в пересчёте на 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-1,4-диоксин) в двух точках на границе СЗЗ и на границе ближайшей жилой зоны (пос. Новожила) с периодичностью контроля 1 раз в год.

Проведение ПЭКиМ **почвы** планируется с периодичностью 1 раз в год в точках по направлениям векторов «розы ветров» на границе СЗЗ и на расстоянии, соответствующем двух- и трёхкратным размерам СЗЗ. В почвах рекомендовано определять показатели, аналогичные таковым на территории промплощадки. Дополнительно предусмотрен мониторинг загрязнения почвы на содержание дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов (в пересчёте на 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-парадиоксин и его аналоги) 1 раз в год в двух точках на границе СЗЗ (в направлении максимального распределения приземных концентраций) и на границе ближайшей жилой зоны (пос. Новожила).

В точках пробных площадок отслеживания состояния почвы (по направлениям векторов «розы ветров» на границе СЗЗ) будет проводиться отбор проб **снежного покрова** с периодичностью 1 раз в год в период наибольшего накопления влагозапаса в снеге. Определяемые параметры и вещества: мышьяк, медь, кадмий, хром, ртуть, свинец, цинк, кобальт, олово, никель, сульфаты, нефтепродукты, бенз[а]пирен, водородный показатель (рН), взвешенные вещества, цианиды, железо общее, электропроводность. Порядок контроля и мониторинга дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в снежном покрове аналогичен таковому в почве.

Для **подземных вод** ПЭКиМ будет обеспечиваться существующей сетью наблюдательных скважин. Помимо гидродинамических наблюдений (измерение уровня и температуры подземных вод), 2 раза в год в тёплое время года будет проводиться химико-аналитический контроль следующих показателей: хлоридов, нитратов, нитритов, сульфатов, гидрокарбонатов, железа общего, сухого остатка, рН, ХПК, биохимического потребления кислорода (БПК), мышьяка, меди, хрома, цинка, свинца, ртути, кадмия, кобальта, олова, окисляемости перманганатной, общей жёсткости, ионов аммония, магния, натрия, калия, кальция, никеля, бензола, фенола, синтетических поверхностно-активных веществ, цианидов, фосфатов, фторидов, нефтепродуктов.

Акустическое воздействие (эквивалентный уровень звука, максимальный уровень звука) на ОС будет контролироваться 2 раза в год зимой и летом в точках по направлениям векторов «розы ветров» на границе СЗЗ.

Решение о необходимости проведения наблюдений за объектами **растительного мира** будет принято по результатам анализа

Таблица / Table

Сведения о количестве контролируемых ЗВ (параметров) при осуществлении ПЭЖиМ в период строительства и эксплуатации ПТК
 The number of controlled pollutants (parameters) for an industrial environmental control and monitoring during the construction and an operation of WTF

Объект контроля Control object	Количество контролируемых ЗВ(параметров) Number of controlled pollutants (parameters)		
	в период строительства ПТК / during the construction of WTF	в период эксплуатации ПТК during the operation of WTF	
		промплощадка industrial site	СЗЗ и границы населённых пунктов / sanitary and protective buffer and borders of settlements
Воздух промышленной площадки Air at industrial site	–	25	–
Атмосферный воздух Atmospheric air	6	–	26
Ливневые воды Rain water	–	4	–
Почва / Soil	1	21	22
Снежный покров Snow cover	–	–	19
Подземные воды Underground water	–	–	33
Акустическое воздействие Acoustic impact	2	–	2
Отходы производства и потребления Production and consumption waste	–	56	–
Вторичные материальные ресурсы Secondary resources	–	8	–

геохимических данных о состоянии грунтовых вод и (или) почвенного покрова при наличии свидетельств их загрязнения, **животного мира** – по результатам анализа данных о состоянии растительного покрова при наличии свидетельств его загрязнения и (или) по результатам анализа физиономических данных о состоянии растительного покрова при наличии свидетельств об его угнетении, **поверхностными водными объектами** – по результатам экологического контроля и мониторинга компонентов ОС.

Общее количество контролируемых показателей состояния компонентов ОС (воздух промышленной площадки, атмосферный воздух, почва, снежный покров, подземные воды) при реализации системы ПЭЖиМ на этапе эксплуатации ПТК «Марадыковский» включает 150 показателей (табл.).

По результатам проведения ПЭЖиМ в соответствии с Приказом Минприроды России от 18.02.2022 № 109, ГОСТ Р 56059-2014 формируются отчёты. После проведения ПЭЖиМ

в течение первого года эксплуатации ПТК перечень исследуемых ингредиентов и периодичность могут быть скорректированы. Предлагаемая к реализации система ПЭЖиМ соответствует требованиям ИТС 22.1-2021.

На ПТК «Марадыковский» планируется создание лабораторного комплекса, включающего в себя экспресс-лабораторию, лабораторию технологического контроля, лабораторию мониторинга окружающей среды, лабораторию контроля условий труда и предназначенного для всестороннего и полного обеспечения аналитического контроля производственного цикла обработки, утилизации и обезвреживания отходов I и II классов опасности и состояния компонентов ОС в районе расположения ПТК.

Заключение

Показаны особенности создания комплексной многоуровневой системы экологической безопасности, предусматривающей

проведение производственного экологического контроля и мониторинга, целью которого является оценка соблюдения экологических нормативов (выбросов ЗВ в атмосферный воздух, нормативов образования отходов, акустического воздействия) и гигиенических нормативов содержания ЗВ в компонентах ОС (атмосферный воздух, почва, снежный покров, подземные воды) на границе СЗЗ и населённых пунктах при эксплуатации ПТК по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности «Марадыковский». Отвечающая современным требованиям нормативных документов многоуровневая система экологического контроля и мониторинга позволит адекватно отслеживать изменения состояния компонентов ОС при эксплуатации ПТК «Марадыковский».

References

1. Mitina N.N., Gnetov E.M. The utilization of industrial waste in Russia and in the world: problems and solutions // *Neftegaz.RU*. 2020. No. 3. P. 98–105 [Internet resource] <https://magazine.neftegaz.ru/articles/ekologiya/536780-utilizatsiya-promyshlennykh-otkhodov-v-rossii-i-v-mire-problemy-i-resheniya/> (Accessed: 26.10.2022) (in Russian).
2. Chupis V.N. The System of ecological monitoring of chemical weapons decommissions plants. Experience of exploitation and the main directions of development // *Theoretical and Applied Ecology*. 2010. No. 1. P. 27–34 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2010-1-027-034
3. Ashikhmina T.Ya. Scientific methodological grounds of complex ecological environment monitoring in the vicinity of chemical weapon storage and destruction objects // *Theoretical and Applied Ecology*. 2007. No. 2. P. 23–34 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2007-2-023-34
4. Karmishin A.Y., Kruglov V.A., Pavlenko E.P., Pomnikova A.V., Rud V.L. The system of state environmental control and monitoring in the chemical weapons destruction areas and the system of industrial environmental monitoring of chemical weapons storage and destruction facilities: the ways of its future use // *Theoretical and Applied Ecology*. 2016. No. 4. P. 46–55 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-4-046-055
5. Novoydarsky Yu.V. Implementation of the system of ecological control and monitoring at the chemical weapons storage and decommission plant in Maradykovsky Settlement in Kirov Region // *Theoretical and Applied Ecology*. 2012. No. 3. P. 68–75 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2012-3-068-075
6. Kholstov V.I., Treghub A.P., Ashikhmina T.Ya. Multilevel system of industrial environmental control and monitoring of chemical weapons stockpiles decommission in the Russian Federation // *Theoretical and Applied Ecology*. 2013. No. 4. P. 76–87 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2013-4-076-087
7. Korolkov M.V., Mazhuga A.G. Fundamentals of the state policy of the Russian Federation on the creation new branch of industrial waste processing // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 6–12 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-006-012
8. Petrova A.S. New conditions for handling wastes of I–II classes. Prospects for business and government // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 203–209 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-203-209
9. Makarova A.S., Fedoseev A.N. Stabilization of mercury from mercury-containing waste with sulfur and pyrite // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 81–85 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-081-085
10. Project documentation “Industrial and technical complex for the processing, disposal and disposal of waste of I and II hazard classes “Maradykovsky”, Section 8. List of measures for environmental protection, code 116.3-01-OOS. AO “GSPI”, 2021 (in Russian).

Мультифрактальный спектр структуры вариационных рядов наблюдений для интерпретации зонирования территории урбоэкосистемы

© 2022. Ю. А. Тунакова¹, д. х. н., профессор, зав. кафедрой,
С. В. Новикова¹, д. т. н., профессор,
А. Р. Шагидуллин², к. ф.-м. н., с. н. с., В. С. Валиев², с. н. с.,

¹Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А. Н. Туполева (КАИ),

420126, Россия, г. Казань, ул. Четаева, д. 18,

²Институт проблем экологии и недропользования АН РТ,
420087, Россия, г. Казань, ул. Даурская, д. 28,

e-mail: juliaprof@mail.ru

Использование традиционных методов анализа массива данных наблюдений за изменчивостью содержания загрязняющих веществ (ЗВ) в компонентах урбоэкосистемы не позволяет определить её степень устойчивости. Оценка состояния урбоэкосистемы, как сложной неравновесной системы, возможна с использованием мультифрактальных спектров системы. Предложен подход для экспертной оценки результатов зонирования территорий по уровню загрязнения атмосферного воздуха с использованием мультифрактального анализа, который позволяет выявлять структурные различия с интегральной визуализацией состояний кластеров. Отдалённость мультифрактальных спектров, построенных для разных уровней загрязнения атмосферного воздуха, от критических значений свидетельствует о достаточно устойчивом состоянии урбоэкосистемы, и наоборот. Исследования проводились на территории крупного промышленного центра г. Нижнекамска и предварялись кластерным анализом массивов данных наблюдений за содержанием приоритетных для контроля ЗВ в атмосферном воздухе. Реализована нейросетевая кластеризация с определением степени разбиения данных на кластеры по авторской методике нейросетевой фильтрации. Оценивалось превышение концентраций ЗВ над их пороговыми содержаниями – медианами ранжированного ряда значений. Расчёт мультифрактальных спектров наборов данных и их сопоставление по кластерам показывает, что в кластере 0 сильнее выражена изменчивость содержаний ЗВ. Структуры спектров кластеров 1 и 2 свидетельствует о большем влиянии дестабилизирующих систему факторов и фиксируют начало перехода системы на новый структурный уровень. Таким образом, баланс исследуемой системы находится в динамическом равновесии между состояниями зафиксированными кластерами 1 и 2, при этом вектор развития системы в целом может изменяться и быть направлен как в сторону структурных характеристик кластера 1, так и в сторону изменчивости, охваченной кластером 2. Расчёт и анализ мультифрактальных спектров компонента урбоэкосистемы позволяют оценить структурную устойчивость и степень динамической сбалансированности урбоэкосистемы в целом.

Ключевые слова: атмосферный воздух, загрязняющие вещества, зонирование территории, кластерный анализ, мультифрактальный анализ.

Multifractal spectrum structure of variation series of observations to interpret the zoning of the territory of urban ecosystems

© 2022. Y. A. Tunakova¹ ORCID: 0000-0002-8826-8639, S. V. Novikova¹ ORCID: 0000-0001-8207-1010,
A. R. Shagidullin² ORCID: 0000-0003-3837-6110, V. S. Valiev² ORCID: 0000-0002-8848-5326,

¹Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI,
18, Chetaeva St., Kazan, Russia, 420126,

²Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use
of Tatarstan Academy of Sciences,

28, Dauruskaya St., Kazan, Russia, 420087,
e-mail: juliaprof@mail.ru

The use of traditional methods of analysis of the array of observation data on the variability of pollutant content in the components of the urban ecosystem does not allow us to determine its degree of stability. Broad assessments of the state of urban ecosystem as a complex nonequilibrium system are possible with the assessment of multifractal spectra of the system. The approach for expert estimation of the results of zoning of territories on the level of atmospheric air

pollution using multifractal analysis, which allows to reveal structural differences with integral visualization of the cluster states, is offered. The distance of multifractal spectra constructed for different levels of atmospheric air pollution from critical values indicates a sufficiently stable state of urban ecosystem, and vice versa. The research was conducted on the territory of a large industrial center of Nizhnekamsk and was preceded by a cluster analysis of observational data arrays for the content of pollutants of priority for control in the atmospheric air. The neural network clustering with the determination of the degree of data partitioning into clusters by the author's technique of neural network filtering was implemented. The excess of pollutant concentrations over their threshold contents – medians of the ranked series of values was evaluated. Calculation of multifractal spectra of data sets and their comparison by clusters shows that in cluster 0 the variability of pollutant contents is more pronounced. The structures of the spectra of clusters 1 and 2 testify to a greater influence of the factors destabilizing the system and fix the beginning of the transition of the system to a new structural level. Thus, the balance of the system under study is in dynamic equilibrium between the states fixed by clusters 1 and 2, while the vector of development of the system as a whole can change and be directed both towards the structural characteristics of cluster 1 and towards the variability covered by cluster 2. Calculation and analysis of multifractal spectra of the urban ecosystem component allows us to assess the structural stability and the degree of dynamic balance of the urban ecosystem as a whole.

Keywords: atmospheric air, pollutants, area zoning, cluster analysis, multifractal analysis.

Поступление загрязняющих веществ (ЗВ) с масштабными, многокомпонентными, отличающимися по параметрам выбросами на территорию урбоэкосистемы является доминирующим, характеризующим интенсивность антропогенного воздействия фактором. Оценка уровня загрязнённости атмосферного воздуха проводится на основании ежесуточных результатов наблюдений на участках пробоотбора с формированием массива данных. Соответственно, результаты оценки чувствительны к объёму взятой выборки данных, так как только на достаточно большом числе наблюдений можно получить репрезентативное представление структурных вариантов. С другой стороны, очевидно, что доля наблюдений, соответствующих тому или иному варианту, всегда взаимосвязана с долями наблюдений всех прочих вариантов, так как представлена относительно их общего числа, а сумма всех долей равна 1.

В связи с этим изменчивость структуры распределения долей разных вариантов сводится к выяснению зависимости числа таких вариантов от размера общей выборки данных и от величины расхождения значений долей различных вариантов друг от друга. Иначе говоря, увеличение общего числа наблюдений (особенно связанное с увеличением площади обследованной территории), способно увеличить число возможных вариантов содержания ЗВ как в сторону увеличения, так и в сторону снижения их концентраций. Совокупность вариантов формирует структуру изменчивости этого содержания, проявляющую в определённых диапазонах значений объёма выборки свойства фрактала. Изменчивость той или иной структуры может быть представлена в виде оценки отдельных фрактальных размерностей наблюдаемых распределений и в форме их мультифрактальных спектров [1–3].

Фрактальное представление структуры распределения данных представляет собой её образ, воспроизводящийся до тех пор, пока рассматриваемая система продолжает находиться в условиях, обеспечивающих формирование этой структуры. Системы, находящиеся в схожих условиях, представлены схожими фрактальными размерностями, и наоборот. Это обстоятельство позволяет использовать фрактальные размерности различных структур для определения их схожести. Следует отметить, что теоретические основы и алгоритмы расчёта мультифрактальных спектров известны достаточно давно и с успехом применяются во многих сферах, предоставляя мощный инструмент для понимания нелинейной динамики сложных процессов.

В частности методология практического применения фракталов и мультифрактальных спектров была подробно рассмотрена применительно к оценке структуры экологических сообществ [1, 2, 4, 5], при изучении климатических факторов [6], в медицине и физиологии [7–13], при оценке загрязнения объектов окружающей среды [14, 15] и во многих других областях [16, 17].

Фрактальность распределения концентраций ЗВ в массиве данных наблюдений отражает его структурную гетерогенность, при этом изменение условий, формирующих загрязнение, приведёт и к изменению структуры, что, в свою очередь, сопровождается изменением её мультифрактального спектра. Наличие фрактальности в распределении указывает на устойчивую динамику системы. Фрактальность разрушается при одинаковой представленности всех вариантов, наличии только одного варианта, а также при критическом снижении числа наблюдений.

Подобный подход широко используется в последнее время при оценке изменчивости

временных рядов данных, например, мультифрактальный анализ колебаний без тренда, вскрывающий временную динамику фрактальной размерности структуры [13–14]. Вместе с этим сопоставление мультифрактальных спектров оказывается полезным и при оценке отдельных частей системы, а также различных фиксированных её состояний [11, 17].

Целью работы являлось получение и анализ мультифрактальных спектров различных структур распределения загрязняющих веществ в атмосферном воздухе крупного промышленного города для экспертной оценки результатов зонирования территории методами кластерного анализа и оценки устойчивости урбоэкосистемы.

Объекты и методы исследования

Выделение отдельных групп данных, осуществляющееся в результате их кластеризации, как правило, сопровождается экспертной оценкой, верифицирующей качество этого выделения. При этом возникают задачи сопоставления выделенных подмножеств друг с другом, выяснения степени их структурной неоднородности, при оценках уровня загрязнения территории, ранжировании полученных зон по степени воздействия совокупности разноразмерных факторов с различной степенью значимости.

По нашему мнению, использование мультифрактального анализа оптимально решает задачу оценки структурной неоднородности, позволяя оценить степень её сбалансированности, а в том случае, если оценивается уровень загрязнения компонента урбоэкосистемы – атмосферного воздуха, определить соотношение случая и закономерности при формировании загрязнения.

При оценке изменчивости структуры загрязнения природных сред или объектов матрица структурных вариантов в простейшем случае состоит из: 1) числа возможных вариантов S , равного числу определяемых показателей, для которых установлен порог, например, содержание в воздухе отдельных примесей; 2) числа показателей в каждом образце S_n , по которым отмечено превышение порога; 3) общего числа наблюдений с превышением по всем образцам N .

Разнообразие структурных вариантов, а значит, и чувствительность метода оценки обеспечивается размером фрактальной ячейки – сопоставлением кратности превышения с разными порядками пороговых концентраций –

1; 0,5; 0,1 и т. д. В нашем исследовании размер ячейки подбирали отдельно для каждого вещества, он был равен соответствующим медианам ранжированных рядов кратностей превышения этих веществ. Полученные по каждому веществу количества превышений заданного для них порога выстраивались в ряд, для которого и строился мультифрактальный спектр.

При равной частоте превышений по всем показателям спектр свёртывается в точку, стремящуюся к началу координат. Таким образом, фрактал возникает при появлении структуры, отражающей изменчивость уровня загрязнения, и исчезает, когда эта изменчивость сглаживается. При этом для построения мультифрактального спектра совершенно неважно число анализируемых факторов, типы данных, которыми они представлены, или их размерность. Необходимо только сопоставить значения каждого фактора с их пороговыми значениями.

Исследования проводили на территории г. Нижнекамска. Сформированная урбоэкосистема на территории данного города, вследствие высокой антропогенной нагрузки стационарных источников выбросов предприятий химической и нефтехимической промышленности, является типичной для целого ряда урбоэкосистем восточной части Российской Федерации (города Стерлитамак, Дзержинск, Сызрань, Новокуйбышевск, Соликамск и др.), что делает актуальным данное исследование. В г. Нижнекамске 98% выбросов осуществляют предприятия Нижнекамского промышленного узла, находящегося в южно-восточной части города.

Результаты и обсуждение

В рамках исследования был рассмотрен массив данных измерений в атмосферном воздухе г. Нижнекамска на участках наблюдений за содержанием восьми ЗВ: оксида и диоксида азота, аммиака, оксида углерода, диоксида серы, сероводорода, толуола и суммарной концентрации предельных углеводородов (C_1-C_{11}). Экспериментальные измерения концентраций перечисленных ЗВ в воздухе проводили на 17 участках пробоотбора, с 3 повторами в зимний период времени, в условиях относительно ровного фона температур (-16–-7 °C) и слабых ветров (1–2 м/с).

Группирование (зонирование) участков отбора производили методом кластерного анализа на основе SOM-карт с применением авторской методики нейросетевой фильтрации, которая подробно описана в работе

Ю. А. Тунакова, С. В. Новикова, А. Р. Шагидуллин, В. С. Валиев
«Мультифрактальный спектр структуры вариационных рядов
наблюдений для интерпретации зонирования территории
урбоэкосистемы». С. 60

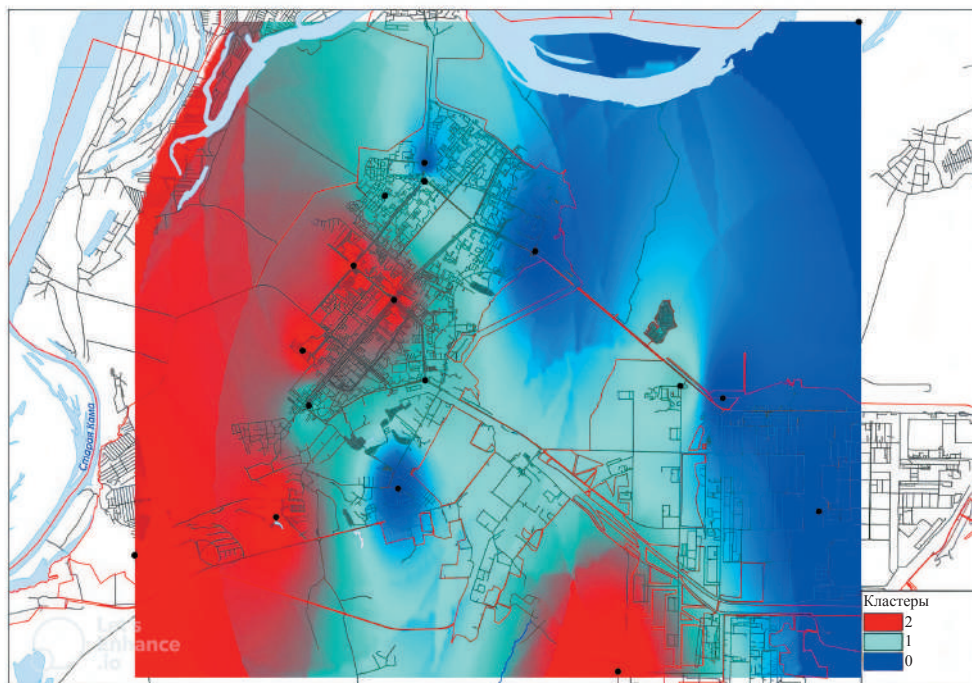


Рис. 1. Расположение участков отбора проб воздуха и группирующих их кластеров
Fig. 1. Location of air sampling plots and their grouping clusters

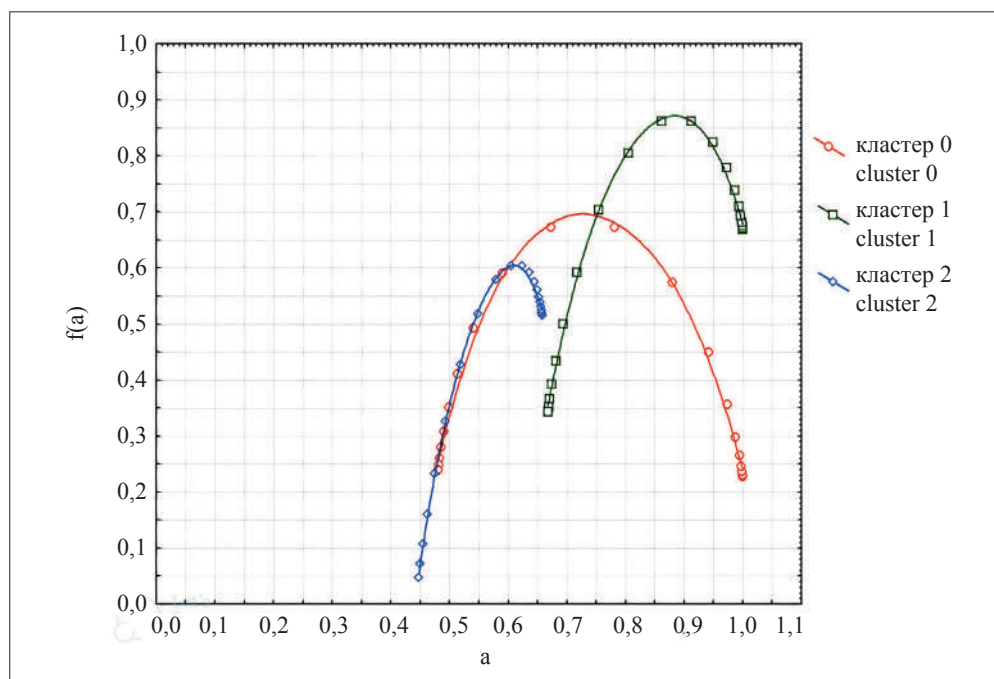


Рис. 2. Мультифрактальные спектры, отражающие структуру распределения данных
в выделенных кластерах
Fig. 2. Multifractal spectra reflecting the structure of data distribution
in selected clusters

[18]. Расчёты и визуализацию выполняли в аналитическом математическом пакете Deductor Studio версии 4.3. В качестве пороговых концентраций при оценке содержания ЗВ использовали среднесуточные значения ПДК_{с.с.}. В результате анализа было сформировано три кластера данных (0, 1 и 2). Визуализация группировки участков пробоотбора по трём территориальным зонам урбоэкосистемы на территории г. Нижнекамска показана на рисунке 1 (см. цв. вкладку I). Сопоставление концентраций ЗВ, относящихся к отдельным выделенным кластерам, с ПДК_{с.с.} показало, что зонирование с помощью нейросетевого каскадного SOM-фильтра на основе карт Кохонена позволяет классифицировать участки территории урбоэкосистемы по уровню загрязнения атмосферного воздуха.

Зона 1 (Кластер 0) включает 5 контрольных участков и характеризуется относительно средним содержанием всех исследуемых ЗВ. Повышенные содержания относительно ПДК в данной зоне отмечены для оксида углерода и оксида азота (в 5 раз).

Зона 2 (Кластер 1) включает 6 участков измерения. В целом содержание ЗВ в данной зоне ниже аналогичных значений в остальных двух зонах. Содержание ЗВ или находится на том же уровне, или повышено (не более чем в 2 раза относительно ПДК_{с.с.} диоксида азота и аммиака).

Зона 3 (Кластер 2) содержит 6 контрольных участков. Повышения содержания ЗВ относительно порогов варьируют от умеренных до ярко выраженных. Значительные превышения ПДК_{с.с.} отмечены по содержанию диоксида серы (в 6 раз) и на некоторых участках – углеводородов (в 4 раза). Характерной чертой кластера можно назвать его неоднородность, присутствуют как участки с самыми высокими, так и самым низкими значениями содержания ЗВ.

В результате сопоставления экспериментальных данных было отмечено, что наиболее благоприятная ситуация складывается на участках наблюдений, объединённых кластером 1, в которых доля высоких концентраций примесей в атмосферном воздухе ниже, чем в кластере 0 и особенно в кластере 2.

Для проверки эффективности мультифрактального анализа для увеличения информативности зонирования территории методом кластерного анализа были получены и исследованы мультифрактальные спектры трёх наборов данных о содержании ЗВ в приземном слое атмосферного воздуха.

Так как кластеры отражают некоторые динамически равновесные состояния, то

мультифрактальные спектры, полученные по наборам экспериментальных данных, входящих в каждый из кластеров, представляют характеристику уравниваемости этих состояний. Расчёт мультифрактальных спектров и их сопоставление указывает на различную структурированность анализируемых рядов в разных кластерах (рис. 2, см. цв. вкладку I). Очевидно, что в кластере 0 ярче выражена изменчивость данных, так как кривая спектра у него самая широкая. В то же время данные в этом кластере имеют наиболее сбалансированную структуру, так как график его спектра симметричен.

В связи с тем, что мультифрактальный спектр кластера 1 выше остальных, структура его данных представлена самым низким разнообразием вариантов, при этом она имеет некоторую асимметрию, однако структурные доминанты отсутствуют, т. е. для данных характерно относительно постоянное, равномерно представленное и небольшое число вариантов.

Мультифрактальный спектр кластера 2 указывает на наличие доминирующих вариантов, так как имеет ярко выраженную левостороннюю асимметрию («хвост», сдвинутый влево). Фрактальная структура данных этого кластера наименее устойчива и характеризует наиболее нестабильное состояние описываемой системы.

Все три спектра указывают на выраженную фрактальность распределения данных в выделенных кластерах, т. е. все структуры данных, рассматриваемые в пределах того или иного кластера, представляют собой фракталы с разной степенью устойчивости. Более выраженные левые части спектров структуры кластеров 1 и 2 указывают на появление преобладающих (доминирующих) по величине вариантов, что свидетельствует о более ярком присутствии в этих кластерах дестабилизирующих систему факторов. Структурная гетерогенность набора содержаний ЗВ в разных кластерах отражает изменение условий, формирующих уровень загрязнения, а наличие фрактальности в распределении указывает на устойчивую динамику системы, при этом кластер 0 является сбалансированной структурной версией двух других состояний системы, а кластеры 1 и 2 фиксируют начало перехода системы на новые, но различные структурные уровни.

Заключение

Мультифрактальный анализ является объективным инструментом экспертной

оценки результатов кластерного анализа, с помощью которого можно рассчитать устойчивость структуры каждого кластера и указать на структурные различия между ними, что необходимо как при решении проблемы количества выделяемых кластеров, так и при составлении характеристики их состояния. Так как кластеры группируют данные, отражая разные состояния урбоэкосистемы, то мультифрактальные спектры можно использовать в виде интегральной визуализации этих состояний.

Расчёт и анализ мультифрактальных спектров позволяет оценить фрактальность и структурную устойчивость того или иного набора данных, а в тех случаях, когда эти данные представляют срез состояния компонента урбоэкосистемы – степень его динамической сбалансированности.

Так как для построения мультифрактальных спектров необходима лишь оценка структуры распределения оцениваемых факторов, а сам анализ не требует приведения данных к общей размерности, оперируя лишь частотными характеристиками представленных событий, то именно мультифрактальный спектр является визуализацией различных зональных совокупностей характеристик, фиксирующих различные пространственно-временные состояния динамического равновесия урбоэкосистемы, формирующейся на территории крупного промышленного центра.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению 075-03-2022-122 от 14 января 2022 г. (номер темы fzsu-2020-0021).

References

1. Rozenberg G.S. Fractal methods of analysis of structure of community // Principy ekologii. 2018. V. 7. No. 4. P. 4–43 (in Russian). doi: 10.15393/j1.art.2018.8406
2. Isaeva V.V., Karetin Yu.A., Chernyshev A.V., Shkuratov D.Yu. Fractals and chaos in biological morphogenesis. Vladivostok: Institute of Marine Biology FEB RAS, 2004. 128 p. (in Russian).
3. Damiani G. Evolutionary meaning, functions and morphogenesis of branching structures in biology // Fractals in Biology and Medicine. 1994. V. 4. P. 104–115.
4. Gelashvili D.B., Iudin D.I., Rozenberg G.S., Solntsev L.A., Yakimov V.N. Multifractal structures in bioecology // Nonlinear world. 2008. V. 6. No. 11–12. P. 697–703 (in Russian).
5. Levich A.P. The structure of ecological communities. Moskva: Publishing House of Moscow State University, 1980. 180 p. (in Russian).
6. Herrera-Grimaldi P., Garcia-Marin A.P., Estevez J. Multifractal analysis of diurnal temperature range over Southern Spain using validated datasets // Chaos. 2019. V. 29. No. 6. Article No. 063105. doi: 10.1063/1.5089810
7. Dutta S., Ghosh D., Chatterjee S. Multifractal detrended fluctuation analysis of human gait diseases // Frontiers in Physiology. 2013. V. 4. Article No. 274. doi: 10.3389/fphys.2013.00274
8. De Souza Santos D., Dos Santos L.C., De Albuquerque Tavares Carvalho A., Leao J.C., Delrieux C., Stosic T., Stosic B. Multifractal spectrum and lacunarity as measures of complexity of osseointegration // Clinical Oral Investigations. 2016. V. 20. No. 6. P. 1271–1278. doi: 10.1007/s00784-015-1606-1
9. Dey P. Multifractal spectrum of chorionic villi: a novel approach // Analytical and Quantitative Cytology and Histology. 2011. V. 33. No. 4. P. 211–214.
10. Fink P.W., Shultz S.P., D'Hondt E., Lenoir M., Hills A.P. Multifractal analysis differentiates postural sway in obese and nonobese children // Motor Control. 2019. V. 23. No. 2. P. 262–271. doi: 10.1123/mc.2016-0085
11. Reyes-Manzano C.F., Lerma C., Echeverria J.C., Martinez-Lavin M., Martinez-Martinez L.A., Infante O., Guzman-Vargas L. Multifractal analysis reveals decreased non-linearity and stronger anticorrelations in heart period fluctuations of fibromyalgia patients // Frontiers in Physiology. 2018. V. 9. Article No. 1118. doi: 10.3389/fphys.2018.01118
12. Makra P., Menyhart A., Bari F., Farkas E. Spectral and multifractal signature of cortical spreading depolarisation in aged rats // Frontiers in Physiology. 2018. V. 9. Article No. 1512. doi: 10.3389/fphys.2018.01512
13. Gadhomi K., Do D., Badilini F., Pelter M.M., Hu X. Wavelet leader multifractal analysis of heart rate variability in atrial fibrillation // Journal of Electrocardiology. 2018. V. 51. No. 6S. P. 83–87. doi: 10.1016/j.jelectrocard.2018.08.030
14. Dong Q., Wang Y., Li P. Multifractal behavior of an air pollutant time series and the relevance to the predictability // Environmental Pollution. 2017. V. 222. P. 444–457. doi: 10.1016/j.envpol.2016.11.090
15. Xue Y., Pan W., Lu W.Z., He H.D. Multifractal nature of particulate matters (PMs) in Hong Kong urban air // The Science of the Total Environment. 2015. V. 532. P. 744–751. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.06.065
16. Ihlen E.A. Multifractal analyses of response time series: a comparative study // Behavior Research Methods. 2013. V. 45. No. 4. P. 928–945. doi: 10.3758/s13428-013-0317-2
17. Jaffard S., Seuret S., Wendt H., Leonarduzzi R., Abry P. Multifractal formalisms for multivariate analysis // Proceeding Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2019. V. 475. Article No. 2229. doi: 10.1098/rspa.2019.0150
18. Tunakova Y.A., Novikova S.V., Shagidullin A.R., Valiev V.S., Morais A.J. Approaches for evaluation and quality management of urban ecosystem components using neural network modeling methods // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 4. P. 31–36 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-4-031-036

Комплексный подход к геоэкологической оценке объектов накопленного вреда

© 2022. О. Л. Качор¹, д. т. н., руководитель департамента,
 А. В. Паршин^{1,2}, к. г.-м. н., научный руководитель института,
 В. В. Трусова^{1,2}, к. т. н., с. н. с.,

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет,
 664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83,

²Институт геохимии им. Виноградова СО РАН,
 664074, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А,

e-mail: olgakachor@geo.istu.edu, sarhin@geo.istu.edu, vvtrusova@geo.istu.edu

В статье рассматривается пример решения проблемы детальной и быстрой геоэкологической оценки техногенно нарушенной территории за счёт применения комплекса экспрессных геохимических, аэро- и наземных геофизических, экотоксикологических и геоинформационных методов, а также малоглубинного бурения портативными установками. Модельным объектом выступает промплощадка бывшего аккумуляторного завода «Востсибэлемент» в г. Свирске Иркутской области, прекратившего свою деятельность более 20 лет назад. В ходе исследований выявлены значительные превышения валовых содержаний по свинцу – до нескольких тысяч раз, и в сотни раз – по мышьяку, меди, цинку и никелю. Построены карты ореолов рассеяния, с помощью малоглубинного бурения установлены глубина проникновения токсикантов вглубь почвенного профиля и факт накопления загрязняющих веществ на природном геохимическом барьере – мощном глиняном затворе на глубине 1,5 м. Методами наземной и с помощью беспилотных летательных аппаратов гамма-съёмки установлена повышенная радиоактивность строительных материалов, использованных для постройки некоторых зданий в пределах и за пределами промплощадки, в том числе – относящихся в настоящее время к хозяйственно-бытовым и культурным. Методами биотестирования впервые обнаружены участки территории с отходами II и III классов опасности, при этом установлено, что наибольшую экологическую опасность представляют поллютанты не с максимальным коэффициентом контрастности аномалий. Данные воздушной лидарной съёмки и фотограмметрии позволили оценить объёмы отходов, находящихся на поверхности. В результате проведённых исследований выявлен опасный объект накопленного вреда окружающей среде, требующий принятия незамедлительных решений по его ликвидации.

Ключевые слова: геоэкологическая оценка, накопленный вред, тяжёлые металлы, почва, загрязнение, беспилотные летательные аппараты, геохимия окружающей среды, Прибайкалье.

An integrated approach to the geoecological assessment of accumulated damage objects

© 2022. O. L. Kachor¹ ORCID: 0000-0003-1889-9934[†]
 A. V. Parshin^{1,2} ORCID: 0000-0003-3733-2140[†]
 V. V. Trusova^{1,2} ORCID: 0000-0002-8168-9537[†]

¹Irkutsk National Research Technical University,
 83, Lermontova St., Irkutsk, Russia, 664074,

²Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS,
 1A, Favorskogo St., Irkutsk, Russia, 664033,

e-mail: olgakachor@geo.istu.edu, sarhin@geo.istu.edu, vvtrusova@geo.istu.edu

The article considers an example of solving the problem of a detailed and rapid geoecological assessment of a technogenically disturbed site through the use of a set of recent achievements in the field of geochemical, airborne and ground geophysical, ecotoxicological, and geoinformation methods, as well as near-surface drilling. The object is the industrial site of the former “Vostsibelement” battery plant in Svirsk (Eastern Siberia, Russia), which was closed more than 20 years ago. The object is localized within the Baikal natural territory – a UNESCO World Heritage Site. Significant excesses of the total content of lead were revealed by express XRF analysis – up to several thousand times, and hundreds of times for arsenic, copper, zinc and nickel. Concentration maps were constructed. Using the drilling, the depth of penetration of toxicants into the depth of the soil profile has been found. Terrestrial and UAV gamma survey methods have established

increased radioactivity of building materials of some buildings within and outside the industrial site. For the first time, biotesting methods revealed areas of the territory with waste of II and III hazard classes. As a result of ecotoxicological experiments, it was found that, despite the fact that lead anomalies have the maximum contrast, arsenic poses the greatest environmental hazard. Aerial lidar and photogrammetry data have made it possible to estimate the amount of waste located on the surface. Drilling data allow us to estimate the amount of contamination in the near surface part of the section. It is shown that a dangerous object of accumulated harm to the environment was identified, it needs to be immediately liquidated. One of the main conclusions is the substantiation of the need to conduct significantly more detailed geocological studies, in comparison with the accepted state standards of Russia, otherwise the results of the geocological assessment of such complex objects will be unreliable.

Keywords: geocological assessment, accumulated harm, heavy metals, soil, pollution, unmanned aerial vehicle technology, environmental geochemistry, Baikal Region.

Озеро Байкал и Байкальская природная территория со своей уникальной экосистемой являются объектом всемирного природного наследия ЮНЕСКО. При этом в пределах Байкальской природной территории расположены крупные города Иркутской области (Иркутск, Ангарск, Усолье-Сибирское, Свирск и другие) с высоким уровнем хозяйственной деятельности, в том числе химическими, металлургическими, машиностроительными и другими производствами, оказывающими значительное влияние на окружающую среду (ОС). Предприятия являются как действующими, так и заброшенными, на последних зачастую находится большое количество неликвидированных отходов. Такие территории по законодательству должны быть внесены в Государственный реестр объектов накопленного вреда окружающей среде (ГРОНВОС) для ожидания своей очереди на государственное финансирование с целью их дальнейшей ликвидации. Приоритезация данного процесса должна зависеть от реальной экологической опасности каждого объекта, для чего все известные и предполагаемые объекты необходимо тщательно исследовать. В случае некорректной оценки потенциального негативного влияния объекты могут годами оставаться в очереди на ликвидацию, продолжая наносить непоправимый вред ОС и населению. Поскольку ресурсы на проведение геоэкологических исследований ограничены, возникает проблема повышения оперативности и снижения затрат на получение достоверных сведений о потенциально опасных объектах.

Цель исследований: предложить и опробовать универсальный комплекс современных геофизических, геоинформационных, геохимических и аналитических методов для решения сложных геоэкологических задач.

Объекты и методы исследования

Авторы предлагают экспрессный подход к геоэкологическим исследованиям, осно-



ванный на последних достижениях в области методов сбора геоданных, и иллюстрируют его эффективность на примере геоэкологического изучения промплощадки бывшего завода по производству аккумуляторов – ОАО «Востсибэлемент» (ВСЭ) в г. Свирске Иркутской области. С запросом по оценке её экологического состояния в Иркутский национальный исследовательский технический университет обратилась местная администрация. Завод был основан в 1939 г. и просуществовал до 1999 г. После чего на небольшом участке основной территории закрытого завода на базе бывшего цеха серебряно-цинковых батарей создана компания «Аккумуляторные технологии» («АкТех»), которая по настоящее время занимается выпуском химических источников тока. Также часть площадей бывшей промплощадки занимают действующие малые предприятия, чья деятельность не связана с основной повесткой ВСЭ. Остальная территория бывшего завода оказалась не востребованной, но и не была своевременно рекультивирована (рис. 1).

Поэтому на протяжении последних 23 лет оставшиеся на ней полуразрушенные цеха, отходы производства и загрязнённый грунт являются постоянными источниками ухудшения



Рис. 1. Участок промплощадки ВСЭ: пример с сыпучими отходами на поверхности
 Fig. 1. Section of the industrial site Vostsibelement: an example with loose waste on the surface



Рис. 2. Пункты пробоотбора по намеченным пробным площадкам:  – границы промплощадки завода, ● – пункты пробоотбора
 Fig. 2. Sampling points for the planned test sites:  – factory site boundaries, ● – sampling points

качества объектов ОС прилегающей территории. Опасность заброшенной промплощадки априори представлялась нам крайне серьёзной из-за высокой токсичности потенциальных загрязняющих веществ (ЗВ), а также неудачного местоположения изучаемого объекта: ВСЭ расположен в границах г. Свирска, менее чем в 700 м от территории детского сада, менее 400 м от садоводческих участков, и менее 5 м до уреза воды главной транспортной артерии Иркутской области – реки Ангары (объект высшей категории).

Исследования по геоэкологической оценке объекта накопленного вреда проводились в течение двух недель, включая пробоотбор и камеральные работы силами трёх преподавателей и 10 студентов.

Геохимические исследования. Одним из основных методов, используемых при геоэкологической оценке территории, является отбор образцов почвы и грунта [1]. Традиционно такой вид исследований проводится в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-2017. Для определения содержания в почве химических элементов нормативный документ предполагает взятие с пробной площадки размером от 1 до 5 га одной объединённой

пробы, которая в свою очередь представляет собой смесь не менее двух точечных проб общей массой не менее 1 кг.

Такая плотность сетей опробования в связи с высокой сложностью инженерной ситуации на участке представлялась нам недостаточной. В связи с высоким риском пропуска в данных условиях значимых аномалий, было принято решение о сгущении сети пробных площадок в 5 раз, т. е. размер каждой пробной площадки составил 0,2 га (рис. 2). С целью изучения накопления ЗВ в поверхностном слое почвы пробы были отобраны с двух уровней: от 0 до 5 см и от 5 до 20 см. Пробы отбирали пластиковыми шпателями, чтобы исключить дополнительное загрязнение грунта.

Всего с промплощадки было отобрано: 350 проб техногенного грунта, 10 проб сыпучих отходов неустановленного происхождения, 5 проб строительных конструкций (кирпич). Для установления вероятного негативного влияния источников загрязнения за пределами промплощадки завода отобрано 26 проб грунта траверсами по направлению розы ветров с заходом в жилой сектор. Также были отобраны 4 пробы почвы для определения локального геохимического фона, которые были взяты на значительном удалении от промплощадки, но в той же геолого-геохимической ситуации. Для получения данных о региональных фоновых концентрациях химических веществ в почвах, фоновые пробы почв были отобраны вне сферы локального антропогенного воздействия. Отбор фоновых проб проводили на достаточном удалении от города и пригородной застройки (с наветренной стороны), не менее чем в 500 м от автодорог. Пробоподготовку проводили в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-2017.

Для повышения оперативности исследования и снижения его стоимости подготовленные пробы анализировали с помощью портативного рентгенофлуоресцентного анализатора (РФА) SciAps серии X в режиме «Почва». Для оценки адекватности получаемых портативным РФА результатов, некоторые пробы были дополнительно проанализированы в аккредитованной лаборатории (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, RA.RU.21ГП12) с использованием сканирующего рентгенофлуоресцентного спектрометра марки S4 Pioneer Bruker. Применение экспрессного геохимического анализа было необходимо для оперативного выделения основных аномалий и их изучения другими методами.

Бурение. Для установления глубины проникновения ЗВ было произведено колон-

ковое бурение основных аномалий с помощью специальной мобильной буровой установки на базе мощного бензоперфоратора. Были выбраны 6 пунктов, бурение на которых провели с отбором керна через каждые 0,5 м, разрез исследовали на глубину до 1,5 м (на которой был встречен водоупор).

БПЛА-геодезия. Параллельно с геохимической съёмкой было проведено маловысотное дистанционное зондирование Земли с помощью беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) методами гамма-радиометрии, воздушных лидарных сканирований и мультиспектральной фотограмметрии. В качестве носителя использовали стандартный гексакоптер из состава беспилотного комплекса SibGIS UAS [2]. Аэрофотосъёмку (АФС) вели в режиме кинематики реального времени (RTK) с точностью привязки фотоснимков на уровне первых сантиметров и пространственным разрешением 5 см/пиксель.

Воздушные лидарные сканирования выполняли сканером на базе сенсора Velodyne VLP16, обеспечивающим точность XYZ на уровне $4 \times 4 \times 4$ см.

Фотограмметрические и лидарные съёмки проводили для выявления участков с ЗВ на поверхности, создания их трёхмерных моделей и оценки объёмов. Представлялось важным минимизировать контакт людей с потенциально токсичными веществами. С помощью лидарной съёмки были получены высокоточные модели вертикальных стен зданий и областей под деревьями, что труднодостижимо с помощью фотограмметрии.

Радиометрия. Гамма-радиометрию проводили в БПЛА и наземном вариантах. Детектором выступал специально изготовленный радиометр на основе двух кристаллов CsI(Tl) $8 \times 8 \times 100$ мм с кремниевым фотоэлектронным умножителем. Метрологически он аналогичен используемым для наземной заверки радиометрам СРП-68 [3]. Съёмку проводили на высоте 50 м с шагом между профилями в 25 м. Частота измерений составляла 0,5 Гц, скорость полёта – 5 м/с. Схема гамма-поля всей промплощадки и окружающего пространства была необходима для проведения выборочных наземных исследований основных аномалий, поскольку чисто пешеходные радиометрические исследования сложнопроходимого и опасного участка заняли бы значительное время. Участки с выявленным по данным БПЛА-съёмки повышенным уровнем гамма-фона были обследованы с помощью поверенного в установленном порядке радиометра СРП-68.

Геостатистическая обработка. Данные химического анализа и геофизических измерений были внесены в базы данных в ГИС-проекте. Для построения карт распределения концентраций химических элементов в двух слоях почвы и карты радиационного фона нами была произведена интерполяция методом **Universal Kriging**. Результаты интерполяции были перенесены в ГИС-проект QGIS для оформления карт.

Базовую обработку данных лидарной съёмки проводили с помощью программного обеспечения **Topodrone Lidar**. **Фотограмметрическую** обработку аэрофотоснимков производили в открытом программном обеспечении OpenDroneMap и далее обрабатывали в среде QGIS. С помощью стандартных средств этой ГИС был выполнен синтез данных мультиспектральной съёмки в видимые цвета и псевдоцвета, расчёт объёмов осуществляли с помощью модуля Volume Calculation.

Экотоксикологические исследования. Для установления класса опасности техногенного грунта и отходов промплощадки по отношению к объектам ОС были проведены токсикологические исследования в аккредитованной испытательной лаборатории «Альфалаб» (RA.RU.21AE20). С целью получения максимально достоверных результатов, а также ввиду сложности и неизученности объекта и его токсических проявлений испытания проводили по нескольким аттестованным методикам, предусматривающим использование различных тест-организмов. Так, использовали культуру люминесцентных генно-инженерных бактерий *Escherichia coli*. Данная методика основана на определении изменения интенсивности биолюминесценции бактерий при воздействии химических веществ, присутствующих в анализируемой пробе, по сравнению с контролем. Также в роли тест-объекта выступали культуры зелёной водоросли *Chlorella vulgaris* Beijer. В основе метода лежит регистрация различий в величине оптической плотности тест-культуры хлореллы, выращенной на среде, не содержащей токсических веществ (контроль) и в тестируемых пробах вод и водных вытяжек (опыт), в которых эти вещества могут присутствовать. Ещё одним используемым тест-организмом была *Daphnia magna* Straus. Сутью метода является определение смертности дафний при воздействии токсических веществ, присутствующих в исследуемой пробе, по сравнению с контрольной культурой в среде, не содержащей токсических веществ.

Результаты и обсуждение

В результате проведённой геохимической съёмки и последующих химико-аналитических исследований в техногенном грунте промплощадки ВСЭ выявлены значительные превышения нормативных и фоновых значений по тяжёлым металлам: по свинцу (ПДК = 32 мг/кг) в отдельных пробах достигающие нескольких тысяч раз, по мышьяку (ПДК = 2 мг/кг), цинку, меди, никелю – в сотни раз (рис. 3, см. цв. вкладку II). При этом свинец, мышьяк и цинк относятся к первому классу опасности химических элементов в грунтах, медь и никель – ко второму классу. Также на основании полученных данных был произведён расчёт степени загрязнения почвы на каждом гектаре промплощадки, в результате чего установлено, что техногенный грунт на площади 17 га промплощадки относится к категории «чрезвычайно опасная», на 13 га – к «опасная», на 2 га – к «умеренно опасная» степень химического загрязнения.

На основании полученных результатов химического анализа проб техногенного грунта были созданы электронные карты распределения ЗВ на территории бывшего завода и по ним выявлены зоны значительных техногенных аномалий (рис. 3). Свинец и мышьяк являются приоритетными загрязнителями промплощадки ВСЭ, т. е. их валовое содержание в наибольшей степени превышает фоновые и нормативные значения, принятые для этих элементов, поэтому рассмотрим электронные карты, построенные для них.

Как видно из рисунка 3, ореолы распространения приоритетных загрязнителей не совпадают. Свинец локализован вокруг основных бывших цехов производства: на северо-западе – это ангары, в южной половине промплощадки расположены цеха по изготовлению стартерных свинцово-кислотных аккумуляторов, цех изготовления гальванических элементов марганцево-цинковой системы товаров народного потребления, литейный, намазочный, мельничный, формовочный и сборочный участки, а также склад готовой продукции (рис. 4, см. цв. вкладку II). Аномалии мышьяка в основном приурочены к обжигово-угольному участку, котельным, складам, очистным сооружениям, а также к угольно-прессовому цеху, т. е. крайне высокое загрязнение территории промплощадки мышьяком скорее всего связано с его присутствием в используемом твёрдом топливе.

Перед началом полевых работ на промплощадке на основании архивных данных по расположению основных цехов завода по территории промплощадки были выдвинуты гипотезы о возможных местах наибольшей локализации ЗВ. Однако, оказалось, что не все установленные по электронным картам зоны распределения техногенных аномалий находятся в ожидаемых участках промплощадки в границах наиболее опасных производственных цехов. Вероятны ситуации с перемещением отходов в границах промплощадки для высвобождения территорий под существующие на данный момент хозяйственные объекты. При этом независимо от причин смещения зон наибольших техногенных аномалий, этот факт лишь подтверждает необходимость крайне детального исследования сложных нарушенных территорий вопреки рекомендациям нормативных документов.

За время работы завода и после его закрытия без рекультивации происходило постоянное поступление и закрепление токсикантов в депонирующих средах. Для оценки объёмов загрязнения необходимо было оценить глубину проникновения ЗВ в почву. Для подтверждения значительной вертикальной миграции токсикантов были отобраны пробы с различной глубины. На основании электронных карт распределения ЗВ в зонах максимальных техногенных аномалий загрязнителя, который мы на тот момент считали приоритетным (свинец), были намечены участки и проведено уточняющее бурение на глубину до 1,5 м. Пробы отбирали с глубин 0,5, 1 и 1,5 м. В результате проведённых исследований было установлено, что токсиканты мигрируют по почвенному профилю и концентрируются на природном геохимическом барьере – глинистых отложениях. Ранее проводимые в городе исследования [4, 5] показали, что для Свирска характерно залегание ниже почвенного слоя мощного слоя суглинков (от 2 до 7 м). По результатам визуального описания проб грунта с глубины 0,5 и 1 м на этих горизонтах преобладает супесь, не обладающая высокой сорбционной ёмкостью. Так, в одной из скважин, расположенной в 5 м от реки Ангары, установлено содержание свинца на глубине 1,5 м в количестве 1458 мг/кг, что лишь немногим меньше его концентрации на поверхности (1550 мг/кг), а содержание мышьяка на глубине даже превышает его содержание в пробе при глубине отбора 0–5 см (рис. 5).

В результате проведённого биотестирования были установлены классы опасности проб

О. Л. Качор, А. В. Паршин, В. В. Трусова
 «Комплексный подход к геоэкологической оценке
 объектов накопленного вреда». С. 65

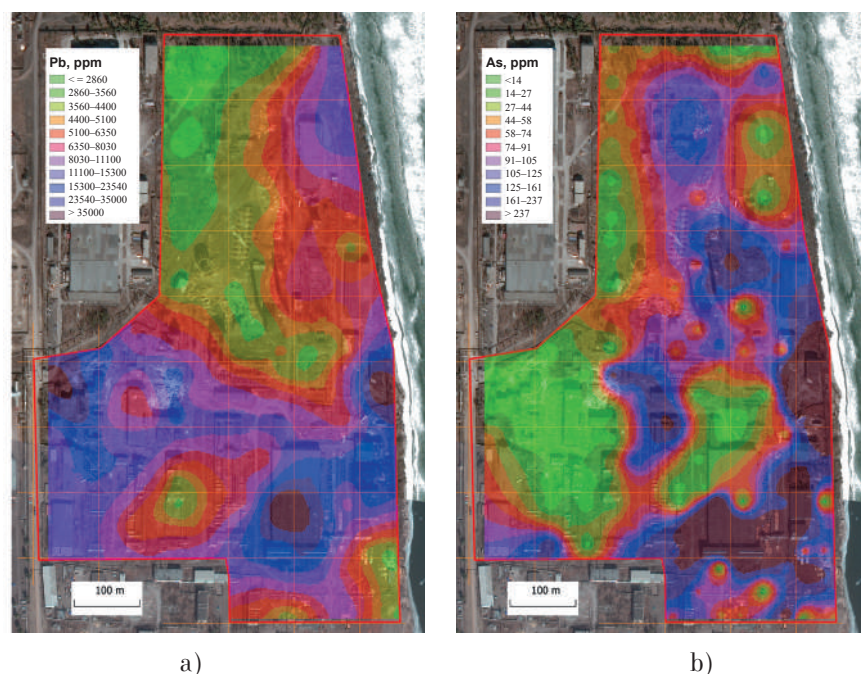


Рис. 3. Распределение в поверхностном слое грунта: а) свинца, б) мышьяка
 Fig. 3. Distribution in the surface layer of the soil: a) lead, b) arsenic

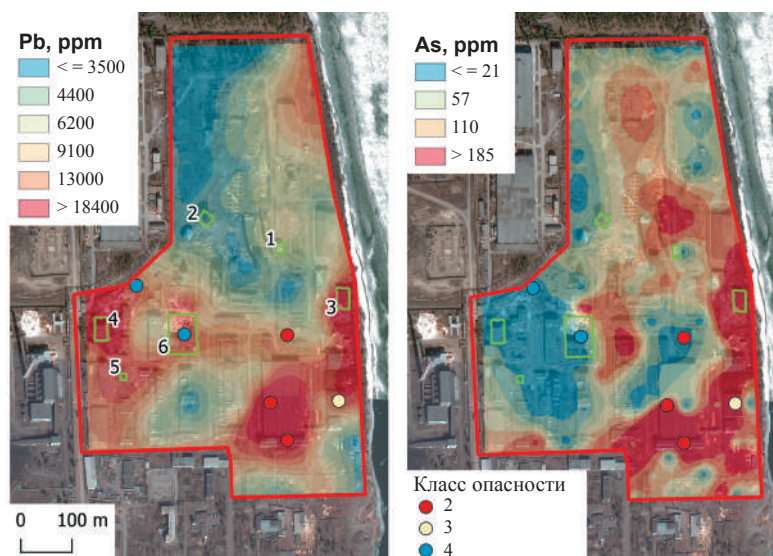


Рис. 4. Карта распределения содержания свинца (слева) и мышьяка (справа) в верхнем слое грунта на промплощадке ВСЭ, класс опасности грунта, места расположения ещё неразрушенных бывших строений завода (□): 1 – склад ядохимикатов, 2 – склад, 3 – восстановительная печь, 4 – литейный цех, 5 – смоловарка, 6 – цех по переработке свинца
 Fig. 4. Map of the distribution of lead (left) and arsenic (right) content in the upper layer of the soil at the industrial site Vostsibelement, the hazard class of the soil, locations of still undestroyed former buildings of the plant (□): 1 – toxic chemicals warehouse, 2 – warehouse, 3 – recovery furnace, 4 – foundry, 5 – resin pulping, 6 – lead processing workshop

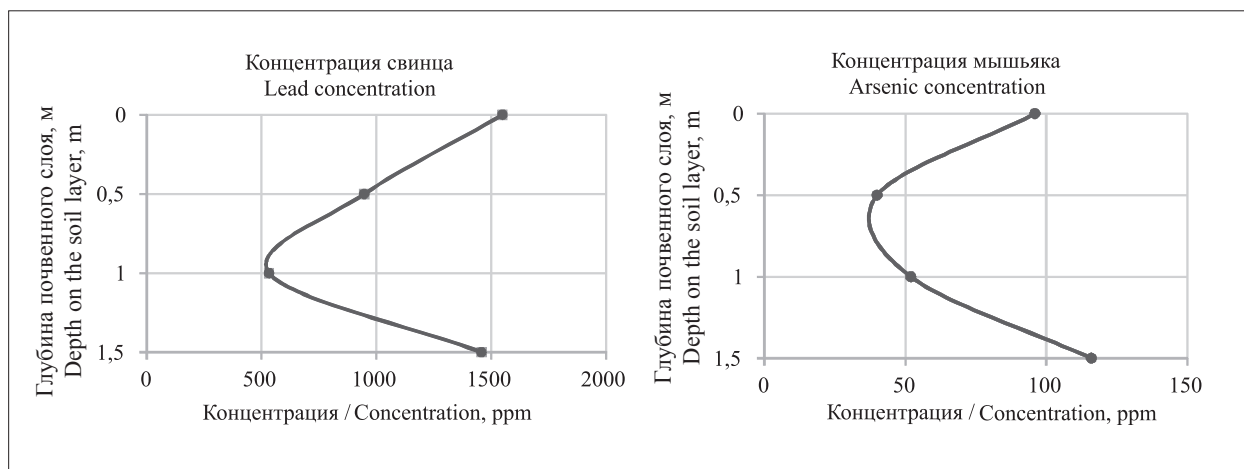


Рис. 5. Распределение концентраций свинца (слева) и мышьяка (справа) в скважинах
 Fig. 5. Distribution of lead (left) and arsenic (right) concentrations in wells

техногенного грунта с различных участков промплощадки. Из них максимальный класс опасности (II) выявлен для трёх проб с разных пробных площадок завода. Ещё несколько проб относятся к III классу опасности, эти пробы также рассредоточены по территории. Совместив карты ореолов распределения ЗВ с локациями с установленными классами опасности грунта (рис. 4, см. цв. вкладку), мы пришли к выводу, что первоначальные предположения о свинце, как о наиболее опасном поллютанте данной территории, в виду его наибольшего коэффициента контрастности, ошибочны.

Из рисунка 4 видно, что пробные площадки, с которых были отобраны пробы с установленным как наибольшим (II), так и наименьшим (IV) классами опасности, в большей степени коррелируют с ореолами распространения мышьяка, а не свинца. Очевидно, что мышьяк всё ещё находится в подвижной форме, а, следовательно, продолжает наносить наибольший токсический урон природным объектам [6]. Важно отметить, что в достаточно большом количестве научных работ, посвящённых проблеме промплощадки ВСЭ [7–10], основной акцент был достаточно ожидаемым образом смещён на свинец, но при этом количество проб, отобранных на промплощадке, не превышало первых десятков, что очевидно недостаточно для корректной геоэкологической оценки подобных объектов.

Интересны результаты радиометрических исследований. Так, по данным БПЛА-гамма-съёмки, на высоте 50 м зафиксированы аномалии гамма-поля территории на уровне порядка 25 мкР/ч, что позволяло предположить не менее 50 мкР/ч на поверхности земли – при условии, что источником аномалий гамма-

радиоактивности являлось бы радиоактивное загрязнение почвы. Однако в результате последующей наземной проверки основных аномалий оказалось, что источником повышенной радиоактивности являются материалы стен некоторых зданий – они характеризуются значениями до 30–32 мкР/ч. Причём такие здания находятся не только в пределах промплощадки, но и за её пределами, и на данный момент относятся к хозяйственно-бытовым и культурным. Безусловно, такой уровень гамма-фона не является экстремально опасным, но всё же превышает установленный наиболее безопасный уровень внешнего облучения, и постоянное проживание или даже постоянная работа в таких помещениях по действующим нормативам недопустима.

По результатам БПЛА-фотограмметрии и воздушных лидарных сканирований были оценены объёмы расположенных на поверхности отходов, таких как приведённые на рисунке 1.

Заключение

В результате использования комплекса геохимических, геофизических, геоинформационных, токсикологических и БПЛА методов был обоснован район с локальной экологической катастрофой в пределах Байкальской природной территории. Выявленный и картированный объект содержит значительный объём отходов II и III классов опасности. В ходе работ были зонированы территории с рассчитанными категориями загрязнения грунта. Детальное обследование территории позволило не упустить высокоопасные локальные аномалии по основным ЗВ, установленные на участках, не приуроченных к потенциально опасным цехам,

где можно было бы предположить их наличие. Установлен приоритетный токсикант территории – мышьяк, в основном формирующий II класс опасности техногенных отходов, что является весьма неожиданным результатом, поскольку предыдущие работы в основном фокусировались на свинце – элементе с максимальными коэффициентами контрастности аномалий, и более соответствующему производственному процессу. Показано, что именно на мышьяк необходимо делать акцент по обезвреживанию при разработке проекта ликвидации техногенного объекта.

Лидарные сканирования и малоглубинное бурение позволили установить объёмы надземных (разрушенные здания, техногенный грунт, производственные отходы) и подземных отходов соответственно, подлежащих ликвидации.

Таким образом, применённый комплексный подход позволил получить полную картину геоэкологического состояния исследуемой территории, что дало возможность обосновать необходимость включения объекта в реестр объектов накопленного вреда и приступить к планированию проекта по его ликвидации. Применение экспрессных методов химического анализа позволило корректно выделить участки с основными аномалиями, оперативно произвести их изучение методами бурения и биотестирования. Это существенно ускорило, а также и удешевило проект: заказ химико-аналитических услуг в объёме сотен проб недоступен в рамках инициативных исследований, равно как и в рамках изысканий, проводимых по стандартной методике. При этом представляется, что данное исследование наглядно демонстрирует необходимость более детального по сравнению со стандартным способом изучения сложных объектов. Показано, что информация, которую мы можем получить о них при работе при стандартном подходе, была бы весьма неполной, и неверно характеризовала проблему объекта.

К дальнейшим оптимизациям методики геоэкологических исследований относится применение методов электромагнитных зондирований в дополнение к малоглубинному бурению – для оценки объёмов отходов, концентрирующихся на контрастном по параметру электросопротивления глинистом барьере.

Учитывая, что на исследованной площадке продолжают функционировать малые предприятия, результаты данной работы имеют принципиальное значение.

Авторы благодарят за содействие сотрудников администрации МО «Город Свирск» Т.В. Балсахаеву и Д.И. Махонькина. Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки № 075-15-2020-787.

References

1. Trifonova T.A., Podolets A.A., Selivanov O.G., Martsev A.A. Assessment of soil contamination in the recreational areas of the city by the industrial compounds of heavy metals and arsenic // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 2. P. 94–101 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-2-094-101/1
2. Gantimurova S., Parshin A., Erofeev V. GIS-based landslide susceptibility mapping of the Circum-Baikal Railway in Russia using UAV data // *Remote Sensing*. 2021. V. 13. No. 18. Article No. 3629. doi: 10.3390/rs13183629
3. Parshin A., Morozov V., Snegirev N., Valkova E., Shikalenko F. Advantages of gamma-radiometric and spectrometric low-altitude geophysical surveys by unmanned aerial systems with small scintillation detectors // *Applied Sciences (Switzerland)*. 2021. V. 11. No. 5. P. 1–25. doi: 10.3390/app11052247
4. Shen'kman B.M. Svirsky dump of arsenopyrite concentrate and its impact on water bodies // *Water Resources*. 2017. V. 44. No. 7. P. 914–923. doi: 10.1134/S0097807817070120
5. Kachor O.L., Bogdanov A.V. Research of the toxicants sorption-diffusion migration from the accumulated industrial arsenic wastes along the soil profile // *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* V. 229. Article No. 012027. doi: 10.1088/1755-1315/229/1/012027
6. Kachor O.L., Sarapulova G.I., Bogdanov A.V. Investigation of the possibility of immobilization of mobile forms of arsenic in technogenic soils // *Journal of Mining Institute*. 2019. V. 239. P. 596–602 (in Russian). doi: 10.31897/PMI.2019.5.596
7. Grebenschikova V.I., Efimova N.V., Doroshkov A.A. Chemical composition of snow and soil in Svirsk city (Irkutsk Region, Pribaykale) // *Environmental Earth Sciences*. 2017. V. 76. No. 20. Article No. 712. doi: 10.1007/s12665-017-7056-0
8. Belogolova G.A., Gordeeva O.N., Sokolova M.G., Pastukhov M.V., Poletaeva V.I., Vaishlya O.B., Belozeroва O.Y. Transformation of lead compounds in the soil-plant system under the influence of *Bacillus* and *Azotobacter* rhizobacteria // *Chemistry and Ecology*. 2020. V. 36. No. 3. P. 220–235. doi: 10.1080/02757540.2020.1723557
9. Belogolova G.A., Matyashenko G.V., Zaripov R.Kh. Biogeochemical characteristics of natural and technogenic ecosystems of the southern Baikal Region // *Russian Journal of Ecology*. 2000. V. 31. No. 4. P. 238–244. doi: 10.1007/BF02764054
10. Kuznetsova A.I., Zarubina O.V., Leonova G.A. Comparison of Zn, Pb, Ni, Cr, Sn, Mo concentrations in tissues of fish (roach and perch) from Lake Baikal and Bratsk reservoir, Russia // *Environmental Geochemistry and Health*. 2002. V. 24. No. 3. P. 205–212. doi: 10.1023/A:1016080810423

**Обоснование потенциальных рисков размещения полигона
твёрдых коммунальных отходов**

© 2022. В. В. Елсаков¹, к. б. н., в. н. с., Е. М. Лаптева¹, к. б. н., в. н. с.,
М. И. Василевич¹, к. б. н., н. с., Е. В. Габова¹, инженер,
Д. А. Каверин¹, к. г. н., с. н. с., С. К. Кочанов¹, к. б. н., с. н. с.,
Е. В. Панюкова¹, к. б. н., н. с., Т. П. Митюшева², к. г.-м. н., с. н. с.,
Т. Н. Пыстина¹, к. б. н., с. н. с., Н. А. Семёнова¹, м. н. с.,
Т. В. Тихонова³, к. э. н., с. н. с.,

¹Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

²Институт геологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук имени академика Н. П. Юшкина,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 54,

³Институт социально-экономических и энергетических проблем Севера
Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 26,
e-mail: elsakov@ib.komisc.ru

Полевые и камеральные исследования сотрудников ФИЦ Коми НЦ УрО РАН на территории планируемого строительства полигона твёрдых коммунальных отходов (экотехнопарк «Шиес», район железнодорожной станции Шиес в Архангельской области) выявили ограничения и возможные потенциальные риски в случае реализации проекта. Дана характеристика почвенного и растительного покровов, установлены особенности химического состава поверхностных вод района (высокое содержание Fe, Mn, Zn, Cu), связанные с особенностями водного питания рек региона. Тематическое картографирование участков работ по материалам современных и архивных спутниковых съёмок демонстрирует соотношение площадей доминирующих ландшафтных комплексов и классов растительного покрова. Для планируемого источника атмосферной эмиссии составлена модель потенциальной атмосферной циркуляции и переноса загрязнений. Выявленные ограничения, прежде всего, связаны с переувлажнением (заболоченностью) территории, доминированием старовозрастных еловых насаждений, присутствием видов-индикаторов малонарушенных лесов, часто включающих редкие виды растений, лишайников и животных. На участке строительства выявлено присутствие четырёх видов лишайников, включённых в Красную книгу Российской Федерации (2008), отмечены представители 15 видов редких и охраняемых животных. Предварительный расчёт ущерба окружающей среде от потери экосистемных услуг показал его существенное превышение относительно предполагаемой экономической выгоды от планируемого строительства полигона твёрдых коммунальных отходов.

Ключевые слова: полигон твёрдых коммунальных отходов, старовозрастные сообщества лесов, краснокнижные виды, заболоченность, дистанционное зондирование.

The assessment of potential risks of solid municipal waste landfill

© 2022. V. V. Elsakov¹ ORCID: 0000-0001-7111-5161, E. M. Lapteva¹ ORCID: 0000-0002-9396-7979,
M. I. Vasilevich¹ ORCID: 0000-0002-9917-6270, E. V. Gabova¹ ORCID: 0000-0002-3779-564X,
D. A. Kaverin¹ ORCID: 0000-0003-2559-2340, S. K. Kochanov¹ ORCID: 0000-0002-5810-6452,
E. V. Panyukova¹ ORCID: 0000-0001-8546-3191, T. P. Mityusheva² ORCID: 0000-0002-2973-4855,
T. N. Pystina¹ ORCID: 0000-0003-2215-4724, N. A. Semenova¹ ORCID: 0000-0002-4356-352X,
T. V. Tikhonova³ ORCID: 0000-0002-2912-1696

¹Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

²Institute of Geology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,

54, Pervomayskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

³Institute of Socio-Economic and Energy Problems of the North of the Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 26, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982, e-mail: elsakov@ib.komisc.ru

The field ecosystem studies of researchers by Komi Federal Research Center in the area of the proposed construction of solid industrial and household waste landfill (ecotechnopark “Shies”, near railway station Shies, Arkhangelsk Region) have revealed limitations and possible potential risks in the implementation of the project. The characteristics of soil and vegetation cover, features of the chemical composition of surface waters (high content of Fe, Mn, Zn, Cu related with swamping and peat water saturation) of the area were established on the territory. The peat thickness according to geo-radar sounding at bogs exceeds 1.5–2.0 m. Thematic mapping of the work areas based on the materials of modern and archival satellite images demonstrates the ratio of the areas of the dominant landscape complexes and classes of vegetation cover. A model of potential atmospheric circulation and transfer of pollution was made for the assumed source of atmospheric emission. The identified limitations are mainly associated with a high watering of the territory and the dominance of old-growth spruce stands with the presence of indicator species of intact areas, often including rare species of plants, animals and lichens of different levels of protection. Four species of lichens included in the Red Book of the Russian Federation (2008) are presented at the planning polygon area. There is a probability to meet with representatives of 15 species of rare and protected animals. A preliminary calculation of damage to the environment shows that loss of ecosystem services exceeds the economic benefits.

Keywords: municipal solid waste landfill, old-age forest communities, red book species, swampiness, remote sensing.

Создание полигонов складирования и захоронения твёрдых коммунальных отходов (ТКО) остаётся одним из основных путей решения проблемы утилизации бытового мусора и промышленных отходов III–V классов опасности как в России, так и во многих странах мира. Полигоны ТКО являются источниками экологических рисков для окружающей среды и здоровья населения, оказывая влияние на все компоненты природной среды (загрязнение почв, поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха). В результате минерализации органических веществ ТКО генерируется свалочный газ, основными компонентами которого являются метан и диоксид углерода. Сопутствующими продуктами разложения являются толуол, аммиак, ксилол, оксид углерода, формальдегид, бензол, этилбензол и др. [1]. Для минимизации ущерба окружающей среде и здоровью населения предусмотрены процедуры получения сведений о территории размещения объекта, мониторинга и оценки последствий запланированной деятельности (Приказ Минприроды РФ № 66 от 04.03.2016).

В 2018 г. ОАО «Российские железные дороги» передало в аренду компании экотехнопарк «Шиес» земельный участок в районе станции Шиес. Смежный с ним участок был передан Министерством природных ресурсов и лесопромышленного комплекса Архангельской области в безвозмездное пользование компании ГБУ «Автомобильные дороги». На участках были вырублены древесные насаждения, осуществлён завоз грунта и гравийной отсыпки, начаты работы по строительству полигона ТКО. Отсутствие проектной доку-

ментации, протесты и широкий общественный резонанс [2] явились причиной остановки работ по созданию полигона. Для оценки современного состояния территории и оценки рисков от реализации предполагаемого строительства сотрудники ФИЦ Коми НЦ УрО РАН выполнили исследование территории.

Цель работы включала сбор и анализ актуальной информации о состоянии природной среды в районе планируемого строительства и выявление потенциальных рисков и ограничений для реализации данного проекта.

Объекты и методы исследования

Исследуемый участок расположен в Ленском районе Архангельской области, в 120 км к северо-востоку от г. Коряжмы (Архангельская область), в 95 км к северо-западу от г. Сыктывкара и в 32 км к юго-западу от пгт Жешарт (Республика Коми). Он приурочен к подзоне средней тайги, водоразделу рек Шиес и Камашор – притоков первого порядка р. Вычегда. Рельеф территории равнинный с абсолютными высотами 120–135 м над уровнем моря. На территории зафиксированы проявления сейсмической активности: она отнесена к сейсмогенной зоне категории I–II с возможными землетрясениями магнитудой от 5,0 до 6,0 условных единиц [3]. На плоских водоразделах широко распространены различные лесные сообщества, в понижениях рельефа сформированы крупные болотные массивы.

Для получения полной информации о природной среде территории проведён анализ материалов архивных и современных

спутниковых съёмок: изображений Landsat и Sentinel (источник данных <https://glovis.usgs.gov>). В июне 2019 г. и марте 2020 г. выполнены комплексные полевые исследования участка, включающие геоботанические (флористические) и зоологические наблюдения, проведённые маршрутным методом. Отбор образцов поверхностных вод из основных водотоков выполнен в соответствии с нормативными требованиями (ГОСТ 31861-2012, ГОСТ 17.1.5.05-85).

Характеристика почвенного покрова территории выполнена на основании маршрутного обследования и описания почв на ключевых участках, в болотных массивах мощность торфяной залежи оценивали методом ручного бурения с использованием бура для отбора проб торфа. В марте 2020 г. в пределах природных комплексов территории проведена георадарная съёмка по заложенным профилям протяжённостью 0,5–1,5 км с использованием георадара Zond 12-E с антенной 300 МГц.

Вероятные пути рассеивания поллютантов от потенциального полигона устанавливали с привлечением модели HYSPLIT (<http://www.arl.noss.gov>). Метод статистики траекторий переноса воздушных масс даёт возможность анализировать средние характеристики процессов циркуляции атмосферы [4]. Ежедневные прямые траектории поступления воздушных масс проанализированы для пе-

риода 2014–2018 гг. Для расчёта использовали следующие параметры: время движения воздушных масс – 24 ч; высота воздушных масс над уровнем земли в точке расчёта – 100 м.

Результаты и обсуждение

Растительный покров. Переувлажнённые и заболоченные лесные сообщества территории уцелели от крупного пожара, контур нарушений которого отчётливо читается на спутниковых изображениях Landsat MSS 18.07.1973, но размывается на более поздних снимках. По материалам спутниковой съёмки Sentinel (2019) гидроморфные сообщества занимают 54,8% обследованной территории, из них наибольшие площади занимают хвойные заболоченные леса (37,8%) и участки болот (15,6%), менее распространены осоковые сообщества, приуроченные к территории заброшенного посёлка (1,41%) (табл. 1). Посёлок расположен на заболоченной территории, для его осушения была организована сеть дренажных канав, многие из которых сохранены. Несмотря на сеть дрен, фиксируется процесс вторичного заболачивания. Территория активно зарастает видами местных травянистых растений (преимущественно гигрофитами) и кустарников (*Salix* sp., *Ribes rubrum* L.). В травяном ярусе доминируют *Filipendula ulmaria* (L.) Maxim., *Carex* sp., *Geum rivale* L.

Таблица 1 / Table 1

Распределение классов земной поверхности и растительного покрова в пределах участка предполагаемого строительства / Distribution of the classes of the Earth's surface and vegetation cover within the area of the proposed construction

Выделенные классы / Classes	Площадь / Area	
	га / ha	%
Водные поверхности / Water surfaces	0,23	0,08
Участки нарушенного почвенно-растительного покрова Areas of disturbed soil and vegetation cover	0,4	0,13
Луга и травяно-осоковые сообщества Meadows and grass-sedge communities	4,3	1,4
Зарастающие рубки / Communities of regenerating sites	6,4	2,1
Лесные сообщества / Forests		
Лиственные леса (березняки) / Leafy forests (birch forests)	69,0	22,7
Смешанные хвойно-лиственные леса Mixed coniferous-leafy forests	61,6	20,2
Заболоченные хвойные леса / Swampy coniferous forests	115,2	37,8
Болотные комплексы / Swamp complexes		
Сосново-кустарничково-пушицево-сфагновое болото Pine-shrub-erriophorum-sphagnum swamp	43,8	14,4
Кустарничково-пушицево-сфагновое болото Shrub-erriophorum-sphagnum swamp	3,5	1,2
Итого / Total	304	100

Сохранённые после пожара островки коренных старовозрастных лесов (возраст до 150–160 лет), не представляющие коммерческой ценности, сформировали рефугиумы с высоким уровнем биологического разнообразия. Среди эталонов ненарушенных хозяйственной деятельностью лесов – редкие и индикаторные лишайники, подчёркивающие особую ценность и уникальность фитоценозов территории.

Охраняемые виды. На территории выявлено пять видов лишайников (лобария лёгочная – *Lobaria pulmonaria* (L.) Hoffm., бриория Фремонта – *Bryoria fremonti* (Tuck.) Brodoet D. Hawksw., нефромopsis Лаурера – *Nephromopsis laureri* (Kremp.) Kurok., псевдверния зернистая – *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf, рамалина волосовидная – *Ramalina thrausta* (Ach.) Nyl.) и два вида сосудистых растений (пальчатокоренник Траунштейнера – *Dactylorhiza traunsteineri* (Saut.) Soo, пальчатокоренник кровавый – *D. cruenta* (O.F. Muell.) Soo), охраняемых на территории Архангельской области [5]. Из них четыре таксона (*Lobaria pulmonaria*, *Bryoria fremontii*, *Nephromopsis laureri*, *Dactylorhiza traunsteineri*) включены в Красную книгу Российской Федерации (2008) [6]. В перечень объектов растительного мира, нуждающихся в особом внимании к их состоянию в природной среде и рекомендуемых для бионадзора, вошёл лишайник гипогимния ленточная – *Hypogymnia vittata* (Ach.) Parnique [5].

В зоне воздействия проектируемого объекта расположены ареалы 15 видов редких и охраняемых животных, включённых в Красную книгу Российской Федерации (скопа, беркут, орлан-белохвост, сапсан) и в Красную книгу Архангельской области (большая выпь, лебедь-кликун, обыкновенный осоед, чеглок, кобчик, филин, мохноногий сыч, воробьиный сыч, длиннохвостая неясыть, бородатая неясыть, белка-летяга). В притоках Вычегды существуют нерестово-выростные угодья атлантического лосося – сёмги. Реки Ленского района: р. Яренга с притоками, р. Верхняя Лупья, р. Ленка, р. Виледь входят в перечень семужьенерестовых и лососевых рек [7].

Почвенный покров. На территории преобладают почвы полу- и гидроморфного рядов. В заболоченных ельниках распространены болотно-подзолистые почвы – торфянисто-подзолисто-глееватые и торфяно-подзолисто-глеевые. В пределах крупных болотных массивов (часто с редкостойной сосной и единичной берёзой с кустарничково-сфагновым покровом)

развиты болотные верховые торфяно-глеевые и болотные верховые торфяные почвы. Мощность торфа по данным георадарного зондирования превышает 1,5–2,0 м. Почвенный покров участка трансформирован под влиянием антропогенного воздействия. На территории заброшенного посёлка Шиес-Айкинский в настоящее время идёт процесс самовосстановления нарушенных почв.

Поверхностные воды. Строительство насыпей без обустройства должного водоотведения на отдельных участках перекрыло естественные пути миграции поверхностных и почвенно-грунтовых вод. Это привело к подтоплению территории, усыханию древостоя, развитию гигрофильных видов мхов и трав. Отсутствие закрепления склонов насыпных сооружений в районе строительства разгрузочно-погрузочной площадки способствовало активному переносу песчаного материала, его накоплению в русле безымянного ручья и погребению почвенно-растительного покрова прилегающих участков.

Согласно гидрологическому районированию [8], участок исследования локализован на границе Северодвинско-Вычегодского района пойменных рек и Верхнелальского района глубоких речных долин Онего-Вага-Двинского округа, входящих в состав Онего-Двина-Мезенской области. Для территории характерны реки равнинного типа, средняя плотность речной сети составляет 0,37 км/км², коэффициент озёрности – 2,5%. Болота и заболоченные земли многочисленны, занимают до 60% площади (болота до 12%). Поверхностные воды преимущественно гидрокарбонатно-кальциевого состава, в период весеннего половодья минерализация – менее 50 мг/дм³. Химический состав вод формируется за счёт атмосферных осадков и болотных вод. Поверхностные воды на рассматриваемом участке представлены:

- болотными водами верховых и переходных болотных массивов сфагновых, сосново-сфагново-кустарничковых сообществ с отсутствующим или очень незначительным по величине стоком. Данные воды могут быть отнесены к ложногрунтовым водам, как не имеющим над собой постоянной и выдержанной в латеральном плане зоны аэрации [9];
- речными водами лесных речек и ручьёв (правый приток ручья Безымянный);
- дренажно-коллекторными водами (дренажные траншеи зарастающие, старовозрастные и свежие по периметру строительной площадки).

В ходе полевых наблюдений зимнего периода 2020 г. на территории отмечены участки разгрузки подземных вод на поверхность в виде родников. Заболоченность водосбора обуславливает специфичность гидрологического режима и химического состава поверхностных вод. Исследованные образцы поверхностных вод отражают общую картину их трансформации под влиянием изменения условий анаэробно-аэробных условий и могут быть выстроены в ряд: болотные воды (преимущественно анаэробные условия) → дренажные воды осушительной сети (нарастание аэробных условий) → воды ручьёв и естественных водотоков (аэробные условия).

В пробах воды показатель минерализации соответствует ультрапресным (93–300 мг/дм³) (болотные воды) и пресным (речные и дренажные воды). Воды дренажного канала на территории строительной площадки характеризовались наибольшими величинами содержания минеральных компонентов (сухой остаток – 300 мг/дм³, удельная электропроводность – 275 мкСм/см). Для данного образца отмечено более высокое содержание всех катионов (K⁺, Na⁺, Mg²⁺ и особенно Ca²⁺), а также Cl⁻ и SO₄²⁻ по сравнению с остальными пробами. Болотные, речные, а также дренажные воды, опробованные за пределами территории проведения строительных работ, характеризуются кислой реакцией среды (рН 4,1–4,9), обусловленной присутствием в болотных и поверхностных водах, в первую очередь, угольной кислоты, фульвокислот и низкомолекулярных органических кислот природного происхождения. Кислая реакция среды агрессивна по отношению к строительным конструкциям и может быть причиной разрушения материалов. Отличительными чертами поверхностных вод участка являются кислая среда, высокое содержание Fe, Mn, Zn, Cu. Для Fe и Mn превышение ПДК_{р.х.} составило 10,7–29,0 и 8–12,3 раз. В таёжной зоне Fe и Mn являются типоморфными элементами [10]. Для большинства образцов воды отмечено также превышение ПДК_{р.х.} по содержанию Zn (1,1–1,4 раза) и Cu (в 1,5–1,8 раз).

Установлено высокое содержание нефтепродуктов (1,4 ПДК_{р.х.}), фенола (1 ПДК_{р.х.}), ионов аммония (1,3 ПДК_{р.х.}) для образца воды дренажной канавы, расположенной по периметру строительной площадки. Поверхностная вода данной станции отбора по показателю БПК₅ (3,7 мг/дм³) относится, в соответствии с классификацией степени загрязнённости водных объектов [11], к катего-

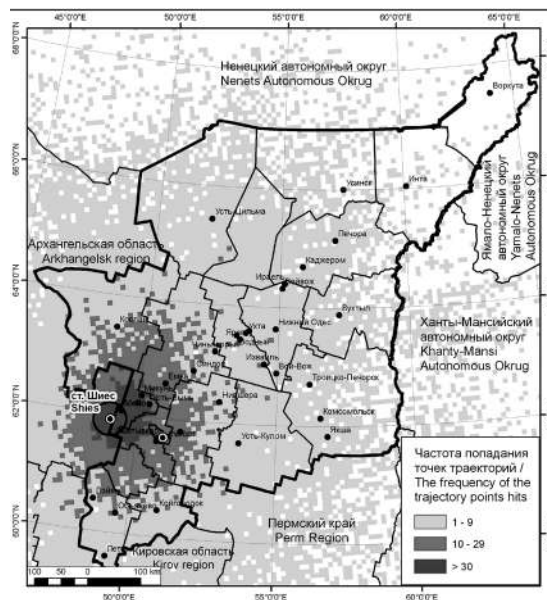
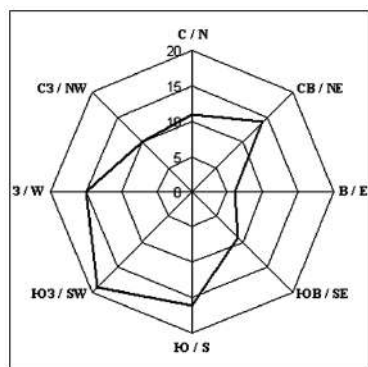
рии умеренно загрязнённых. Пробы воды всех остальных исследованных объектов по этому показателю соответствуют категории чистых вод (0,96–1,76 мг/дм³).

Загрязнение атмосферы. Полигоны захоронения ТКО являются серьёзным источником загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу [1]. Анализ распространения траекторий переноса воздушных масс от станции Шиес показал, что в случае нахождения в этом месте предполагаемого источника эмиссии поллютантов, их перенос преимущественно будет направлен в сторону территории Республики Коми (55,7%) (рис.). Под потенциальным аэрогенным загрязнением могли оказаться территории Архангельской области (23,3%), в меньшей степени – Кировской области (6,5%) и Пермского края (4,8%), что связано с преобладанием западных направлений ветров.

В зоне наибольшего потенциального воздействия могли быть такие населённые пункты Усть-Вымского района Республики Коми, как Казлук, Нефтебаза, Донаель, Межег, Мадмас, Римья, Жешарт. Меньшему, но также ощутимому воздействию возможной эмиссии могли быть подвержены Сыктывдинский район и юго-западная часть Княжпогостского района, в том числе столица Республики Коми – г. Сыктывкар.

Оценка ущерба от утраты экосистемных услуг. Оценка экономического ущерба рассматривает природные ресурсы в качестве функций природного капитала – экосистемных услуг. Эта категория характеризуется через способность поставлять общественные блага. Например, лесная экосистема поглощает загрязнения вредных веществ из атмосферы, углекислый газ; аккумулирует в подземных горизонтах объём воды; защищает от эрозии близлежащие территории; формирует устойчивый гидрологический режим. Болотные экосистемы способны очищать сточные воды. Лесные экосистемы, объединяя в себе леса, болота и реки, являются местом обитания животных, птиц, микроорганизмов, а также местом традиционного природопользования. Поэтому при нарушении целостности этой экосистемы территория теряет блага, ей наносится экологический ущерб.

В результате анализа выявлены наиболее важные для экосистем объекта средообразующие услуги – регулирование климата; водорегулирование и водоохрана; водоочистка почв; предотвращение эрозии почвы благодаря лесным экосистемам; поглощение загрязняю-



a

b

Рис. Роза ветров (a) и плотность поступления потоков воздушных масс от ст. Шиес по данным HYSPLIT (суммарно за год) (b)
Fig. The wind rose (a) and the density of the flow of air masses from railway station Shies according to HYSPLIT data (total for the year) (b)

щих веществ воздуха и пыли; поддержка биоразнообразия. Функции оценены с помощью методов косвенной рыночной оценки, компенсационных затрат и метода предотвращённых затрат.

Согласно расчётным данным только от потери средообразующих экосистемных функций территории объекта будет ежегодно наноситься ущерб в размере 8,1 млн руб. для площади отчуждения в 300 га (участок предполагаемого строительства объекта) (табл. 2).

Для оценки ущерба за длительный период используется ставка дисконтирования. Наиболее распространённой нормой дисконтирования считается 10%. Однако, исходя из международного опыта и возможного использования экономических оценок лесных экосистем, предлагается вариант нормы дисконта в размере 3%. Эту норму можно назвать экологической, соответствующей концепции устойчивого развития, долгосрочным интересам будущих поколений. При ней будущие ценности, выгоды и ущербы уменьшаются при расчётах в меньшей степени по сравнению с более высокими нормами дисконта. Расчётные значения ущерба при условии ставки дисконтирования 10% возрастают до значений 81,5 млн руб., при ставке дисконтирования 3% – до 244,4 млн руб.

Заключение

Исследования, выполненные на территории потенциального строительства полигона ТКО «Шиес», показали, что выделенный под строительство участок расположен на плоском заболоченном водоразделе. Он характеризуется избыточным переувлажнением – доля гидроморфных растительных сообществ составляет почти 55%, среди них преобладают заболоченные хвойные леса и болота. На участке наиболее представлены болотно-подзолистые и болотные почвы. Природные комплексы территории планируемого строительства имеют значительную ценность, прежде всего, с точки зрения сохранения биологического разнообразия. Сохранившиеся участки малонарушенных старовозрастных еловых лесов, большие площади, занятые болотами, плотной гидрографической сетью, наличие лесных озёр и ручьёв, мозаичность почвенно-растительного покрова дают основания считать данную территорию потенциальным местом концентрации значительного числа редких представителей растений, лишайников и животных. Установлены места произрастания шести видов сосудистых растений и лишайников, внесённых в Красные книги Архангельской области и Российской Федерации. Крупномасштабная рубка лесов

Таблица 2 / Table 2

Расчёт экосистемных услуг для территории полигона
Calculation of ecosystem services for the landfill area

Экосистемная услуга Ecosystem services	Методы оценки Methodology	Результаты, тыс. руб. Results, th. rubles
Поглощение загрязнений из атмосферы Absorption of pollutants from the atmosphere	Метод ущерба – платежи за негативное воздействие на окружающую среду (нормативы платы за выбросы взвешенных веществ и пыли)	2509,17
Защита почв от эрозии Erosion soil protection	Метод замещающих товаров – потеря урожая зерновых от вымывания азота из почвы [12]	125,61
Сохранение биоразнообразия Biodiversity conservation	Затратный метод – предполагаемые затраты на восстановление [13]	3990,0
Депонирование CO ₂ CO ₂ deposition	Метод косвенной рыночной оценки с учётом гипотетических мировых цен на поглощение CO ₂ хвойными породами лесной экосистемы (т/га) [12]	396,5
Водорегулирование Water regulation	Метод замещающих затрат по оценке среднегодового прироста подземного стока лесопокрытых водосборов и тарифов за использование воды из подземных водных объектов для промышленных предприятий, регламентированных по бассейнам рек [14]	104,4
Водоохрана Water conservation	Затратный метод – увеличение речного стока в меженный период за счёт влияния лесных экосистем с учётом налоговой ставки за 1 тыс. м ³ воды, забранной в пределах установленных лимитов водопользования из поверхностных водных объектов, регламентированных по бассейнам рек [15]	885,6
Водоочистка Water treatment	Метод замещающих затрат по фильтрационной способности болотных экосистем, аналогичных очистным установкам [16]	136,53
Итого / Total		8147,81

на площадях, выделенных под обустройство полигона, приведёт к нарушению сложившихся коридоров между последними сохранившимися участками малонарушенных лесов на региональном уровне, будет способствовать деградации ценных природных экосистем Ленского района Архангельской области.

Реализация проекта в пределах территории приведёт к необратимым потерям экосистемных функций, которые могут быть выражены в виде реального рассчитанного экономического ущерба. В перспективе будет затронута буферная зона объекта. Учитывая известные параметры, ущерб может достигать от 80 до 250 млн руб., что демонстрирует экономическую нецелесообразность проекта строительства и эксплуатации проектируемого объекта.

Важным аргументом против строительства полигона ТКО на исследованной территории служат очевидные нарушения норм

действующего законодательства Российской Федерации. Это вытекает из-за выявленного присутствия редких и охраняемых видов (статья 60 ФЗ № 7), что запрещает проводить рубку и сведение лесов. Складирование и захоронение отходов запрещено на территории водных объектов и в границах их защитных зон, к которым относятся болотные комплексы (статья 56 Водного кодекса). Обнаруженные на территории планируемого полигона места разгрузки подземных вод определяют нарушение в части защиты грунтовых и подземных вод от загрязнения и засорения (СП 2.1.7.1038-01).

Предполагаемое строительство и эксплуатация полигона ТКО вблизи станции Шиес Архангельской области могли повлечь за собой огромные необратимые риски и ущерб всем компонентам окружающей среды данной местности, а также стать новой «горячей точкой» Баренц-региона.

Глубокий комплексный подход в оценке всех составляющих компонентов природной среды позволяет сделать обоснованный научный вывод о потенциальных рисках и ущербе, которые могут быть оказаны на природный комплекс при создании подобных объектов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии Коми НЦ УрО РАН № 0414-2018-0003.

References

1. Dzhamalova G.A. Emission of toxic and explosive biogas by municipal solid waste landfills // *Izvestiya SPbGTI (TU)*. 2013. No. 22 (48). P. 92–95 (in Russian).
2. Beshkareva N.A., Shulyateva A.V. *Shies: combat and routine. Chronicles*. Syktyvkar: Komi respublikanskaya tipografiya, 2022. 120 p. (in Russian).
3. Lyutoev V.A., Lyutoeva N.V. Features of seismic zoning of platform areas (on the example of the Komi Republic) // *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. 2017. No. 3. P. 102–111 (in Russian).
4. Vinogradova A.A., Ivanova Yu.A. Air pollution in central Karelia during long-distance transport of anthropogenic impurities in the atmosphere // *Izvestiya Rossiyskoy akademii nauk. Seriya Geograficheskaya*. 2013. No. 5. P. 98–108 (in Russian).
5. The Red Book of the Arkhangelsk Region. Arkhangelsk: Severnyy arkticheskiy federalnyy universitet, 2020. 490 p. (in Russian).
6. Red Book of the Russian Federation (plants and fungi). Moskva: *Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK*, 2008. 855 p. (in Russian).
7. Red Book of the Russian Federation. V. “Animals”. Moskva: FGBU “VNIIEkologiya”, 2021. 1128 p. (in Russian).
8. Dobrovolskiy G.V., Urusevskaya I.S. Soil geography. Moskva: *Izd-vo MGU, Izd-vo “KolosS”*, 2004. 460 p. (in Russian).
9. Atlas of the Arkhangelsk region. Moskva: *Glavnoe upravlenie po geodezii i kartografii*, 1976. 72 p. (in Russian).
10. Shaposhnikov M.A. Problems of environmental protection in connection with construction in swamps // *Genesis and dynamics of swamps*. Moskva: *Izd-vo MGU*, 1978. V. 2. P. 34–39 (in Russian).
11. Perelman A.I., Kasimov N.S. Geochemistry of landscape: a textbook. Moskva: *Astreya-2000*, 1999. 768 p. (in Russian).
12. Yurak V.V. Methodological recommendations on the economic assessment of regulatory and social ecosystem services. Preprint. Ekaterinburg: *Institut ekonomiki UrO RAN*, 2018. 55 p. (in Russian).
13. Kasimov D.V., Pinaev V.E. Theory and practice of calculating and minimizing damage to forest resources: rare plant species, wood and food resources, medicinal raw materials. Moskva: *Mir nauki*, 2015. 95 p. (in Russian).
14. Neklyudov I.A. Ecological and economic assessment of the water-regulating role of forest-covered catchments of the Middle Urals // *Problems of ensuring the development of modern society: sbornik trudov mezhd. nauch.-prakt. konf. UFU im. B. Eltsina. IE UrO RAN*, 2014. P. 199–208 (in Russian).
15. Kasimov D.V., Kasimov V.D. Some approaches to the assessment of ecosystem functions (services) of forest plantations in the practice of nature management. Moskva: *Mir nauki*, 2015. 91 p. (in Russian).
16. Bobylev S.N., Sidorenko V.N., Luzhetskaya N.V. Economic foundations of wetlands conservation. Moskva: *Wetlands International*, 2001. 56 p. (in Russian).

Интегральная оценка техногенного загрязнения речных отложений углепромышленной территории Восточного Донбасса

© 2022. В. Н. Решетняк, аспирант,
В. Е. Закруткин, д. г.-м. н., профессор, Е. В. Гибков, к. г. н., доцент,
Южный федеральный университет,
344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Р. Зорге, д. 40,
e-mail: vnresh3@gmail.com

Длительная добыча и переработка угля, а также воздействие объектов угледобывающей промышленности на компоненты окружающей среды в пределах Восточного Донбасса привели к возникновению ряда гидроэкологических проблем, которые усугубились в дальнейшем после ликвидации угольных шахт.

На основе анализа существующих методов и подходов сформулированы основные принципы интегральной оценки уровня загрязнения донных отложений рек, предложен интегральный показатель и разработаны критерии оценки загрязнённости речных отложений. Для апробации методики произведён расчёт и оценка уровней загрязнённости речных осадков углепромышленной территории Восточного Донбасса (Ростовская область). Результаты оценки загрязнения донных отложений по интегральному показателю сопоставлены с результатами, полученными с использованием общепринятых индексов и показателей. Предлагаемый авторами интегральный показатель загрязнённости донных отложений учитывает коэффициенты опасности элементов для водных экосистем и долю пелитовой фракции. Это позволяет отразить не только уровень накопления загрязнителей в донных отложениях, но и учесть опасность вторичного загрязнения воды материалом донных осадков.

В целом, донные отложения на большинстве участков рек в пределах Восточного Донбасса можно отнести к умеренно загрязнённым. Высокий уровень загрязнения донных отложений на некоторых участках рек обусловлен более высокой техногенной нагрузкой. Таким образом, интегральный показатель загрязнённости донных отложений позволяет корректно оценивать уровень загрязнения речных осадков в пределах техногенно нарушенных территорий.

Ключевые слова: донные отложения, углепромышленные территории, интегральный показатель загрязнённости донных отложений, вторичное загрязнение вод.

Integral assessment of river sediments technogenic contamination within Eastern Donbass coal-mining area

© 2022. V. N. Reshetnyak ORCID: 0000-0003-4360-2514*
V. E. Zakrutkin ORCID: 0000-0001-5902-374X* E. V. Gibkov ORCID: 0000-0003-0278-8658*
Southern Federal University,
40, Zorge St., Rostov-on-Don, Russia, 344090,
e-mail: vnresh3@gmail.com

Long-term coal mining and processing as well as the impact of coal mining facilities on environmental components within the Eastern Donbass have led to a number of hydroecological problems, which have been intensified by the liquidation of coal mines.

Based on the analysis of conventional methods and approaches the main principles of the integral assessment of the river sediments contamination level have been formulated, the integral contamination index of river sediments has been proposed and criteria for assessing the river sediments contamination level have been developed. For testing the proposed approach the calculation and assessment of the levels of sediments contamination in the rivers of the coal-mining area of the Eastern Donbass (Rostov region, Russia) has been carried out. The results of the assessment obtained using the integral contamination index of river sediments are compared with the results obtained using conventional indices and indicators. The integral contamination index of river sediments proposed by the authors includes the element hazard coefficients for aquatic ecosystems and the pelitic fraction share. This allows us to reflect not only the level of pollutant accumulation in sediments, but also to consider the risk of secondary water pollution with the sediments material.

In general, river sediments in the most part of the river sections within the Eastern Donbass can be classified as moderately polluted. The high level of river sediments contamination in some sections of the rivers still remains due to a higher technogenic load. Thus, the integral contamination index of river sediments allows researchers to correctly assess the level of river sediments pollution within technogenically disturbed areas.

Keywords: river sediments, coal-mining areas, integral contamination index of river sediments, secondary water pollution.

Донные отложения являются одним из наиболее информативных компонентов водных экосистем. Обладая депонирующими свойствами, они способны аккумулировать загрязняющие вещества, поступающие в водные объекты в течение длительного времени и, следовательно, являются надёжным индикатором экологического состояния не только самих водных объектов, но и обширных водосборных площадей. Благодаря этому донные отложения представляют особую ценность в системе мониторинга техногенно нарушенных территорий.

Горнодобывающая промышленность традиционно считается одним из наиболее мощных факторов антропогенного преобразования окружающей среды. При этом углепромышленные территории, в частности Восточный Донбасс, по праву являются одними из наиболее проблемных в экологическом отношении регионов Российской Федерации. Природный комплекс здесь подвергается интенсивному техногенному воздействию, причём основной вклад в осложнение экологической ситуации вносят предприятия угольной промышленности. Начавшаяся в 90-е годы XX века реструктуризация угледобывающей отрасли, заключающаяся в основном в ликвидации нерентабельных шахт, заметно усилила негативные явления. При этом наиболее высокую техногенную нагрузку испытывают поверхностные и подземные воды региона. Особенно уязвимыми оказались малые реки, многие из которых утратили свои естественные природные функции, произошла массовая гибель фито- и зоопланктона, стало невозможным использование поверхностных вод не только для питьевых нужд населения, но и для хозяйственных целей [1].

В научной литературе описано большое количество подходов к оценке загрязнённости донных отложений водных объектов. Часть из них предполагает оценку лишь по отдельным элементам (коэффициент концентрации K_c , фактор обогащения E_p , индекс геоаккумуляции I_{geo} , нормативы *USEPA*, коэффициент донной аккумуляции и другие). Наибольший интерес представляют так называемые интегральные показатели, которые позволяют дать оценку уровня загрязнённости донных отложений по совокупному влиянию загрязняющих веществ.

В работах российских учёных уровень загрязнённости донных отложений обычно оценивают по суммарному показателю загрязнения Z_c (СПЗ) [2, 3]. В его основе лежит ко-

эффициент концентрации, представляющий собой отношение содержания элемента в донных отложениях к его фоновой концентрации.

Для оценки уровня загрязнённости донных отложений в зарубежной литературе предлагаются показатели загрязнения, по сути, идентичные коэффициентам концентрации (степень загрязнения Хокансона, индекс суммарного загрязнения PLI) [4–6]. Разница между интегральными подходами заключается в количестве элементов, используемых для расчёта, и в определении величины их фонового содержания.

Например, оценочная шкала СПЗ разработана для учёта не менее 40 химических элементов, в то же время показатель степени загрязнения Хокансона рассчитывается и оценивается на основе содержаний 7 металлов и полихлорированных дифенилов (ПХД) [4]. Особенность модифицированного показателя степени загрязнения [7] заключается в том, что сумма коэффициентов концентрации делится на число исследуемых элементов, благодаря чему шкала оценки может быть использована для любого набора веществ.

В качестве фонового уровня содержания элемента при изучении донных отложений используют либо геохимические кларки земной коры или осадочных пород [7, 8], либо фоновые (доиндустриальные) содержания элементов [6, 9–12].

Особое внимание при изучении донных отложений уделяется выбору той части донных отложений, которая позволит получить репрезентативную информацию о степени их загрязнённости. В частности, при расчёте СПЗ предполагается использование концентраций элементов в валовой пробе. Хокансон [13] указывает на то, что наибольшая информативность пробы достигается после её просеивания через сито с размером ячеек 63 мкм. В современных исследованиях загрязнённости донных отложений предпочтение отдаётся либо уже упомянутой фракции с размером частиц < 63 мкм [7, 14, 15], либо < 2 мм [10, 16, 17].

Обращает на себя внимание, что в основе всех методов интегральной оценки уровня загрязнённости донных отложений лежат коэффициенты концентрации элементов. Однако они характеризуют лишь уровень аномальности содержаний тех или иных элементов, но не степень загрязнённости донных отложений, которая предполагает оценку их опасности для водных экосистем в целом и для человека.

По этой причине в ряде работ при оценке состояния донных отложений вводятся

коэффициенты, учитывающие токсическое действие элементов на живые организмы [3, 4, 18]. В работах [3, 19] описан показатель санитарно-токсикологической опасности $Z_{ст}$, представляющий собой сумму коэффициентов концентрации элементов 1 и 2 классов опасности. Подобный подход используется и при оценке почв – суммарный показатель токсичного загрязнения СПТЗ [20].

При этом очень редки попытки исследователей привлечь к оценке факторы, влияющие на содержание и распределение тяжёлых металлов в системе «вода – донные отложения», и таким образом учесть опасность вторичного загрязнения водной толщи.

Цель исследования – усовершенствовать методику оценки уровня загрязнённости донных отложений рек углепромышленных территорий.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлись донные отложения рек бассейнов Северского Донца (реки Калитва, Кундрючья, Быстрая, Лихая, Большая Гнилуша, Большая и Малая Каменка) и Тузлова (реки Большой и Малый Невсетаи, Аюта, Грушевка, Кадамовка и Атюхта) в пределах Ростовской области. Для оценки суммарного влияния различных техногенных источников загрязнения в пределах водосборной площади опробование осуществляли в верховьях и в низовьях рек, а также в районах расположения объектов угледобывающей промышленности (действующие и ликвидированные шахты, места сброса шахтных вод и т. п.).

Отбор проб донных отложений проводили согласно ГОСТ 17.1.5.01-80 и ГОСТ Р 51232-98 с использованием дночерпателя Ван-Вина. В связи с гранулометрической неоднородностью речных осадков каждую смешанную пробу составляли из нескольких (обычно 3–5) индивидуальных проб, охватывающих всю ширину русла. Масса отбираемых донных отложений из каждого створа составляла от 1 до 1,5 кг.

Из смешанных проб выделяли пелитовую фракцию путём многократного взмучивания традиционным методом Сабанина при температуре суспензии 15 °С [21]. Результаты выхода пелитовой фракции выражали в процентах по массе на сухое вещество. Содержание микроэлементов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием прибора «Квант-2АТ».

Результаты и обсуждение

Система интегральной оценки степени загрязнённости донных отложений, с нашей точки зрения, должна основываться на следующих принципах.

Работа с однородным материалом – пелитовой фракцией (< 0,01 мм) донных отложений. Как известно, донные отложения рек вообще характеризуются различным гранулометрическим составом. Так, в пределах исследуемого района выделяются реки преимущественно песчаного (р. Быстрая) и преимущественно глинистого (р. Большая Гнилуша) составов [22].

Содержание металлов в различных гранулометрических фракциях возрастает с уменьшением размера фракции, что обусловлено увеличением удельной площади поверхности частиц [23]. По этой причине количество пелитовой фракции и её химический состав будут наиболее информативными показателями для оценки уровня загрязнения донных отложений в целом.

Использование кларков глин и глинистых сланцев в качестве геохимического фона. Использование фоновых содержаний элементов при оценке загрязнённости донных отложений является наиболее правильным, общепринятым подходом. Однако в районах, подверженных длительному техногенному воздействию, отбор фоновых проб либо затруднён, либо вовсе невозможен. В частности, для рек Восточного Донбасса загрязнение донных отложений будет происходить не только в результате осаждения элементов из речных вод, но и за счёт их поступления с шахтными и подземными водами. Такие процессы зачастую происходят и в верховьях рек, что исключает возможность использования верхних створов в качестве фоновых.

В связи с оценкой содержания элементов в пелитовой фракции наиболее корректным будет использование в качестве фоновых значений кларков континентальных глин и глинистых сланцев [24].

Учёт класса опасности элемента в окружающей среде. Оценка загрязнения донных отложений с помощью интегрального показателя без учёта степени токсичности элементов позволит выявить геохимическую аномалию, но не их опасность для пресноводных экосистем, поэтому имеет смысл внести в формулу добавочный коэффициент, позволяющий учесть класс опасности того или иного элемента.

Классы опасности элементов, как и ПДК, для донных отложений рек не разработаны, поэтому можно учитывать классы опасности элементов для вод разных категорий назначения, либо по общему воздействию элементов на живые организмы.

Учёт потенциального риска вторичного загрязнения воды. Одним из основных процессов, способствующих поступлению металлов из донных осадков в водную толщу, является взмучивание донных отложений, в результате которого происходит выделение элементов из раствора иловых вод и тонких частиц [25].

Важно подчеркнуть, что основным носителем загрязнения является именно пелитовая фракция, в которой за счёт высокой удельной площади поверхности частиц тяжёлые металлы будут содержаться в более высоких концентрациях. В [17, 26, 27] показано, что имеется положительная корреляция содержания тяжёлых металлов и других загрязнителей с количеством тонкодисперсной фракции.

При разработке интегрального показателя важным является определение набора типоморфных элементов донных отложений – геохимической ассоциации, представляющей собой совокупность элементов, для которых $K_c > 1,5$ [3]. Чем больше значение коэффициента концентрации элемента, тем выше уровень его аномальности в донных отложениях рек.

Исходя из этого, показатель оценки степени загрязнённости должен включать среднее арифметическое коэффициентов концентрации элементов, входящих в геохимическую ассоциацию. Это позволит использовать одинаковую оценочную шкалу для выявления степени загрязнённости донных отложений независимо от числа исследуемых элементов.

Таким образом, формула интегрального показателя загрязнённости донных отложений (ИПЗ_{до}), по нашему мнению, будет выглядеть следующим образом:

$$\text{ИПЗ}_{\text{до}} = \log_{10}(PF) \cdot \frac{\sum_{i=1}^n K_c \cdot K_t}{n},$$

где K_t – коэффициент, зависящий от класса опасности элемента; K_c – коэффициент концентрации элемента, представляющий собой отношение содержания элемента в пробе к его фоновому (кларковому) содержанию; n – число исследуемых элементов, для которых $K_c > 1,5$; PF – доля пелитовой фракции, %.

В соответствии с нормативами качества вод водных объектов рыбохозяйственного значения (Приказ Минсельхоза России № 552 от 13 декабря 2016 г.) для элементов четырёх классов опасности были присвоены следующие коэффициенты (табл. 1).

Как показывают наши исследования, наилучшим образом зависимость содержания элементов в донных отложениях от доли пелитовой фракции описывается логарифмическим законом (рис.). Поэтому коэффициент содержания пелитовой фракции в итоговой формуле будет иметь вид $\log_{10}(PF)$, где PF – доля пелитовой фракции, %. Таким образом, коэффициент будет принимать значения меньше 1, если выход пелитовой фракции составляет менее 10% – для преимущественно песчаных осадков. Для донных отложений с долей пелитовой фракции менее 1% значение данного коэффициента рекомендуется принимать равным 0 во избежание отрицательных значений логарифма. При максимальном выходе пелитовой фракции – 100% значение коэффициента будет равным 2.

Для ИПЗ_{до} нами была разработана оценочная шкала, основанная на сопряжённом анализе результатов наших исследований [1, 26]. Уровни загрязнённости и соответствующие им диапазоны значений установлены, исходя из результатов оценки степени загрязнённости донных отложений и речных вод Восточного Донбасса по показателям СПЗ,

Таблица 1 / Table 1

Характеристика опасности элементов для водных экосистем
Characteristics of elements hazard for aquatic ecosystems

Класс опасности для вод рыбохозяйственного значения Hazard class for fishery waters	Элементы Elements	Коэффициент класса опасности K_t Element hazard factor K_t
4	Fe, Mn	0,5
3	Cr, Ni, Cu, Co, Zn	1,0
2	Pb	1,2
1	Hg	1,5

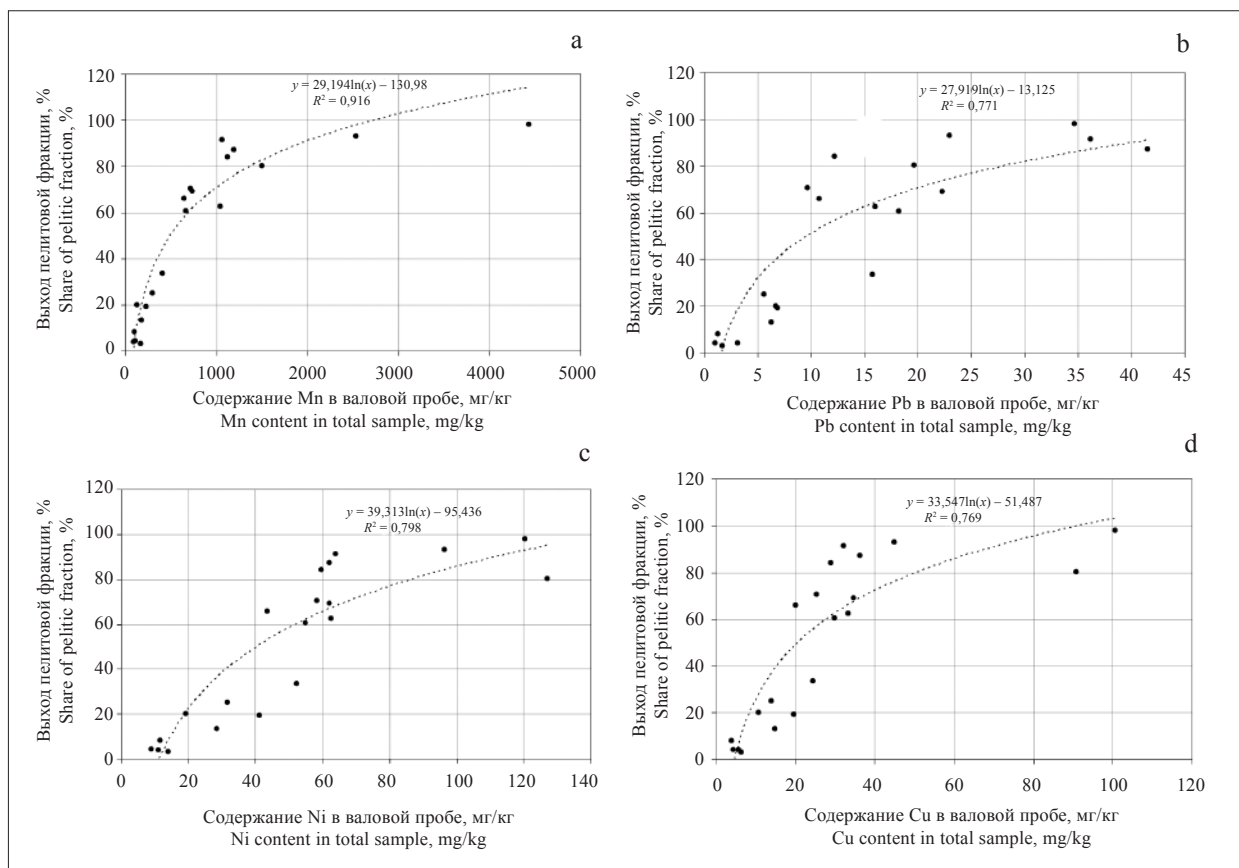


Рис. Зависимость содержания марганца (а), свинца (b), никеля (с), меди (d) в пробах донных отложений Северского Донца (мг/кг) от выхода пелитовой фракции (%)
Fig. Correlation between the content of manganese (a), lead (b), nickel (c), copper (d) in total samples of river sediments in the Seversky Donets River Basin (mg/kg) and the share of pelitic fraction (%)

степени загрязнения Хокансона и удельного комбинаторного индекса загрязнённости воды (УКИЗВ). Результаты расчётов показателей представлены в таблице 2. В таблице 3 показана итоговая оценочная шкала ИПЗ_{до}.

Методика оценки степени загрязнённости донных отложений рек с использованием ИПЗ_{до} была опробована на реках Восточного Донбасса (табл. 2). Для расчёта показателей уровня загрязнённости донных отложений нами были выбраны 8 элементов: Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Co, Zn, Pb. В то же время для расчёта УКИЗВ и оценки степени загрязнённости воды по комплексной методике РД 52.24.643-2002 использовано 18 макро- и микрокомпонентов речных вод.

Речные воды по показателю УКИЗВ в целом характеризуются более высоким уровнем загрязнения, нежели донные отложения по любому из показателей, что объясняется процессами самоочищения донных отложений и поступления элементов из осадков в водную толщу. Однако УКИЗВ учитывает большее число компонентов, поэтому прямое сравне-

ние с показателями донных отложений будет не вполне корректным. По показателю СПЗ донные отложения оцениваются в основном как слабозагрязнённые, лишь в отдельных створах они попадают в градацию среднезагрязнённых. По показателю степени загрязнения Хокансона значительная часть створов характеризуется средним уровнем загрязнения донных отложений, в отдельных случаях – низким или высоким. Стоит отметить, что среди показателей степени загрязнённости рассматриваемых донных отложений именно ИПЗ_{до} имеет большую сопоставимость с уровнем загрязнения речных вод по УКИЗВ.

По предлагаемому нами ИПЗ_{до} большую часть участков рек можно классифицировать как умеренно загрязнённую. В целом для рек бассейна Северского Донца характерен более низкий уровень загрязнения, чем для рек бассейна Тузлова, что согласуется с различиями в уровнях техногенной нагрузки в данных речных бассейнах [26]. Высокая загрязнённость отмечена для среднего участка реки Атюхта и устьевого участка реки Тузлов,

Таблица 2 / Table 2

Характеристика уровня загрязнённости донных отложений рек и речных вод Восточного Донбасса
 Characteristics of the contamination level of river sediments and waters within the Eastern Donbass

Река River	Тип створа Site type	Уровень загрязнения по Z_c Z_c pollution level	Уровень загрязнения C_d (Хокансон) Degree of contamination C_d	Степень загрязнённости по ИПЗ _{до} ICI_{RS} contamination level	Уровень загрязнённости воды по УКИЗВ Water pollution level (SCIWP)
Малый Несветай Maluu Nesvetay	средний middle	слабый low	умеренный moderate	3,99 умеренная moderate	экстремально грязная extremely dirty
	верхний upper	средний moderate	высокий considerable	3,05 слабая low	очень грязная very dirty
Грушевка Grushevka	устьевой lower	слабый low	умеренный moderate	4,97 умеренная moderate	экстремально грязная extremely dirty
	средний middle		высокий considerable	5,46 умеренная moderate	
Тузлов Tuzlov	устьевой lower	средний moderate	умеренный moderate	7,26 высокая high	
	верхний upper			5,28 умеренная moderate	
Малая Каменка Malaya Kamenka	устьевой lower	слабый low	умеренный moderate	3,01 слабая low	очень грязная very dirty
	средний middle	средний moderate	умеренный moderate	5,12 умеренная moderate	экстремально грязная extremely dirty
верхний upper	6,33 умеренная moderate				
Лихая Likhaya	средний middle	средний moderate	высокий considerable	4,77 умеренная moderate	
	верхний upper			4,92 умеренная moderate	очень грязная very dirty
Большая Гнилуша Bolshaya Gnilusha	устьевой lower	слабый low	умеренный moderate	7,27 высокая high	экстремально грязная extremely dirty
	верхний upper			3,92 умеренная moderate	
Кундюрючя Kundryuchya	средний middle	слабый low	умеренный moderate	6,41 умеренная moderate	

Таблица 3 / Table 3

Оценочная шкала интегрального показателя загрязнённости донных отложений
 Descriptive scale of the integral contamination index of river sediments

Диапазон значений Range of values	Характеристика степени загрязнённости Designation of contamination level
< 3,5	слабая / low
3,5–7	умеренная / moderate
7–14	высокая / high
> 14	экстремально высокая / extremely high

а также для устьевых участков реки Большая Гнилуша.

Обращают на себя внимание отдельные створы, в которых отмечены несоответствия характеристик уровня загрязнённости донных отложений рек, рассчитанных с использованием разных показателей. В тех створах, донные

отложения которых характеризуются низким выходом пелитовой фракции, значения показателя и уровень загрязнённости по ИПЗ_{до} ниже, чем по СПЗ или уровню загрязнения Хокансона. В донных отложениях участков рек, где отмечены аномальные содержания элементов первого и второго классов опас-

ности, по ИПЗ_{до} получают более высокие значения и уровни загрязнения по сравнению с результатами оценки, полученными с использованием других индексов.

В остальных случаях результаты оценки уровня загрязнённости донных отложений с использованием ИПЗ_{до} сопоставимы с результатами, полученными другими способами оценки. Выявленные различия объясняются разным содержанием пелитовой фракции в донных осадках и учётом классов опасности изучаемых элементов.

Заключение

Таким образом, для оценки загрязнённости донных отложений рек предложен интегральный показатель загрязнённости (ИПЗ_{до}), в основу которого заложены следующие принципы: работа с однородным материалом – пелитовой фракцией (< 0,01 мм), что позволяет одинаковым образом оценивать уровни загрязнённости донных отложений разного гранулометрического состава и сравнивать их между собой; учёт коэффициентов класса опасности типоморфных элементов; использование кларков глин и глинистых сланцев в качестве геохимического фона, что обусловлено невозможностью определения регионального фона на территориях, подверженных длительному техногенному воздействию угледобывающей промышленности. Учёт доли пелитовой фракции в пробе и класса опасности элементов является основным отличием ИПЗ_{до} от общепринятых индексов. Это позволяет отразить не только уровень накопления загрязнителей в донных отложениях, но и опасность вторичного загрязнения воды. Предлагаемый нами комплексный показатель усиливает информативность донных отложений как индикатора загрязнённости водной среды.

В результате оценки качества донных отложений с использованием ИПЗ установлено, что на большей части участков рек в пределах Восточного Донбасса их можно классифицировать как умеренно загрязнённые. Однако на некоторых створах сохраняется высокая степень загрязнения донных осадков. Важно подчеркнуть, что ИПЗ, как правило, хорошо коррелирует с уровнем загрязнённости воды, и, следовательно, обладает надёжными индикаторными свойствами. Его можно рекомендовать для использования и на других техногенно преобразованных территориях.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-27-00305, <https://rscf.ru/project/22-27-00305/> в Южном федеральном университете.

References

1. Zakrutkin V.E., Sklyarenko G.Yu., Bakaeva E.N., Reshetnyak O.S., Gibkov E.V., Fomenko N.E. Surface and underground waters within the technogenically disturbed geosystems of the Eastern Donbass: formation of the chemical composition and quality assessment: monograph. Rostov-na-Donu: Izdatelstvo Yuzhnogo federalnogo universiteta, 2016. 172 p. (in Russian).
2. Sayet Yu.E., Revich B.A., Yanin E.P. Geochemistry of the environment. Moskva: Nedra, 1990. 335 p. (in Russian).
3. Yanin E.P. Technogenic geochemical associations in bottom sediments of small rivers (composition, features, assessment methods). Moskva: IMGRE, 2002. 52 p. (in Russian).
4. Hakanson L. Ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach // Water Res. 1980. V. 14. P. 975–1001. doi: 10.1016/0043-1354(80)90143-8
5. Tomlinson D.L., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffrey D.W. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index // Helgoländer Meeresuntersuchungen. 1980. V. 33 P. 566–575.
6. Mohammed F.K., Sieuraj J., Seepersaud M. A preliminary assessment of heavy metals in sediments from the Ciperu and South Oropouche Rivers in Trinidad, West Indies // Environ Monit Assess. 2017. V. 189. Article No. 396. doi: 10.1007/s10661-017-6077-1
7. Abraham G.M.S., Parker R.J. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand // Environ Monit Assess. 2008. V. 136. P. 227–238. doi: 10.1007/s10661-007-9678-2
8. Carrillo K.C., Drouet J.C., Rodriguez-Romero A., Tovar-Sanchez A., Ruiz-Gutierrez G., Viguri Fuente J.R. Spatial distribution and level of contamination of potentially toxic elements in sediments and soils of a biological reserve wetland, northern Amazon Region of Ecuador // Journal of Environmental Management. 2021. V. 289. Article No. 112495. doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112495
9. Nasrabadi T., Bidhendi G.N., Karbassi A., Mehrdadi N. Evaluating the efficiency of sediment metal pollution indices in interpreting the pollution of Haraz River sediments, southern Caspian Sea basin // Environ Monit Assess. 2010. V. 171. No. 1–4. P. 395–410. doi: 10.1007/s10661-009-1286-x
10. Oyewumi O., Feldman J., Gourley J.R. Evaluating stream sediment chemistry within an agricultural catchment of Lebanon, Northeastern USA // Environ Monit Assess. 2017. V. 189. Article No. 141. doi: 10.1007/s10661-017-5856-z

11. Ashikhmina T.Ya., Dabakh E.V., Kantor G.Ya., Lemeshko A.P., Skugoreva S.G., Adamovich T.A. Study of the state of the natural complex in the zone of influence of the Kirovo-Chepetsk chemical plant // *Theoretical and Applied Ecology*. 2010. No. 3. P. 18–26 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2010-3-018-026
12. Yanin E.P. Technogenic geochemical associations in bottom sediments of small rivers in agrolandscapes (formation, composition, ecological assessment) // *Theoretical and Applied Ecology*. 2009. No. 1. P. 66–71 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2009-1-066-071
13. Hakanson L. Sediment sampling in different aquatic environments: statistical aspects // *Water Resources Research*. 1984. V. 20. No. 1. P. 41–46. doi: 10.1029/WR020i001p00041
14. Smith T.B., Owens P.N. Individual and cumulative effects of agriculture, forestry and metal mining activities on the metal and phosphorus content of fluvial fine-grained sediment; Quesnel River Basin, British Columbia, Canada // *Science of the Total Environment*. 2014. V. 496. P. 435–442. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.07.014
15. Dendievel A.-M., Mourier B., Dabrin A., Delile H., Coynel A., Gosset A., Liber Y., Berger J.-F., Bedell J.-Ph. Metal pollution trajectories and mixture risk assessed by combining dated cores and subsurface sediments along a major European river (Rhône River, France) // *Environment International*. 2020. V. 144. Article No.106032. doi: 10.1016/j.envint.2020.106032
16. Wei L., Cai M., Du Y. Spatial attenuation of mining/smelting-derived metal pollution in sediments from tributaries of the Upper Han River, China // *Mine Water Environ*. 2019. V. 38. P. 410–420. doi: 10.1007/s10230-018-00583-0
17. Oyewumi O., Schreiber M.E., Ciparis S. The impact of poultry litter application on sediment chemistry of the Broadkill River estuary system, Delaware // *Environ Monit Assess*. 2014. V. 186. P. 97–115. doi: 10.1007/s10661-013-3359-0
18. Dauvalter V.A. Assessment of the ecological state of surface waters based on the results of studies of the chemical composition of bottom sediments. Murmansk: Izd-vo MGTU, 2005. 88 p. (in Russian).
19. Yanin E.P. Technogenic river silts (formation conditions, material composition, geochemical features). Moskva: ARSO, 2018. 415 p. (in Russian).
20. Sereda L.O., Kurolap S.A., Yablonskikh L.A. Ecological and geochemical assessment of technogenic pollution of the soil cover of industrial cities. Voronezh: Nauchnaya kniga, 2018. 196 p. (in Russian).
21. Lomtadze V.D. Physical and mechanical properties of rocks. Laboratory research methods. Leningrad: Nedra, 1990. 328 p. (in Russian).
22. Gibkov E.V., Zakrutkin V.E., Reshetnyak V.N., Reshetnyak O.S. Ecological and geochemical features of bottom sediments of the rivers of the Eastern Donbass // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Seriya: Estestvennye nauki*. 2020. No. 1 (205). P. 36–46 (in Russian). doi: 10.18522/1026-2237-2020-1-36-46
23. Papina T.S. Transport and features of the distribution of heavy metals in the series: water – suspended matter – bottom sediments of river ecosystems: Analyte. Review. Novosibirsk: GPNTB SO RAN, IVEP SO RAN, 2001. 58 p. (in Russian).
24. Grigoriev N.A. Distribution of chemical elements in the upper part of the continental crust. Ekaterinburg: In-t geologii i geokhimii UrO RAN, 2009. 381 p. (in Russian).
25. Yanin E.P. Technogenic silts as a secondary source of river water pollution // *Problemy okruzhayushchey sredy i prirodnykh resursov*. 2015. No. 9. P. 17–25 (in Russian).
26. Kim S., Yang D.S., Kim Y.S. Distribution of metal contamination and grain size in the sediments of Nakdong River, Korea // *Environ Monit Assess*. 2020. V. 192. Article No. 502. doi: 10.1007/s10661-020-08475-z
27. Chen Y., Liu M., Zhang X., Bu X., Chen J., Wu X. Metals in Yellow River estuary sediments during the 2018 water-sediment regulation scheme period // *Marine Pollution Bulletin*. 2021. V. 166. Article No. 112177. doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.112177
28. Zakrutkin V.E., Reshetnyak V.N., Reshetnyak O.S. Assessment of the heavy metal pollution level of the river sediments in the East Donbass (Rostov Region, Russia) // *Water and Ecology*. 2020. V. 3. No. 83. P. 32–40. doi: 10.23968/2305-3488.2020.25.3.32-40

Проблемы обезвреживания и утилизации высокотоксичных техногенных промышленных отходов, их переработка с получением ценных компонентов

© 2022. В. А. Бродский¹, к. х. н., доцент,
Д. А. Сахаров¹, к. б. н., проректор, А. В. Колесников¹, к. т. н., доцент,
Т. Я. Ашихмина², д. т. н., профессор, г. н. с.,
К. Н. Иванов³, к. х. н., начальник отдела,

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,

²Вятский государственный университет,
610002, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

³Федеральное государственное унитарное предприятие
«Федеральный экологический оператор»,
119017, Россия, г. Москва, Пыжевский переулок, д. 6,
e-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

Для предприятий Российской Федерации актуальной задачей является максимально полное использование имеющихся природных ресурсов с целью создания мало- и безотходных производств. Данный подход позволит не только рационально использовать имеющуюся сырьевую базу, но и решить экологические проблемы, присущие местам, в которых осуществляется разработка природных ресурсов. Современные технологии позволяют осуществлять глубокую переработку минерального сырья. Огромные запасы полезных компонентов содержатся в техногенных отходах, образующихся при добыче, обогащении и переработке продуктов обогащения руд многих цветных и редких металлов. В хвостах обогащения руд цветных металлов доля неизвлечённых компонентов от их количества в исходной руде составляет соответственно (средние и максимальные значения) в %: цинка – 26 и 47; свинца – 23 и 39; меди – 13 и 36; никеля – 10 и 25. Показатель извлечения основных полезных ископаемых в России составляет 65–78%, а попутных элементов (в цветной металлургии) – от 10 до 30%. В статье представлены современные тенденции глубокой переработки отходов I и II классов опасности для получения вторичной продукции, пригодной для дальнейшего использования.

Ключевые слова: промышленные отходы, государственная политика, экология, природопользование, вторичные ресурсы.

Problems of neutralization and utilization of highly toxic industrial wastes, their processing with obtaining valuable components

© 2022. V. A. Brodskiy¹ ORCID: 0000-0003-2266-795X^{*}
D. A. Sakharov¹ ORCID: 0000-0001-9333-586X^{*}, A. V. Kolesnikov¹ ORCID: 0000-0002-4586-6612^{*}
T. Ya. Ashikhmina² ORCID: 0000-0003-4919-0047^{*}, K. N. Ivanov³ ORCID: 0000-0002-6166-9950^{*}

¹Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,

²Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

³Federal State Unitary Enterprise “Federal Environmental Operator”,
6, Pyzhevsky Pereulok, Moscow, Russia, 119017,
e-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

raw material base, but also solve environmental problems inherent in places where natural resources are being extracted. Modern technologies allow for deep processing of mineral raw materials. Huge reserves of useful components are contained in man-made waste arising from the extraction, enrichment and processing of ore dressing products of many non-ferrous and rare metals. In the tailings of the enrichment of non-ferrous metal ores, the proportion of untreated components from their amount in the initial ore is, respectively (average and maximum values) in %: zinc – 26 and 47; lead – 23 and 39; copper – 13 and 36; nickel – 10 and 25. The recovery rate of the main minerals in Russia is 65–78%, and associated elements (in non-ferrous metallurgy) – 10 to 30%. Modern trends of deep processing of waste of I and II classes for obtaining secondary products suitable for further use are presented in the article.

Keywords: industrial waste, state policy, ecology, environmental management, secondary resources.

В соответствии с данными открытых информационных источников в Российской Федерации (РФ) известно более 20 тыс. месторождений полезных ископаемых, к которым в первую очередь относятся нефть, газ, уголь, руды чёрных, цветных и редкоземельных металлов, драгоценные камни. Реальная оценка запасов минерального сырья, в соответствии с данными Mining Annual Review: 12% запасов нефти мира, 32% газа, 11% угля, 31% калийных солей, 21% кобальта, 25% железа, 15% цинка, 10% свинца. Существует дефицит цветных и редкоземельных металлов, обусловленный низким качеством и труднодоступностью разведанных месторождений [1].

Цель работы – анализ динамики накопления и переработки, классификация промышленных отходов, представленных в перечне Федерального классификационного каталога отходов, оценка государственной политики в области обращения с отходами и разработка оптимальных подходов по переработке отходов I и II классов опасности.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования – высокотоксичные техногенные отходы I и II классов опасности, нормативная и правовая база по обращению с отходами, принятая на территории РФ.

Исследование проводили аналитически, на основе статистических данных бюллетеней Росстата, нормативной и правовой документации, а также данных Федерального классификационного каталога отходов (ФККО).

Результаты и обсуждение

В ходе XXV Петербургского международного экономического форума была дана оценка общей обеспеченности страны минеральным сырьём, в соответствии с которой Россия обеспечена запасами всех видов полезных ископаемых на 60–100 лет.

Следует иметь в виду, что отходы горно-обогатительных и металлургических производств, представляя собой крупный резерв сырья для извлечения металлов, одновременно являются очагами локального или регионального загрязнения окружающей среды. Особую привлекательность придаёт техногенным месторождениям то, что, как правило, они расположены в промышленно развитых районах, находятся на поверхности земли и горная масса в них преимущественно дезинтегрирована, что резко снижает затраты на их разработку.

В стране сложилась сложная экологическая ситуация, затрагивающая многие регионы. Широко известны проблемы накопленного экологического вреда в таких городах, как Норильск, Челябинск, Магнитогорск, Липецк и других. Рассматриваемые экологические проблемы затрагивают экосистему водных бассейнов таких рек, как Волга, Дон, Обь, Енисей, Кама и других больших и малых рек. Давно обсуждаются экологические проблемы, возникшие вокруг озера Байкал, Ладожского, Онежского, Телецкого озёр и других природных объектов. Государством принят целый ряд мер, направленных на повышение стандартов экологического благополучия на всей территории России [2].

В РФ в соответствии с данными Росприроднадзора основной вклад в общее количество отходов вносят отходы V и IV классов опасности: в 2018 г. количество таких отходов составило 7 млрд т (около 98% от общего объёма образования отходов) и 107 млн т (1,5% от общего объёма образования отходов) соответственно. Количество отходов III класса опасности составило 20,4 млн т (0,3% от общего объёма образования отходов), II класса опасности – 0,27 млн т (0,004%), I класса опасности – 0,02 млн т (0,0003%) [3]. Динамика образования отходов I–V классов опасности представлена в таблице 1 [4].

Можно отметить общую положительную динамику увеличения объёмов утилизации и обезвреживания отходов в 2018 г.

Таблица 1 / Table 1

Динамика образования и утилизации отходов производства и потребления в Российской Федерации по классам опасности в 2018–2020 гг., тыс. т
Dynamics of formation and utilization of industrial and household waste in the Russian Federation by hazard classes, 2018–2020, thousand tons

Класс опасности Hazard class	Образование отходов производства и потребления Formation of industrial and household waste			Утилизация и обезвреживание отходов производства и потребления Utilization and neutralization of industrial and household waste		
	2018	2019	2020	2018	2019	2020
I	21	14	12	9	15	13
II	184	206	182	237	258	276
III	19826	3693	20272	18909	19595	14702
IV	107594	181486	77630	92026	64668	155962
V	7004949	44273075	6857620	3692890	3797333	3258061

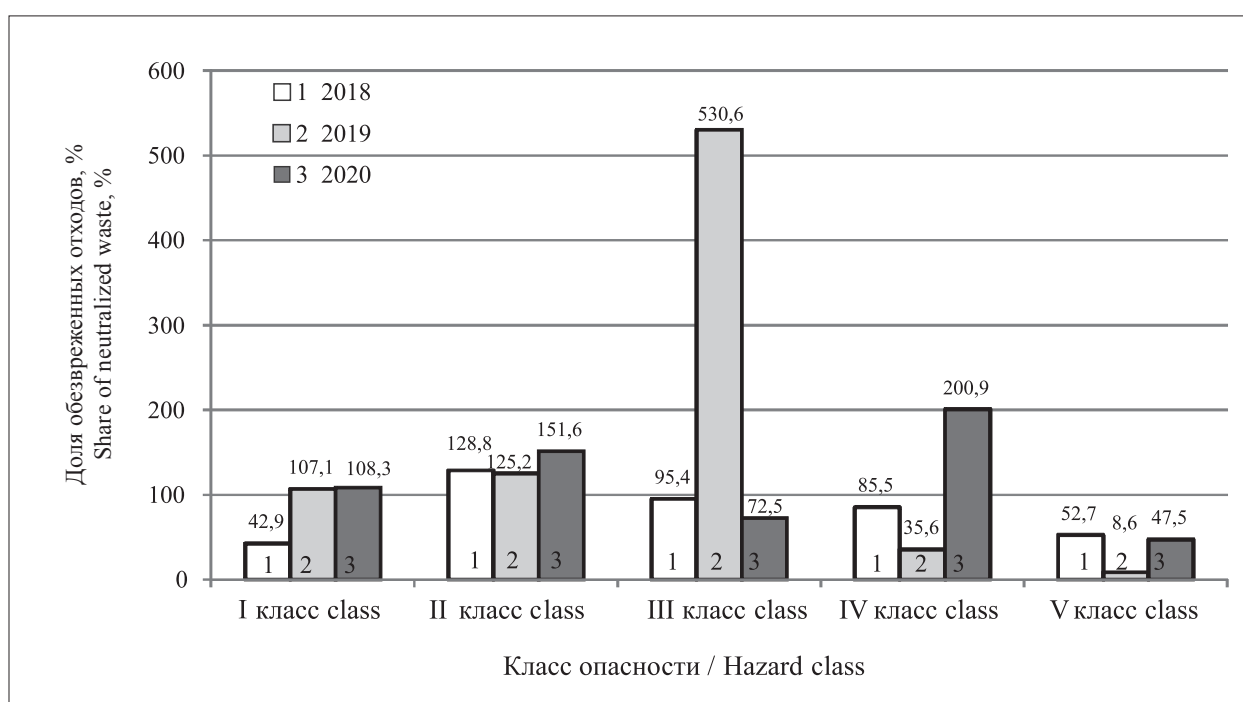


Рис. 1. Доля обезвреженных отходов в 2018–2020 гг. по отношению к отходам, образованным в Российской Федерации в 2018 г.

Fig. 1. Share of treated waste in 2018–2020 in relation to waste generated in the Russian Federation in 2018

по сравнению с 2010 г.: V класса опасности – в 2,2 раза, IV класса опасности – на 29%, III класса опасности – на 58%. Количество утилизированных и обезвреженных отходов I класса опасности в 2018 г. снизилось по сравнению с 2010 г. в 10 раз, что связано с общим снижением объёмов образования отходов. Следует отметить также снижение объёмов утилизации и обезвреживания отходов II класса опасности в 2018 г. по сравнению с 2010 г. на 43% [3].

Изменение доли обезвреженных отходов в общем количестве образованных отходов

в РФ по классам опасности в 2018 г. представлено на рисунке 1. Можно отметить, что наиболее полной переработке подвергаются отходы I и II классов опасности, наименее полной – IV и V классов, что обусловлено низкой токсичностью данного вида отходов. К 2019 г., в соответствии с данными Росстата, ситуация в корне изменяется – количество утилизированных и переработанных отходов превышает показатели образования отходов в текущем году, что связано, в первую очередь, с утилизацией и переработкой накопленных ранее отходов (табл. 1).

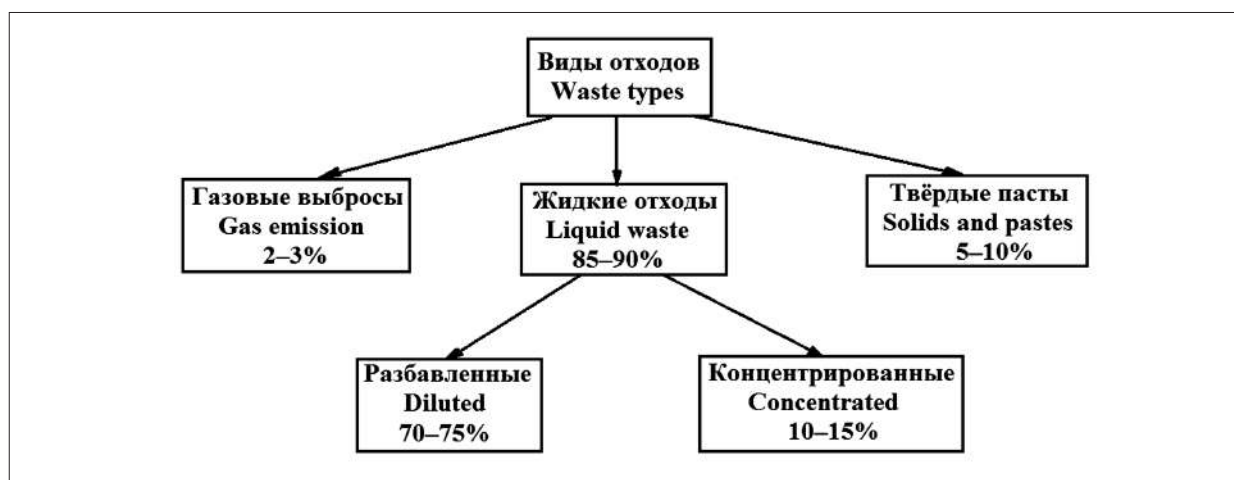


Рис. 2. Распределение техногенных отходов на примере электрохимических производств
 Fig. 2. Distribution of technogenic waste on the example of electrochemical industries

Проведено обобщение данных, представленных в таблице 1 за 2020 г. Показано, что суммарное количество отходов I и II классов опасности не превышает 0,0028% от общего количества отходов. При этом в частном балансе преобладают отходы II класса – 93,81% от суммарного количества отходов I и II классов.

На рисунке 2 представлено количественное распределение техногенных отходов на примере электрохимических производств. На наиболее опасный вид отходов – концентрированные отработанные растворы приходится до 15% от общего количества отходов. Разбавленные промывные (сточные и технологические) воды составляют до 70% от общего количества образующихся жидких промышленных отходов.

Государственная политика в области обращения с отходами

Современная государственная политика в направлении обращения с отходами осуществляется в соответствии с [5–8]. Указом Президента РФ предусмотрена разработка национального проекта (программы) по направлению «Экология», в рамках которого приняты Федеральные проекты, в том числе те, которые связаны с ликвидацией отходов, накопившихся в результате производственной деятельности, что отражено в Паспорте национального проекта «Экология» [9], в соответствии с которым принят Федеральный проект «Инфраструктура для обращения с отходами I и II классов опасности». Реализация проекта возложена на Госкорпорацию «Росатом».

К реализации проекта, в рамках сотрудничества с ФГУП ФЭО привлечены специали-

сты Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева). Следует отметить, что данный выбор не был случайным. РХТУ им. Д.И. Менделеева был первым вузом в СССР, который обратил внимание на необходимость подготовки инженеров, работающих в области охраны окружающей среды. В 1972 г. на кафедре «Технологии рекуперации вторичных материалов промышленности» прошёл выпуск первых специалистов экологов. Впервые в стране создана кафедра «Промышленной экологии», учебные планы и материалы которой легли в основу для создания аналогичных кафедр в других вузах страны. В это же время были начаты комплексные исследования по разработке технологий обезвреживания и утилизации многих видов отходов, образующихся в гальваническом и кожевенном производствах, производствах искусственного волокна и электронной техники и многих других. Специалисты РХТУ разработали, испытали и внедрили целый ряд систем регенерации отработанных растворов травления чёрных и цветных металлов, высокотоксичных электролитов хромирования и кадмирования. Разрабатываются системы улавливания и возврата в технологические процессы ценных компонентов, системы очистки и возврата в производственный цикл воды [10–13]. РХТУ им. Д.И. Менделеева сотрудничает со многими предприятиями, использующими разработки вуза. Это металлообрабатывающие предприятия, предприятия, выпускающие электронную и электротехническую продукцию, предприятия цветной металлургии и заводы, специализирующиеся на обработке цветных металлов. В университете разрабатываются наукоёмкие

технологии с использованием новых материалов, позволяющих провести эффективную переработку отходов с выделением ценных компонентов, а в ряде случаев разработанные технологии позволяют предотвратить образование опасных отходов.

Анализ перечня промышленных отходов ФККО

Анализ перечня отходов I и II классов опасности, приведённых в утверждённом ФККО [14], показал, что необходима переработка жидких отходов, таких как отработанные кислоты (серная, соляная, азотная, фосфорная), остатки щелочных реагентов (гидроксидов калия и натрия), отходов, содержащих соединения шестивалентного хрома, отработанные растворы обработки металлических поверхностей (фосфатирования, оксидирования, обезжиривания, пассивации, травления и других), отработанные электролиты (никелирования, цинкования, кадмирования и другие), электролиты, имеющие в своём составе цианистые соединения, отработанные медно-аммиачные растворы, растворы, содержащие серебро и другие ценные компоненты.

На рисунке 3 представлена диаграмма распределения жидких техногенных отходов в зависимости от природы отхода и его содержания в общем объёме образующихся отходов, полученная на основании исходных данных, предоставленных ФГУП «ФЭО» для про-

ектирования производственно-технического комплекса по переработке жидких отходов I и II классов опасности. Показано, что жидкие кислотнo-щелочные отходы составляют 49% от общего количества образующихся отходов (позиция 1). Количество хромсодержащих отходов в общем объёме отходов достигает 15% (поз. 2). В то же время соединения хрома(VI) относятся к классу токсичных, чрезвычайно опасных веществ. Другой класс чрезвычайно опасных отходов – отходы, содержащие цианид-ионы, 8% от общего количества отходов (поз. 3). На отходы, содержащие органические компоненты и комплексообразователи, приходится 9 и 5% от общего количества отходов (поз. 4, 5), 2% – на отработанные травильные растворы производства печатных плат и электронной техники (поз. 6). Отходы, содержащие ценные компоненты – 1% (поз. 7), прочие отходы – 1% (поз. 8).

В качестве примера можно привести нормы образования отходов гальванохимических производств, производств, имеющих цеха металлообработки и производств электронной техники:

1. Растворы для обработки поверхности стальных изделий (травильные растворы): серная кислота – 150–200 кг/м³; соляная кислота – 200–220 кг/м³; ионы железа(II/III) – 100–150 кг/м³. Объёмы ванн – от 1 до 15 м³. Сброс растворов – 1 раз в 3–6 месяцев.

2. Растворы анодного оксидирования и травления алюминиевых конструкций:

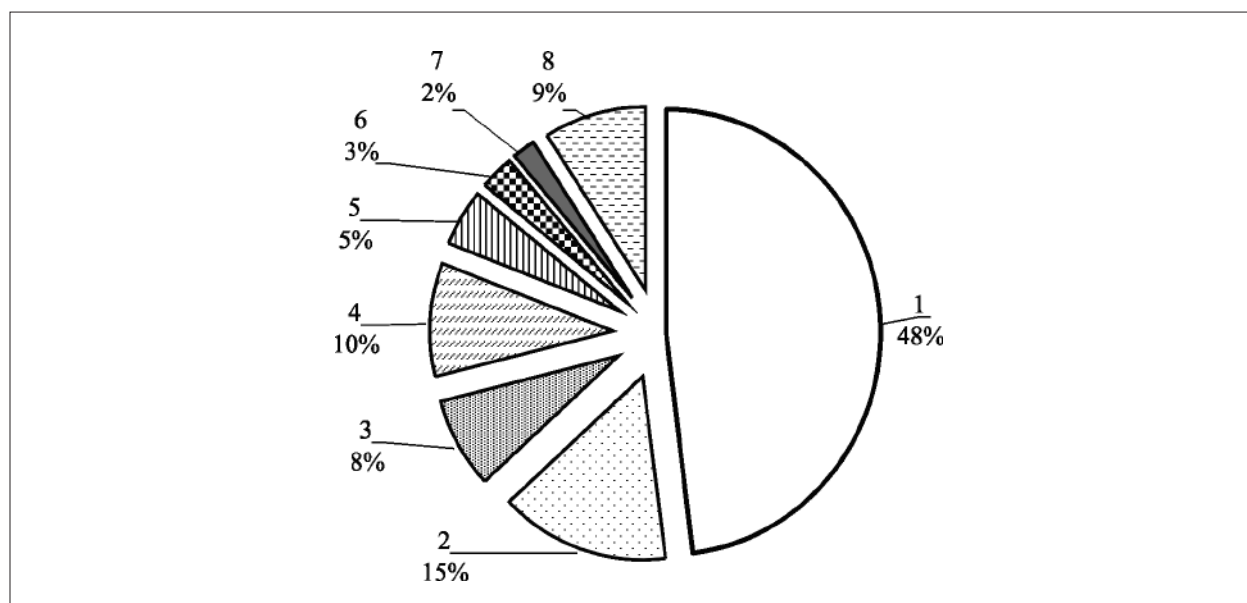


Рис. 3. Круговая диаграмма распределения жидких промышленных отходов в зависимости от природы отхода и их содержания в структуре отходов (описание приведено в тексте статьи)
Fig. 3. Pie chart of the distribution of liquid industrial waste depending on the nature of waste and their content in the waste structure structure (description is given in the article test)

серная кислота – 30–50 кг/м³; ионы Al³⁺ – 30–60 кг/м³; NaOH – 50–100 кг/м³; AlO₂⁻ – 50–60 кг/м³. Объёмы ванн – от 0,6 до 10 м³. Сброс растворов – 1 раз в 3 месяца.

3. Медно-аммиачные травильные растворы производства печатных плат: NH₄Cl – 100–150 кг/м³; Cu²⁺ – 110–130 кг/м³; NH₄OH – 400–500 кг/м³. Объёмы ванн – от 1,5 м³. Сброс растворов – 1 раз в месяц.

4. Серная кислота в металлообрабатывающих производствах: H₂SO₄ (98%); примеси Ca, Mg, Fe. Объём – 5, 10, 20 м³. Сброс растворов – 1 раз в месяц.

5. Раствор щёлочи для травления титана: NaOH – 50–100 кг/м³; примеси Ti; органические загрязнения. Объём – 5, 10 м³. Сброс растворов – 1 раз в месяц.

Высокоопасные отходы, имеющие период сброса 1 раз в 1–6 месяцев, включают следующие химические компоненты:

- кислота серная, отработанная при осушке хлора в производстве хлора;
- отходы расплава гидроксидов натрия и калия закалочных ванн при термической обработке металлических поверхностей;
- растворы серной кислоты, отработанные при промывке обжигового газа в производстве цинка;
- растворы фосфатирования стали отработанные высокоопасные;
- растворы травления, осветления и анодирования гальванических производств кислые отработанные в смеси;
- смесь серной и азотной кислот, отработанная при нитровании целлюлозы в производстве нитроцеллюлозы;
- электролиты кадмирования, меднения, цинкования, цианистые отработанные.

Принципиальные подходы к переработке отходов

Для решения поставленной задачи предлагается использовать переработку в две стадии. На первой стадии предлагается провести обработку отходов, уменьшающую их опасность:

- нейтрализовать кислоты и щелочи;
- разрушить цианистые соединения;
- перевести соединения шестивалентного хрома в менее опасные соединения трёхвалентного хрома;
- извлечь медь из медно-аммиачных растворов;
- перевести растворимые соединения в нерастворимые формы в виде гидроксидов металлов.

На второй стадии предлагается утилизировать полученные соединения с получением новых видов продукции:

- провести индивидуальное получение таких металлов, как медь, никель, цинк, кадмий и серебро электролитическими методами;
- перевести гидроксиды хрома, железа, алюминия, титана и других металлов в безопасную форму в виде их оксидов;
- провести утилизацию солевых компонентов: хлоридов, сульфатов, нитратов и фосфатов натрия или калия с получением обезвоженных веществ;
- получить аммонийные соли в виде обезвоженных сульфатов и хлоридов;
- получить очищенную воду, пригодную для оборотного применения.

Таким образом, продукты, получаемые при переработке отходов, становятся безопасными и могут быть использованы в металлургии, производствах удобрений, для получения строительных материалов, неорганических солей, для производства противогололёдных композиций и других целей, что соответствует тем требованиям, которые изложены в Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 г. [15, 16].

В ходе реализации предлагаемых технологий переработки отходов предлагается использовать общепринятые в мировой практике методы, в том числе: реагентную обработку, в результате которой снижается класс опасности отходов; осаждение гидроксидов тяжёлых металлов и их прокалывание до оксидных форм. Кроме этого предлагается использовать новые технологии, разработанные в РХТУ им. Д.И. Менделеева, а именно электрофлотационную очистку воды, способ утилизации трудноперерабатываемых медно-аммиачных отходов по технологии жидкостной экстракции/электролиза, мембранных методов обессоливания и сорбционной очистки.

В качестве примера современных технологий переработки минерального сырья можно привести технологию переработки сырья и вторичных источников, содержащих цветные и редкоземельные элементы. Данная отрасль развивается по пути применения гидрометаллургических производств с использованием жидкостной экстракции и характеризуется низкой энергоёмкостью, высокой экологичностью и гибкостью технологий, возможностью получать из отходов новые продукты, востребованные металлургическими произ-

водствами. Всё большее распространение находит технология «SX-EW» (жидкостная экстракция – электролиз). Аналогичные приёмы используются для переработки отходов с получением таких металлов как никель, кобальт, медь, цинк, цезий, бериллий и ряда других. В отличие от зарубежного опыта, в России переработка отходов цветной металлургии и машиностроительных заводов базируется на энергоёмких термических технологиях, таких как шахтная плавка и пироселекция.

Заключение

Проведённый анализ динамики накопления и переработки промышленных отходов I–V классов опасности, показал, что наиболее полной переработке подвергаются отходы I и II классов опасности. Количество переработанных в 2020 г. отходов составило 108,3 и 151,6% соответственно от количества образованных отходов, что говорит о вовлечении в переработку накопленных отходов. Проведена классификация жидких отходов I и II классов опасности, представленных в перечне ФККО, на основе их химического состава. Это позволило выделить 8 основных классов отходов и предложить принципиальные подходы к их переработке.

Предлагаемые учёными РХТУ им. Д.И. Менделеева способы переработки отходов, основанные на базовых физико-химических методах, соответствуют современным тенденциям глубокой переработки для получения вторичной продукции, пригодной для дальнейшего использования, и способствуют значительному уменьшению образующихся отходов. Это выгодно отличает предлагаемый подход от имеющихся аналогов, суть которых состоит в том, чтобы ограничиться переводом отходов в менее опасные формы и осуществить их захоронение на специальных полигонах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках ВИГ-2022-073.

References

1. Alekseev D.A. Production rate: how to preserve Russian wealth // *Izvestiya*. 2022. 9 September (in Russian).
2. Message of the President of the Russian Federation to the Federal Assembly of the Russian Federation 01.03.2018 (in Russian).
3. Brodskiy V.A., Kolesnikov A.V., Kolesnikov V.A. Neutralization of liquid technogenic waste of hazard classes

I and II and the production of secondary products. Part 1. Neutralization of acid-base, chromium and cyanide-containing waste solutions. Moskva: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2021. 111 p. (in Russian).

4. The main indicators of environmental protection. Statistical bulletin. Federal State Statistics Service (Rosstat). Moskva: Autonomous non-profit organization Information and Publishing Center Statistics of Russia, 2021. 110 p. (in Russian).

5. Fundamentals of the State policy in the field of environmental development of the Russian Federation for the period up to 2030 (approved by the President of the Russian Federation 30.04.2012) [Internet resource] <http://www.kremlin.ru/acts/news/15177> (Accessed: 07.11.2022) (in Russian).

6. The Environmental Safety Strategy of the Russian Federation for the period up to 2025 (approved by Decree of the President of the Russian Federation No. 176 dated 19.04.2017) [Internet resource] <http://www.kremlin.ru/acts/bank/41879> (Accessed: 07.11.2022) (in Russian).

7. Strategy for the Conservation of Rare and Endangered Species of Animals, Plants and Fungi in the Russian Federation for the period up to 2030 (approved by the Decree of the Government of the Russian Federation dated 17.02.2014 No. 212-p) [Internet resource] <http://government.ru/docs/all/90419/> (Accessed: 07.11.2022). (in Russian).

8. Decree of the President of the Russian Federation dated 07.05.2018 No. 204 “On national goals and strategic objectives of the development of the Russian Federation for the period up to 2024 [Internet resource] <http://www.kremlin.ru/acts/bank/43027> (Accessed: 07.11.2022) (in Russian).

9. Passport of the national project “Ecology (approved by the Presidium of the Presidential Council for Strategic Development and National Projects dated 24.12.2018 No. 16) [Internet resource] <http://government.ru/info/35569> (Accessed: 07.11.2022) (in Russian).

10. Brodskiy V.A., Kolesnikov A.V., Malkova Yu.O., Kisilenko P.N., Perfileva A.V. Technological solutions and experience of industrial processing of liquid acid-alkaline waste // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 34–42 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-034-042

11. Chekmarev A.M., Kondratyeva E.S., Kolesnikov V.A., Gubin A.F. Extraction of copper(II) ions from ammonia solutions with a β -diketone extractant // *Dokl. Chem*. 2016. V. 470. P. 260–263. doi: 10.1134/S0012500816090056

12. Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Nekrasova N.E., Gubin A.F. Regeneration of chromium electroplating electrolytes by the application of electromembrane processes // *Theor Found Chem Eng*. 2018. V. 52. P. 800–805. doi: 10.1134/S0040579518050366

13. Korolkov M.V., Mazhuga A.G. Fundamentals of the state policy of the Russian Federation to create a new industry for industrial waste processing // *Theoretical and*

Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 6–12 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-006-012

14. Order of Rosprirodnadzor dated 22.05.2017 No. 242 (ed. dated 02.11.2018) “On approval of the Federal Classification Catalog of Waste” (with amendments and additions, intro. effective from 04.10.2021) [Internet resource] <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202111120028?index=0&rangeSize=1> (Accessed: 07.11.2022) (in Russian).

15. Federal Project “Infrastructure for Waste Management of Hazard Classes I and II (Decree of the Government

of the Russian Federation of 30.04.2019 No. 540) [Internet resource] <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201905070009> (Accessed: 07.11.2022) (in Russian).

16. Decree of the Government of the Russian Federation No. 84-r dated 25.01.2018 “On Approval of the Industrial Development Strategy for Processing, Recycling and Neutralization of Production and Consumption Waste for the Period up to 2030 [Internet resource] <http://government.ru/docs/31184/> (Accessed: 07.11.2022) (in Russian).

Утилизация солевых отходов методом электродиализа с получением вторичных продуктов

© 2022. М. В. Абакумов, аспирант, ведущий инженер,
А. В. Колесников, к. т. н., доцент,
В. А. Бродский, к. х. н., доцент, Ч. М. Ньейн, аспирант,
Российский химико-технологический университет Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: abakumov.maksim2015@yandex.ru

В Российской Федерации (РФ) в 2019–2022 гг. интенсивно проводятся проектные работы по разработке технологий обезвреживания техногенных отходов I и II классов опасности. В 2019 г. в РФ стартовала реформа обращения с промышленными отходами. Главной задачей данной реформы является создание эффективной государственной системы обращения с отходами I и II классов опасности. Правительством РФ был разработан федеральный проект «Инфраструктура для обращения с отходами I–II классов опасности» в составе национального проекта «Экология», в рамках которого планируется создать экотехнопарки для переработки промышленных отходов. В Российский федеральный классификационный каталог отходов входят 444 вида высокотоксичных отходов, в том числе 95 неорганических отходов, содержащих ионы тяжёлых и цветных металлов, 33 особо опасных ртутьсодержащих отхода и 216 органических отходов, включающие растворители, полимеры и нефтепродукты. Около 350 из этих отходов планируется перерабатывать на каждом из экотехнопарков. В связи с высокой актуальностью переработки техногенных отходов в данной статье рассматривается электромембранное получение реагентов серной кислоты и гидроксида натрия из побочного отхода сульфата натрия, который образуется в процессе обезвреживания кислотного-щелочных техногенных растворов. В статье приводится технологическая схема, а также условия проведения электродиализа, применяемые анодные материалы, материалы мембран и рабочие плотности тока. Рассматриваемая технология переработки солевого отхода сульфата натрия с получением вторичных продуктов может быть применена на проектируемых экотехнопарках после линии кислотного-основного обезвреживания.

Ключевые слова: техногенные отходы, электродиализ, отходы I и II классов опасности, переработка солевых отходов.

Disposal of salt waste by electro dialysis with the production of secondary products

© 2022. M. V. Abakumov ^{ORCID: 0000-0003-1026-9137}, A. V. Kolesnikov ^{ORCID: 0000-0002-4586-6612},
V. A. Brodsky ^{ORCID: 0000-0003-2266-795X}, Ch. M. Nyein ^{ORCID: 0000-0003-0337-6719},
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,
e-mail: abakumov.maksim2015@yandex.ru

In the Russian Federation in 2019–2022, design work is intensively underway to develop technologies for the neutralization of industrial waste of hazard classes I and II. In 2019, the Russian Federation started the reform of industrial waste management. The main goal of this reform is to create an effective state system for waste management of hazard classes I and II. The Government of the Russian Federation has developed a federal project “Infrastructure for waste management of hazard classes I–II within the framework of the national project “Ecology”, within which it is planned to create ecotechnoparks for processing industrial waste. The Russian federal classifier includes 444 types of highly toxic waste, including 95 inorganic waste containing heavy and non-ferrous metal ions, 33 especially hazardous mercury-containing waste and 216 organic waste, including solvents, polymers and petroleum products. About 350 of these wastes are planned to be processed in each of the ecotechnoparks. Due to the high relevance of industrial waste processing, this article discusses the electromembrane production of sulfuric acid and sodium hydroxide reagents from a by-product of sodium sulfate, which is formed during the neutralization of acid-base industrial solutions. The article presents the technological scheme, as well as the conditions of electro dialysis, the anode materials used, membrane materials and operating current densities. The technology under consideration for processing waste of sodium sulfate salts to obtain secondary products can be applied in the projected ecotechnoparks after the acid-base neutralization line.

Keywords: technogenic waste, electro dialysis, hazard classes I and II waste, salt waste recycling.

В последние годы в Российской Федерации (РФ) большое внимание уделяется процессам переработки промышленных отходов I–II классов опасности. Правительством РФ был разработан федеральный проект «Инфраструктура для обращения с отходами I–II классов опасности» в составе национального проекта «Экология». В рамках этого федерального проекта предусмотрено создание экотехнопарков для переработки техногенных отходов I–II классов опасности. Производственно-технологические комплексы (экотехнопарки) планируется расположить в таких субъектах РФ, как Саратовская область (объект «Горный»), Кировская область (объект «Марадковский»), Удмуртская республика (объект «Камбарка»), Курганская область (объект «Щучье»).

В Российский федеральный классификационный каталог отходов входит 444 вида отходов I и II классов опасности. Эти отходы выделяют в три основные группы.

1. Жидкие, твёрдые и пастообразные неорганические отходы (щёлочи, кислоты, соли тяжёлых и цветных металлов – 95 видов). В их состав входят отработанные растворы серной кислоты, которые, главным образом, используются в производстве хлора, растворы травления сталей на основе серной, соляной и фосфорной кислот, растворы травления титана на основе азотной и плавиковой кислот, растворы азотной кислоты для травления меди.

2. В федеральном классификаторе 33 вида особо опасных ртутьсодержащих отходов. К таким отходам относятся ртутные лампы; термометры; отработанные сорбенты, загрязнённые солями ртути; неорганические и органические соединения ртути; нерастворимые соли ртути.

3. Большую часть отходов около 50% составляют опасные органические отходы (216 видов). Примерами таких отходов являются растворители, полимеры, нефтепродукты, масла, смеси жидких пестицидов, клеевые композиции, кубовые остатки процессов рекуперации. Состав органических отходов очень разнообразен и достаточно сложен для обезвреживания.

Сотрудники ГСПИ, РХТУ им. Д. И. Менделеева разрабатывают технологии и проекты обезвреживания отходов I–II классов опасности. Технологические решения обсуждают на конференциях, публикуют в печати [1–4]. В I квартале 2021 г. получены положительные заключения на разработанные проекты.

В данной статье рассмотрены примеры получения вторичных продуктов (реагентов), которые можно использовать при обезвреживании кислотно-щелочных жидких отходов I–II классов опасности. Проблемой обезвреживания жидких техногенных отходов, очисткой сточных вод занимается большое количество исследователей в РФ [5–10] и за рубежом [11–19]. Основные усилия направлены на извлечение токсичных неорганических загрязнений, обезвреживание органических отходов, обессоливание воды, получение вторичных продуктов из техногенных отходов. Большой практический интерес представляет вторичное использование ресурсов в основном технологическом процессе.

Целью работы является обсуждение проблемы переработки отходов I–II классов опасности, решение которой имеет государственное значение. Также в работе рассматривается способ выделения солевого компонента сульфата натрия из отработанного раствора. Предлагается технологическая схема переработки солевого отхода $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ методом электродиализа, а также условия проведения процесса, материалы мембран и электродов. Представлены теоретические расчёты процесса переработки солевого отхода методом электродиализа.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования является технология процесса электродиализа для переработки солевых отработанных отходов с получением вторичных продуктов, установление параметров проведения электродиализа, применяемых электродных материалов, ионообменных мембран, разработка принципиальной технологической схемы процесса электродиализа для промышленного применения.

Расчёты концентраций исходных веществ и продуктов электролиза, а также энергозатраты процесса электродиализа для различных видов установок были произведены на основании фундаментальных законов электрохимии. В таблицах представлены средние значения результатов.

Результаты и обсуждение

Технологический процесс утилизации кислотно-щелочных отходов с получением вторичного продукта $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Рассмотрим для примера технологическую линию, на которой происходит обез-

Таблица 1 / Table 1

Перечень отработанных растворов на линии утилизации кислотно-щелочных отходов [8]
List of waste solutions on the acid-base waste disposal line [8]

Код отхода по ФККО Waste code according to the FCCW	Наименование отхода по ФККО The name of the waste according to the FCCW	Агрегатное состояние, физическая форма Aggregate state, physical form	Состав отхода, % Composition of waste, %
3 10 101 11 32 2	электролит щелочной, отработанный при получении водорода электролитическим методом alkaline electrolyte, used in the production of hydrogen by the electrolytic method	твёрдое в жидком (суспензия) solid in liquid (suspension)	используется в качестве электролита 20–30% раствор КОН или NaOH it is used as an electrolyte 20–30% KOH or NaOH solution
3 12 151 42 10 2	серная кислота, отработанная при осушке хлора в производстве хлора методом мембранного электролиза sulfuric acid used during chlorine drying in chlorine production by membrane electrolysis	жидкое liquid	вода – 18,91 серная кислота – 77,59 механические примеси (кремний диоксид) – 3,50 water – 18.91 sulfuric acid – 77.59 mechanical impurities (silicon dioxide) – 3.50
3 55 341 61 10 2	раствор серной кислоты, отработанный при промывке обжигового газа в производстве цинка sulfuric acid solution used during flushing of firing gas in zinc production	жидкое liquid	вода – 89,99 серная кислота – 10,00 water – 89.99 sulfuric acid – 10.00
3 63 322 21 39 2	отходы ванн пассивации металлических поверхностей, содержащие смесь неорганических кислот waste from passivation baths of metal surfaces containing a mixture of inorganic acids	прочие дисперсные системы other dispersed systems	вода – 47,00 механические примеси – 16,00 серная кислота – 15,00 соляная кислота – 12,00 азотная кислота – 10,00 water – 47.00 mechanical impurities – 16.00 sulfuric acid – 15.00 hydrochloric acid – 12.00 nitric acid – 10.00

Примечание: ФККО – федеральный классификационный каталог отходов.
Note: FCCW – federal classification catalog of waste.

вреживание кислотно-щелочных растворов, содержащих ионы металлов (Fe, Al, Ti, Cu, Zn, Ni).

Отработанные кислотно-щелочные отходы, содержащие, в том числе, ионы тяжёлых металлов (ТМ), поступают в накопитель, где происходит их усреднение и разбавление [5]. Примеры отработанных растворов представлены в таблице 1.

Указанные растворы широко применяются в качестве рабочих для предварительной подготовки поверхности перед нанесением лакокрасочных покрытий (ЛКП), к примеру, на заводе «Сухой».

Усреднённый и разбавленный кислотно-щелочной сток направляется по параллельным линиям в реакторы, в которых осуществляется корректировка pH до значений образования не-

растворимых гидроксидов, фосфатов, карбонатов ТМ, либо нейтрализация стока с использованием в качестве реагентов поступающих на переработку отходов кислот и щелочей, а при отсутствии их требуемого количества растворов кислот/щелочей из ёмкостей для приёма реагентов. В эти же реакторы при необходимости добавляются коагулянты или флокулянты, необходимые для укрупнения образующейся дисперсной фазы.

Раствор с выделенной дисперсной фазой нерастворимых соединений ТМ поступает в отстойник, где происходит его осветление. Осветлённый раствор направляется в электрофлотатор, где происходит доочистка раствора от дисперсной фазы, которую не удалось осадить в отстойнике.

Раствор, подвергшийся электрофлотационной обработке, поступает по параллельным линиям в реакторы, где производится повторная корректировка рН растворов до нейтральных значений. Затем очищенный раствор, представляющий собой воду с нейтральным значением рН, направляется на блок очистки воды.

Пульпа, образовавшаяся в отстойнике и флотошлам, выделившийся в электрофлотаторе, поступают на обезвоживание в вакуумный фильтр-пресс, вакуум в котором создаётся ва-

куумными насосами. Образующийся фильтрат направляется в накопитель и далее на блок очистки воды.

Обезвоженный осадок в виде нерастворимых соединений направляется на блок получения пересыпного материала для полигонов твёрдых коммунальных отходов.

Переработка вторичного продукта $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ методом электролиза с получением H_2SO_4 и NaOH

При обессоливании очищенного раствора, в состав которого входят сульфаты, хлориды, нитраты натрия, калия и другие растворимые соли (ацетаты, хлораты) за счёт разной растворимости солей можно выделить труднорастворимый осадок $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при температурах 8–10 °С. Кроме того, в процессе обессоливания воды при использовании обратноосмотических установок образуется до 70% объёма пермеата (обессоленной воды). Состав пермеата после обратноосмотического обессоливания представлен в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что в наибольшем количестве в пермеате после обратноосмотического обессоливания содержатся хлориды

Таблица 2 / Table 2
Состав пермеата после обратноосмотического обессоливания [20]
Permeate composition after reverse osmotic desalination [20]

Показатель Parameter	Единица измерения Unit of measurement	Значение Value
Общая жёсткость / Total hardness	мг-экв./л / mg-equ./L	0,01
Общая щёлочность / Total alkalinity		0,01
Хлориды / Chlorides	мг/л	10,9
Сульфаты / Sulfates	mg/L	3,2
Натрий + калий / Sodium + potassium		8,86
Солесодержание / Salt content		23,8
Диоксид углерода / Carbon dioxide		3,1

Таблица 3 / Table 3
Физико-химические показатели солевого компонента $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [21]
Physico-chemical parameters of the salt component $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [21]

Массовая доля, % / Mass fraction, %	Технический / Technological
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	99–102
Нерастворимые в воде вещества / Substances insoluble in water	0,05
NH_4^+ , не более / max	0,02
NO_3^- , не более / max	0,02
PO_4^{3-} , не более / max	0,02
Cl^- , не более / max	0,02
Fe, не более / max	0,001
Mg, не более / max	0,02
Ca, не более / max	0,1

и сульфаты натриевых и калиевых солей. Процесс кристаллизации сульфата натрия протекает достаточно эффективно и можно получить солевой компонент $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который содержит минимальное количество примесей. Некоторые характеристики осадка представлены в таблице 3.

Представленные в таблице 3 данные подтверждают чистоту получаемой соли. Полученный вторичный продукт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ может быть использован для получения безводного сульфата натрия, который находит применение в стекольной, текстильной и других областях промышленности.

При расчёте материального баланса на технологической линии утилизации кислотно-щелочных отходов установлено использование большого количества реагентов H_2SO_4 и NaOH , которые используются для обработки кислотно-щелочных растворов. В первую очередь, происходит большой расход NaOH (1787,2 т/год) для формирования гидроксидов металлов. Эти реагенты необходимо закупать, готовить и затем обезвреживать. С другой стороны, используя электромембранные установки (трёхкамерные электролизёры) можно получить из отходов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ вторичные реагенты, а именно растворы NaOH и H_2SO_4 .

Принципиальная схема электромембранного процесса рециклинга реагентов представлена на рисунке. Схема включает следующее оборудование: 1 – трёхкамерный электролизёр; 2 – анодная камера (материал анода PbO_2); 3 – катодная камера (материал катода нержавеющая сталь); 4 – ёмкость приготовления раствора Na_2SO_4 ; 5 – промежуточная ёмкость для электролита Na_2SO_4 ; 5А – твёрдый отход $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 5Б – жидкий отход (пермеат); 6 – промежуточная ёмкость; 7, 8 – ёмкости католита (NaOH); 9, 10 – ёмкости анолита (H_2SO_4); 11 – источник тока; 12, 13, 14 – насосы для перекачивания растворов Na_2SO_4 , NaOH , H_2SO_4 ; 15 – щёлочь потребителю (NaOH); 16 – кислота потребителю (H_2SO_4).

Схема функционирует следующим образом. Раствор Na_2SO_4 с концентрацией 120 г/л подаётся в центральную камеру трёхсекционного электромембранного аппарата. В катодной камере происходит наработка NaOH , в анодной камере – H_2SO_4 . Для получения католита и анолита в электролизёр поступает до 90% обессоленной воды, 10% рабочего раствора. Все три камеры электролизёра работают в режиме циркуляции. Для поддержания низких значений напряжений на электролизёре концентрация Na_2SO_4 в центральной камере

постоянна и составляет 120 г/л. В католите в начальный момент времени концентрация NaOH составляет 5 г/л, при завершении электролиза (после 5 ч при плотности тока 2 А/дм²) – 150 г/л. В анодной камере аналогично в начальный момент времени концентрация H_2SO_4 составляет 7 г/л, в конце электролиза – 182 г/л. После окончания процесса 90% щёлочи и 90% кислоты возвращаются на линию обезвреживания кислотно-щелочных отходов для обезвреживания отработанных растворов.

Ряд исследователей приводят лабораторные данные по электрохимическому процессу получения H_2SO_4 , NaOH из Na_2SO_4 [11–14]. В ходе исследования установлены следующие закономерности.

1. Наибольшая концентрация кислоты и щёлочи достигается в непроточной установке, однако её недостатками является большое газообразование, периодический характер действия, малая производительность, отсутствие возможности интенсифицировать процесс. В промышленных условиях целесообразно использовать электролизёр непрерывного действия, так как данная конфигурация позволяет увеличить количество повторяющихся секций, что необходимо для уменьшения энергетических затрат.

2. Перед проведением электролиза необходима глубокая очистка растворов от различных примесных ионов, таких как Ca^{2+} , до содержания менее 0,1 г/л. В примембранном осадке накапливаются щелочноземельные элементы и элементы переходных металлов, в то время как ионы щелочных металлов Na^+ и K^+ эффективно мигрируют через мембрану.

Достижению высоких показателей способствует сокращение соотношения потоков анолита V_a и католита V_k относительно солевого раствора средней камеры V_{cp} , выраженное в первоначальных объёмах циркулирующих растворов: $V_{cp} : V_a = 1 : 0,5-1$ и $V_{cp} : V_a = 1 : 0,4-0,6$. В процессе электролиза объём раствора в средней камере сокращается, а объёмы анолита и католита возрастают.

Проведение электролиза при силе тока 1–3 А и напряжении 4–10 В обеспечивает извлечение из солевого раствора более 99% ионов с выходом по току 50–70%. Производительность составляет около 1 кг/(м²·ч), удельный расход электроэнергии – 7,5 (кВт·ч)/кг. Более высокое концентрирование рекуперированных реагентов в периодическом процессе сопровождается снижением выхода по току и увеличением энергозатрат. Наиболее оптимальным в процессе электролиза является

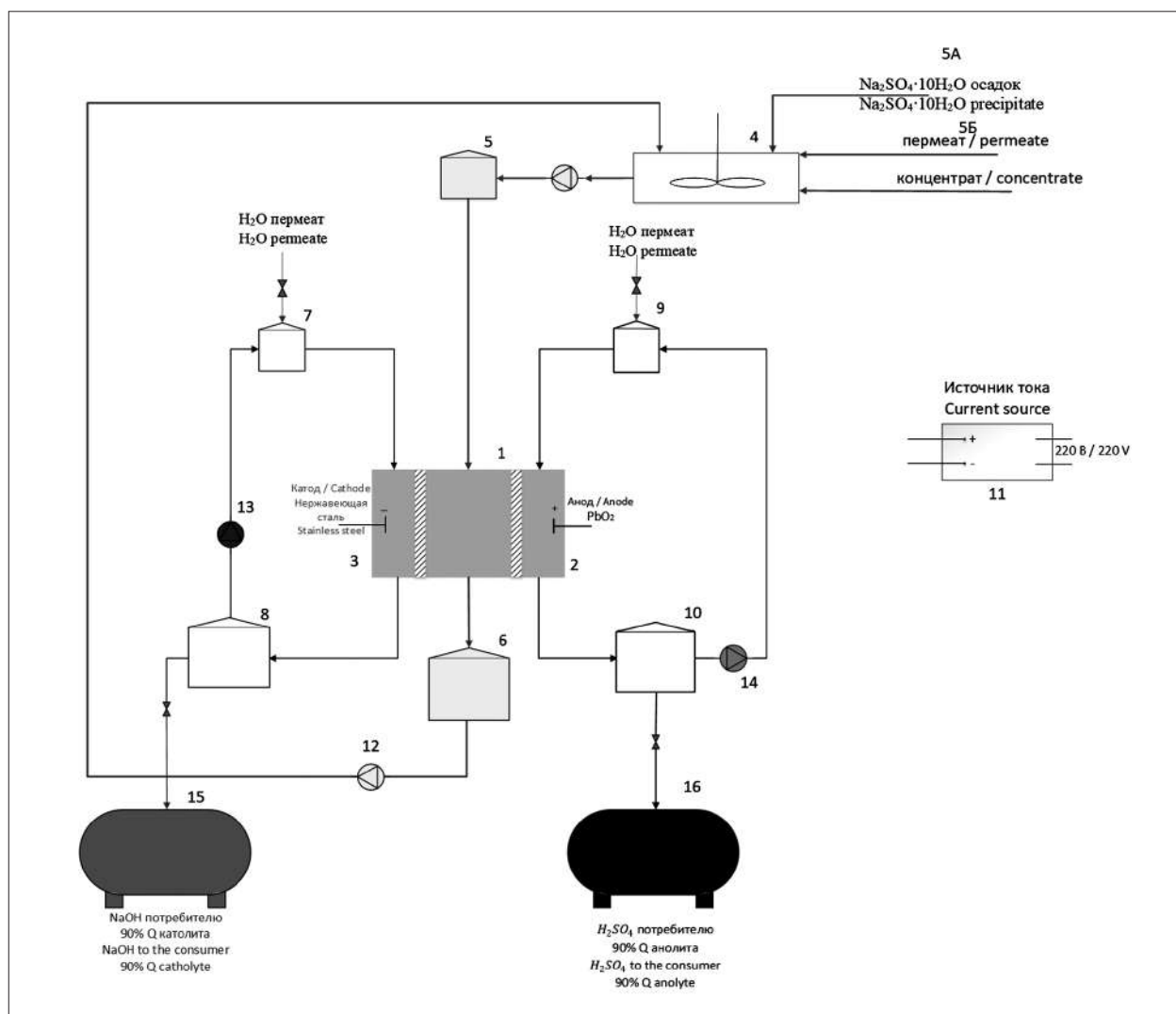


Рис. Принципиальная схема получения растворов H_2SO_4 и $NaOH$ из вторичных отходов Na_2SO_4 (см. пояснения в тексте) / Fig. Schematic diagram of obtaining H_2SO_4 and $NaOH$ solutions from secondary waste Na_2SO_4 (see explanations in the text)

Таблица 4 / Table 4

Влияние времени электролиза на концентрацию католита ($NaOH$) и анолита (H_2SO_4)
Effect of electrolysis time on the concentration of catholyte ($NaOH$) and anolyte (H_2SO_4)

Время, ч Time, h	Плотность тока $i = 1 \text{ A/дм}^2$, $V_a = V_k = 0,25 \text{ л}$ Current density $i = 1 \text{ A/дм}^2$, $V_a = V_c = 0,25 \text{ л}$		Плотность тока $i = 2 \text{ A/дм}^2$, $V_a = V_k = 0,1 \text{ л}$ Current density $i = 2 \text{ A/дм}^2$, $V_a = V_c = 0,1 \text{ л}$	
	$c(NaOH)$, г/л / g/L	$c(H_2SO_4)$, г/л / g/L	$c(NaOH)$, г/л / g/L	$c(H_2SO_4)$, г/л / g/L
1	5,97	7,31	29,85	36,57
2	11,94	14,63	59,70	73,13
3	17,91	21,94	89,55	109,70
4	23,88	29,25	119,40	146,27
5	29,85	36,57	149,25	182,84
6	35,82	43,88	179,10	219,40
7	41,79	51,19	208,96	255,97
8	47,76	58,51	238,81	292,54
9	53,73	65,82	268,66	329,10
10	59,70	73,13	298,51	365,67

Таблица 5 / Table 5

Технические характеристики опытно-промышленной установки (1), электрохимического модуля (2) и промышленного электролизёра (3) / Technical characteristics of experimental setup (1), electrochemical module (2) and industrial electrolyzer (3)

Параметры Parameters	Установки / Installations		
	1 (ОП) / 1(EM)	2 (ЭМ) / 2 (EM)	3(ПЭ) / 3(IE)
S площадь мембран, дм ² S membrane area, dm ²	100	1000	10000
ΣI, А	50	500	5000
Количество NaOH, л/ч Amount of NaOH, L per hour	5	50	500
Количество H ₂ SO ₄ , л/ч Amount of H ₂ SO ₄ , L per hour	5	50	500
Количество затраченного Na ₂ SO ₄ , кг/сут Amount of spent Na ₂ SO ₄ , kg per day	3,18	31,8	318
Количество полученного NaOH, кг/сут The amount of NaOH obtained, kg per day	1,79	17,9	179
Количество полученного H ₂ SO ₄ , кг/сут The amount of H ₂ SO ₄ obtained, kg per day	2,19	21,9	219

использование в качестве мембран МК-40Л и МА-41 российского производства компании АО «Щёкиноазот», что обосновывается их доступностью и экономической целесообразностью по сравнению с импортными аналогами.

Авторами статьи приведены расчёты накопления H₂SO₄ (анолит) и NaOH (католит) при мембранном электролизе Na₂SO₄ в течение 10 ч при различных плотностях тока. Расчётные данные для лабораторной ячейки представлены в таблице 4.

Для практической реализации необходимы электрохимические установки большой производительности. Авторами приведены расчёты для опытно-промышленной установки с площадью мембраны 100 дм² (1), а также для электрохимического модуля 1000 дм² (2) и большой промышленной установки, состоящей из 10 модулей (10000 дм²) (3).

В таблице 5 представлены некоторые технические характеристики для аппаратов 1, 2, 3.

Из приведённых данных следует, что для функционирования промышленной установки необходимо 318 кг сульфата натрия. При этом образуется 179 кг NaOH и 219 кг H₂SO₄.

Заключение

В данной работе рассмотрены примеры получения вторичных продуктов (реагентов), которые можно использовать при обезвреживании кислотно-щелочных жидких отходов I–II классов опасности. Авторами статьи предложена принципиальная схема получения растворов NaOH и H₂SO₄ из отработанного

отхода Na₂SO₄, который образуется в больших количествах на технологической линии утилизации кислотно-щелочных отходов. Полученные в процессе переработки Na₂SO₄ кислота и щёлочь могут быть применены для обработки кислотно-щелочных растворов, что позволит существенно сократить затраты на закупку этих реагентов. Приведены параметры проведения электролиза, материалы электродов и мембран, а также расчёты накопления H₂SO₄ и NaOH при мембранном электролизе Na₂SO₄.

Из результатов статьи можно сделать следующие выводы:

1. С линии утилизации кислотно-щелочных отходов можно выделить солевой компонент Na₂SO₄ · 10H₂O при пониженной температуре (8–10 °С), из которого можно получить NaOH и H₂SO₄ методом электродиализа.

2. Для проведения электродиализа в процессе переработки солевых отходов рекомендуется использовать анод на основе диоксида свинца (PbO₂), так как он обладает необходимой устойчивостью и экономически выгоден по сравнению с другими анодными материалами. В качестве катода используют нержавеющую сталь. В проведении электродиализа используют ионообменные мембраны МА-41 и МК-40Л российского производства.

3. Оптимальными значениями плотности тока для проведения электродиализа солевого раствора являются значения 1–3 А/дм², которые позволяют проводить электродиализ с высоким выходом продуктов по току. При больших значениях плотности тока скорость процесса увеличивается, но уменьшается вы-

ход по току продуктов электролиза. Кроме того, высокие значения плотности тока отрицательно сказываются на стойкости ионообменных мембран.

4. На основании проведённых расчётов промышленная установка по переработке солевых отходов позволит получать в сутки 179 кг щёлочи (NaOH) и 219 кг серной кислоты (H₂SO₄) из отработанного сульфата натрия Na₂SO₄.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работников РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ-2022-016.

References

1. Deghles A., Kurt U. Treatment of tannery wastewater by a hybrid electro-coagulation/electrodialysis process // *Chemical Engineering and Processing*. 2016. V. 104. P. 43–50. doi: 10.1016/J.CEP.2016.02.009
2. Huang C., Xu T., Zhang Y., Xue Y., Chen G. Application of electrodialysis to the production of organic acids: state-of-the-art and recent developments // *Journal of Membrane Science*. 2007. V. 288. No. 1–2. P. 1–12. doi: 10.1016/J.MEMSCI.2006.11.026
3. Shulenina Z.M., Bagrov V.V., Desytov A.V. Man-made water. Problems, technologies, resource value. Moskva: Publishing house MGTU im. N.E. Bauman, 2015. 401 p. (in Russian).
4. Mazhuga A.G., Kolesnikov V.A., Lemeshev D.O., Kon'kova T.V., Korolkov M.V., Kolesnikov A.V. Personnel training for solving the problem of neutralization of technogenic waste of hazard classes I and II // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 231–236 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-231-236
5. Mazhuga A.G., Kolesnikov V.A., Sakharov D.A., Korolkov M.V. Technogenic waste of hazard classes I–II – a resource for obtaining secondary products // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 61–67 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-061-067
6. Microorganisms as agents of bioremediation of contaminated soils / Eds. T.Ya. Ashikhmina, L.I. Domracheva. Kirov: VyatGU, 2018. 261 p. (in Russian).
7. Akinin N.I. Technosphere safety. Basics of predicting the explosiveness of steam-gas mixtures. Moskva: Intellect, 2016. 248 p. (in Russian).
8. Brodsky V.A., Kolesnikov A.V., Malkova Yu.O., Kisilenko P.N., Perfilova A.V. Technological solutions and experience of industrial processing of liquid acid-base waste // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 34–42 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-034-042
9. Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Brodsky V.A., Kolesnikov A.V. Electroflotation during wastewater treatment

and extraction of valuable compounds from liquid technogenic waste: a review // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017. V. 51. No. 4. P. 361–375 (in Russian). doi: 10.7868/S0040357117040054

10. Korolkov M.V., Mazhuga A.G. Fundamentals of the state policy of the Russian Federation to create a new industry for industrial waste processing // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 6–12 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-006-012

11. Akhter M., Habib G., Qamar S.U. Application of electrodialysis in waste water treatment and impact of fouling on process performance // *J Membr. Sci. Technol*. 2018. V. 8. No. 2. Article No. 1000182. doi: 10.4172/2155-9589.1000182

12. Sakar H., Balcik-Canbolat C., Karagunduz A., Keskinler B. Sulfate removal from nanofiltration concentrate of alkaloid wastewater by electrodialysis // *Desalination and Water Treatment*. 2015. V. 57. No. 44. P. 21003–21014. doi: 10.1080/19443994.2015.1125803

13. Silva V., Poiesz E., Heijden P.V. Industrial wastewater desalination using electrodialysis: evaluation and plant design // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2013. V. 43. P. 1057–1067. doi: 10.1007/s10800-013-0551-4

14. Luiz A., Spencer E., McClure D.D. Membrane selection for the desalination of bio-refinery effluents using electrodialysis // *Desalination*. 2018. V. 428. P. 1–11. doi: 10.1016/J.DESAL.2017.11.006

15. Ilhan F., Kabuk H.A., Kurt U. Evaluation of treatment and recovery of leachate by bipolar membrane electrodialysis process // *Chem. Eng. Process*. 2014. V. 75. P. 67–74. doi: 10.1016/J.CEP.2013.11.005

16. Lee H., Sarfert F., Strathmann H. Designing of an electrodialysis desalination plant // *Desalination*. 2002. V. 142. P. 267–286. doi: 10.1016/S0011-9164(02)00208-4

17. Lazarev S.I., Kovalev S.V., Kovaleva O.A., Konovalov D.N. Design and calculation of effective separation area of flat-chamber electrobaromembrane equipment // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2019. V. 55. No. 5–6. P. 353–360. doi: 10.1007/s10556-019-00630-9

18. Shestakov K.V., Firpo R., Bottino A., Comite A. Preliminary study of electrodialysis with model salt solutions and industrial wastewater // *International conference Frontiers in Wastewater Treatment and Modelling*, Palermo, 2017. P. 656–661. doi: 10.1007/978-3-319-58421-8_103

19. Monshi A., Foroughi M.R., Monshi M.R. Modified scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD // *World Journal of Nano Science and Engineering*. 2012. V. 2. P. 154–160. doi: 10.4236/wjnse.2012.23020

20. Tikhonov I.A., Vasiliev A.V. Water desalination method (options) // *Patent RU 2655995 C1*. Application: 2017140514, 21.11.2017. Date publication: 30.05.2018. Bull. 16 (in Russian).

21. Kolesnikov A.V., Makarova A.S., Fedoseev A.N., Brodsky V.A. Modern methods of neutralization and processing of waste and effluents containing heavy metals, including mercury-containing waste. Moskva: RHTU im. D.I. Mendeleeva, 2021. 311 p. (in Russian).

Structural and surface and acid-base properties of thermal power plant ash and slag

© 2022. D. V. Mayorov¹ ORCID: 0000-0002-7787-7455, T. T. Gorbacheva² ORCID: 0000-0001-5014-4385,
¹Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre
“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”,
26a, Akademgorodok, Apatity, Russia, 184209,
²Institute of North Industrial Ecology Problems – Subdivision of the Federal
Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”,
14a, Akademgorodok, Apatity, Russia, 184209,
e-mail: d.maigorov@ksc.ru, t.gorbacheva@ksc.ru

The ash slags formed at thermal power plants operating in the industrially developed northern region of the Russian Federation (Murmansk region) were investigated with the methods of BET (S. Brunauer, T. Emmett, and E. Teller) and BJH (Barrett-Joyner-Highland). It was found that the material has a predominantly mesoporous structure with a pore volume in the diameter range of 1.7–300 nm equal to 0.051 cm³/g and a specific surface area of 17.8 m²/g, which corresponds to the maximum levels observed at European thermal power plants of average power. It is established that the studied ash slag samples are characterized by a bimodal distribution of particles with a predominance of a fraction of 40–64 micrometers. It is shown that by its physico-chemical and structural-surface properties, the ash-slag mixture belongs to type F according to the international classification ASTM C 618, according to which it can be recommended for direct use as a sorbent in the treatment of domestic wastewater, and the pH value of the iso-ion point (7.63) indicates a predominant sorption of cationic forms of biogenic elements on the studied sample.

Keywords: ash and slag mix, thermal power plant, structural and surface properties, acid-base properties, sorption.

УДК 546:54.384.2+54.03

Структурно-поверхностные и кислотно-щелочные свойства золошлаков тепловых электростанций

© 2022. Д. В. Майоров¹, к. т. н., с. н. с., Т. Т. Горбачёва², к. б. н., в. н. с.,
¹Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленное подразделение
ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук»,
184209, Россия, г. Апатиты, Академгородок, д. 26а,
²Институт проблем промышленной экологии Севера – обособленное подразделение
ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук»,
184209, Россия, г. Апатиты, Академгородок, д. 14а,
e-mail: d.maigorov@ksc.ru, t.gorbacheva@ksc.ru

Методами БЭТ (С. Брунауэр, Т. Эммэт и Э. Тэллер) и ВЖН (Баррет-Джойнер-Хайленд) исследованы золошлаки, образующиеся на тепловых электростанциях, работающих в промышленно развитом северном регионе Российской Федерации (Мурманская обл.). Обнаружено, что материал имеет преимущественно мезопористую структуру с объемом пор в диапазоне их диаметра 1,7–300 нм равном 0,051 см³/г и удельную площадь поверхности 17,8 м²/г, что соответствует максимальным уровням, наблюдаемым на европейских тепловых электростанциях средней мощности. Установлено, что исследованные образцы золошлаков характеризуются бимодальным распределением частиц с преобладанием фракции 40–64 мкм. Показано, что по своим физико-химическим и структурно-поверхностным свойствам золошлаковая смесь относится к типу F по международной классификации ASTM C 618, согласно которой она может быть рекомендована для непосредственного использования в качестве сорбента при очистке бытовых сточных вод, а величина поверхности рН изоионной точки (7,63) свидетельствует о преимущественной сорбции на исследованном образце катионных форм биогенных элементов.

Ключевые слова: золошлаки, тепловая электростанция, структурно-поверхностные свойства, кислотно-основные свойства, сорбция.

Coal combustion at a thermal power plant (TPP) is accompanied by the generation and subsequent storage of huge amounts of waste. According to the classification by GOST R 57789-2017 (Russia), such waste is divided into ash, slag and ash-slag mixture. According to the classification, ash is a fine-grained material with a particle size of less than 0.315 mm, while slag is a coarse-grained material with a grain size of 0.315 to 40 mm. Hereinafter we refer to ash and slag mix as ASM.

Globally, no more than 25% of TPP waste is recycled, while the recycling levels differ significantly between the world's countries [1]. The most complete recycling of TPP waste as a secondary resource is typical for the EU countries and China (90% and 67%, respectively). TPP waste, in particular ash, has traditionally found applications in the construction industry. Best global practices of TPP ash recycling in the construction industry are reviewed in [2].

Since the global consumption of thermal power plant waste by the construction industry is relatively small (10–20%), their multicomponent composition stimulated the search for other applications: extraction of aluminum, noble and rare earth elements from them, etc. [3–5]. TPP ash is also used in the production of zeolites, geopolymers, ceramics, etc. [6]. TPP ash is widely used in agricultural activities as a reclamation additive [7, 8].

The morphology of coal ash, its high specific surface area, porosity, multicomponent chemical composition, characterized by the presence of SiO_2 , oxides of Fe, Al, Ca, and etc., contribute to the active development of its applications in water treatment as a coagulant and sorbent [9]. Ash and slag are considered as an economically viable alternative in those areas of water treatment, where activated carbons and ion exchange resins have been traditionally used [3]. The presence of unburned carbon residue in ash and slag makes it possible to recover from wastewater such organic compounds as dyes, phenols, herbicides, petroleum products, polychlorinated biphenyls, as well as radionuclides and heavy metals [1, 10].

A review of the existing methods for recovery of mesoporous sorbents from TPP ash and their applications is given in [1]. This paper also presents the main methods for the analysis of ash and its modified forms. The assessment of the prospects of using coal ash in water treatment is based on such key properties as particle size distribution, specific surface area, hydrophilicity, porosity [11, 12].

At the end of the 20th century, ASM stockpiles in the Russian Federation occupied an area of 20 thousand hectares and held approximately 1.3 billion tons of waste with an average annual increment of ≈ 50 thousand tons [13]. A review of existing research and patent search showed that in Russian literature, little is known about the applicability and state of knowledge on ash and slag as potential sorbents for wastewater treatment. However, this is an extremely urgent problem, in particular, in connection with the wider use of the shift method in the development of the Russian Arctic. In the Arctic, building large water treatment facilities using conventional processes for deep biological treatment of household wastewater to remove biogenic elements (nitrogen and phosphorus) is not economically feasible. Sorption treatment methods using ore mining waste or local TPP waste can be an alternative for water treatment at small treatment plants operated at shift camps.

Search for sorbents is currently underway, the use of which in the processes of removing biogenic elements from household wastewater is permissible without subsequent regeneration of the waste material, which should be compatible with disposal in soil [14, 15]. A mixture of ash and slag and sorbate could be an ameliorant with a prolonged fertilizing effect on nitrogen, phosphorus, silicon, potassium, calcium, magnesium, as well as a wide range of trace elements remaining both in coal ash and in household wastewater.

The purpose of this work was to determine the physico-chemical properties of the ash-slag mixture (granulometric composition, structural-surface and acid-base properties) to assess the possibility of their applicability as a sorbent in the treatment of domestic wastewater.

Objects and methods of research

Sampling. The object of research was the fresh ash and slag sampled from the active ash stockpile at the Apatity Thermal Power Plant in Murmansk Region, Russia. The TPP primarily runs on the coal from the Inta, Kuznetsk, and Khakass deposits and uses fuel oil as a starting fuel. The surface area of the active ash stockpile is 20 hectares. Sampling of the ash and slag mixture was carried out in the reclamation zone according to Russian national standard GOST R 57789-2017 (in Russia) as a combined sample of ten point samples, at a depth of 20 cm. Each point sample weighed 4–5 kg. For testing, the combined ASM sample was thoroughly mixed

and then averaged by quartering to obtain a laboratory sample.

ASM chemistry. To measure the gross content of macronutrients (Si, Al, Fe, Na, Ca, Mg, K, P, etc.), a 200 mg sample of the ASM was subjected to open acid decomposition with a mixture of HNO₃, HF, HCl in glass-carbon crucibles. To remove hydrofluoric acid, sulfuric acid was added and the resulting mixture was distilled to thick white vapor. HNO₃, HF, HCl acids first underwent isothermal distillation in a Berghof (Germany) unit. After decomposition, the solutions were transferred into polypropylene 50 or 100 ml tubes, which were filled to the mark with a 2% HNO₃ solution. A 2% HNO₃ solution was also used to dilute the solutions. Deionized water was obtained using a Millipore Element water purification system (by Millipore, USA).

Analysis was performed using an ELAN 9000 DRC-e inductively coupled plasma mass spectrometer (by Perkin Elmer, USA). To tune the instrument, we used a Multi-element ICP-MS Calibration Standard STD 1 sample (by Perkin Elmer); to calibrate the instrument, we used the standard solutions ICP-MS Calibration Standard IV-STOCK-21 and IV-STOCK-29 (by Inorganic Ventures, USA) with a mass concentration of the measured elements of 10 mg/dm³. The measurement error did not exceed 0.5% at *P* = 0.95.

ASM physical and chemical properties. ASM particle size distribution was measured using a sieve analyzer in accordance with GOST 12536-2014 (Russia).

X-ray phase analysis (XRD) was performed using a SHIMADZU XRD-600 instrument with an angle range of 2Θ from 6 to 70° with an increment of 0.02°. The phase composition was identified using the International Diffraction Database JCPDC-ICDD 2002.

The structural and surface properties were examined using a TriStar 3020 specific surface area and porosity analyzer by the BET and BJH methods.

Acid-base properties of the ASM surface. The pH of the ASM aqueous extract was determined according to GOST 27753.3-88 (Russia) at a soil to water sample ratio of 1 : 5.

The acid-base properties of the ASM surface were investigated by discontinuous titration of the suspension to determine the pH value of the isoionic point (IIP) (pH_{IIP}) [16].

To determine the value of pH_{IIP}, the pH values of distilled water were determined with pH_o from 1 to 10 (pH_o), before and after contact with the test samples. Different acidity of distilled water was achieved by adding certain amounts of a 0.1 M HCl or KOH solution. Samples ASM weighing 0.4 g were placed in tubes and 30 mL of distilled water was added. After that, the suspension was stirred on a laboratory shaker for 2 hours to achieve adsorption-desorption equilibrium. Then the suspension was filtered and the pH of the filtrate (pH_{fin}) was measured.

Based on the difference in the acidity values of the solution before adsorption (pH_o) and after adsorption (pH_{fin}), the change (ΔpH) was found as a result of hydrolytic adsorption as follows:

$$\Delta pH = pH_o - pH_{fin}$$

The intersect between the ΔpH~*f*(pH_o) curve for the test sample with the x-axis is the value of pH_{IIP}, and the slope tangent is the exchange capacity (EC) of the surface groups of the material.

Each experiment was repeated 3 times. The measurement error did not exceed 2% with a confidence probability of *P* = 0.95.

Results and discussion

ASM chemistry. Based on the chemical analysis, silicon and aluminum oxides predominate in the ASM and a high content of iron, calcium, and magnesium oxides is observed (Table 1).

International practice has adopted the ASTM C 618 standard for the classification of thermal power plant ash [17], based on its content of basic oxides. If the content of SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ in total exceeds 70%, the ash is classified as F-type, which the most suitable for use in water treatment. Ash is used there in three main roles: adsorption, filtration, and coagulation. In the first case, the decisive factor is the content of the carbon residue, in the second one of SiO₂ and Al₂O₃, in the third one of Al₂O₃ and Fe₂O₃. The prediction of the sorption properties of TPP waste is also carried out based on the ratio of SiO₂/Al₂O₃. Their use as a sorbent is recognized as promising at values of this ration exceeding 2.4 [12]. The gross content of SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ in ASM in total exceeds 76%, and the

Table 1

Chemical composition of ASM, %

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
0.6	2.9	23.3	47.9	0.8	1.0	1.0	2.1	1.2	0.1	5.8

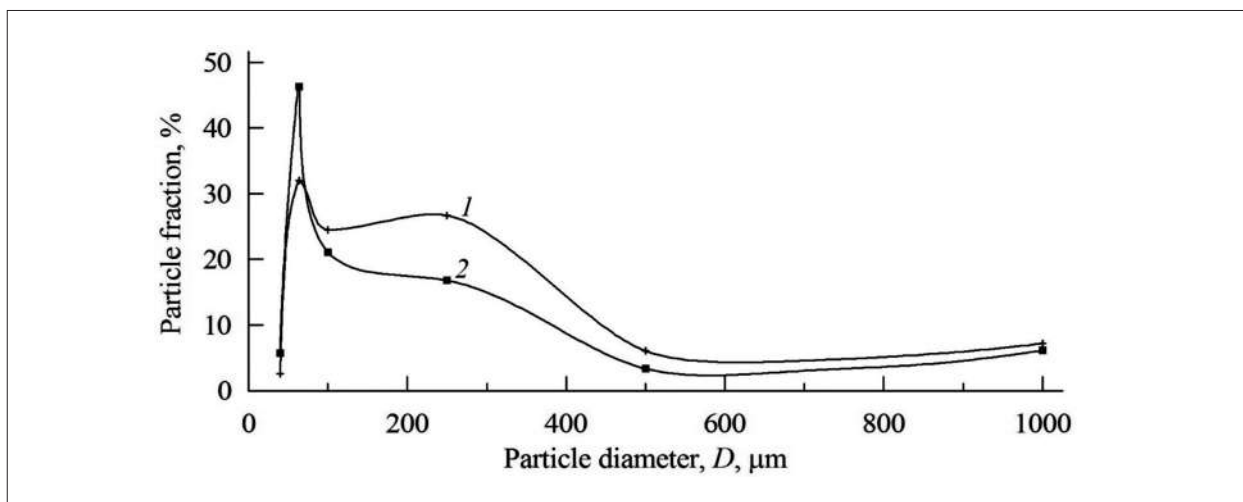


Fig. 1. Particle size distribution of the ASM The line number corresponds to the sample number

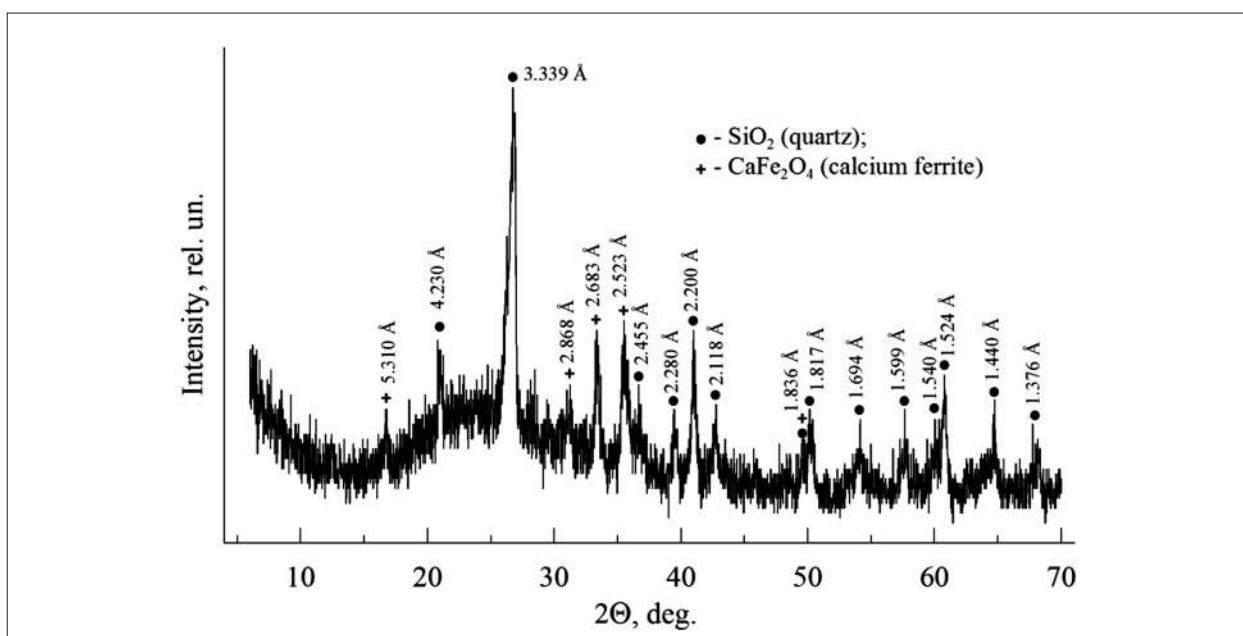


Fig. 2. X-ray diffractogram of ASM

ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ is 2.06, therefore these can be considered for use in sorption wastewater treatment processes.

ASM particle size distribution. In terms of particle size distribution, the ASM used in the experiments belongs to the silty sand fraction, with the particle size distribution curves for two close sampling points shown in Figure 1. The particle size distribution of TPP waste depends on the mineral composition of the feed coal. In large-scale studies of the ash from the TPPs operated in Europe, in most cases, a regularly shaped particle size distribution curve with a maximum in the range of 10–30 μm was observed. However, in some cases, the distribution was asymmetric or bimodal with a maximum

at 100 μm [18]. As can be seen in Figure 1, the ASM is characterized by a bimodal distribution with a smoothed second maximum. ASM is dominated by the 40–64 μm fraction, which can be explained by the presence of slag. The greatest variability of the particle size was noted in the range of 100–400 μm , which is probably due to the difference in the content of the coarse glass phase in the samples taken.

ASM phase composition. Based on the XRD data (Fig. 2), two mineral components are clearly identified in the analyzed sample – quartz (SiO_2) (record 33–1161 in the International Diffraction Database JCPDC–ICDD 2002) and calcium ferrite (CaFe_2O_4) (record 32–0168). No other phases (Al_2O_3 , CaO , MgO , etc., or

compounds thereof) were found. This can be explained by their presence in the sample in an X-ray amorphous state.

TTP ash usually has a rich mineral composition dominated by quartz, hematite, magnetite, mixed silicates of Al, Ca, Na, and potassium oxide. Analysis with the use of highly sensitive equipment identified in the ash samples 316 individual minerals and 188 groups of minerals [14]. However, up to 65% of the ash mass is in an amorphous state and is difficult to identify [19].

ASM porosity. It is currently recognized that materials with a mesoporous structure and a regular pore structure are the most promising for water treatment [1]. Figure 3 shows the nitrogen sorption-desorption isotherm for the ASM sample. The isotherm can be classified, according to the Brunauer, Deming, Deming, and Teller (BDDT) classification, as a Type IV isotherm [20, 21], which is associated with capillary condensation in mesopores, as evidenced by a pronounced hysteresis loop, whose main cause is capillary condensation of nitrogen (adsorbate) in mesopores ($2 < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$). The initial portion of this isotherm is similar to a Type II isotherm. The origin of the straight middle section of the isotherm is usually used to determine the relative pressure, at which the adsorption of the monolayer is completed. The characteristic closure of the hysteresis loop on the isotherm during desorption before the relative pressure reaches 0.3, as well as the absence of a significant increase in adsorbed nitrogen in the pressure range $P / P_s < 0.1$, indicates the absence (or insignificant amount) of micropores ($d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$) in the ASM.

ASM pore volume distribution by diameter is shown in Figure 4. The presented findings

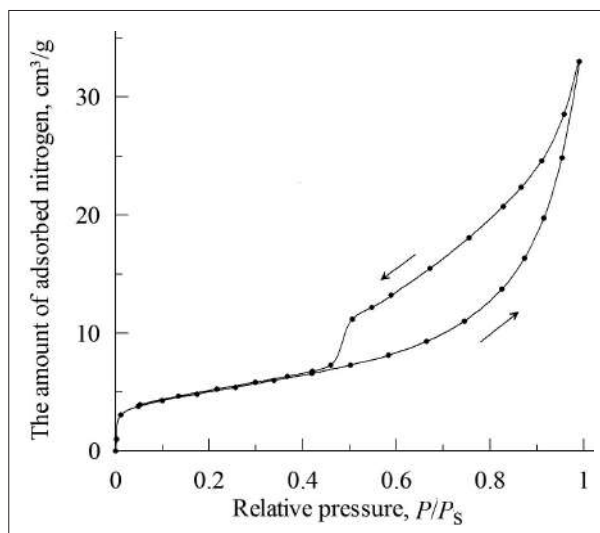


Fig. 3. ASM sorption-desorption isotherm
 → – sorption; ← – desorption

support the conclusion about the mesoporous nature of the sample made above on the basis of the sorption-desorption isotherm (Fig. 3). The histogram shows that the share of micropore volume ($d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$) in the sample does not exceed 1%, and the fraction of macropore volume ($d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$) is $\approx 15\%$. Thus, based on the pore volume distribution, the ASM sample can be classified as mesoporous substances ($2 < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$) – according to the classification proposed by M.M. Dubinin and adopted by IUPAC.

Structural and surface properties of the ASM are given in Table 2. BET specific surface area is a generally recognized parameter for predicting the sorption properties of a material. In the European studies of TTP ash, the value of this parameter varied between 1.3 and 12.4 m^2/g [18]. The differences are as-

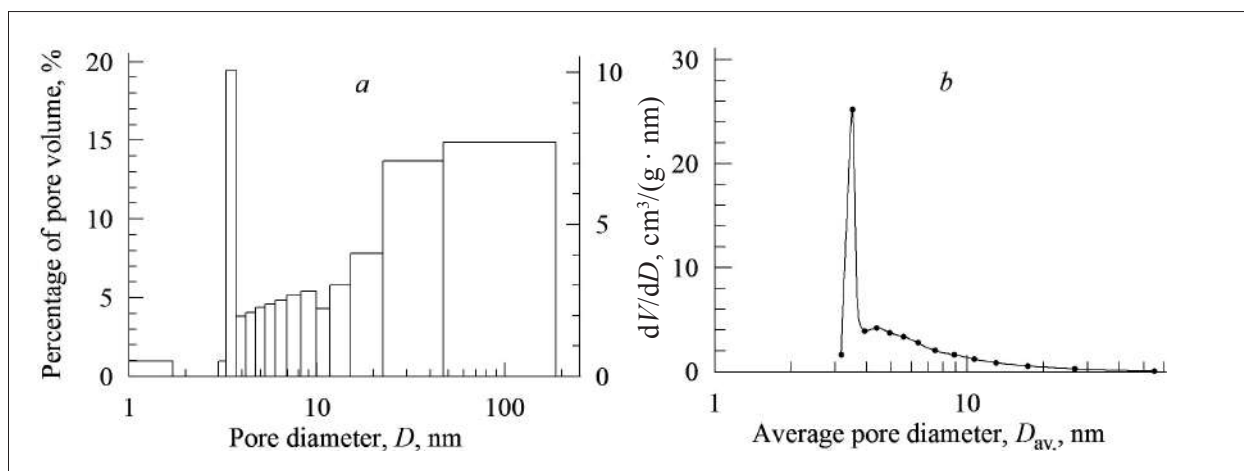


Fig. 4. ASM pore volume distribution by diameter (desorption branch) (a) – Histogram; (b) $dV/dD - D_{\text{av}}$.

Table 2

Structural and surface properties of the ASM

Indicator	Value
BET specific surface area, m ² /g	17.80
Specific surface of micropores (d < 1.7 nm), m ² /g	1.15
Specific external surface, m ² /g	16.66
Specific volume of micropores (d < 1.7 nm), cm ³ /g	0.0005
Specific pore volume (1.7 nm ≤ d ≤ 300 nm) by the BJH method (desorption branch), cm ³ /g	0.0513
Average pore diameter by the BJH method (adsorption-desorption), nm	9.18

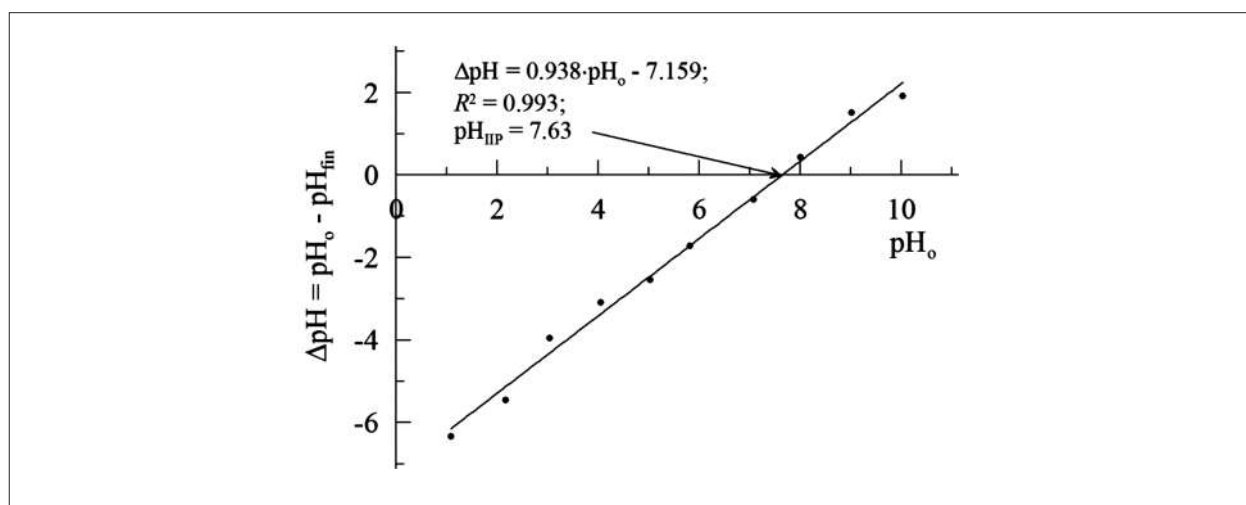


Fig. 5. ΔpH vs. pH₀ of the ASM suspension

sociated with the content of unburned carbon residue, which has a very high specific surface area, comparable to the values observed in activated carbon (500–700 m²/g and higher). In the examined ASM sample, the BET specific surface area (17.8 m²/g) matched the observed European maximum.

Acid-base properties of the ASM surface.

Figure 5 shows the shape of the ΔpH vs. pH₀ curve for the ASM sample suspension. This shape is typical for a polyfunctional surface free of adsorbed impurities, whose degree of dissociation would exceed the dissociation of active centers of the solid itself, thereby changing the chemical equilibrium on the surface [16].

Based on the pH_{ᵢₙₚ} one can predict the preferred direction of extraction of ions from the solution when using the ash and slag as a sorbent. If the pH of the aqueous extract is higher than pH_{ᵢₙₚ}, there is a predominant extraction of cations from the solution, and if it is lower, then the surface is positively charged, and the material acts as an anion exchanger [22]. As follows from Figure 5, pH_{ᵢₙₚ} of the studied sample is 7.63. The pH value of the aqueous extract of the sample varies in the range of 7.73–7.93. Hence, one can

expect the predominant sorption of cations by the studied sample.

Summary

The ash-slag mixture of Apatitskaya TPP (Murmansk region, Russia) studied by BET and BJH methods is a mesoporous substance – the proportion of micropores does not exceed 1%, and macropores – 15%.

In terms of structural, surface, and physicochemical properties, TPP ash and slag mixes belong to the Type F in the international classification ASTM C 618, which makes it possible to recommend these for direct use as a sorbent in the treatment of household wastewater.

TPP ash and slag mixes can be recommended for the preferential extraction of cationic forms (for example, ammonium, which is one of the most common pollutants responsible for the eutrophication of reservoirs [23]) in sorption treatment processes at small treatment facilities.

This study was carried out as part of government contracts with INEP KSC RAS

(No. 0226-2019-0047) and ICT KSC RAS (No. AAAA-A18-118022190131-3).

References

1. Asl S.M.H., Javadian H., Khavarpour M., Belviso C., Taghavi M., Maghsudi M. Porous adsorbents derived from coal fly ash as cost-effective and environmentally-friendly sources of aluminosilicate for sequestration of aqueous and gaseous pollutants: A review // *J. Clean. Prod.* 2019. No. 208. P. 1131–1147. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.10.186
2. Xu G., Shi X. Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review // *Resour. Conser. Recycl.* 2018. No. 136. P. 95–109. doi: 10.1016/j.resconrec.2018.04.010
3. Iyer R.S., Scott J.A. Power station fly ash – a review of value-added utilization outside of the construction industry // *Resour. Conser. Recycl.* 2001. V. 31. No. 3. P. 217–228. doi: 10.1016/S0921-3449(00)00084-7
4. Ding J., Ma S., Shen S., Xie Z., Zheng S., Zhang Y. Research and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: A concise review // *Waste Manag.* 2017. V. 60. P. 375–387. doi: 10.1016/j.wasman.2016.06.009
5. Sahoo P.K., Kim K., Powell M.A., Equeenuddin S.M. Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: a sustainable approach for fly ash management // *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2016. V. 3. No. 10–11. P. 1958–1966. doi: 10.1007/s40789-016-0141-2
6. Li C., Qiao X. A new approach to prepare mesoporous silica using coal fly ash // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 302. P. 388–394. doi: 10.1016/j.cej.2016.05.029
7. Ram L.C., Mastro R.E. Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments // *Earth Sci. Rev.* 2014. V. 128. P. 52–74. doi: 10.1016/j.earscirev.2013.10.003
8. Sabry M.S., Peter S.H., Tsadilas C.D. Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements – A review // *J. Environ. Manag.* 2014. V. 145. P. 249–267. doi: 10.1016/j.jenvman.2014.07.005
9. Mushtaq F., Zahid M., Bhatti I.A., Nasir S., Hussain T. Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment // *Environ. Manag.* 2019. V. 240. P. 27–46. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.03.054
10. Hower J.C., Groppo J.G., Graham U.M., Ward C.R., Kostova I.J., Maroto-Valer M.M., Dai S. Coal-derived unburned carbons in fly ash. A review // *Int. J. Coal Geology.* 2017. V. 179. P. 11–27. doi: 10.1016/j.coal.2017.05.007
11. Vassilev S.V., Vassileva C.G. Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: a critical overview // *Energy Fuel.* 2005. V. 19. P. 1084–1098 (in Russian). doi: 10.1021/ef049694d
12. Visa M., Isac L., Duta A. Fly ash adsorbents for multi-cation wastewater treatment // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. No. 17. P. 6345–6352. doi: 10.1016/j.apusc.2012.03.035
13. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. Toxic trace elements in fossil coal. Ekaterinburg: Ural Division of the Russian Academy of Science, 2005. 655 p. (in Russian).
14. Hermassi M., Valderrama C., Moren N., Font O., Querol X., Batis N.H., Cortina J.L. Fly ash as reactive sorbent for phosphate removal from treated waste water as a potential slow release fertilizer // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. No. 1. P. 160–169. doi: 10.1016/j.jece.2016.11.027
15. Wang X., Lü S., Gao C., Xu X., Zhang X., Bai X., Liu M., Wu L. Highly efficient adsorption of ammonium onto palygorskite nanocomposite and evaluation of its recovery as a multifunctional slow-release fertilizer // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 252. P. 404–414. doi: 10.1016/j.cej.2014.04.097
16. Ikonnikova K.V., Ikonnikova L.F., Minakova T.S., Sarkisov Yu.S. The theory and practice of pH metric definition of acid-base properties of the solid body surface. Tomsk: Publishing House TPU, 2011. 99 p. (in Russian).
17. ASTM. Standard C618-08 standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA. 2008. P. 1–3.
18. Moreno N., Querol X., Andrés J.M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicová M., Jones R. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes // *J. Fuel.* 2005. V. 84. No. 11. P. 1351–1363. doi: 10.1016/j.fuel.2004.06.038
19. Wendling L.A., Douglas G.B., Coleman S., Yuan Z. Nutrient and dissolved organic carbon removal from natural waters using industrial by-products // *Sci. Total Environ.* 2013. V. 442. P. 63–72. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.10.008
20. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London etc., 1982. 304 p.
21. Schneider P. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited // *Appl. Catal. A.* 1995. V. 129. P. 157–165.
22. Taleb K., Markovski J., Veličković Z., Rusmirović J., Rančić M., Pavlović V., Marinković A. Arsenic removal by magnetite-loaded amino modified nano/microcellulose adsorbents: effect of functionalization and media size // *Arab. J. Chem.* 2016. No. 12. P. 4675–4693. doi: 10.1016/j.arabjc.2016.08.006
23. Ashihmina T.Ya., Kut'yavina T.I., Domnina E.A. The study of the processes of eutrophication of natural and artificially created reservoirs (literary review) // *Theoretical and Applied Ecology.* 2014. No. 3. P. 6–13 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2014-3-006-013

Фотокаталитическая деструкция азокрасителей в воде с использованием высокоупорядоченных нанотрубчатых плёнок диоксида титана

© 2022. А. Н. Морозов, к. х. н., доцент, З. П. Тхант, аспирант, И. А. Почиталкина, д. т. н., профессор, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: iMOP03OB@gmail.com

Исследованы особенности протекания гетерогенного процесса фотокаталитической деструкции азорубина в водной среде на покрытиях из высокоупорядоченной матрицы нанотрубок (НТ) TiO_2 . Фотоактивные покрытия состоят из НТ TiO_2 с внутренним диаметром 115 ± 10 нм, толщиной стенок 10 ± 2 нм и длиной $17,2 \pm 1,1$ мкм. С помощью рентгеновской дифракции показано, что исследуемые покрытия TiO_2 обладают наноразмерной поликристаллической структурой анатаза. Установлено, что ключевым фактором, определяющим скорость фотокаталитического процесса, является степень насыщения нанотрубчатого покрытия субстратом, которая в зависимости от концентрации красителя определяется интенсивностью массообмена или площадью фотокатализатора. С помощью электронной спектроскопии показано, что процесс фотокаталитического окисления азорубина на поверхности НТ TiO_2 происходит без десорбции промежуточных органических соединений в реакционный объём. На основании полученных результатов сформулированы рекомендации по применению плёнок из НТ TiO_2 в качестве фотоактивного покрытия в микроканальных системах для фотокаталитической очистки воды.

Ключевые слова: диоксид титана, фотокатализ, нанотрубки, азорубин, деструкция, фотокаталитическая очистка воды.

Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution by using highly ordered titania nanotube films

© 2022. A. N. Morozov ORCID: 0000-0003-0326-7088[†]
Z. P. Thant ORCID: 0000-0003-4941-7328[†]
I. A. Pochitalkina ORCID: 0000-0002-1063-1856[†]
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,
e-mail: iMOP03OB@gmail.com

The heterogeneous process of photocatalytic degradation of azorubine in aqueous medium on coatings of highly ordered TiO_2 nanotube (NT) matrix was studied. The photoactive coatings consist of TiO_2 NTs with an inner diameter of 115 ± 10 nm, a wall thickness of 10 ± 2 nm, and a length of 17.2 ± 1.1 μm . Using X-ray diffraction, it was shown that the studied TiO_2 coatings have a nanosized polycrystalline anatase structure. It was found that the saturation of the nanotube coating with substrate played the key role in determining the rate of the photocatalytic process. The degree of saturation itself can be determined either by the intensity of mass transfer or by the surface area of the photocatalyst. Using electron spectroscopy, it was shown that the process of photocatalytic oxidation of azorubine on the surface of TiO_2 NTs occurs without desorption of intermediate organic compounds into the reaction volume. Based on the obtained results, recommendations for the water purification application of TiO_2 NT films as photoactive coatings in microchannel systems were formulated.

Keywords: titanium dioxide, photocatalysis, nanotubes, azorubine, degradation.

Загрязнение водных ресурсов высокотоксичными органическими соединениями, присутствующими в стоках различных производств, является существенной проблемой, с которой столкнулось современное человечество [1, 2]. К таким соединениям, например,

относятся азокрасители, широко используемые в текстильной, бумажной, фармацевтической и пищевой промышленности [3, 4]. Появление синтетических азокрасителей в минимальных концентрациях в поверхностных и грунтовых водах может оказывать токсичное

и канцерогенное действие в отношении человека и животных [5]. Кроме того, окрашивание воды увеличивает абсорбцию солнечного света, что приводит к нарушению процессов фотосинтеза и, соответственно, к снижению эффективности самоочищения водных объектов. Таким образом, присутствие красителей в стоках предприятий может привести к необратимому разрушению сложившейся экосистемы. В то же время синтетические азокрасители обладают высокой устойчивостью к воздействию химических, биохимических и фотохимических факторов, что обуславливает чрезвычайную сложность обезвреживания данной категории промышленных сточных вод [6–7]. Существующие сепарационные методы очистки не соответствуют современным представлениям об устойчивом развитии водных ресурсов и экономике замкнутого цикла [8]. В связи с этим разработка новых эффективных и экологически безопасных способов очистки сточных вод от органических красителей является актуальной задачей.

На сегодняшний день активно исследуются и рассматриваются в качестве альтернативы сепарационным методам удаления токсичных органических веществ из воды передовые окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes (AOPs)) [9]. Их сущность заключается в жидкофазном цепном окислении органических соединений с помощью активных форм кислорода, обладающих высокой окислительной способностью и относительной безопасностью для окружающей среды.

Особую роль среди AOPs занимают фотокаталитические системы, которые являются быстро развивающимся направлением и одним из самых перспективных в области очистки воды [10–11]. Фотокатализ считается экологически чистым процессом, поскольку при его реализации достигается полная минерализация трудноокисляемых примесей без образования вторичных загрязнителей [12]. Кроме того, фотокатализ не требует применения дополнительных реагентов, процесс деструкции органических соединений протекает на поверхности фотоактивного материала за счёт энергии света. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам наибольшее распространение в качестве фотоактивного материала получил диоксид титана (TiO_2), который производится химической промышленностью в виде различных по характеристикам порошков [13]. В то же время для создания энергоэффективной и энергосберегающей

технологии фотокаталитической очистки воды необходима разработка плёночных катализаторов. Обусловлено это тем, что при использовании наноразмерных порошков в качестве катализаторов в жидкофазных процессах требуется их выделение из жидкой среды после завершения процесса, что значительно увеличивает стоимость очистки. При этом создание плёночных фотокатализаторов путём нанесения порошкообразных наночастиц диоксида титана на пористый носитель осложняется его низкой адгезией к поверхности подходящих носителей. Поэтому наиболее целесообразным является формирование пористых покрытий из диоксида титана. Однако из-за того, что поверхность фотокатализаторов активируется за счёт энергии света, необходимо формирование плёнок с определённой пористой структурой, отклонение от которой в ту или иную сторону может привести к снижению эффективности процесса [14].

Наноструктурированные пористые плёнки TiO_2 , получаемые электролитическим методом, идеально подходят для применения в качестве фотоактивных покрытий [15–17]. При определённых условиях электролитического синтеза могут быть получены плёнки, состоящие из высокоупорядоченной матрицы нанотрубок (НТ) TiO_2 . Основным достоинством такого материала является открытая макropористая структура, узкое распределение НТ по размерам и возможность регулировать их размеры (пористость) в широком диапазоне за счёт изменения условий синтеза, что открывает возможность получения материалов с заданными свойствами и функциями. В связи с этим применение плёнок на основе НТ TiO_2 , получаемых анодированием титана, в качестве фотокатализатора деструкции азокрасителей представляется перспективным направлением. В то же время эффективность применения фотокаталитических процессов очистки воды от органических красителей с применением плёночных покрытий из НТ TiO_2 во многом определяется конструкцией используемого реактора, для проектирования которого необходимы сведения о кинетике протекающих процессов.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей кинетики фотокаталитической деструкции органических азокрасителей на поверхности пространственно упорядоченных плёнок из НТ TiO_2 с целью дальнейшего создания высокоэффективной и экологически безопасной технологии очистки воды от органических соединений.

Объекты и методы исследования

Покрyтия из НТ TiO_2 получали методом анодного окисления металлических пластинок титана марки ВТ-1.00 ($1 \times 2 \times 0,03$ см) в потенциостатическом режиме при 60 В и постоянной температуре раствора анодирования 25 °С [18]. В качестве электролита анодирования использовали этиленгликоль, содержащий 4 мас. % H_2O и 0,5 мас. % NH_4F . Процесс формирования покрытия проводили в двухэлектродной ячейке с применением источника постоянного тока Б5.120 («АКИП», Россия) и катода из платиновой фольги размером 1×2 см. Продолжительность анодирования составляла 3 ч. После анодирования образцы промывали этиловым спиртом для удаления остатков электролита и сушили в потоке воздуха. Термическую обработку сформированных покрытий проводили в трубчатой печи Nabertherm R 100/750/13-1 («Nabertherm», Германия) в потоке воздуха (10 мл/мин) при температуре 450 °С в течение 1 ч.

Исследование морфологии и состава полученных покрытий проводили в центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6510 LV («JEOL», Япония). Анализ кристаллической структуры образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 Advanced (CuK α -излучение, $\lambda = 0,15406$ нм). Идентификацию фаз выполняли с помощью картотеки JCPDS-ICDD.

Особенности кинетики фотокаталитической деструкции азокрасителей исследовали на примере азорубина, обладающего высокой устойчивостью к воздействию света. Фотокатализ проводили в герметичном кварцевом реакторе, в котором пластинка с фотоактивным покрытием фиксировалась вертикально в жидкой среде напротив источника света. Освещение поверхности фотокатализатора осуществляли на установке Xenon Solar Simulator XSS-5XD с интенсивностью светового потока (АМ 1.5) 100 мВт/см². Концентрацию азорубина определяли по оптической плотности на двухлучевом спектрофотометре Cintra 303 («GBC Scientific Equipment», Австралия) по интенсивности максимума поглощения при $\lambda = 517$ нм.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены микрофотографии СЭМ, демонстрирующие морфологию исследуемого покрытия. Покрытия представляют собой плёнки из НТ TiO_2 , которые обладают узким распределением по размерам и высокой степенью гексагональной упорядоченности.

Гексагональное расположение НТ TiO_2 свидетельствует о наличии плотнейшей упаковки частиц, обеспечивающей увеличение поверхности контакта НТ с реагентом в процессе фотокатализа и, соответственно, максимальную активность плёночного покрытия. Кроме того, плотнейшая упаковка НТ способ-

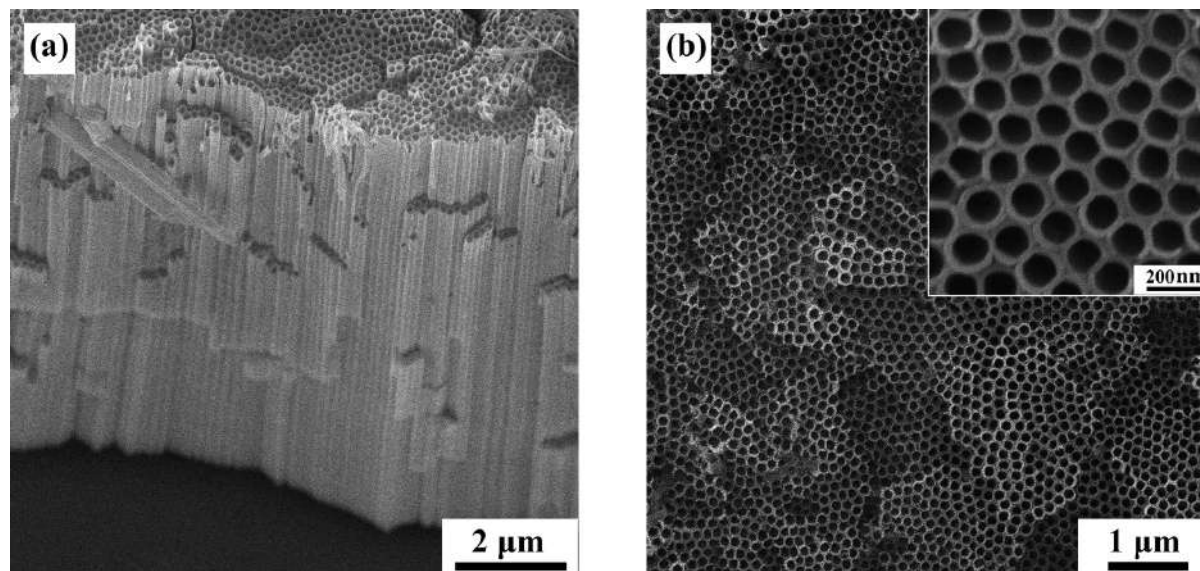


Рис. 1. СЭМ-изображения плёнок TiO_2 : (а) – торец плёнки под углом 25°, (б) – поверхность плёнки при различном увеличении
Fig. 1. SEM images of TiO_2 films: (a) – cross-sectional views at an angle of 25°, (b) – film surface at various magnifications

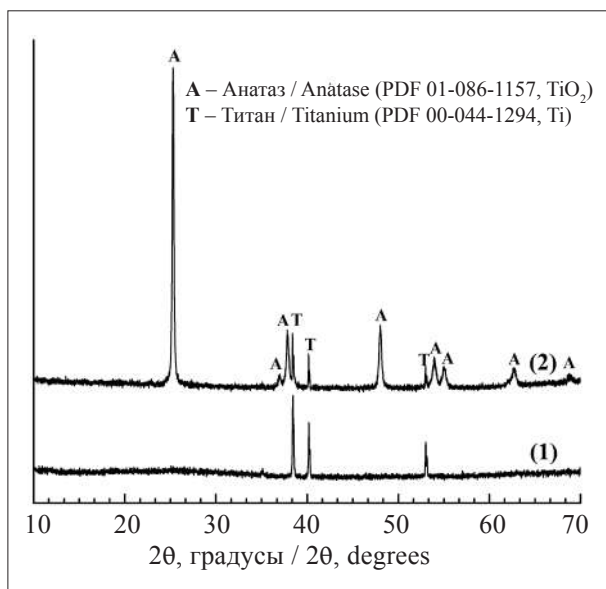


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы плёнки из НТ TiO₂ до (1) и после (2) термообработки при 450 °С на воздухе

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of a TiO₂ NTs film before (1) and after (2) heat treatment at 450 °C in air

ствует повышению механической прочности плёнок, что является обязательным условием применения фотокатализаторов.

Согласно данным СЭМ, полученные плёнки состоят из НТ TiO₂ с внутренним диаметром 115±10 нм, толщиной стенок 10±2 нм и длиной 17,2±1,1 мкм. В плёнке НТ TiO₂ располагаются строго параллельно друг другу и перпендикулярно титановой подложке. Поверхность покрытий имеет открытую пористую структуру, что в совокупности с высокой степенью самоорганизации обеспечивает эффективный диффузионный массоперенос между внутренней рабочей поверхностью НТ TiO₂ и объёмом реакционной среды.

Фотокаталитические свойства TiO₂ во многом определяются и его кристаллической структурой. Известно, что TiO₂ со структурным мотивом анатаза проявляет лучшую фотокаталитическую активность [19]. Кристаллическая структура плёнок TiO₂ была исследована с помощью РФА. На рисунке 2 представлены рентгенограммы полученных покрытий на металлическом титане до и после термической обработки при 450 °С на воздухе.

На дифрактограмме образца покрытия, полученного электролитическим методом, присутствуют только пики, соответствующие исходной подложке – металлическому титану. Отсутствие каких-либо рефлексов, характерных для TiO₂, свидетельствует о рентгеноаморфной структуре сформированной плён-

ки на титановой подложке, что согласуется с литературными данными для аналогичных покрытий [16]. В результате термической обработки наблюдается кристаллизация аморфной структуры оксида титана в кристаллическую фазу TiO₂, соответствующую тетрагональной структуре анатаза. Рассчитанное межплоскостное расстояние по плоскости (100) составило 0,352 нм, что соответствует литературному значению для TiO₂ со структурой анатаза (0,352 нм, PDF 01-086-1157). Параметры кристаллической решётки *a* и *c* составили 0,378 нм и 0,959 нм, что значительно отклоняется от представленных значений в литературе для анатаза (*a* = 0,373 нм, *c* = 0,937 нм). Полученные данные свидетельствуют о наличии дефектов в кристаллической структуре нанотрубчатого покрытия, что может как положительно, так и отрицательно влиять на его фотокаталитические свойства [20].

Обработка результатов РФА (рис. 2) с помощью формулы Шеррера позволила рассчитать значение области когерентного рассеяния (ОКР), которое составило 21,4±3,1 нм, что в два раза больше толщины стенки НТ TiO₂ (10±2 нм), определённой с помощью СЭМ. Столь сильное различие связано с тем, что значение ОКР является усреднённым и состоит из ОКР кристаллитов нанотрубчатого покрытия, в котором внутренний диаметр НТ TiO₂ снижается по мере приближения к металлической основе, и ОКР кристаллитов плотного барьерного слоя TiO₂, образующегося в процессе электролитического окисления между покрытием и металлической основой. Поэтому можно заключить, что полученные плёнки состоят из высокоупорядоченных НТ TiO₂, обладающих наноразмерной поликристаллической структурой анатаза.

В процессе исследования закономерностей фотокаталитической деструкции азорубина значительный вклад в характер получаемых кинетических кривых может вносить адсорбция молекул красителя на поверхности НТ TiO₂ и их фотолиз. На начальном этапе работы было исследовано влияние данных факторов на характер временных зависимостей изменения концентрации азорубина в сравнении с кинетической кривой его фотокаталитической деструкции (рис. 3).

Судя по характеру кривой 1 (рис. 3), облучение водного раствора азорубина светом не приводит к фотолизу его молекул. Высокая устойчивость азорубина к воздействию света доказывает, что этот азокраситель подходит для оценки фотокаталитической активности

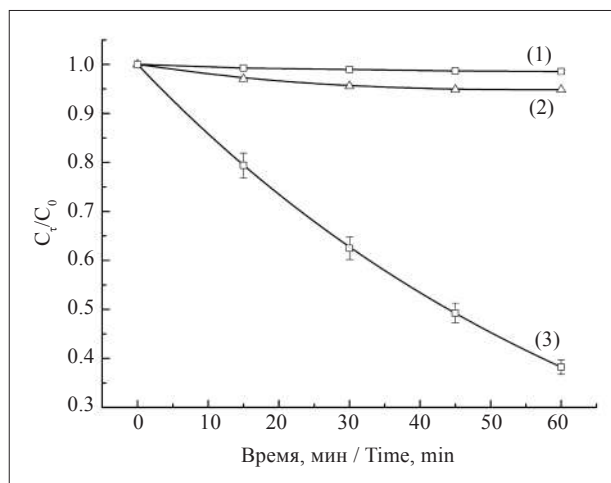


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации азорубина от времени и вида процесса: (1) – фотолитиз (без НТ TiO₂); (2) – темновая реакция (адсорбция) на НТ TiO₂; (3) – фотокатализ на НТ TiO₂.
Fig. 3. Dependence of the relative concentration of azorubine on the time and type of process: (1) – photolysis (without TiO₂ NTs); (2) – dark reaction (adsorption) on TiO₂ NTs; (3) – photocatalysis on TiO₂ NTs

материалов. Характер кривой 2 свидетельствует, что в результате темнового процесса происходит незначительное изменение концентрации азорубина. Наибольшее изменение его концентрации наблюдается в первые 30 мин за счёт адсорбции красителя на поверхности НТ TiO₂. Таким образом, перед началом экспериментов по фотокаталитической деструкции азорубина покрытие из НТ TiO₂ выдерживали

в контакте с раствором красителя в течение 30 мин в темноте для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. Стоит отметить, что кривая 2 показывает изменение концентрации азорубина за счёт его адсорбции на поверхности НТ TiO₂ при отсутствии облучения (темновой процесс). В противном случае природа поверхности НТ TiO₂ существенно меняется за счёт протекающих на ней фотокаталитических процессов. На рисунке 3 также представлена кинетическая кривая 3 фотокаталитического разложения азорубина на поверхности покрытия из НТ TiO₂, которая была получена с предварительным достижением адсорбционно-десорбционного равновесия.

Обработку результатов кинетики процесса фотокаталитической деструкции азорубина проводили с помощью метода начальных скоростей реакции. Для этого при различных начальных концентрациях красителя были получены временные зависимости его остаточного содержания в воде. Затем проведено численное дифференцирование полученных кинетических зависимостей и определены начальные скорости фотокаталитической деструкции азорубина. На рисунке 4 представлена зависимость начальной скорости процесса фотокаталитической деструкции азорубина от его начальной концентрации при облучении фотоактивного покрытия из НТ TiO₂ с геометрической площадью поверхности 2 см².

По мере увеличения концентрации красителя от 1 до 100 ммоль/л наблюдается линей-

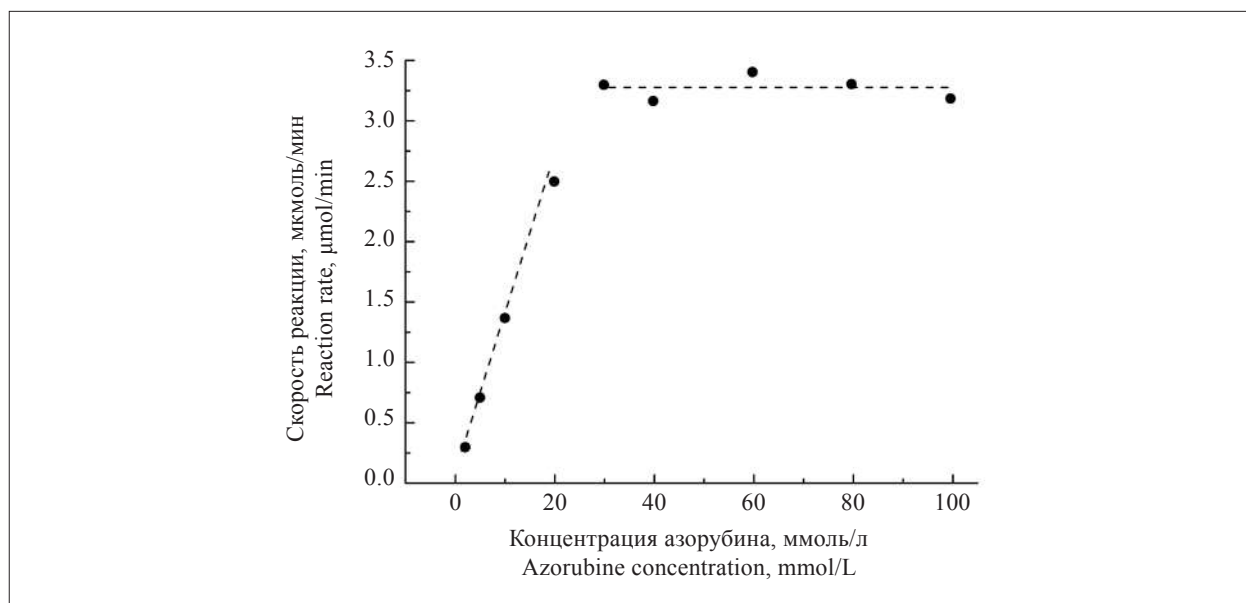


Рис. 4. Зависимость начальной скорости фотокаталитической деструкции азорубина на НТ TiO₂ от его начальной концентрации
Fig. 4. Dependence of the initial rate of photocatalytic degradation of azorubine on TiO₂ NTs on its initial concentration

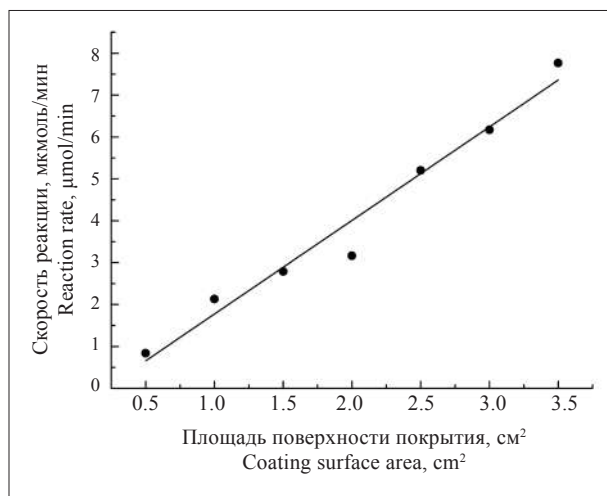


Рис. 5. Зависимость скорости реакции фотокаталитической деструкции азорубина от геометрической площади покрытий из НТ TiO₂
Fig. 5. Dependence of the reaction rate of photocatalytic destruction of azorubine on the geometric area of TiO₂ NTs coatings

ный рост скорости фотокаталитической деструкции азорубина с последующим выходом на плато. Характер полученной зависимости объясняется тем, что общее количество активных центров на поверхности фотокатализатора является постоянным, но с увеличением содержания азорубина происходит уменьшение доли свободных активных центров. Так, при низких концентрациях красителя из-за существующих диффузионных ограничений на поверхности НТ TiO₂ присутствует большое количество свободных активных центров. С увеличением содержания азорубина от 1 до 20 ммоль/л влияние диффузии снижается, что приводит к увеличению степени заполнения поверхности НТ TiO₂ молекулами красителя и, соответственно, резкому линейному увеличению скорости его фотокаталитической деструкции. При дальнейшем увеличении концентрации азорубина от 30 до 100 ммоль/л происходит насыщение поверхности НТ TiO₂ азорубином и промежуточными продуктами его окисления, что характеризуется отсутствием свободных активных центров и достижением максимальной скорости процесса – $3,3 \pm 0,1$ мкмоль/мин.

Влияние геометрической площади поверхности фотоактивных покрытий на скорость реакции фотокаталитической деструкции азорубина оценивали в интервале 0,5–3,5 см² при начальной концентрации красителя – 40 ммоль/л (рис. 5).

Как видно из рисунка 5, в рассмотренных условиях эксперимента, с увеличением геометрической площади поверхности плёночного

фотокатализатора от 0,5 до 3,5 см² скорость фотокаталитической деструкции азорубина линейно возрастает. Рост скорости реакции связан с появлением дополнительных активных центров, которые положительно влияют на скорость гетерогенного процесса. Узкий диапазон исследования площадей поверхности покрытий связан с конструкцией используемого фотокаталитического реактора, в котором кварцевое окно для освещения фотокатализатора имеет размер 20 × 20 мм.

Процесс полной минерализации азокрасителей является сложным и многостадийным. В результате фотокаталитической деструкции азорубина образуется большое количество промежуточных продуктов, которые могут десорбироваться с поверхности фотокатализатора и стать вторичным источником загрязнений. Исследование формирования побочных продуктов фотокаталитической деструкции азорубина проводили с помощью электронной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. На рисунке 6 представлены электронные спектры поглощения исходного раствора азорубина и остаточного раствора после фотокатализа в различные временные интервалы.

В исходных спектрах поглощения азорубина наблюдается одна интенсивная полоса поглощения в видимой области при 517 нм, соответствующая электронному переходу в азогруппе, и две интенсивные широкие полосы в УФ-области около 220 и 300 нм, соответствующие электронным переходам в ароматических кольцах красителя. Видно, что в процессе фотокаталитической деструкции в диапазоне от 190 до 700 нм наблюдается пропорциональное уменьшение всех полос поглощения азорубина, что свидетельствует о его полной деструкции. Кроме того, это показывает, что механизм минерализации красителя происходит без десорбции промежуточных органических соединений. Если размеры молекулы красителя существенно больше возможных продуктов её деструкции, то после разрушения молекулы азорубина освобождается часть поверхности фотокатализатора для дальнейшего окисления промежуточных соединений. Подобный механизм деструкции справедлив для систем, в которых коэффициент адсорбции полупродуктов реакции выше, чем для исходного соединения. Представленные данные доказывают, что в отличие от других каталитических методов очистки воды, основанных на процессах типа Фентона [4], фотокатализ позволяет проводить полную минерализацию органических красителей без использования

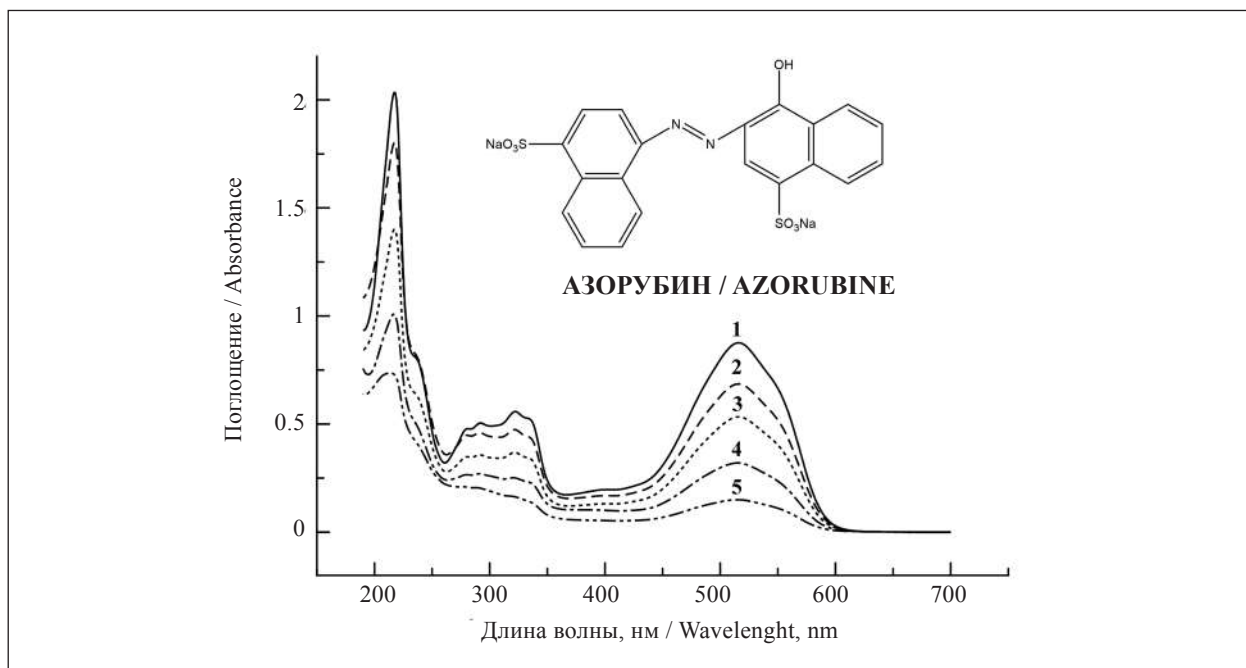


Рис. 6. Электронные спектры поглощения азорубина до и после фотокаталитической деструкции на НТ TiO₂ при различной продолжительности: 1 – исходный раствор азорубина; 2 – 15 мин; 3 – 30 мин; 4 – 60 мин; 5 – 120 мин

Fig. 6. Electronic absorption spectra of azorubine before and after photocatalytic degradation on TiO₂ NTs at different durations: 1 – initial solution of azorubine; 2 – 15 min; 3 – 30 min; 4 – 60 min; 5 – 120 min

дополнительных окислителей. Кроме того, в результате фотокатализа не образуются дополнительные источники загрязнения, как это происходит при сорбционной очистке. В связи с этим, процессы фотокаталитического удаления азокрасителей являются более экологичными и безопасными, чем известные сорбционные методы и деструктивные способы с применением пероксида водорода или озона в качестве окислителей.

Заключение

Исследованы кинетические особенности фотокаталитической деструкции азорубина в водной среде на покрытиях из высокоупорядоченной матрицы НТ TiO₂. На примере азорубина показано, что механизм фотокаталитической деструкции крупных молекул азокрасителей протекает последовательно без значительной десорбции промежуточных соединений. Установлено, что ключевым фактором, определяющим скорость фотокаталитического процесса, является степень насыщения нанотрубчатого покрытия субстратом, которая, в зависимости от концентрации красителя, определяется интенсивностью массобмена или площадью фотокатализатора. При низких концентрациях азорубина

скорость реакции лимитируется диффузией, а при более высоких концентрациях азорубина определяющей скоростью является фотокаталитическая реакция. Перспектива использования фотокаталитических процессов в качестве молекулярных методов очистки воды открывает возможность осуществлять деструкцию красителей в широких пределах концентраций. В этой связи конструкция фотокаталитического реактора должна учитывать все возможные варианты. Одним из наиболее прогрессивных вариантов применения покрытий из НТ TiO₂ в виде фотокатализатора предлагается использовать микроканальные системы (микрореакторы) [21], обладающие высокой эффективностью массопереноса по сравнению с традиционными реакторами. Использование фотокаталитических микрореакторов с эффективным диаметром каналов менее 1 мм позволит обеспечить интенсивный массоперенос, необходимый при проведении фотокаталитической очистки воды от низких концентраций красителей, и высокую освещённость поверхности фотоактивного слоя при высоких содержаниях красителей, слой которых над поверхностью фотокатализатора активно поглощает свет. Кроме того, микроканальные системы являются весьма гибким технологическим решением и легко масшта-

бируются за счёт увеличения числа микроканалов или их длины, что позволяет достичь необходимой степени очистки при заданной производительности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева в рамках программы «Приоритет-2030» (проект № ВИГ-2022-030).

References

1. Wen Y., Schoups G., van de Giesen N. Organic pollution of rivers: Combined threats of urbanization, livestock farming and global climate change // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. P. 1–9. doi: 10.1038/srep43289
2. Troyanskaya A.F., Velyamidova A.V. Persistent organic pollutants in subarctic lakes in the extreme North of European Russia // *Water Quality and Protection: Environmental Aspects*. 2017. V. 44. P. 635–644. doi: 10.1134/S0097807817040170
3. Al-Tohamy R., Ali S.S., Li F., Okasha K.M., Mahmoud Y.A.-G., Elsamahy T., Jiao H., Fu Y., Sun J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2022. V. 231. P. 1–17. doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160
4. Kon'kova T.V., Belkina I.S., Stoyanova A.D., Kolesnikov V.A. Catalytic oxidative degradation of the azorubine dye in wastewater // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 154–159. doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-154-159
5. Al Reza S., Hasan M., Hossain I., Zubair A. Study of a common azo food dye in mice model: Toxicity reports and its relation to carcinogenicity // *Food Science and Nutrition*. 2019. V. 7. P. 667–677. doi: 10.1002/fsn3.906
6. Barrera H., Cruz-Olivares J., Frontana-Urbe B.A., Gomez-Diaz A., Reyes-Romero P.G. Electro-oxidation – plasma treatment for azo dye carmoisine (acid red 14) in an aqueous solution // *Materials*. 2020. V. 13. No. 6. P. 1–17. doi: 10.3390/ma13061463
7. Solis M., Solis A., Perez H.I., Manjarrez N., Flores M. Microbial decolouration of azo dyes: A review // *Process Biochemistry*. 2012. V. 47. P. 1723–1748. doi: 10.1016/j.procbio.2012.08.014
8. Shah M. Effective treatment systems for azo dye degradation: a joint venture between physico-chemical and microbiological process // *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*. 2014. V. 2. No. 5. P. 231–242. doi: 10.12694/ijebb-2-5-4
9. Pandis P.K., Kalogirou C., Kanellou E., Vaitsis C., Savvidou M.G., Sourkouni G., Zorpas A.A., Argirusis C. Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: a mini review // *Chem Engineering*. 2022. V. 6. No. 8. P. 1–22. doi: 10.3390/chemengineering6010008
10. Wang H., Li X., Zhao X., Li C., Song X., Zhang P., Huo P., Li X. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies // *Chinese Journal of Catalysis*. 2022. V. 43. No. 2. P. 178–214. doi: 10.1016/S1872-2067(21)63910-4
11. Rueda-Marquez J.J., Levchuk I., Ibanez P.F., Sillanpaa M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters // *Journal of Cleaner Production*. 2020. V. 258. P. 1–13. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120694
12. Elami D., Seyyedi K. Removing of carmoisine dye pollutant from contaminated waters by photocatalytic method using a thin film fixed bed reactor // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2020. V. 55. No. 2. P. 193–208. doi: 10.1080/10934529.2019.1673089
13. Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases // *Journal of Catalysis*. 2001. V. 203. No. 1. P. 82–86. doi: 10.1006/jcat.2001.3316
14. Mena E., Jose M. de Vidales M., Mesones S., Marugan J. Influence of anodization mode on the morphology and photocatalytic activity of TiO₂-NTs array large size electrodes // *Catalysis Today*. 2018. V. 313. P. 33–39. doi: 10.1016/j.cattod.2017.12.036
15. Tesler A.B., Altomare M., Schmuki P. Morphology and optical properties of highly ordered TiO₂ nanotubes grown in NH₄F/o-H₃PO₄ electrolytes in view of light-harvesting and catalytic applications // *ACS Applied Nano Materials*. 2020. V. 11. No. 3. P. 10646–10658. doi: 10.1021/acsnm.0c01859
16. Das S., Zazpe R., Prikryl J., Knotek P., Krbal M., Sopha H., Podzemna V., Macak J.M. Influence of annealing temperatures on the properties of low aspect-ratio TiO₂ nanotube layers // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 213. P. 452–459. doi: 10.1016/j.electacta.2016.07.135
17. Roy P., Berger S., Schmuki P. TiO₂ Nanotubes: synthesis and applications // *Angewandte Chemie*. 2011. V. 50. No. 13. P. 2904–2939. doi: 10.1002/anie.201001374
18. Morozov A.N., Denisenko A.V., Mihaylichenko A.I., Chayka M.Yu. Influence of electrolyte composition on morphology of titanium dioxide films obtained by titanium anodization in a circulated mixing cell // *Nanotechnologies in Russia*. 2019. V. 14. No. 9–10. P. 444–450. doi: 10.1134/S1995078019050100
19. Holm A., Hamandi M., Simonet F., Jouguet B., Dappozze F., Guillard C. Impact of rutile and anatase phase on the photocatalytic decomposition of lactic acid // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. V. 253. P. 96–104. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.04.042
20. Zafar Z., Yi S., Li J., Li C., Zhu Y., Zada A., Yao W., Liu Z., Yue X. Recent development in defects engineered photocatalysts: an overview of the experimental and theoretical strategies // *Energy and Environmental Materials*. 2022. V. 5. No. 1. P. 68–114. doi: 10.1002/eeem.21217
21. Buglioni L., Raymenants F., Slattery A., Zondag S.D.A., Noel T. Technological innovations in photochemistry for organic synthesis: flow chemistry, high-throughput experimentation, scale-up, and photoelectrochemistry // *Chemical Reviews*. 2022. V. 122. No. 2. P. 2752–2906. doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00332

Переработка отходов первичных химических источников тока

© 2022. С. Л. Фукс, к. т. н., доцент, С. В. Девятерикова, к. т. н., доцент, Вятский государственный университет, 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36, e-mail: usr01730@vyatsu.ru

Проблема утилизации отработанных химических источников тока (батареек) в настоящее время стоит достаточно остро из-за их огромного количества. Батарейки нельзя утилизировать с твёрдыми коммунальными отходами, так как после разрушения корпуса в условиях повышенной влажности на полигонах твёрдых коммунальных отходов в окружающую среду попадают щёлочь и тяжёлые металлы. Токсичные вещества поступают в почву, далее – в грунтовые воды, откуда попадают в водоёмы. Кроме того, при возгорании свалок из батареек возможно выделение в атмосферный воздух диоксинов. Тем не менее отработанный химический источник тока (ХИТ) – это концентрат металлов, которые следует выделять для повторного использования. Остаток после выделения металлов (шлам) также требует грамотной утилизации. В работе подобраны условия переработки первичных цинк-марганцевых ХИТ. Отработанные ХИТ дробили, разделяли компоненты на металлические составляющие (стальной корпус, цинковый токоподвод) и неметаллические (активная масса). Из активной массы выделяли гидроксиды и соли железа, цинка и марганца, а остаток высушивали в сушильной печи до постоянной массы. В порошке активной массы, оставшемся после извлечения металлов, сканирующим электронным микроскопом со встроенным датчиком энергодисперсионного анализа определяли морфологию частиц, а также элементный состав. Порошок активной массы после термообработки при 250–300 °С и фракционирования применён в составе композитов на основе полиэтилена высокого давления. Композит высокой твёрдости получали при смешении 275 г полиэтилена высокого давления и 100 г обработанной активной массы ХИТ. Средняя величина микротвёрдости композита практически в 2 раза выше, чем у материалов сравнения, и составляет $70,99 \pm 0,04$ кг/мм².

Ключевые слова: химические источники тока, утилизация химических источников тока, активная масса.

Recycling of waste from primary chemical power sources

© 2022. S. L. Fuchs ORCID: 0000-0002-9238-2944

S. V. Devyaterikova ORCID: 0000-0003-1863-1209

Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: usr01730@vyatsu.ru

Nowadays, due to a great quantity of spent chemical sources of electric energy (batteries) (up to 0.25% of total waste in big cities), the issue of their recycling is very topical. Batteries are not to be utilized with solid household waste, as after destruction of battery cases in conditions of high humidity in solid waste refuse dumps, alkali and heavy metals get into the environment. Toxic substances get into soil and then into ground water and into water bodies. Besides, if solid waste dumps get burned, batteries emit dioxins into the atmosphere. Nevertheless, a spent chemical source of electric energy is a concentration of metals which could and should be recycled. The residue after metal winning (spent slurry) is also to be properly recycled. The paper offers the conditions of recycling primary zinc-manganese chemical sources of electric energy. We crushed spent chemical sources of electric energy, then we divided their components into metal (a steel case, a zinc current lead) and non-metal ones (active mass). From the active mass we extricated hydroxides and salts of ferrum, zinc, and manganese, and the residual matter was dried in a drying oven till it had a fixed weight. In active mass powder, the residue after extracting metals, we stated the particles' morphology and element composition using a scanning electron microscope with an internal energy-dispersive analysis sensor. After heat treatment at 250–300 °C and fractionating, active mass powder was used in composites on the basis of high-pressure polyethylene. With the ratio of high-pressure polyethylene and active mass equal to 2.75 : 1, we got a high hardness composite. The average value of the microhardness of the composite is almost 2 times higher than that of the reference materials, and is 70.99 ± 0.04 kg/mm².

Keywords: chemical sources of electric energy, utilization of chemical current sources, active mass.

Отработанные химические источники тока (ХИТ) являются богатым сырьём для извлечения металлов группы железа, щелочных металлов, а также марганца, цинка, ртути и др. [1–8]. По сути, это промышленный концентрат, требующий дополнительной переработки с выделением отдельных металлов [9–16] и получения остатка в виде бедного шлама. Для разделения полиметаллической смеси могут применяться способы, используемые в настоящее время в металлургии, – это механические (дробление) [7], физические (фильтрация, рассев на фракции, электромагнитная сепарация, сушка, кристаллизация) [7], высокотемпературные (пирометаллургические) [1], химические (реагентные) [1, 7] и физико-химические (флотация, экстракция, адсорбция, электролиз) [6–7]. Химические источники тока дробят и при помощи электромагнитного метода отделяют стальные остатки корпуса. Из оставшейся смеси гидрометаллургическим методом выделяют сульфаты цинка и марганца [1] и кристаллизуют их. Для выделения ртути отходы обрабатывают вакуумно-температурным способом, при котором ртуть испаряется, конденсируется и после охлаждения вновь используется в производственном цикле [2]. Компонент, содержащий кадмий, железо и никель, разделяют в специальной металлургической печи, где восстанавливается кадмий, образуется железоникелевый сплав, востребованный в производстве стали. Утилизацию щелочно-марганцевых ХИТ осуществляют методами, включающими плавку, а также химические и физико-химические процессы, приводящие к восстановлению металлов [4, 8].

Целью исследования являлось определение условий переработки первичных цинк-марганцевых химических источников тока для извлечения металлов и применения отходов активной массы для получения композита.

Объекты и методы исследований

Технологии утилизации алкалиновых цинк-марганцевых ХИТ и применения отходов активной массы для получения композитов изучали на батарейках марки EneGizer AA.

Отработанные ХИТ дробили, разделяли компоненты на металлические составляющие (стальной корпус, цинковый токоподвод) и неметаллические (активная масса, состоящая из смеси солей металлов, оксидов, гидроксидов, а также воды и органических веществ – загустителей электролита). Компоненты стального

корпуса, покрытые полимерной плёнкой, отделяли магнитным способом, остаток сепарацией разделяли на металлический цинк и активную массу. Корпус отправляли на пирометаллургическую, а цинк – на гидрометаллургическую переработку. Из активной массы также выделяли гидроксиды и соли железа, цинка и марганца, а остаток высушивали в сушильной печи марки SNOL 58/350 LSP 11 до постоянной массы.

Все раздробленные и частично разделённые составляющие ХИТ подвергали термической обработке в муфельной печи марки ПМ-14М при температуре 300–400 °С в течение 2 ч. Фракционную сепарацию охлаждённой активной массы ХИТ осуществляли на шести виброситах размерами от 0,1 до 1,2 мм виборассева четырёхпозиционного ВР-1.

Для выделения растворимых компонентов (гидроксида и цинката калия) активную массу ХИТ обрабатывали водой, осадок отфильтровывали. На нерастворимую часть остатка активной массы (осадок) действовали раствором 1М HCl до pH 2–3 для извлечения в виде хлоридов тяжёлых металлов.

Часть активной массы и её твёрдый остаток подвергали измельчению с последующим определением морфологии частиц, их размера и элементного состава сканирующим электронным микроскопом марки JEOLJSM-6510 LV со встроенным датчиком энергодисперсионного анализа.

Определение механических характеристик композитов проводили ударным методом по отпечатку, полученному при падении груза 0,1 кг с высоты 43,4 см. Твёрдость композита определяли микротвёрдомером марки ПМТ-3 по ГОСТ 2999-75.

Все эксперименты проводили по 3 раза. Погрешность измерений зависела от метода исследований и составляла 2–10%.

Результаты и обсуждение

Результаты изменения состояния корпусов и цинкового электрода ХИТ до и после термообработки приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, масса корпуса уменьшилась вследствие сжигания этикетки и частичного окисления металла корпуса с образованием оксида железа(III) (в таблице это ячейка «потери»). Масса цинкового электрода осталась без изменений.

Активную массу обрабатывали последовательно горячей водой, соляной кислотой и аммиаком для определения её качественного состава. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 1 / Table 1

Компоненты корпуса химических источников тока
Components of cases of chemical sources of electric energy

Компонент Component	До термообработки Before heat treatment		После термообработки After heat treatment	
	масса, г mass, g	%	масса, г mass, g	%
Корпус / Case	13,37	84,62	12,58	79,62
Цинковый электрод / Zinc electrode	2,43	15,38	2,43	15,38
Потери массы корпуса при термообработке Mass loss of the case due to heat treatment	потери массы нет no weight loss		0,79	5,00
Итого / Total	15,8	100,00	15,8	100,00

Таблица 2 / Table 2

Компоненты активной массы химических источников тока
Active mass components of chemical sources of electric energy

Компонент Component	До термообработки Before heat treatment		После термообработки After heat treatment	
	масса, г mass, g	%	масса, г mass, g	%
Активная масса, в том числе: Active mass, including:	53,87	100,00	50,16	100,00
КОН	22,50	41,76	22,36	41,50
Zn	12,54	23,27	9,15	16,98
Fe	0,30	0,56	3,80	7,57
Mn	13,32	24,72	12,47	23,14
органическая составляющая organic constituent	3,53	6,55	0,00	0,00
сульфат-ионы / sulfate ions	0,10	0,19	0,10	0,19
остаток активной массы active mass residue	1,58	2,95	0,23	10,62

Как видно из таблицы 2, в активной массе, наряду с гидроксидом калия, присутствуют порошки железа, цинка, оксида марганца, а также их сульфатсодержащие соли и органические вещества. При термообработке корпуса

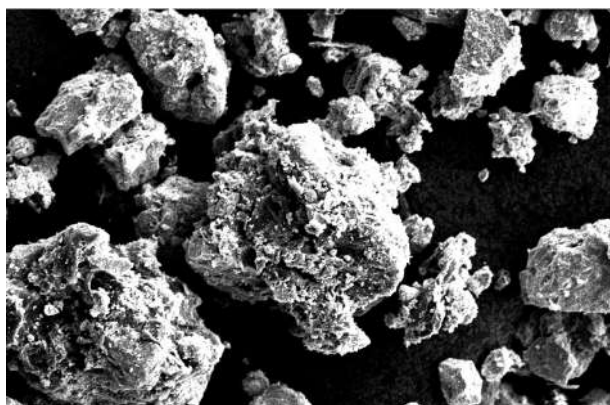


Рис. Морфология частиц активной массы цинк-марганцевого химического источника тока после термообработки (×500)

Fig. Active mass particles morphology of zinc-manganese chemical source of electric energy after heat treatment (×500)

в атмосфере печи происходит его коррозия, сопровождающаяся потерей железа, переходящего в активную массу в виде оксидов. Это приводит к увеличению содержания железа в активной массе.

Для выбора оптимальных условий применения активной массы были определены структура образующихся частиц и их элементный состав. Анализ морфологии и элементного состава частиц фракций приведены на рисунке и в таблице 3.

Крупные частицы активной массы ХИТ до термообработки имеют размеры от 62,48 до 674,40 мкм. После промывки раствором соляной кислоты и термообработки крупность уменьшается и составляет от 51,89 до 450,00 мкм (рис.). Остальные частицы имеют размеры на 1–2 порядка ниже. Кроме того, на поверхности частиц вне зависимости от их размеров появляются углубления, глубокие поры и сколы.

Анализ элементного состава активной массы (табл. 3) до термообработки показал, что

Таблица 3 / Table 3

Элементный состав активной массы химического источника тока
Active mass element composition of chemical sources of electric energy

Эксперимент Experiment	Химический элемент, % вес / Chemical element, % weight						
	C	O	S	K	Mn	Zn	Fe
До термообработки Before heat treatment	13,75	30,83	0,18	4,83	26,07	24,57	1,00
После термообработки After heat treatment	10,93	34,41	0,20	1,29	33,49	19,16	7,42

её частицы состоят из следующих элементов, содержание которых убывает в ряду: O → Mn → Zn → C → K → S → Fe.

После обработки раствором соляной кислоты, промывки водой, сушки и термообработки содержание цинка, углерода, кислорода и калия уменьшилось. Это обусловлено растворением в соляной кислоте части компонентов, а также удалением углерода в виде углекислого газа путём его окисления при термообработке. Твёрдый остаток преимущественно содержит диоксид марганца, пониженное количество углерода, цинка и незначительное количество калия.

Таким образом, остаток активной массы инертен и может быть применён при производстве композитов. Однако для получения композитов следует использовать частицы определённого размера. Для этого было проведено его разделение на фракции (табл. 4).

Из таблицы 4 видно, что в активной массе содержится наибольшее количество частиц с размерами > 1200 мкм. В связи с этим порошок активной массы может быть применён в производстве композитов, выполненных с использованием отходов полиэтилена высокого давления и термообработанной активной массы ХИТ.

В таблице 5 представлен состав композитов (полиэтилен высокого давления – ак-

тивная масса) и значения микротвёрдости поверхности.

При получении смесей с различными соотношениями порошка активной массы, взятой после термообработки, и отходов полиэтилена высокого давления образуются монолитные композиты без видимых механических дефектов. Композиты исследованных составов отличаются количеством дисперсной фазы с различным измельчением частиц полимера, заполняющего пространства между ними (композит № 2). Средняя величина микротвёрдости композита № 2 практически в 2 раза выше, чем композита № 1 и полиэтилена высокого давления. Следовательно, для получения прочного композита с высокой твёрдостью необходимо использовать соотношение полиэтилена высокого давления и активной массы, равное 2,75 : 1.

Заключение

Установлено, что отработанные первичные ХИТ, являющиеся опасными отходами, можно утилизировать в несколько этапов: предварительное разрушение корпуса и внутренней части осуществлять механическим дроблением, последующее разделение образующейся смеси проводить магнитным способом с последующей высокотемпературной обработкой. Отде-

Таблица 4 / Table 4

Фракционный состав активной массы химического источника тока до и после термообработки
Functional composition of active mass of a chemical source of electric energy before and after heat treatment

№ фракции Fraction No.	Размер частиц фракции, мкм Size of fraction particles, mkm	Масса фракции, г Fraction mass, g		Доля фракции, % Fraction share, %	
		до термообработки before heat treatment	после термообработки after heat treatment	до термообработки before heat treatment	после термообработки after heat treatment
		1	> 1200	238,58	201,31
2	450–1200	2,76	3,27	1,13	1,34
3	315–449	0,09	1,22	0,04	0,05
4	125–314	0,14	1,71	0,06	0,07
5	100–124	0,01	1,22	0,04	0,05
6	< 100	1,95	34,94	0,84	15,89
Итого / Total		243,72	243,72	100,00	100,00

Таблица 5 / Table 5

Состав композитов / Composition composition

Наименование Name	Масса, г Mass, g	Содержание, % Composition, %	Микротвёрдость, кг/мм ² Microhardness, kg/mm ²
Полиэтилен высокого давления High-pressure polyethylene	100,00	100,00	38,80±2,00
Композит № 1 / Composite No. 1			
Полиэтилен высокого давления High-pressure polyethylene	38,10	79,20	43,30±0,01
Активная масса / Active mass	10,00	20,80	
Композит № 2 / Composite No. 2			
Полиэтилен высокого давления High-pressure polyethylene	36,60	70,93	70,99±0,04
Активная масса / Active mass	15,00	9,07	

лѐнные фракции стали и цинка рекомендуется отправлять в металлургические производства. Частицы неорганической составляющей активной массы, имеющие развитую поверхность, после химической очистки от тяжѐлых металлов (железа, цинка и марганца), сушки и помола следует использовать в составе композиционных материалов в виде дисперсной фазы, повышающей механическую прочность.

References

1. Gaprindashvili V.N., Dzheparidze L.N., Lomsianidze N.D., Mdivani V.M. The way of utilizing worked-out primary electric energy sources // Patent RU 1652367A1. Application: 4617605, 08.12.1988. Date of publication: 30.05.91. Bul. 20 (in Russian).
2. Klimov O.M., Golubin A.K., Melnichenko A.S. The way of solid waste purification from mercury // Patent RU 2148662C1. Application: 99107726/02, 07.04.1999. Date of publication: 10.05.2000 (in Russian).
3. Tarasova N.P., Gorbunova V.V., Ivanova S.A., Zaitsev V.A. Ecological issues of worked-out energy sources // *Bezopasnost v tekhnosfere*. 2011. No. 4. P. 34–39 (in Russian).
4. Ptitsyn A.N., Galkova L.I., Ledviy V.V., Skopov S.V. The way of utilizing worked-out chemical sources of electric energy // Patent RU 2164955C1. Application: 99115669/02, 14.07.1999. Date of publication: 10.04.2001 (in Russian).
5. Gorichev I.G., Artamonova I.V., Layner Yu.A., Zabenkina E.O., Godunov E.B. The way of recycling worked-out chemical sources of electric energy of manganese-zinc system for complex utilizing // Patent RU 2431690C1. Application: 2010125551/02, 23.06.2010. Date of publication: 20.10.2011. Bul. 29 (in Russian).
6. Mayorov S.A., Sedov Yu.A., Parakhin Yu.A., Zagorodnikh N.A. The way of utilizing worked-out chemical sources of electric energy // Patent RU 2486262C2. Application: 2011137377/02, 09.09.2011. Date of publication: 27.06.2013. Bul. 18 (in Russian).
7. Kotenko I.M., Zavyalov S.V. The system of utilizing chemical sources of electric energy such as worked-out batteri-

es // Patent RU 2703663C1. Application: 2018140922, 19.11.2018. Date of publication: 21.10.2019. Bul. 30 (in Russian).

8. Zimonets P.A. The way of utilizing worked-out chemical sources of electric energy of manganese-zinc system // Patent RU 2734205C1. Application: 2020114846, 27.04.20210. Date of publication: 13.10.2020. Bul. 29 (in Russian).

9. Vaisman Ya.I., Kalinina E.V., Rudakova L.V. Use of material capacity of industrial waste dangerous for the environment // *Theoretical and Applied Ecology*. 2013. No. 1. P. 27–34 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2013-1-027-034

10. Petrov V.G., Suksin N.E. Disposal of solid waste from electroplating production for applying zinc coatings // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 106–110 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-106-110

11. Artamonova I.V., Godunov E.B., Gorichev I.G., Zabenkina E.O. Searching effective ways of manganese maceration from worked-out chemical electric energy sources // *Proceedings of the international conference AAI “Automobile and tractor producing in Russia: development priorities and specialists training” devoted to 145-th anniversary of MGТУ “MAMI”*. Moskva: MGТУ “MAMI”, 2013. P. 26–30 (in Russian).

12. Gorbunova V.V., Zaitsev V.A. Collecting and processing worked-out chemical electric energy sources // *Chemical Technology*. 2005. No. 9. P. 33–41 (in Russian).

13. Zaitsev V.A., Gorbunova V.V. Chemical electric energy sources: technological and ecological aspects // *Energy: Economy, Engineering, Ecology*. 2007. No. 8. P. 22–29 (in Russian).

14. Gorbunova V.V., Zaitsev V.A. Collecting and sorting worked-out chemical electric energy sources // *Energy: Economy, Engineering, Ecology*. 2007. No. 10. P. 25–30 (in Russian).

15. Zaitsev V.A., Gorbunova V.V. Processing manganese-zinc sources of electric energy // *Energy: Economy, Engineering, Ecology*. 2007. No. 11. P. 42–47 (in Russian).

16. Tarasova N.P., Gorbunova V.V., Ivanova S.A., Zaitsev V.A. The problem of utilizing worked-out chemical electric energy sources // *Russian Chemical Journal*. 2010. V. 55. No. 1. P. 89–92 (in Russian).

Обратноосмотическая очистка высокоминерализованных сточных вод с внутрицикловым выделением кристаллических солей

© 2022. А. В. Десятов, д. т. н., профессор,
Т. А. Павлищева, аспирант,
А. В. Колесников, к. т. н., доцент,
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: avdesyatov@mail.ru

Статья посвящена проблеме утилизации отходов I–II классов опасности, в ходе которой образуются высокоминерализованные сточные воды с содержанием компонентов выше установленных предельно допустимых концентраций. Предложенная схема обессоливания с применением обратного осмоса позволяет получить пресную воду высокого качества, а также концентрат, из которого путём внутрициклового изогидрической кристаллизации получается дополнительный товарный продукт в виде сульфата натрия. По данной технологии обратноосмотический концентрат поступает в блок кристаллизации сульфата натрия, где он охлаждается до температуры, близкой к 0 °С, после чего в центрифуге соль отделяется от маточного раствора, который, в свою очередь, возвращается в цикл. Данный процесс был смоделирован в программном обеспечении ROSA9, что позволило не только показать принципиальную возможность обессоливания по данной схеме, но и подобрать необходимые мембраны для модельного раствора, имитирующего высокоминерализованную сточную воду, которые позволяют сделать процесс наименее энергозатратным.

Ключевые слова: сточные воды, обратный осмос, обезвреживание, обратноосмотические мембраны, мембранные технологии.

Reverse osmosis treatment of highly mineralized wastewater with intracycle separation of crystalline salts

© 2022. A. V. Desyatov ORCID: 0000-0002-4570-7427
T. A. Pavlishcheva ORCID: 0000-0002-9395-9311
A. V. Kolesnikov ORCID: 0000-0002-4586-6612
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Square, Moscow, Russia, 125047,
e-mail: avdesyatov@mail.ru

The article is devoted to the problem of waste disposal of I and II hazard classes, during which highly mineralized wastewater is formed and the content of components is higher than the established maximum allowable concentrations. Such waters cannot be reused without proper treatment. One of the main tasks of our time is the search for new effective methods of treatment to reduce the anthropogenic load on the environment. Reverse osmosis desalination has high efficiency and is a promising direction. A technology has been developed for deep processing of highly mineralized waters, in which wastewater, after preliminary treatment, is fed to reverse osmosis desalination. The desalination scheme using reverse osmosis makes it possible to obtain high quality fresh water, as well as a concentrate, from which an additional commercial product in the form of sodium sulfate is obtained by intracycle isohydric crystallization. The peculiarity of the proposed scheme is that the reverse osmosis concentrate enters the sodium sulfate crystallization unit, where it is cooled to a temperature close to 0 °C, after which the salt is separated from the mother liquor in a centrifuge. The process of reverse osmosis was simulated in the ROSA9 software, which made it possible not only to show the fundamental possibility of desalination according to this scheme, but also to select the necessary membranes for a model solution that simulates highly mineralized wastewater, which make the process the least energy-consuming. It is proposed to use a microhydroelectric power plant in the technological process to reduce energy consumption, which will provide additional energy.

Keywords: wastewater, neutralization, reverse osmosis, industrial waste, crystallization, reverse osmosis membranes.

Ограниченные ресурсы пресной воды совместно с ужесточением экологических требований предопределяют актуальность вопроса поиска новых, более эффективных методов очистки вод, в частности, способов обессоливания с помощью мембранных технологий. Одним из основных источников загрязнения поверхностных и подземных вод являются сбросы недостаточно очищенных сточных вод промышленности.

Промышленность находится под огромным давлением из-за роста количества сточных вод, которые представляют особую экологическую опасность. Особую угрозу создают отходы I–II классов опасности, составы которых в качестве примера приведены в таблице 1. В рамках реализации Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 г. создаются системы, минимизирующие количество захораниваемых отходов, обеспечивающие ресурсосбережение и повторное использование утилизируемых компонентов в качестве сырья [1]. В настоящее время ФГУП «ФЭО», являющееся Федеральным оператором по обращению с отходами I–II классов опасности на территории Российской Федерации, разрабатываются проекты четырёх комплексов по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов в Саратовской (объект «Горный»), Кировской (объект «Марадыковский»), Курганской (объект «Щучье») областях и Удмуртской Республике (объект «Камбарка»). Сточные воды таких предприятий характеризуются повышенным уровнем загрязнения и минерализации, и их невозможно использовать для хозяйственно-бытовых нужд, так как концентрации компонентов превышают установленные нормы.

Высокоминерализованные сточные воды необходимо подвергать тщательной очистке и, исходя из требований безопасности, обессоливаю. Поэтому одной из актуальных задач в наше время является создание и внедрение эффективной технологии очистки высокоминерализованных вод, позволяющей должным образом обессоливать воду и снижать антропогенную нагрузку на окружающую среду (ОС).

Среди существующих методов обессоливания высокоминерализованных вод, к которым относятся реагентные, ионообменные, электрохимические, биологические и др. [2], особое внимание уделяется мембранным технологиям, прежде всего, обратному осмосу. Очистка сточных вод методом обратного осмоса не только высокоэффективна, но и оказывает минимально возможное экологическое воздействие на ОС.

Однако обессоливание высокоминерализованных сточных вод методом обратного осмоса вызывает затруднения из-за вероятности загрязнения обратноосмотической мембраны образованными на ней солевыми отложениями. Это может привести к существенному уменьшению срока службы мембран и повысить эксплуатационные затраты [3]. Увеличить срок службы мембран можно, предотвращая процессы осадкообразования на поверхности. Основные отложения, загрязняющие мембраны, – это карбонаты и сульфаты кальция, осадки взвешенных и коллоидных частиц, образование биоплёнки. Такого рода проблемы решаются с помощью предварительной обработки воды перед её подачей на обратноосмотические мембраны.

В результате обратноосмотического обессоливания высокоминерализованных сточных вод образуются значительные объёмы

Примеры жидких отходов I–II классов опасности, содержащих в себе кислоты по федеральному классификационному каталогу отходов / Examples of liquid wastes of I and II hazard classes containing acids to the federal waste classification catalog

Таблица 1 / Table 1

Код Code	Наименование отхода Waste name	Состав отхода, % Waste composition, %	Примечание Note
3 12 229 11 10 2	жидкие отходы зачистки резервуаров хранения серной кислоты liquid waste from stripping sulfuric acid storage tanks	H ₂ O – 61,85 H ₂ SO ₄ – 37,0 взвешенные вещества suspended solids – 1,15	зачистка резервуаров хранения серной кислоты cleaning of sulfuric acid storage tanks
3 63 411 41 10 1	электролит никелирования сульфатный отработанный spent sulfate nickel plating electrolyte	Cl ⁻ – 11,52 Ni ²⁺ – 0,02 SO ₄ ²⁻ – 22,67 H ₂ O – 65,79	обработка металлических поверхностей metal surface treatment

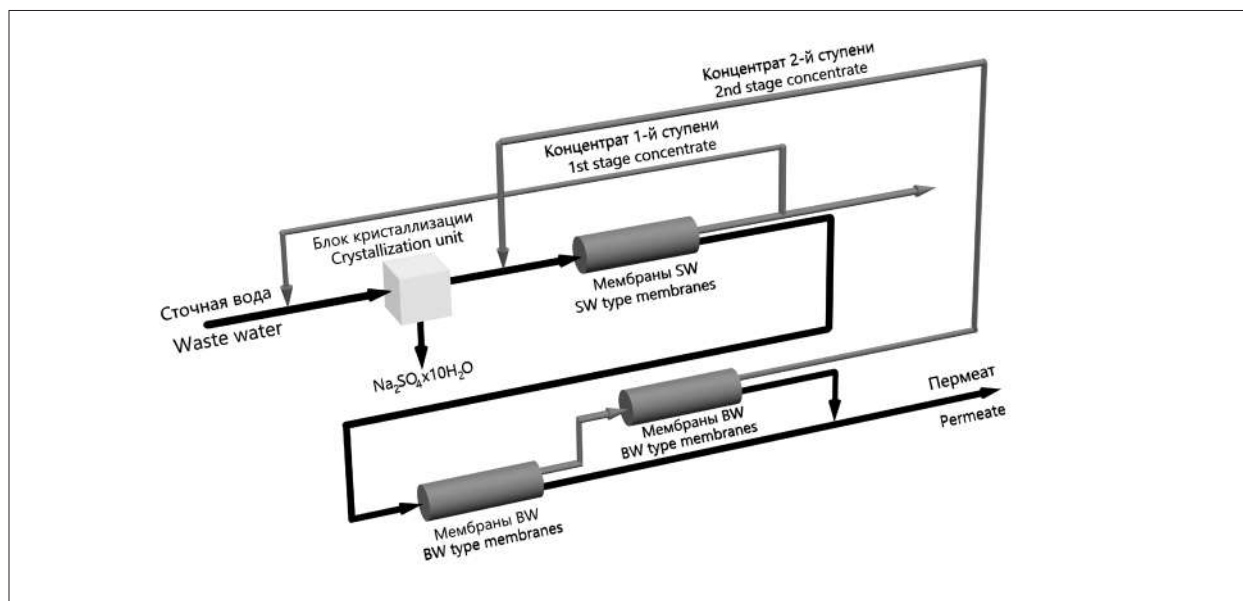


Рис. 1. Краткая технологическая схема обратноосмотической очистки сточных вод с выводом мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
Fig. 1. Technological scheme of reverse osmosis wastewater treatment with crystallization of mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

концентрированных отходов. Некоторые из них характеризуются высоким содержанием сульфатов и не могут быть сброшены в ОС без ухудшения её состояния. Для переработки подобных концентратов известны некоторые способы, среди которых: биологическое восстановление сульфата до серы [4], очистка с использованием извести [5], обработка известью и алюминатом натрия [6], известью и гидроксидом алюминия [7], использование кристаллизатора [8]. При этом утилизация солевых концентратов имеет высокие показатели капитальных затрат, потребления энергии и реагентов.

В процессе же переработки жидких отходов **I и II классов опасности (табл. 1), содержащих в себе кислоты, щёлочи и неорганические соли, используются серная кислота и гидроксид натрия, что приводит к образованию повышенных концентраций сульфата натрия в сточной воде.**

Выделение сульфатов в процессе обратноосмотического обессоливания может снизить затраты на очистку высокоминерализованных стоков, позволяет свести к минимуму проблему утилизации солевых концентратов, а также даёт возможность получить вторичный товарный продукт.

Разработана технология глубокой переработки высокоминерализованных сточных вод с получением высококачественной обессоленной воды и товарного продукта – кристаллического

сульфата натрия путём внутрициклового изогидрической кристаллизации солевого концентрата после обратноосмотической обработки.

По данной технологии [9] (рис. 1) исходная вода предварительно отстаивается, при необходимости умягчается химическим натрий-содовым способом и фильтруется на напорных фильтрах с плавающей загрузкой и через микрофильтры. Далее вода подаётся на вход обратноосмотических мембран высокого давления. Большая часть концентрата после мембран высокого давления направляется в блок изогидрической кристаллизации сульфата натрия. Там, в ходе охлаждения в теплообменнике типа «труба в трубе» до температуры, близкой к 0°C , образуются кристаллы десятиводного сульфата натрия – мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Полученная суспензия центрифугируется, после чего маточный раствор направляется на вход в установку обратного осмоса, возвращая воду в оборот, смешиваясь с исходной минерализованной водой. Другая часть концентрата может быть направлена на выпарную установку, где дополнительно получают смешанные соли натрия. После блока кристаллизации мирабилит направляется на сушку для получения безводного сульфата натрия (Na_2SO_4). Пермеат после мембран высокого давления направляется на вход мембран низкого давления. Концентрат после мембран низкого давления возвращается в оборот.

Таблица 2 / Table 2

Химический состав вод / Chemical composition of waters

Состав Structure	Содержание в исходной сточной воде, мг/дм ³ Content in the wastewater, mg/dm ³	Содержание в смешанном потоке, мг/дм ³ Content in mixed stream, mg/dm ³	Концентрат на утилизацию, мг/дм ³ Concentrate for utilization, mg/dm ³	Пермеат после 2-й ступени, мг/дм ³ Permeate after 2nd stage, mg/dm ³
NH ₄ ⁺ +NH ₃	50	61,023	69,99	0,81
K ⁺	500	610,231	697,1	16,53
Na ⁺	82600	27798,6	32416	62,03
Mg ²⁺	35	61,15	71,3	0
Ca ²⁺	40	48,82	56,9	0
CO ₃ ²⁻	5,42	8,68	13,0	0,01
HCO ₃ ⁻	5372,8	6354,71	7557,2	83,52
NO ₃ ⁻	3650	4454,69	5096,2	103,7
Cl ⁻	11905	14835,71	17257,5	3,98
F ⁻	0,05	0,06	0,07	0
SO ₄ ²⁻	149970	30760,8	35863,4	0,57
Общая минерализация Total dissolved solids	254128	87235	99102	272

Целью настоящего исследования являлось изучение процесса обратноосмотического обессоливания с выводом соли Na₂SO₄ и подбор наименее энергозатратных высоконапорных мембран на основе полученных данных смоделированного процесса обессоливания высокоминерализованной воды с общей минерализацией более 250 г/дм³ в программном обеспечении ROSA9.

Объекты и методы исследования

Разработанная технология кристаллизации мирабилита из водного раствора смеси солей была экспериментально изучена в работе [10]. Согласно расчётной модели и полученным экспериментальным данным, из 1 м³ минерализованных вод с концентрацией сульфата натрия более 100 г/дм³ может быть получено примерно 53,4 кг безводного сульфата натрия. Концентрация сульфата натрия в маточном растворе не превышает 48 г/дм³.

С помощью программного обеспечения ROSA9 (DOWChemical) разработана модель технологического процесса при обессоливании высокоминерализованных сточных вод завода по утилизации отходов I и II классов опасности. На первую ступень обратного осмоса с высоконапорными мембранами типа SW (рис. 1) поступает смешанный поток с расходом 549,84 м³/сут и составом, представлен-

ном в таблице 1. Из общего потока концентрата с расходом 467,37 м³/сут часть потока с расходом 373,89 м³/сут направляется в кристаллизатор, а другая часть с расходом 93,48 м³/сут – на утилизацию. В кристаллизаторе поток концентрата, смешанный со сточной водой (табл. 2) с расходом 192 м³/сут, охлаждается до температуры, близкой к 0 °С, с выделением кристаллического гидросульфата натрия и поступает в центрифугу, где осадок Na₂SO₄ · 10H₂O отделяется от маточного раствора. Пермеат с расходом 82,47 м³/сут направляется на вторую ступень обратного осмоса с низконапорными мембранами типа BW. Концентрат после низконапорных мембран с расходом 28,87 м³/сут возвращается на вход высоконапорных мембран, где смешивается с маточным раствором после осаждения мирабилита.

Результаты и обсуждение

Для данной схемы было выбрано три варианта высоконапорных мембран: SW30ULE-440i, SW30XLE-440i и SW30XHR-440i, и низконапорная мембрана BW30-4040. Для оценки характеристик изменялось количество высоконапорных мембран в двух корпусах от 2 до 8 на корпус, количество же низконапорных мембран оставалось неизменным – 5 шт. на стадию. Зависимость удельной энергии

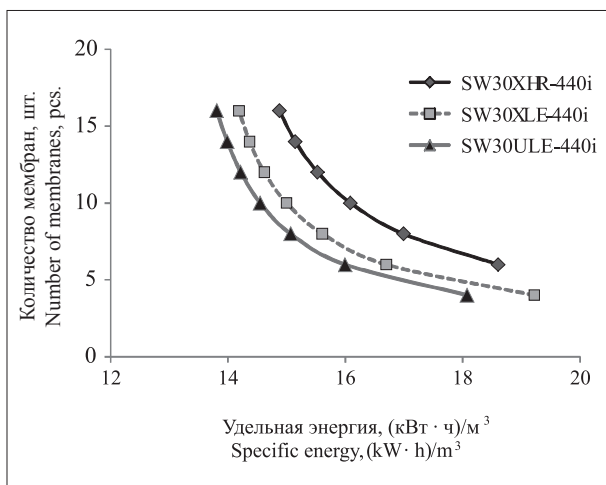


Рис. 2. Зависимость удельной энергии первой ступени от количества высоконапорных мембран
Fig. 2. Dependence of the specific energy of the first stage on the number of high-pressure membranes

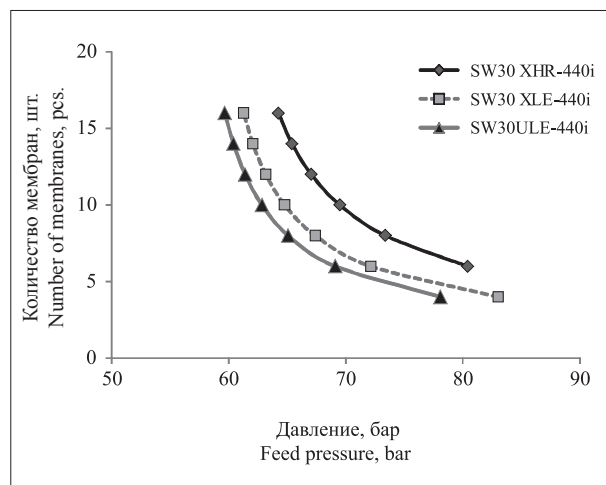


Рис. 3. Зависимость давления на первой ступени от количества высоконапорных мембран
Fig. 3. Dependence of the pressure in the first stage on the number of high-pressure membranes

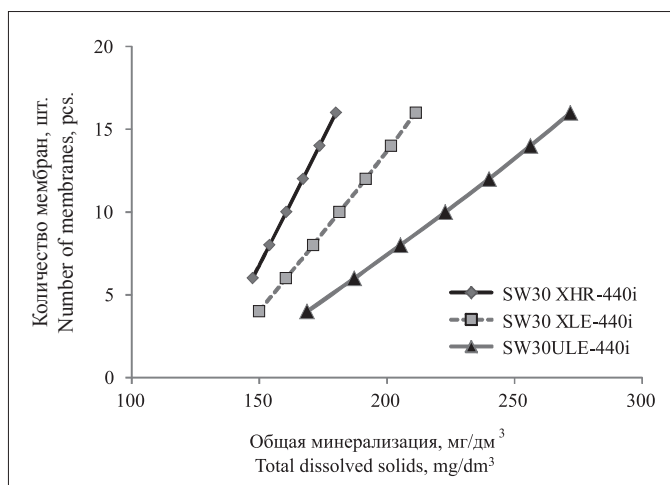


Рис. 4. Зависимость солесодержания пермеата от количества высоконапорных мембран
Fig. 4. Dependence of permeate salt content on the number of high-pressure membranes

первой ступени от количества высоконапорных мембран представлена на рисунке 2. Зависимость давления подачи воды на первой ступени от количества мембран отражена на рисунке 3. Зависимость солесодержания пермеата после второй ступени показана на рисунке 4.

Согласно полученным данным, с ростом числа мембран в системе, уменьшается давление поступающей воды (рис. 3) и, соответственно, уменьшается электроэнергия (рис. 2), необходимая для создания этого давления. Наименее энергозатратной высоконапорной мембраной является SW30ULE-440i – не более 16 (кВт·ч)/м³ на 6 мембран, наиболее – SW30XHR-440i, до 18,6 (кВт·ч)/м³ на 6 мем-

бран. При этом пермеат соответствует качеству питьевой воды. Ориентируясь на энергосбережение, которое позволяет снизить стоимость обессоливания, в данном случае рационально использовать мембраны SW30ULE-440i на первой ступени и BW30-4040 на второй.

Наименьшие энергозатраты в данной системе достигаются при использовании мембран высокого давления SW30ULE-440i в количестве 16 шт. (8 шт. на корпус) и составляют 13,81 (кВт·ч)/м³, что существенно выше, чем, например, у процесса опреснения морской воды, энергоёмкость которого составляет не более 5 (кВт·ч)/м³ [11]. Поэтому при больших расходах исходной минерализованной воды существенное значение имеет

вопрос сокращения энергозатрат. Концентрат после первой ступени обратного осмоса имеет высокое давление, и его энергия может быть использована в устройствах ротационного типа для повышения давления в потоке исходной минерализованной воды. Концентрат после второй ступени обратного осмоса имеет относительно низкое давление, и его энергия может быть преобразована в электрическую с помощью турбогенератора. Установка микрогидроэлектростанции, например, фирмы Wespen, источником воды для которой может являться концентрат обратного осмоса, может быть использована в качестве альтернативного или запасного источника электроэнергии.

Следует при этом отметить, что важным промежуточным звеном между системой генерации энергии и системой её распределения и потребления являются накопители энергии. В качестве накопителя энергии, как правило, используются литий-ионные аккумуляторы. Однако в настоящее время одним из перспективных типов перезаряжаемых источников тока являются двойнослойные конденсаторы. Они хорошо подходят в качестве не требующего обслуживания резервного источника питания, благодаря высокой плотности мощности, малому весу, низкой стоимости и длительному сроку службы [12]. Более того, с повышенным вниманием к загрязнению окружающей среды, двойнослойные суперконденсаторы интересны в качестве экологически чистой энергетической технологии [13]. Количество запасаемой энергии напрямую зависит от свойств электродных материалов, в качестве которых чаще всего используют активные угли, электролита [14] и конкретно используемой технологии производства.

Также к настоящему моменту широкое распространение приобрело использование гибридных систем накопления энергии. В качестве основного накопителя энергии выступают литий-ионные аккумуляторы, в то время как суперконденсаторы компенсируют импульсные мощности, защищают аккумуляторы от просадок напряжения и высоких токов [15].

Использование микрогидроэлектростанции в обратноосмотической системе, применяемой для очистки минерализованных сточных вод, в перспективе даёт возможность получения электроэнергии для частичной компенсации энергозатрат, связанных с технологическим процессом, или для использования в других целях.

Заключение

С помощью расчётных исследований показана принципиальная возможность использования технологической схемы (рис. 1) обратноосмотического обессоливания высокоминерализованных сточных вод, полученных при переработке жидких отходов I и II классов опасности. Предложенный способ позволяет получить пресную воду и, путём внутрициклового изогидрической кристаллизации концентрата, дополнительный товарный продукт в виде сульфата натрия. Использование мембраны высокого давления SW30ULE-440i позволяет достигнуть наименьших энергозатрат, которые также можно частично компенсировать с помощью установки турбогенератора в контур системы водоочистки и подключения накопителей для распределения и потребления энергии. Замкнутый цикл водоочистки даёт возможность повторно использовать воду, обеспечивая экологическую безопасность процесса.

References

1. Electronic fund of legal and normative-technical documents. On approval of the Strategy for the development of industry for the processing, recycling and neutralization of production and consumption waste for the period up to 2030, the order of the Government of the Russian Federation of 21.01.2018 [Internet resource] docs.cntd.ru (Accessed: 14.04.2022) (in Russian).
2. Brodskiy V.A., Kolesnikov A.V., Malkova Yu.O., Kisilenko P.N., Perfileva A.V. Technological solutions and experience of industrial processing of liquid acid-alkaline waste // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 34–42 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-034-042
3. Karakulski K., Gryta M., Sasim M. Production of process water using integrated membrane processes // *Chemical Papers*. 2006. V. 60. No. 6. P. 416–421. doi: 10.2478/s11696-006-0076-y
4. Kinnunen P., Kyllönen H., Kaartinen T., Mäkinen J., Heikkinen J., Miettinen V. Sulphate removal from mine water with chemical, biological and membrane technologies // *Water Science and Technology*. 2017. No. 1. P. 194–205. doi: 10.2166/wst.2018.102
5. Ostovar M., Amiri M. A novel eco-friendly technique for efficient control of lime water softening process // *Water Environment Research*. 2013. V. 85. No. 12. P. 2285–2293. doi: 10.2175/106143013X13807328848333
6. Gomelya N.D., Trus I.N., Nosacheva Y.V. Water purification of sulfates by liming when adding reagents containing aluminum // *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2014. V. 36. No. 2. P. 70–74. doi: 10.15587/1729-4061.2020.20644

7. Trus I., Radovenchik I., Halysh V., Skiba M., Vasylenko I., Vorobyova V., Olena H., Sirenko L. Innovative approach in creation of integrated technology of desalination of mineralized water // *Journal of Ecological Engineering*. 2019. V. 20. No. 8. P. 107–113. doi: 10.12911/22998993/110767
8. Choi Y., Naidu G., Lee S., Vigneswaran S. Recovery of sodium sulfate from seawater brine using fractional submerged membrane distillation crystallizer // *Chemosphere*. 2019. V. 238. P. 1–12. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124641
9. Desyatov A.V., Kruchinina N.E., Novikov S.V. Deep processing of mineralized mine waters with the production of crystalline sodium sulfate // *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2016. No. 30. P. 97–100 (in Russian).
10. Pochitalkina I.A., Desyatov A.V., Pavlishcheva T.A., Sibiryakova I.B., Kostanov I.M., Kolesnikov A.V. Preparation of sodium sulfate by isohydric crystallization during reverse osmotic treatment of mineralized wastewater and solution neutralization // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 43–49 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-043-049
11. Nikolenko I.V., Kotovskaya E.E., Korol I.V. Ways to increase energy efficiency in seawater desalination using reverse osmosis technology // *Economics of Construction and Nature Management*. 2017. No. 64. P. 80–87 (in Russian).
12. Kryukov A.Yu., Desyatov A.V., Kolesnikov V.A., Milyutina A.D. Tests of energy storage devices on the influence of the nature of electrolytes // *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2016. No. 3. P. 16–18 (in Russian).
13. Endo M., Takeda T., Kim Y.J., Koshiba K., Ishii K. High power electric double layer capacitor (EDLC's): from operating principle to pore size control in advanced activated carbons // *Engineering*. 2001. V. 1. No. 3. P. 117–128.
14. Desyatov A.V., Kolesnikov V.A., Kryukov A.Y., Milyutina A.D., Kolesnikov A.V. Investigation of electrochemical behaviour of storage device prototypes with carbon electrodes // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2016. V. 50. No. 6. P. 645–656 (in Russian). doi: 10.7868/S004035711606004X
15. Dougal R.A., Liu S., White R.E. Power and life extension of battery-ultracapacitor hybrids // *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*. 2002. V. 25. No. 1. P. 120–131. doi: 10.1109/6144.991184

Отработанный раствор химического никелирования – ресурс для получения новых продуктов

© 2022. М. А. Шумилова, к. х. н., в. н. с., Н. Е. Суксин, м. н. с.,
Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34,
e-mail: shumilovama@udman.ru

Проведено исследование и моделирование технологического процесса утилизации отработанного раствора химического никелирования на примере одного из промышленных предприятий г. Ижевска. В качестве осадителя ионов никеля был выбран гидроксид натрия, количество которого определяли методом потенциометрического титрования. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в осадке гидроксида никеля присутствуют карбонат- и сульфат-ионы. При проведении термогравиметрического и дифференциально-термического анализа осадка зафиксирован значительный эндотермический эффект, соответствующий дегидратации гидроксида. ИК-спектр оксида никеля обладает набором полос, характерных для этого соединения и для присутствующих в небольших количествах примесей.

Проведено моделирование двух технологических схем утилизации отработанных растворов с приготовлением новых рабочих растворов химического никелирования. Полученные растворы испытаны на качество никелевого покрытия, нанесённого химическим методом. Установлено небольшое преимущество раствора, приготовленного из оксида никеля, по сравнению с раствором из гидроксида никеля.

Ключевые слова: отработанный раствор химического никелирования, утилизация, гидроксид никеля, оксид никеля, инфракрасные спектры, термогравиметрический и дифференциально-термический анализ.

The spent solution of chemical nickel plating is a resource for obtaining new products

© 2022. M. A. Shumilova ORCID: 0000-0001-5582-0258
N. E. Suksin ORCID: 0000-0003-1516-545X
Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
34, T. Baramzinoy St., Izhevsk, Russia, 426067,
e-mail: shumilovama@udman.ru

The purpose of this work is to find solutions for the use of a reagent method for the disposal of nickel-containing waste, carried out at minimal cost and allowing for effective cleaning of spent solutions of nickel ions with the extraction of valuable metal.

To select the optimal pH value and determine the amount of precipitator that allows the most complete deposition of nickel ions, potentiometric titration of the spent chemical nickel plating solution (SCNPS) with a 10% sodium hydroxide solution was performed. It was found that almost complete deposition of nickel ions occurs at pH 12, therefore, this value was used as the basis for the development of technological methods for the utilization of SCNPS.

The IR spectra of the nickel hydroxide precipitate show bending vibrations $\delta(\text{Ni-O-H})$ at 515 cm^{-1} , which are characteristic of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. The presence of sulfate and carbonate ions was detected in the sediment.

A significant endothermic effect at a temperature of $\approx 230 \text{ }^\circ\text{C}$ corresponding to hydroxide dehydration was recorded on the derivatogram of the obtained sediment studied by differential thermal analysis.

The IR spectrum of the resulting nickel oxide contains characteristic peaks corresponding to Ni-O bond vibrations, as well as sulfate and carbonate ions and water molecules, but their intensity has significantly decreased after heat treatment.

On the basis of an exploratory experiment, two options for the technological sequence of SCNPS processing were proposed: precipitation of nickel hydroxide at pH 12 with a sodium hydroxide solution. In the first case, the precipitate washed in the presence of sodium acetate was converted into sulfate with the help of sulfuric acid by adding the necessary components of the chemical nickel plating solution. In the second variant, the nickel hydroxide precipitate was converted into oxide upon heating, and then dissolved according to the same scheme described above.

Keywords: spent chemical nickel plating solution, disposal, nickel hydroxide, nickel oxide, infrared spectra, thermogravimetric and differential thermal analysis.

В настоящее время в машино- и приборостроении, судо- и самолётостроении высокотемпературные (90–95 °С) процессы химического никелирования в слабокислых растворах получили широкое распространение, поскольку позволяют получать качественные (технические и декоративные) покрытия на разных типах материалов [1]. Однако процессы никелирования сопровождаются большими потерями солей никеля в виде достаточно концентрированных жидких отходов, содержащих от 3 до 20 г/дм³ ионов металла. По данным автора [2], установка производительностью 1000 м²/год при средней толщине покрытия 18 мкм с отработанными растворами гальванического никелирования теряет 105 кг никеля. Никель и его соединения характеризуются высокими канцерогенными, аллергенными, мутагенными и тератогенными свойствами, поэтому никель обладает низким значением ПДК – 0,25 мг/дм³ [3]. Извлечение ионов металла из отработанных технологических растворов промышленных предприятий диктуется не только защитой окружающей среды, но и ценностью самого металла. Как известно, никель – стратегический металл, цена на который на торгах Лондонской биржи металлов постоянно растёт [4]. Существенное истощение природных источников сырья цветных металлов диктует необходимость максимально полного использования всех видов промышленных отходов в качестве вторичного материального ресурса, создавая востребованный ценный продукт [5]. В связи с этим исследования по совершенствованию технологий и методов извлечения никеля из отходов гальванических производств является актуальной научной и практической задачей.

Известно, что утилизацию никельсодержащих отходов осуществляют различными методами: осаждение в виде малорастворимых соединений [2, 6, 7], выделение в ходе ионного обмена [8, 9], сорбцией [10, 11], цементацией [12], совместными электрохимическим и экстракционным методами [13], автокатализом [4]. Однако для выполнения большинства методик требуется дорогостоящее оборудование и проведение сложных технологических процессов.

Целью данной работы является поиск доступных решений по применению простого и экономичного реагентного метода утилизации никельсодержащих отходов, осуществляемых при минимальных затратах и позволяющих провести эффективную очистку отработанных растворов, содержащих ионы никеля, с извлечением ценного металла.

Объекты и методы исследования

Изучение процесса утилизации проводилось на основе отработанного раствора химического никелирования (ОРХН) одного из промышленных предприятий г. Ижевска, применяющего сернокислотное никелирование. Рабочий раствор никелирования содержит 20–30 г/дм³ NiSO₄, 25–30 г/дм³ NaH₂PO₃, 10–15 г/дм³ CH₃COONa, 5–10 г/дм³ CH₃COOH, 0,001–0,0005 г/дм³ CS(NH₂)₂, pH ≈ 4–5.

Для определения расхода осадителя – 10%-ного раствора гидроксида натрия для утилизации ОРХН были сняты кривые потенциометрического титрования, выполненные на лабораторном иономере И-160МИ со стеклянным (ЭС-10603) и хлорсеребряным (ЭСр-10103) электродами.

Концентрацию ионов металла в растворе определяли трилонометрическим титрованием в присутствии мурексида [14]. Идентификацию полученных осадков производили по их инфракрасным спектрам, снятым на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ 1202 (Санкт-Петербург, Россия) в виде кривых пропускания $T, \% - \nu$ в области 400–4000 см⁻¹ относительно воздуха. Разрешение спектров составляло 1 см⁻¹, суммирование осуществлялось по 16 сканам. Подготовка исследуемых образцов осадков для спектроскопических исследований осуществлялась прессованием таблеток, содержащих по 1 мг осадка и 250 мг КВг квалификации «ос. ч.».

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ проводили на приборе «Shimadzu-DTG-60Н» в температурном интервале 25–500 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин.

Результаты и обсуждение

При разработке технологии утилизации ОРХН был выбран реагентный метод как наиболее экономичный и простой в аппаратном исполнении по сравнению с ионообменными, сорбционными и электрохимическими методами. В качестве реагента-осадителя применяли гидроксид натрия, поскольку гидроксид никеля обладает одним из самых низких значений произведения растворимости среди соединений никеля [15]. Кроме того, и гидроксид, и оксид никеля являются наиболее востребованными продуктами и широко используются в различных отраслях промышленности.

На полноту осаждения ионов никеля гидроксидом натрия может оказывать су-

щественное влияние не только величина рН раствора, но и порядок смешивания реагентов, скорость подачи осадителя, интенсивность перемешивания [16]. Впоследствии было установлено, что решающую роль в полноте извлечения ионов никеля из ОРХН принадлежит величине рН, а остальные факторы не оказывают существенного влияния [7]. Произвести теоретический расчёт необходимого количества щёлочи для полного осаждения ионов металла из ОРХН не представляется возможным из-за присутствия в растворе уксусной кислоты и фосфитов, которые также вступают в реакцию со щёлочью. Для выбора оптимальной величины рН и определения количества осадителя, позволяющего осуществить наиболее полное осаждение ионов никеля, было произведено потенциометрическое титрование ОРХН 10%-ным раствором гидроксида натрия. По данным эксперимента установлено, что практически полное осаждение ионов никеля происходит при рН > 9. Для определения оптимальной величины рН в диапазоне от 9 до 12 с шагом в 1 единицу рН производилось осаждение ионов никеля при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Полученные осадки отделяли от раствора фильтрованием на фильтре «синяя лента», отмывали от водорастворимых солей дистиллированной водой и сушили при температуре 80–90 °С. Высушенный осадок характеризуется плотной структурой и имеет зелёный цвет. Фильтрат анализировали на остаточное содержание металла; степень извлечения (СИ) ионов никеля рассчитывали по формуле:

$$СИ = \frac{C_{нач.} - C_{кон.}}{C_{нач.}} \cdot 100\%,$$

где $C_{нач.}$ и $C_{ост.}$ – начальная и остаточная концентрации никеля(II) в пробе. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Как следует из экспериментальных данных (табл. 1), практически полное осаждение ионов никеля происходит при рН 12, поэтому данная величина была положена в основу разработки технологических приёмов утилизации ОРХН. Таким образом, определённый опытным путём расход щёлочи для доведения

1 м³ ОРХН до величины рН 12 составляет 19 кг NaOH.

Известно [6, 17], что состав гидроксидов никеля, образующихся при осаждении щёлочью, находится в зависимости от величины рН, вследствие чего нами были сняты ИК-спектры данных соединений (рис. 1). Наличие широких полос поглощения в области волновых чисел 3400 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям OH-групп молекул воды, связанных водородными связями, и характерно для α-модификации Ni(OH)₂, содержащей в межслоевом пространстве молекулы воды [18]. Большая интенсивность полосы в области 1576 см⁻¹ свидетельствует о значительном количестве неструктурной воды в полученных осадках [10], при этом зафиксирован острый узкий максимум при 3640 см⁻¹, относящийся к колебаниям OH-ионов, не связанных водородной связью, и характерный для β-Ni(OH)₂ [18]. Широкий пик при 1116 см⁻¹ соответствует валентным антисимметричным колебаниям сульфат-ионов, входящих в состав осадка, а также установлено присутствие валентных колебаний карбонат-ионов (1430 и 1576 см⁻¹) [19], обусловленных карбонизацией осадков гидроксида никеля при контакте с атмосферным воздухом, а также наличием карбоната натрия в качестве примеси в составе осадителя – гидроксида натрия. На спектрах зафиксированы деформационные колебания δ(Ni-O-H) при 515 см⁻¹, характерные для α-Ni(OH)₂ [19].

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) были исследованы процессы, происходящие при термической обработке полученных осадков: при температуре ≈ 230 °С зафиксирован значительный эндотермический эффект, соответствующий дегидратации гидроксида никеля, потеря массы образца составляет 20,1% (рис. 2). Образовавшийся чёрный дисперсный порошок оксида никеля был изучен методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр образца (рис. 1) содержит в своём составе характерные пики при 457 см⁻¹, 1042 см⁻¹, 1446 см⁻¹, 1633 см⁻¹ и 3447 см⁻¹. Полоса при 457 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связи Ni-O [19]. Наличие полосы поглощения при 1042 см⁻¹ в образце согласуется с

Извлечение ионов Ni²⁺ из ОРХН в зависимости от рН
Extraction of Ni²⁺ ions from SSCNP depending on рН

Таблица 1 / Table 1

Параметры извлечения ионов Ni ²⁺ Ni ²⁺ extraction parameters	рН			
	9	10	11	12
$C_{ост.}$, г/дм / $C_{residual}$, g/dm ³	0,2252	0,2236	0,0895	0,0324
Степень извлечения, % / Extent of extraction, %	93,13	93,18	97,27	99,01

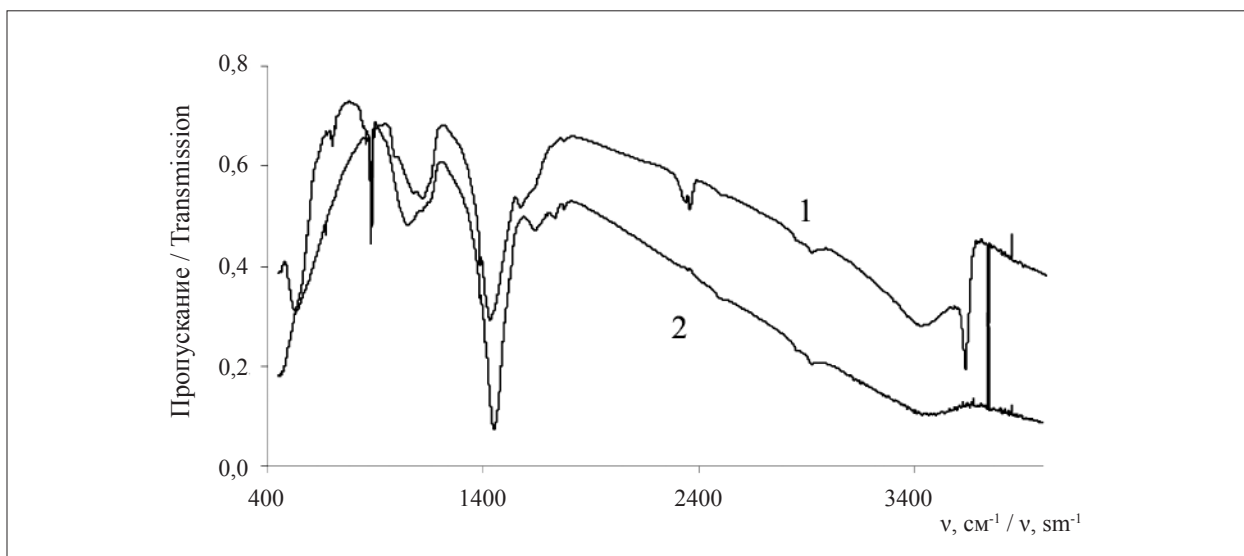


Рис. 1. ИК-спектры гидроксида (1) и оксида (2) никеля
Fig. 1. IR spectra of nickel hydroxide (1) and oxide (2)

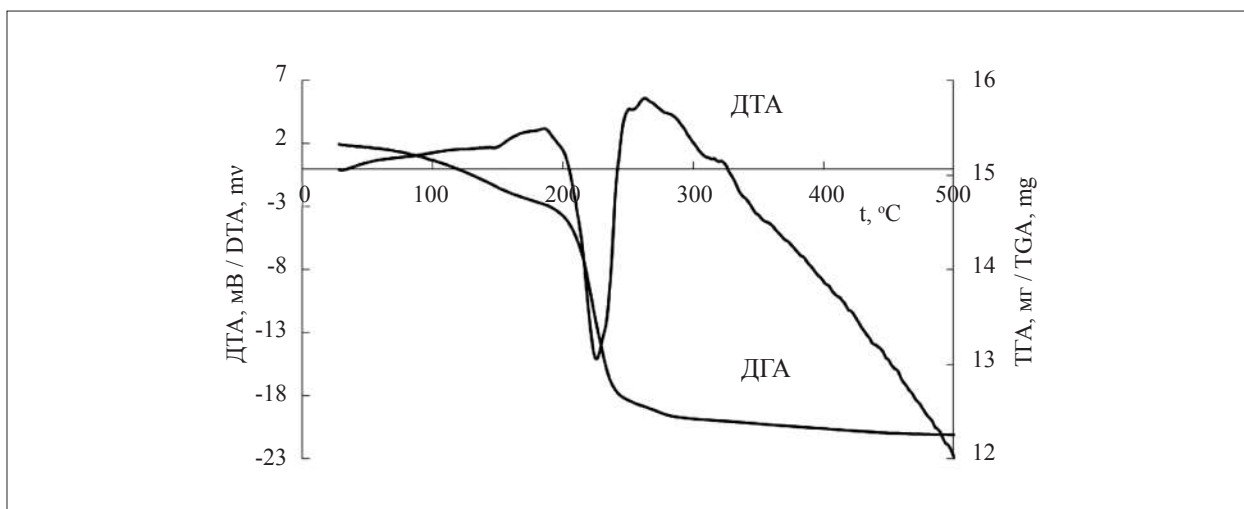


Рис. 2. Кривые ТГА/ДТА-анализа гидроксида никеля
Fig. 2. Curves of thermogravimetric analysis/differential thermal analysis of nickel hydroxide

имеющимися литературными данными [16], что сульфат-ионы удаляются из осадка при температуре свыше 750 °С. Полоса поглощения 1446 см⁻¹ свидетельствует о присутствии в составе осадка карбонат-ионов, обусловленном внесением данных ионов в качестве примесей с раствором гидроксида натрия. Несмотря на термообработку образца в его спектре наблюдаются полосы воды 1633 см⁻¹ и 3447 см⁻¹, принадлежащие её деформационным и валентным колебаниям соответственно, однако их интенсивность значительно уменьшилась. Таким образом, проведённые исследования показали, что полученные соединения никеля обладают достаточной чистотой для приготовления исходных растворов химического никелирования.

С учётом осуществлённого поискового эксперимента предложен следующий вариант технологической последовательности переработки ОРХН: осаждение в виде гидроксида никеля при pH 12 ОРХН небольшими порциями 10%-ного раствора гидроксида натрия при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Пятикратная декантация осадка, а затем его тщательная промывка на фильтре «синяя лента». Для улучшения качества регенерируемого раствора химического никелирования и уменьшения расхода реагента серной кислоты [20] в осадок предварительно вводили раствор комплексообразователя – ацетата натрия в количестве, соответствующем его концентрации в исходном растворе химического

никелирования (РХН), приготавливаемого по ОСТ 107.460092.001-86. В нашем случае при утилизации 1 дм³ ОРХН к осадку добавляли раствор, содержащий 4,32 г ацетата натрия, а далее осадок растворяли в 5%-ном растворе серной кислоты и вводили остальные компоненты, контролируя величину pH 4,1–4,7.

В рамках совершенствования технологической схемы утилизации ОРХН промытый и подсушенный осадок гидроксида никеля переводили в оксид, нагревая в муфельной печи LOIP LF (Россия) при температуре 500 °С до постоянной массы. К полученному оксиду также сначала добавляли расчётное количество комплексообразователя, а затем – все остальные компоненты РХН.

Для проведения объективной оценки приготовленных двумя способами РХН в них были помещены латунные изделия на 2 ч при постоянном перемешивании и нагреве 90 °С. Толщина никелевого покрытия, измеренная на металлографическом микроскопе МЕТАМ Р-1 (Россия), в растворе, приготовленном из гидроксида, равнялась 12,8 мкм, а из оксида – 16,0 мкм. Таким образом, более эффективной является утилизация ОРХН до оксида никеля с последующим получением из него востребованных продуктов с добавленной стоимостью, в частности РХН.

Заключение

В работе изучена возможность повторного использования в гальваническом процессе ОРХН после его переработки. Установлено, что наиболее полное осаждение ионов никеля гидроксидом натрия происходит при pH > 12 с образованием α-Ni(OH)₂. Термообработка полученного вещества приводит к образованию оксида никеля чёрного цвета.

Предложена технология утилизации ионов никеля из отработанного раствора химического никелирования с использованием в качестве осадителя раствора щёлочи. Из двух типов соединений никеля, полученных в результате переработки данного раствора при соблюдении очередности добавления реактивов, были приготовлены новые растворы химического никелирования, в которых получены никелевые покрытия, нанесённые химическим методом. Проведённые исследования позволяют решить проблему обращения с ОРХН, снижая негативное воздействие на окружающую среду, получая при этом востребованные товарные продукты – гидроксид и оксид никеля, широко применяемые в различных производствах.

References

1. Vyshenkov S.A. Chemical and electrochemical methods of deposition of metal coatings. Moskva: Mashinostroyeniye, 2005. 273 p. (in Russian).
2. Lobanova L.L., Batalova E.V., Khranilov Yu.P. Reagent technologies for the utilization of nickel from waste solutions of chemical nickel plating // Journal of Applied Chemistry. 2008. V. 81. No. 2. P. 213–217 (in Russian).
3. The list of maximum permissible values of normative indicators of the general properties of wastewater and concentrations of pollutants in wastewater, established in order to prevent a negative impact on the operation of centralized wastewater disposal systems. Resolution of the Government of the Russian Federation of 29.07.2013 No. 644 (ed. of 30.11.2021) "On approval of the Rules of cold water supply and sanitation and on Amendments to Certain Acts of the Government of the Russian Federation [Internet resource] <http://www.consultant.ru> (Accessed: 28.06.2022) (in Russian).
4. Shmel I.G., Ostanin A.N. Physical and chemical bases of autocatalytic deposition of nickel from spent solutions of chemical nickel plating // International Scientific Research Journal. 2017. No. 11 (65). Part 4. P. 87–91 (in Russian).
5. Kovalenko V.L., Kotok V.A., Malyshev V.V. Electrochemical obtaining of nickel hydroxide from nickel plating waste water for application in the alkali secondary cells // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 2. P. 108–112. doi: 10.25750/1995-4301-2019-2-108-112
6. Ashuiko V.A., Candidates I.N., Novikova L.N. Obtaining nickel-containing pigments by precipitation from spent nickel electrolytes // Chemistry and technology of inorganic materials and substances: Proceedings of the Belarusian State Technical University. 2015. No. 3. P. 127–131 (in Russian).
7. Cheprasova V.I., Zalygina O.S. Spent nickel plating electrolytes as a secondary raw material resource // Natural Resources. 2017. No. 2. P. 126–133 (in Russian).
8. Hazel M.Yu., Lyut P., Zabrodin G.S. A method for extracting nickel from spent solutions of electroplating productions // Patent RU 2125105C1. Application: 96123204/02, 12.06.1996. Date of publication: 20.01.1999 (in Russian).
9. Hazel M.Yu. Processes of complex formation in the phase of polyampholytes during the sorption of nickel ions from complex multicomponent solutions // Bulletin of the Voronezh State University. Series Chemistry. Biology. Pharmacy. 2008. No. 1. P. 55–63 (in Russian).
10. Vinogradov S. S. Environmentally safe electroplating production. Moskva: Globus, 2002. 352 p. (in Russian).
11. Kuzmin D.V., Kuzmin V.I. Sorption of non-ferrous metals from pulps by chelators // Journal Siberian Federal University. Chemistry. 2013. V. 6. No. 2. P. 151–157 (in Russian).
12. Kovchur A.S., Moskalets R.A. Application of a metal shavings for cementation extraction of nickel from waste of electroplating productions // Bulletin of the

Vitebsk State Technological University. 2012. No. 22. P. 124–129 (in Russian).

13. Gubin A.F., Gusev V. Yu., Kolesnikov V.A., Ilyin V.V. Development of the process of regeneration and utilization of spent solutions of chemical nickel plating // Chemistry and Chemical Production. 2010. No. 2. P. 74–77 (in Russian).

14. All-Union standard 107.460092.001-86. Metallic and non-metallic inorganic coatings. Typical technological processes. Moskva: Izdatel'stvo standartov, 1986. 242 p. (in Russian).

15. Lurie Yu. Yu. Handbook of analytical chemistry. Moskva: Khimiya, 1979. 480 p. (in Russian).

16. Matveychuk Yu.V., Vizgunov K.A. The effect of the sequence of mixing reagents on the thermal decomposition of basic sulfates and carbonates of nickel(II) // Chemistry and Chemical Technology. 2015. V. 58. No. 8. P. 48–53 (in Russian).

17. Sulegin D.A., Yurasova I.I. Preparation of nickel hydroxosols // Engineering Journal: Science and Innovation. 2014. No. 8. P. 1–16 (in Russian). doi: 10.18698/2308-6033-2014-8-1336

18. Pikurova E.V., Saikova S.V., Chistyakov D.I., Korolkova I.V., Samoilo A.S. Synthesis of hybrid organo-inorganic materials based on α -Ni(OH)₂ // Journal of the Siberian Federal University. Series: Chemistry. 2019. V. 12. No. 1. P. 31–41 (in Russian). doi: 10.17516/1998-2836-0106

19. Nakamoto K. IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Moskva: Mir, 1991. 536 p. (in Russian).

20. A method for recycling nickel from spent solutions of chemical nickel plating // Patent RU 2066707C1. Application: 93006708/02, 02.08.1993. Date of publication: 09.20.1996 (in Russian).

Исследование образцов керамических строительных материалов с модифицирующими добавками из отходов химических предприятий

© 2022. Е. И. Панькова¹, ст. преподаватель,
Г. М. Батракова¹, д. т. н., доцент, В. А. Шаманов¹, к. т. н., доцент,
А. А. Мартынова², учёный секретарь,
¹Пермский национальный исследовательский
политехнический университет,
614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29,
²Научно-исследовательский институт полимерных материалов,
614113, Россия, г. Пермь, ул. Чистопольская, д. 16,
e-mail: eco@pstu.ru, Pankovaei@pstu.ru

Создание производственно-технических комплексов по переработке и обезвреживанию отходов относится к приоритетным направлениям экологической политики Российской Федерации. Актуальной задачей является поиск направлений утилизации промышленных отходов с учётом межотраслевого сотрудничества. Приведены результаты теоретического и экспериментального обоснования использования двух видов техногенных отходов в качестве отощающей и выгорающей добавок в керамическую смесь для производства стеновой керамики. Улучшение характеристик малопластичного глинистого сырья выполнено при введении в состав шихты двух видов отходов – отхода с высоким (более 95%) содержанием Al_2O_3 и отхода закрытого гидролизного производства, использованного в качестве выгорающей добавки. Введение отходов в глинистое сырьё положительно повлияло на физико-механические свойства керамической массы. Отмечено увеличение числа пластичности, увеличение воздушной и огневой усадки. Исследованы некоторые эксплуатационные характеристики образцов полнотелого керамического кирпича. Экспериментально доказано, что керамический материал, изготовленный с добавками отходов, характеризуется низкой степенью токсичности для тест-объектов разных систематических групп.

Ключевые слова: глинистое сырьё, модифицирующие добавки, гидролизный лигнин, алюмосодержащий отход, фитотоксичность.

Research of ceramic samples of building materials with modifying additives taken from the chemical enterprises wastes

© 2022. E. I. Pankova¹ ORCID: 0000-0001-9451-7112, G. M. Batrakova¹ ORCID: 0000-0002-4549-517X,
V. A. Shamanov¹ ORCID: 0000-0003-1938-0333, A. A. Martynova² ORCID: 0000-0001-5563-7947,
¹Perm National Research Polytechnic University,
29, Komsomolsky Av., Perm, Russia, 614990,
²JSC “Research Institute of Polymer Materials”,
16, Chistopolskaya St., Perm, Russia, 614113,
e-mail: eco@pstu.ru, Pankovaei@pstu.ru

The priority direction of the environmental policy of the Russian Federation is the creation of industrial and technical complexes for the processing and disposal of waste. An urgent task is to find directions for the disposal of industrial waste, taking into account intersectoral cooperation. The results of the theoretical and experimental substantiation of the use of two types of technogenic waste as a lean and burnout additives in the ceramic mixture for the production of wall ceramics have been carried out. Improvement of the characteristics of low-plastic clay raw materials was carried out by introducing two types of waste into the charge composition – waste with a high (more than 95%) Al_2O_3 content and waste from a closed hydrolysis production used as a burnout additive. The introduction of waste into clay raw materials has a positive effect on the physical and mechanical properties of the ceramic mixture. Increases in the number of plasticity, an increase in air and fire shrinkage are noted. The authors studied the microstructure of the produced ceramic samples. Microstructural analysis of modified ceramic samples showed an insignificant content of vitreous phases and the presence of small pores. The presence of pores in the microstructure is caused by lignin burnout. The vitreous phase is caused by the addition of waste with a high Al_2O_3 content. The waste particles act as additional crystallization centers, which lead to the compaction of the ceramics. The addition of aluminum-containing waste to the clay raw materials made it pos-

sible to reduce the firing temperature of ceramic samples. Some operational characteristics of samples of solid ceramic bricks have been investigated. It has been experimentally proved that a low degree of toxicity for test-objects of different systematic groups is characteristic of ceramic material with waste additives.

Keywords: clay raw materials, modifying additives, hydrolysis lignin, aluminum-containing waste, phytotoxicity.

Отходы химических предприятий являются источником техногенной нагрузки на окружающую среду. К основным направлениям снижения объёмов накопленных отходов относятся принципы ресурсосбережения, т. е. вовлечение отходов в повторное использование [1]. В качестве отошающих добавок, позволяющих улучшить эксплуатационные свойства товарной продукции строительного назначения, предлагается использовать минеральные отходы, например, шламы химико-металлургических производств, отходов угледобычи, шлаки от сжигания угля, золу тепловых электростанций и мусоросжигательных заводов, отход производства минеральных удобрений, осадок шахтных вод и др. [2]. Органические отходы рекомендовано применять в качестве выгорающей добавки с целью снижения энергопотребления при обжиге и уменьшении веса изделия [1–9]. Подшировка глинистого сырья позволяет повысить прочность керамического материала, улучшить его эксплуатационные свойства и расширить номенклатуру сырьевых материалов [10, 11].

Поисковые исследования, разработка и внедрение технологий использования промышленных отходов в качестве добавок в производстве строительных материалов актуальны в России и за рубежом [5, 12–15].

Необходимым этапом разработки технологий применения техногенных отходов в производстве строительных материалов, в том числе стеновой керамики, является экспериментальное исследование модифицированной керамической массы [1, 3]. Актуальной является оценка полученного керамического материала на соответствие эксплуатационно-техническим характеристикам и экологической безопасности.

Целью настоящего исследования являлась оценка образцов керамического материала, изготовленного с минеральной отошающей и выгорающей добавками из отходов химических производств, по показателям экологической безопасности и физико-механическим свойствам.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования были образцы керамического материала без добавления

отходов (контрольный образец) и с добавлением отходов (модифицированный образец). Контрольный образец изготовлен из глинистого сырья Таушинского месторождения в Пермском крае, которое отличается низким содержанием крупнозернистых и посторонних включений, относится к группе полукислых глин (содержание $Al_2O_3 + TiO_2$ – 15–30%), по содержанию оксида железа – к сырью с высоким содержанием красящих оксидов (Fe_2O_3 более 3%) [16].

Модифицированный образец керамической шихты, кроме глинистого сырья, включал добавки алюмо- и лигнинсодержащих отходов.

Алюмосодержащий отход с высоким (более 95 масс.%) содержанием Al_2O_3 образуется в процессе улова и нейтрализации пылегазовых выбросов при уничтожении энергонасыщенных материалов [17–19]. Класс опасности отхода – 3 (умеренно опасный), определён расчётным методом. Основные характеристики отхода: комковатый материал, средний размер конгломератов составлял 5–10 мм; измельчённый отход имеет размер частиц 3–4 мкм, истинную плотность – 3,31 г/см³ и удельную поверхность – 5000 см²/г, потери при прокаливании – 0,71%. Вследствие высокой дисперсности, отход может оказывать негативное влияние на здоровье человека при пылении.

Лигнинсодержащий отход (гидролизный лигнин) отобран из отвала отходов закрытого гидролизного производства в Пермском крае. Класс опасности отхода – 3 (умеренно опасный). Основные характеристики: фракция – 6–8 мм, влажность – 45–50%, зольность – 6,49% с преобладанием в составе золы SiO_2 (93,4%), содержание лигнина в составе отхода – 67,4%. Подобные отходы представляют опасность в связи с высокой подверженностью к воспламенению.

Керамическую массу с добавками отходов готовили пластическим способом до получения формовочной влажности, затем, при помощи металлической формы с отверстием для выдавливания излишка глиняной массы, формовали цилиндры диаметром и высотой 45 мм. После высушивания до постоянной массы при температуре 105 ± 5 °С образцы обжигали.

Методология исследований реализована в соответствии с поставленной целью. Были

использованы общепринятые методы оценки физико-механических и показателей экологической безопасности, оценка структуры и свойств материалов проведена с использованием стандартных методик по ГОСТ. Статистическую обработку полученных данных проводили в программном продукте Microsoft Excel.

Исследования керамических образцов из модифицированной керамической массы проводили по требованиям ГОСТ 21216, механические свойства образцов определяли по стандартным методикам ГОСТ 7025, ГОСТ 8462, ГОСТ 2409 (ИСО 5017-88). Исследованы следующие характеристики: формовочная влажность, число пластичности, температура спекания, воздушная и огневая усадка, водопоглощение по массе, предел прочности при сжатии и изгибе, количество циклов морозостойкости.

Структура образцов изучена на растровом электронном микроскопе VEGA3 TESCAN SBH во вторичных электронах при увеличениях 100, 300, 1000, 3000 и 10000 крат. Подготовка образцов для электронно-микроскопического исследования была проведена на установке Quorum Q150R ES путём напыления проводящей плёнки.

Исследование безопасности керамических образцов выполнено по требованиям МУ 2.1.674-97 о санитарно-гигиенической оценке строительных материалов, полученных с добавлением промышленных отходов, включая исследования миграции веществ в воздушную среду и модельные среды (водная, слабокислая), а также биотестирование водных вытяжек из модифицированного керамического материала и минеральной добавки (алюмосодержащего отхода).

Исследование миграции химических веществ в воздушную среду было проведено в моделируемых условиях, для этого образцы помещали в эксикаторы, оснащённые штуцерами для подключения шлангов, образцы выдерживали при температуре 20 °С. Отбор проб проводили через 30 сут в откакумированные газовые пипетки, предварительно проверенные на герметичность. Анализ проб воздушной среды проведён методом инфракрасной спектроскопии на Фурье-спектрометре Nicolet iS50 FT-IR с помощью приставки НПВО с алмазным кристаллом в области частот 4000–400 см⁻¹. Идентификация проведена с помощью библиотек, приложенных к прибору.

Исследование водной и кислотной (0,8 М HCl) вытяжек выполнено после взбалтывания образцов с раствором в соотношении 1 : 10

в течение 1 ч, отстаивания и фильтрации через бумажный фильтр. Вытяжка проанализирована на атомно-эмиссионном спектрометре Agilent 4100 MP-AES. Градуировка спектрометра для получения количественных характеристик проведена с использованием ГСО ионов металлов.

Дополнительно выполнено исследование водной вытяжки из минерального отхода. Для исследования брали 20,0 г образца отхода, приливали 100 мл дистиллированной воды и встряхивали в ротационном испарителе в течение 1 ч. После отделения водной фазы от осадка анализировали водную вытяжку методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии и ионной хроматографии по методикам М-02-2406-13 и М-02-1805-09.

Для биотестирования предварительно готовили водные вытяжки из измельчённых до грубодисперсного состояния модифицированных керамических образцов. Были использованы тест-объекты разных систематических групп: зелёных протококковых водорослей (*Scenedesmus quadricauda*), низших ракообразных (*Daphnia magna*), тест-культуры – редиса красного (*Raphanus sativus*). Тест-реакцию оценивали по следующим показателям: по тест-объекту *S. quadricauda* рассчитывали ингибирующую кратность разбавления (ИКР) и безвредную кратность разбавления (БКР); по тест-объекту *D. magna* рассчитывали летальную кратность разбавления (ЛКР) и БКР.

Оценка опасности использования отходов в керамическом материале основана на экспериментально установленной зависимости величины фитотоксического эффекта от разбавления водного экстракта. Исследования проводили по методике проращивания семян с непосредственным контактом семян тест-культуры с водным экстрактом.

Для исследования брали 50 семян редиса красного (*R. sativus*), которые укладывали равномерно на фильтровальную бумагу в чашки Петри, и наливали по 5 мл водной вытяжки. Эксперимент проводили в четырёхкратной повторности. Чашки закрывали и оставляли при температуре 20 °С на 72 ч. За контроль принимали опыт с дистиллированной водой, сравнение проводили между образцами водной вытяжки минеральной добавки (алюмосодержащий отход) и образца модифицированной керамики. Проводили визуальную оценку состояния тест-культуры и измерение длины корней, при котором исключали из ряда данных пять наименьших значений.

Результаты биотестирования интерпретировали на основании Приказа Минприроды России от 08.12.2020 № 1027 «Об утверждении порядка подтверждения отнесения отходов I–V классов опасности к конкретному классу опасности».

Результаты и обсуждение

Для создания строительного материала на основе глинистого сырья необходимо учитывать влияние на свойства разрабатываемого материала одновременно нескольких факторов, включая соответствие эксплуатационно-техническим характеристикам и экологической безопасности.

Оценку физико-механических свойств керамических образцов проводили в два этапа, на первом – выполнен подбор состава шихты и температуры обжига образцов, на втором – определено оптимальное количество добавки гидролизного лигнина и алюмосодержащего отхода в керамической шихте. Установлен оптимальный состав шихты – глинистое сырьё:

алюмосодержащий отход: лигнинсодержащий отход (масс.%) – 70,7 : 23,5 : 5,8 соответственно. Температура обжига керамической массы, обоснованная моделированием по теории планирования эксперимента, составила 1150±10 °С. Оценены физико-механические свойства образца, изготовленного без добавок отходов (контрольный образец), и образца с минеральной и выгорающей добавками из отходов (модифицированный образец). Результаты исследований с оценкой показателей для керамических изделий по ГОСТ 530 представлены в таблице 1.

Как следует из представленных данных, прочностные характеристики и морозостойкость керамики возрастают, водопоглощение уменьшается с применением минеральной и выгорающей добавок. Добавление отходов к глинистому сырью положительно повлияло на физико-механические свойства керамических образцов – число пластичности увеличилось до 14,56; модифицированная смесь хорошо формовалась, несмотря на увеличение формовочной влажности до 23%; воздушная усадка

Таблица 1 / Table 1
 Результаты исследований физико-механических свойств керамических образцов
 Results of studies of physical and mechanical properties of ceramic samples

Образец Sample	Свойства образцов на этапе выбора состава и температуры обжига Properties of the samples during the choice of composition and firing temperature			Свойства образцов после обжига при 1150±10 °С Properties of samples after firing at 1150±10 °C			
	формовочная влажность, % forming moisture, %	воздушная линейная усадка, % air shrinkage, %	огневая линейная усадка, % fire shrinkage, %	водопоглощение, % water absorption, %	предел прочности при сжатии, МПа compressive strength, МПа	предел прочности при изгибе, МПа flexural strength, МПа	морозостойкость, цикл frost resistance, cycles
Контроль control sample (no added waste)	16,65±0,03	6,100±0,001	0,80±0,05	7,5–8,5	10–15	2,2–2,8	50
Модифицированный Modified sample (with additives of waste)	23,0±0,7	8,480±0,015	4,3±0,7	6,7±0,6	17,1±0,5	3,40±0,06	52
Требования ГОСТ 530 Requirements GOST 530	–*	–*	–*	≥ 6,0	10–30	1,4–2,2	≥ 50

Примечание: * – не регламентируется.
 Note: * – not regulated.

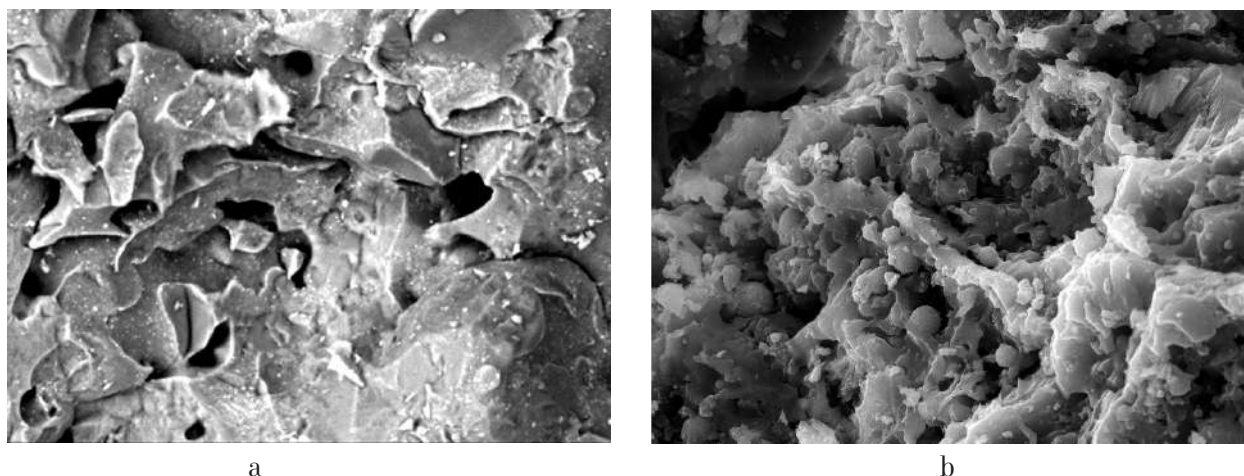


Рис. 1. Микроструктура образцов после обжига:
 а – контрольный образец; б – модифицированный образец
Fig. 1. Microstructure of samples after firing:
 a – control sample; b – modified sample

керамических образцов увеличилась до 8,48%, что удовлетворяет технологическим условиям; увеличение огневой усадки до 4,3% связано с добавлением алюмосодержащего отхода.

Для понимания процессов структурообразования композита и оценки влияния добавок из отходов на изменение микроструктуры керамических образцов после обжига проведены исследования микроструктуры керамического образца. Снимки микроструктуры, выполненные с помощью электронного микроскопа, представлены на рисунке 1.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что для образца с оптимальным составом добавок наблюдается пористая микроструктура и характерно значительное содержание стекловидной фазы. Наличие пор в микроструктуре объясняется тем, что в керамической шихте присутствовала выгорающая добавка. Значительное содержание стекловидной фазы обусловлено добавлением алюмосо-

держающего отхода, частицы которого выступают как дополнительные центры кристаллизации, что, в свою очередь, приводит к уплотнению керамического черепка [18]. Добавление алюмосодержащего отхода в сырьевую рецептуру позволило снизить температуру обжига с 1750 до 1150 °С. Таким образом, добавление алюмосодержащего отхода и выгорающей добавки оказывает положительное влияние на формирование керамического материала [20].

Проведены исследования экологической безопасности образца керамического материала по миграции химических веществ в воздушную среду. При исследовании состава веществ, выделяемых в воздушную среду из керамических образцов, в газовой пробе отмечено присутствие только CO₂. Керамический образец поглощал влагу.

Результаты анализа водной и кислотной вытяжек из керамических образцов представлены в таблице 2. Для сравнения приведены

Таблица 2/ Table 2

Выделение химических веществ в модельные среды
 Release of chemicals into model environments

Элемент The element	Содержание, мг/л / Content, mg/L			
	в вытяжке из образца керамического материала / in the extract from a sample of ceramic material		в вытяжке из образца алюмосодержащего отхода in the extract from the mineral waste sample	
	pH 6–7	pH 4,8–5,1	pH 6–7	pH 4,8–5,1
К	–*	67,0±0,7	3,2±0,02	5,20±0,08
Na	11,60±0,02	16,80±0,07	15,5±0,01	18,70±0,03
Mg	1,40±0,08	43,00±0,08	41,8±0,02	46,50±0,02
Ca	9,70±0,03	8,90±0,02	22,0±0,2	23,00±0,09
Al	3,20±0,07	6,50 ±0,05	3209 0 ±0,9	710,0 ±0,8
Fe	следы / negligible amount		2895,0±0,9	689,0±0,5

Примечание / Note: * – не обнаружено / not found.

Таблица 3 / Table 3

Результаты биотестирования водных экстрактов из образцов модифицированного керамического материала / Results of biotesting of aqueous extracts from modified ceramic material samples

Концентрация водной вытяжки, % Concentration of the aqueous extract, %	Отклонение от контроля с тест-объектом, % Deviation from control with a test object, %	
	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	<i>Daphnia magna</i>
100	-14,0	0,0
50	-7,0	5,0
25	-3,2	0,0
10	-1,2	0,0
5	0,6	0,0
Критерий токсичности Toxicity criteria	≤ -30 (стимуляция) ≤ -30 (stimulation)	≤ 10 (безвредная) / ≤ 10 (harmless); ≥ 50 (токсичность) / ≥ 50 (toxicity)
Токсикометрия Toxicometry	БКР = 1 harmless dilution ratio = 1 ИКР = 0 inhibitory dilution rate = 0	БКР = 1 harmless dilution ratio = 1 ЛКР = 0 lethal dilution factor = 0

результаты анализа вытяжки из алюмосодержащего отхода, использованного в качестве минеральной добавки.

При исследовании водной вытяжки минерального отхода (в соотношении 1 : 5) выявлены высокие концентрации кислотных остатков, которые могут оказывать негативное влияние на гидробионтов (мг/дм³): нитрит-ионы – 10,0±1,5; нитрат-ионы – 132±20 и хлорид-ионы – 1080±162; концентрации макрокомпонентов в водной вытяжке составили (мг/дм³): Al – 140±14; Fe – 16,0±2,0; Mn – 5,4±1,3; Cu – 0,3±0,1.

В водной вытяжке образца керамического материала миграция алюминия в водную среду меньше на 4 порядка, а железо содержится в следовых количествах. Во всех исследованных вытяжках Li, Ba, Cu, Zn и Sr присутствуют в следовых количествах.

Результаты биотестирования представлены в таблице 3. Установлено, что пороги токсичности не были достигнуты ни в одном варианте, в том числе в неразбавленной вытяжке. Безвредная кратность разбавления водной вытяжки для водорослей и ракообразных равна единице, ИКР и ЛКР для тест-объектов равны нулю, что соответствует пятому классу опасности отхода (практически неопасный) для окружающей среды согласно требованиям Приказа Минприроды России от 08.12.2020 № 1027. Таким образом, неразбавленная вытяжка из образцов модифицированного керамического материала не оказывает острого токсического действия на тест-объекты.

Оценка фитотоксичности водной вытяжки из керамических образцов основана на способности семян реагировать на присутствие экзо-

генных химических веществ путём изменения интенсивности прорастания. Сравнение выполняли для проростков семян редиса (*R. sativus*) в дистиллированной воде, водной вытяжке из минеральной добавки и водной вытяжке из образца модифицированного керамического материала.

Визуальная оценка интенсивности прорастания тест-культуры позволила предположить, что водная вытяжка из образца керамики с добавками отходов благоприятна для прорастания тест-культуры, по сравнению с вытяжкой из минеральной добавки она характеризовалась большим числом проросших семян и активным ростом корневой и листовой части проростков. Для вытяжки из алюмосодержащего отхода отмечено окрашивание фильтровальной бумаги, что, вероятно, связано с миграцией в водную среду макрокомпонентов (Al, Fe, Mn, Cu) из состава отходов, что снижало скорость прорастания семян тест-культуры.

При сравнительной оценке токсического действия водных вытяжек на длину проростков установлено, что образец модифицированной керамики обладает более низкой токсичностью по сравнению с водной вытяжкой из минерального отхода. Экспериментально доказано, что керамический материал, изготовленный с добавками отходов, характеризуется низкой степенью фитотоксичности.

Заключение

Исследованы физико-механические свойства керамической смеси, в которой для модификации малопластичного глинистого сырья использованы мелкодисперсный минеральный алюмосодержащий отход и отход из

отвала закрытого гидролизного производства в соотношении компонентов, позволяющем достигать оптимальные технологические характеристики керамической смеси.

Добавление отходов к глинистому сырью положительно повлияло на физико-механические свойства керамических образцов. Микроструктура образцов керамической массы, модифицированной органическими и минеральными отходами техногенного происхождения, показала незначительное содержание стекловидных фаз и присутствие в структуре керамики мелких пор, обусловленных выгоранием лигнина.

В соответствии с требованиями санитарно-гигиенической оценки строительных материалов, полученных с добавлением промышленных отходов, проведена токсикологическая оценка керамического материала. Исследования фитотоксичности доказали отсутствие негативного влияния водной вытяжки керамического материала на проращение тест-культуры.

Исследования выполнены при поддержке гранта Президента РФ по государственной поддержке молодых учёных – кандидатов наук МК-1252.2020.8.

References

1. Bozhenov P.I., Glibina I.V., Grigorev B.A. Construction ceramics from industrial by-products. Moskva: Stroyizdat, 1986. 136 p. (in Russian).
2. Simonovaa V.V., Shendrika T.G., Kuznetsov B.N. Methods of industrial lignins utilization // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2010. V. 4. No. 3. P. 340–354.
3. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Promising use of waste coal in the production of insulating material without the use of traditional natural materials // Inorg. Mater. Appl. Res. 2017. V. 8. P. 788–794. doi: 10.1134/S2075113317050021
4. Vakalova T.V., Revva I.B., Adyakaeva A.V. Study of natural resources for material acid resistance // Fundamental Research. 2013. No. 3. P. 556–560 (in Russian).
5. Makarov D.V., Melkonyan R.G., Suvorova O.V., Kumarova V.A. Prospects for using industrial waste in production of ceramic building materials // Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten. 2016. No. 5. P. 254–281 (in Russian).
6. Ewaisa E.M.M., Khalilb N.M., Aminc M.S., Ahmeda Y.M.Z., Barakatd M.A. Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement // Ceramics International. 2009. V. 35. No. 8. P. 3381–3388. doi: 10.1016/j.ceramint.2010.03.001
7. Mymrine V.A., Alekseev K.P., Zelinskaya E.V., Tolmacheva N.A., Catai R.E. Industrial sewage slurry utilization for red ceramics production // Construction and Building Materials. 2014. V. 66. P. 368–374.
8. Kumar S., Kumar R., Bandopadhyay A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries // Resources, Conservation and Recycling. 2006. V. 48. P. 301–314 (in Russian). doi: 10.1016/j.resconrec.2006.03.003
9. Malchik A.G., Litovkin S.V., Rodionov P.V., Kozik V.V., Gaydamak M.A. Analyzing the technology of using ash and slag waste from thermal power plants in the production of building ceramics // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 127. Article No. 012024. doi: 10.1088/1757-899X/127/1/012024
10. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. USA: Springer, 2005. 713 p.
11. Ogrel A.S. Aluminum-containing waste as a potential raw material for the production of industrial products // Ekologicheskij vestnik Rossii. 2011. No. 2. P. 36–40 (in Russian).
12. Chinnam R.K., Bernardo E., Bernardo E.W.J., Boccaccini A.R. Processing of porous glass ceramics from highly crystallisable industrial wastes // Advances in Applied Ceramics. 2015. V. 114. P. 11–16. doi: 10.1179/1743676115Y.0000000053
13. Boltakova N.V., Faseeva G.R., Kabirov R.R., Nafikov R.M., Zakharov Yu.A. Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics. Review of Russian experience for the years 2000–2015 // Waste Management. 2017. V. 60. P. 230–246.
14. Fergusson L. A sustainability framework for the beneficial reuse of alumina refinery residue // Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology. 2014. V. 1. No. 5. P. 105–120.
15. Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R. Introduction to ceramics. New York: Wiley, 1977. 1032 p.
16. Volosatova K., Shamanov V., Kazymov K., Tomilina E. Comparison of characteristics of clay raw materials in the Perm territory // PNRPU Bulletin. Applied Ecology. Urban Development. 2022. No. 1. P. 59–70 (in Russian). doi: 10.15593/2409-5125/2022.1.05
17. Martynova A.A., Batrakova G.M., Ponik A.N. Possibility of using aluminum-containing waste as a raw component for the production of alumina and high alumina cement // Ekologiya promyshlennogo proizvodstva. 2019. No. 4 (108). P. 2–5 (in Russian).
18. Ponik A.N., Karpova N.Y., Batrakova G.M. Technological scheme for cleaning waste generated during the destruction of fuel cells // Ecology and Industry of Russia. 2015. V. 19. No. 7. P. 32–35 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2015-7-32-35
19. Martynova A.A., Batrakova G.M. Assessment of the composition and the microstructure of aluminium-containing waste for the substantiation of the direction // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 2. P. 62–69 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-2-062-069
20. Monteiro S.N., Fontes Vieira C.M. On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update // Construction and Building Materials. 2014. V. 68. P. 599–610.

Содержание экстрактивных веществ в продуктах деструкции кородревесных отходов, образующихся при длительном хранении, с учётом вертикального градиента

© 2022. К. Г. Уфимцев, к. б. н., н. с.,
И. В. Бешлей, к. б. н., н. с., Т. И. Ширшова, к. х. н., в. н. с.,
Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: shirshova@ib.komisc.ru

Определено содержание экстрактивных веществ в продуктах деструкции кородревесных отходов из короотвала ОАО «Сыктывкарский ЛДК», расположенного в микрорайоне Лесозавод г. Сыктывкара. Отбор образцов осуществляли с разной глубины отвала кородревесных отходов, мощность которых составляет 20 м (скважина 1) и 27 м (скважина 2).

Количественные показатели содержания экстрактивных веществ, извлекаемых этилацетатом из кородревесных отходов, в зависимости от глубины залегания лежат в основном в интервале 1,8–2,9% сухого вещества (скважина 1) и 1,4–4,4% (скважина 2). Содержание фенольных соединений в этилацетатном экстракте после удаления смолистых веществ лежит в интервале 49–64 (скважина 1) и 45–57% сухой массы (скважина 2).

На основании данных тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии установлено, что в состав фенольной фракции входят от 4 до 8 соединений, из которых одно по хроматографическим и спектральным характеристикам идентифицировано как дигидрокверцетин, считающийся эталонным антиоксидантом, и четыре соединения отнесены к гидроксикоричным и фенолокислотам.

Ключевые слова: кородревесные отходы, этилацетатные, гексановые экстракты, фенольные соединения, кверцетин, дигидрокверцетин, апигенин, галловая кислота, розмариновая кислота.

The content of extractive substances in the products of destruction of bark-woods wastes generated during long-term storage, taking into account the vertical gradient

© 2022. K. G. Ufimtsev ^{ORCID: 0000-0002-8708-4213}
I. V. Beshley ^{ORCID: 0000-0002-9195-332X} T. I. Shirshova ^{ORCID: 0000-0001-8938-612X}
Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: shirshova@ib.komisc.ru

The content of extractive substances in the products of the destruction of bark-wood waste (BWW) from the bark dump of JSC Syktyvkar LDK, located in the microdistrict Lesozavod of the Syktyvkar was determined. The chemical composition of the phenolic complex isolated from ethyl acetate extract after removal of resinous substances when infused with hexane was studied. Using the methods of thin-layer and reverse-phase high-performance liquid chromatography, the change in the content and component composition of phenolic compounds depending on the depth of occurrence was traced.

Samples were taken from different depths of the BWW dumps, the thickness of which is 20 m (borehole 1) and 27 m (borehole 2). Extractive substances were extracted from crushed samples by extraction with ethyl acetate at the boiling point of the solvent for four hours. Resinous substances were isolated from the dry residue obtained after distillation of ethyl acetate by infusion with hexane for three days. Quantitative indicators of the content of extractive substances extracted by ethyl acetate from BWW, depending on the depth of occurrence, lie mainly in the range of 1.8–2.9% of dry matter (borehole 1) and 1.4–4.4% (borehole 2). The content of phenolic compounds in ethyl acetate extract after removal of resinous substances mainly lies in the range of 49–64 (borehole 1) and 45–57% (borehole 2).

The phenolic fraction (6–7 m, dump 2) containing the maximum amount of the substance was separated on a column with silica gel using a mixture of chloroform-acetone as an eluent with an increase in the proportion of the latter (from 0 to 100%).

Based on the data of thin-layer and high-performance liquid chromatography, it was found that the composition of the phenolic fraction includes 4 to 8 compounds, one of which is identified by chromatographic and spectral characteristics as dihydroquercetin, considered as a reference antioxidant, and four compounds are classified as hydroxycinnamic and phenolic acids.

Keywords: bark-wood wastes, ethyl acetate, hexane extracts, phenolic compounds, quercetin, dihydroquercetin, apigenin, gallic acid, rosemarinic acid.

Кородревесные отходы (КДО) современных деревообрабатывающих, целлюлозно-бумажных производств состоят в основном из коры, опила, кусков древесины разного размера. Точных данных об объёме КДО для России нет, однако по некоторым оценкам они составляют от 35,5 [1] до 105 млн м³, что существенно превышает количество отходов для Канады и лесозаготавливающих стран Европы [2, 3]. По неуточнённым данным в Республике Коми масса КДО достигает 2 млн т в год.

В течение многих лет основная доля предприятий целлюлозно-бумажного комплекса России была ориентирована на выпуск готовой продукции и полуфабрикатов на основе первичного сырья – древесины хвойных и лиственных пород. При подготовке его к переработке образуются большие количества КДО, что создавало и создаёт большую проблему для многих предприятий, занимающихся лесозаготовкой и переработкой древесины. До недавнего времени более половины отходов сжигалось и в значительной мере сжигается до сих пор, часть используется как дешёвый источник энергии на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности или компостируется для применения в сельском хозяйстве [4, 5]. В какой-то степени проблема их утилизации была решена путём образования свалок кородревесных отходов длительного срока хранения (КДОДСХ), возраст которых составляет несколько десятилетий. Со временем возможности утилизации КДО расширились, благодаря разработанным технологическим схемам получения рекультивационных материалов, мелиорантов и органоминеральных удобрений, которые могут использоваться в сельскохозяйственном производстве, при благоустройстве и озеленении различных территорий. К менее распространённым способам можно отнести разрабатываемые в настоящее время методы переработки КДО в структураторы нефтезагрязнённых почв или сорбентов для водных и почвенных экосистем [4]. Фитотоксические исследования КДОДСХ показали их безопасность по санитарно-гигиеническим

показателям в отношении высших растений. Установлено наличие биогенных элементов – азота, фосфора, калия, необходимых для роста и развития растений, и наличие тяжёлых металлов в количествах, не превышающих нормативные значения для почв сельскохозяйственного назначения, подтверждено отсутствие угнетения роста и размножения высших растений при выращивании их на почвенных смесях, содержащих КДОДСХ [3–5].

Со временем на поверхности отвалов разрастается древесно-кустарничковая растительность, способствующая трансформации верхних слоёв КДО и их последовательному преобразованию в почвогрунты. Активизации процессов трансформации способствуют почвенные беспозвоночные, заселяющие поверхностные субстраты. Их присутствие в исследованных субстратах, включая находки новых для Европейского Северо-Востока России видов, свидетельствует о сравнительно благоприятной среде для жизнедеятельности почвенной биоты. Кроме того, в них продолжают микробиологические процессы разложения, результатом которых является биотрансформация КДО с образованием органических поллютантов – фенолов, углеводов и полициклических ароматических углеводов [6].

Фенольные соединения представляют один из важных объектов исследования как с экологической точки зрения, так и с точки зрения использования их в качестве биологически активных препаратов.

Исследования химического состава полифенольного комплекса некоторых видов пихты (*Abies*), ели (*Picea*), сосны (*Pinus*) и лиственницы (*Larix*) [8–11] показали, что он является сложной смесью фенольных соединений, включающих флавоноиды, привлекающие всё возрастающий интерес из-за необычайно широкого спектра биологической активности. Было выявлено, что полифенольный комплекс коры лиственницы обладает капилляроукрепляющей активностью, превосходящей активность дигидрокверцетина (ДГК), отнесённого

к эталонным антиоксидантам, в 1,2–1,4 раза превосходит его по гепатопротекторному действию, при этом его антихолестазные свойства выражены в среднем в 2 раза сильнее [12–17].

Как было установлено, основными флавоноидными соединениями, продуцируемыми растениями р. *Larix*, являются ДГК и дигидрокемпферол (ДКМ), совместное присутствие которых в древесине лиственницы считают хемотаксономическим признаком этого рода [18].

В настоящее время всё большую актуальность приобретают исследования, связанные с интенсификацией процессов выделения ценных экстрактивных веществ из КДО и с комплексной переработкой их с целью получения биологически активных веществ, дубильных, красящих и прочих ценных продуктов с высокой добавленной стоимостью. В связи с этим целью наших исследований является изучение содержания и компонентного состава экстрактивных веществ в продуктах деструкции кородревесных отходов, образующихся при длительном хранении на короотвале ОАО «Сыктывкарский ЛДК», расположенном в микрорайоне Лесозавод г. Сыктывкара, и возможности их использования в народном хозяйстве или медицине.

Объекты и методы исследования

Отбор образцов с отвала КДО (отвал – участок складирования отходов лесопильного производства) по градиенту высоты полигона проводили методом бурения двух скважин, представляющих выработки круглого сечения, вертикально пробурённые с поверхности отвала на глубину 20 м (скважина 1) и 27 м (скважина 2). Было отобрано 16 проб из скважины 1 и 13 проб – из скважины 2. Пробы сушили и измельчали. Экстрактивные вещества (ЭВ) извлекали из образцов КДО экстракцией этилацетатом при температуре кипения растворителя в течение 4 ч при соотношении твёрдого вещества и экстрагента 1 : 10. Проводили два параллельных опыта. Расхождение результатов параллельных измерений не превышало 0,03–0,23%. Экстракты концентрировали на роторном испарителе ($t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) и сушили в вакууме. Смолистые вещества извлекали из полученных сухих ЭВ методом настаивания с гексаном в течение 3 сут при соотношении твёрдого вещества и экстрагента 1 : 100.

Сухие этилацетатные экстракты, предварительно обработанные гексаном, содержат фенольную фракцию (ФФ). Фенольную фракцию с наиболее высоким содержанием веще-

ства (скв. 2, глубина 4–6 м) фракционировали на колонке с силикагелем с использованием в качестве элюента смеси хлороформ-ацетон с увеличением доли последнего (от 0 до 100%). Полученные фракции анализировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах «Sorbfil» (Россия) и «KIESELGEL 60» фирмы «Merck» (Darmstadt, Germany) размером 10 × 10 см в системе растворителей этилацетат-толуол-муравьиная кислота-вода 30 : 10 : 5 : 1. Проявитель – 10%-ный раствор фосфорномолибденовой кислоты (ФМК) в 95%-ном этиловом спирте. В качестве растворов сравнения использовали стандартные образцы рутина, кверцетина, дигидрокверцетина, апигенина, галловой и розмариновой кислот.

Высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) осуществляли в градиентном режиме на хроматографе «Smartline» (Knauer, Германия), снабжённом аналитической колонкой Kromasil 100-5C 18, 4 × 250 мм, петлёй дозирования 20 мкл и детектором «Smartline 2600» на диодной матрице. Детекцию изучаемых компонентов проводили при длине волны 254 нм. В качестве подвижной фазы использовали 0,1% водный раствор муравьиной кислоты (система А) и ацетонитрил (система В) в различных соотношениях. Состав элюента менялся по следующей программе: от 0 до 7 мин соотношение А : В = 95 : 5, от 7 до 27 мин линейный переход к составу А : В = 70 : 30, от 27 до 50 мин в соотношении А : В = 70 : 30. Скорость элюирования – 0,7 мл/мин, температура колонки – 25 °С. Образцы перед анализом очищали методом твёрдофазной экстракции на патронах ДИАПАК С16.

Результаты и обсуждение

Свалка КДО в микрорайоне Лесозавод в г. Сыктывкаре существует с 1926 г. Наиболее активный период накопления отходов приходится на 1950–2010 гг. Полигон представляет собой отвал КДОДСХ площадью до 11 га, высотой от 17 до 27 м, объёмом до 1120 тыс. м³. Учёными Института биологии Коми НЦ УрО РАН установлено, что верхний слой КДО представляет собой хорошо разложившийся материал с коэффициентом гумусонакопления 0,61 и высокими агрохимическими характеристиками. Такой субстрат после измельчения может использоваться в сельском хозяйстве в качестве почвосмеси. При внесении в такую смесь целевых микроорганизмов, например, продуцента гидролитических ферментов

и антагониста микровицетов *Bacillus subtilis* может быть получен агробиопродукт [19].

Согласно данным исследований, проведённых сотрудниками Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН в 2019–2020 г., содержание фенола в толще короотвала ОАО «Сыктывкарский ЛДК», расположенного в микрорайоне Лесозавод г. Сыктывкара, варьирует в широких пределах – от 2,5 до 9,2 мг/кг, в среднем составляя $5,1 \pm 1,9$ мг/кг, что соответствует среднему уровню загрязнения почв [7].

Одной из задач наших исследований было установление компонентного состава ФФ, выделение и идентификация индивидуальных соединений флавоноидной группы с целью возможного применения их в качестве полезных субстанций для применения в народном хозяйстве. Исследуемые пробы, в зависимости от глубины залегания, представляли собой слабо- и неразложенные опилки и субстраты коричневого цвета с уменьшающимся количеством опилок различной степени разложённости и влажности.

Скважина 1. Общая масса использованных для эксперимента сухих измельчённых КДО составила 810,2 г. Из неё было выделено 16,91 г (2,1%) ЭВ. Масса полученной ФФ – 8,91 г (1,1%). Количественные показатели содержания ЭВ, извлекаемых этилацетатом

из КДО, в зависимости от глубины залегания лежат в интервале 1,8–2,9% сухого вещества, за исключением проб из верхнего (до 1 м) и нижнего (17–20 м) слоёв (рис. 1). Максимальное содержание ЭВ (2,9%) было получено из пробы, отобранной с глубины 6,0–7,0 м, минимальное – из проб с поверхности отвала, представляющей слабо-разложённые опилки, и с глубины 17–20 м, представляющей суглинок. Содержание ФФ в ЭВ в основном лежит в интервале 50–65% (рис. 1). Закономерностей в изменении содержания ЭВ по глубине залегания не обнаружено.

Скважина 2. Для эксперимента было использовано 575 г сухих измельчённых КДО. Общая масса ЭВ составила 13,75 г (2,4%). Масса полученной ФФ – 6,74 г (1,2%). Количественные показатели содержания ЭВ, извлекаемых этилацетатом из КДО, в зависимости от глубины залегания лежат в интервале 1,4–4,4% сухого вещества, за исключением проб из верхнего (до 5 м) и нижнего (на глубине 27 м) слоёв (рис. 2). Максимальное содержание ЭВ (4,4%) было получено из пробы, отобранной с глубины 4,0–6,0 м, минимальное – из проб, отобранных с глубины 0–1,5 м (0,76%) и 27 м (0,28%). Наблюдается повышение содержания ЭВ в пробах, отобранных с глубины 4–6 м, затем

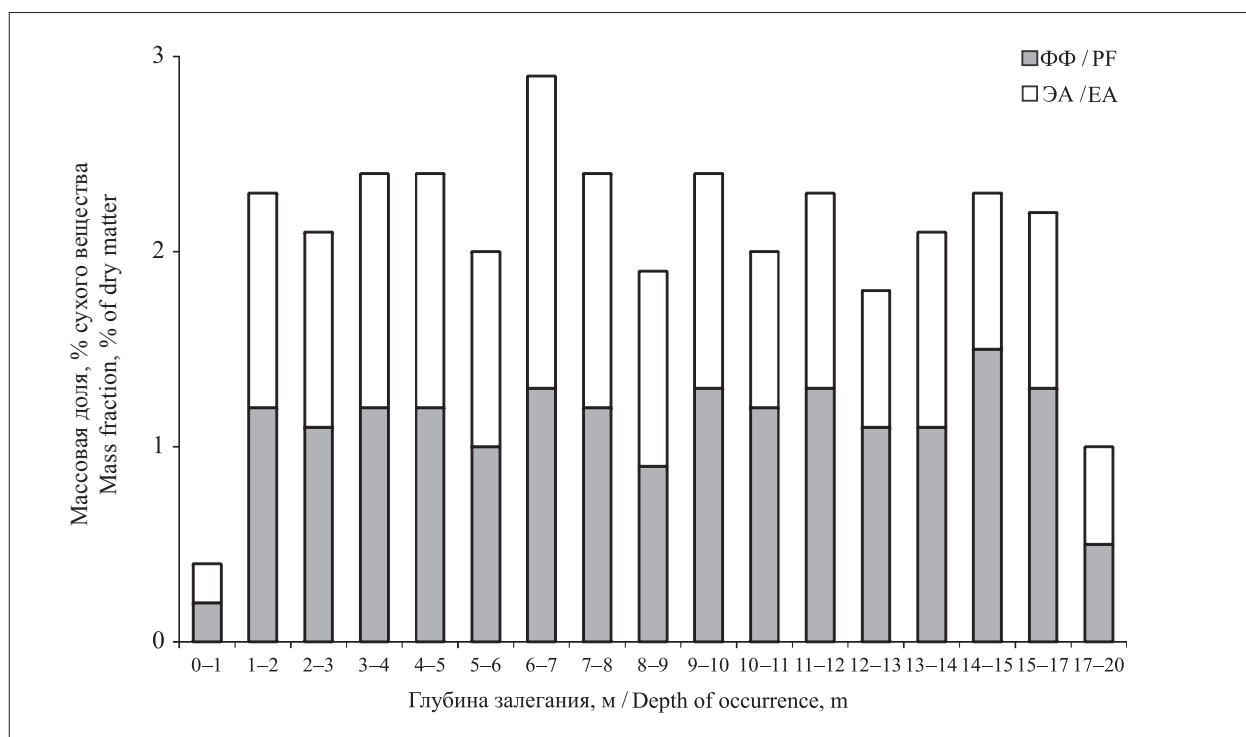


Рис. 1. Содержание экстрактивных веществ в образцах КДО по вертикальному градиенту (скважина 1): ФФ – фенольная фракция этилацетатного экстракта; ЭА – этилацетатный экстракт из КДО
Fig. 1. The content of extractive substances in BWW samples by vertical gradient (borehole 1): PF – phenolic fraction of ethyl acetate extract; EA – ethyl acetate extract from BWW

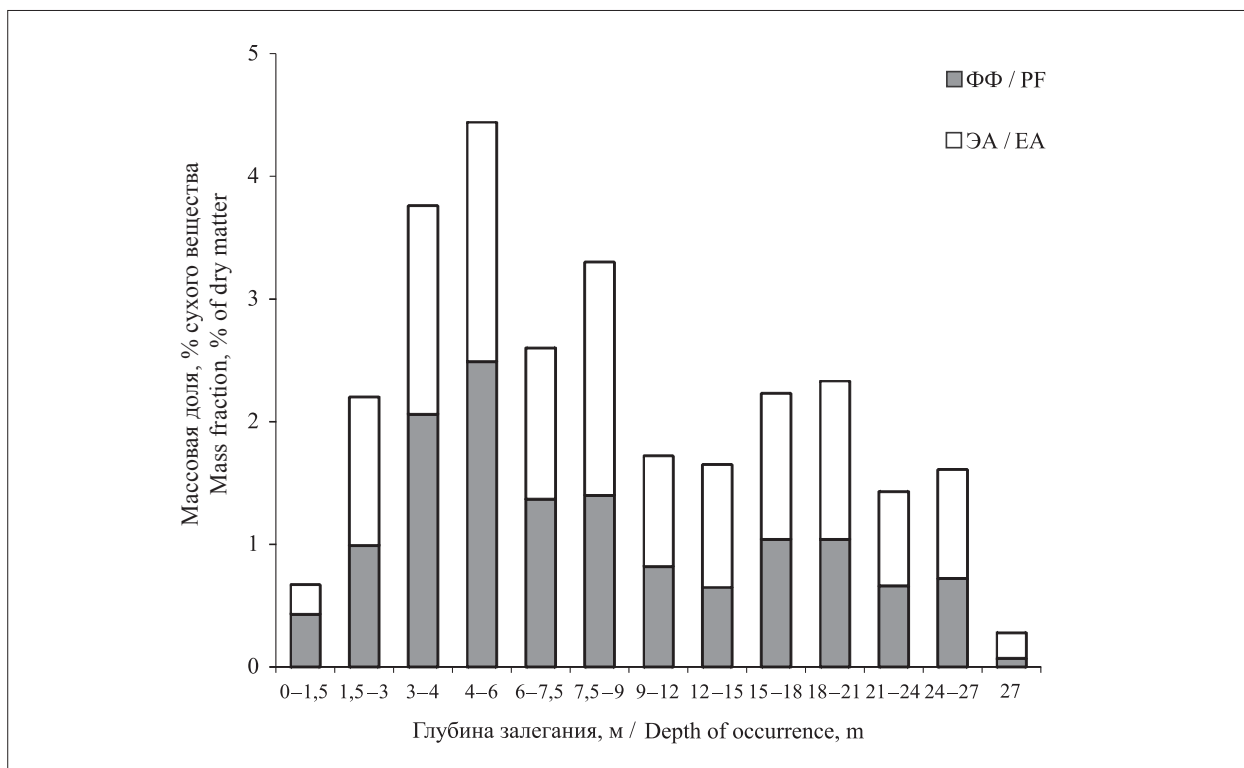


Рис. 2. Содержание экстрактивных веществ в образцах КДО по высотному градиенту (скважина 2): ФФ – фенольная фракция этилацетатного экстракта; ЭА – этилацетатный экстракт из КДО
Fig. 2. The content of extractive substances in BWW samples by vertical gradient (borehole 2): PF – phenolic fraction of ethyl acetate extract; EA – ethyl acetate extract from BWW

убывание, в котором закономерностей не обнаружено. Содержание ФФ в этилацетатном экстракте в основном лежит в интервале 45–57% (рис. 2). При сравнении данных рисунков 1 и 2 видна разница в распределении ЭВ по высотному градиенту, однако закономерностей в изменении их содержания не обнаружено.

Было получено 16 этилацетатных экстрактов из КДО из скважины 1 и 13 – из скважины 2. ТСХ-анализ показал идентичность компонентного состава всех полученных ЭВ. В качестве стандартов были взяты галловая и розмариновая кислоты, кверцетин, дигидрокверцетин, апигенин, рутин. В УФ-свете зоны адсорбции имели фиолетовую и синефиолетовую флюоресценцию.

ТСХ-анализ трёх фракций, полученных после разделения на хроматографической колонке (табл. 1), показал, что по коэффициентам подвижности (R_f) во всех фракциях наблюдается совпадение с кверцетином, у двух – с дигидрокверцетином. Во фракции 4 содержится вещество, идентичное галловой кислоте, и неидентифицированное соединение А. Кроме того, фракция 2 содержит неидентифицированное соединение В. Галловая кислота, которая согласно литературным данным принадлежит к числу наиболее распространённых

оксикислот [19, 21], совпадает по коэффициенту подвижности с розмариновой кислотой, поэтому присутствие её в КДО требует дополнительного изучения с применением спектральных методов.

Идентичные фракции объединяли, концентрировали и анализировали методом ВЭЖХ (табл. 2).

В фенольных фракциях КДО было обнаружено 8 соединений, в УФ-спектрах которых присутствует полоса поглощения в области 260–295 нм, характерная для фенольных соединений. По литературным данным интенсивная полоса поглощения при 200–240 нм указывает на присутствие в экстрактах простых фенолов с боковой цепью в пара-положении или с насыщенными паразаместителями. Полоса в коротковолновой части спектра при 254–275 нм и в длинноволновой части при 315–325 нм характерна для фенолокислот. Наличие максимумов поглощения в областях 240–270 и 320–380 нм определяется оптическими свойствами флавоноидов, а максимумы в областях 230–240 и 290–320 нм – гидроксикоричных кислот [20, 21]. Таким образом, по данным ВЭЖХ можно предположить, что соединения 1, 3 и 7 являются фенолокислотами, соединение 4

можно отнести к классу гидроксикоричных кислот. Вещество со временем удерживания $t_R = 26,2$ мин и максимумами поглощения 225 и 285 нм полностью совпадает со значениями для стандартного образца дигидрокверцетина. Соединение 6 по времени удерживания близко к кверцетину, что показывают данные ТСХ, однако отклонения от спектральных параметров стандартного образца требуют дополнительного подтверждения.

Заключение

Исследовано содержание экстрактивных веществ в продуктах деструкции кородревесных отходов на разной глубине в двух скважинах на коротовале ОАО «Сыктывкарский ЛДК».

Установлено, что в зависимости от глубины залегания масса этилацетатных экс-

трактов из КДО составляет 1,8–2,9% сухого вещества (скважина 1) и 1,4–4,4% (скважина 2). Содержание фенольных соединений в этилацетатном экстракте лежит в интервале 49–64 (скважина 1) и 45–57% сухой массы экстрактов (скважина 2).

На основании данных ТСХ и ВЭЖХ показано, что в состав фенольной фракции входят от 4 до 8 соединений, из которых четыре относятся к фенолокислотам, а также вещество по хроматографическим и спектральным характеристикам идентифицированное как дигидрокверцетин, являющийся эталонным антиоксидантом. Для идентификации кверцетина, обнаруженного методом ТСХ, требуется дополнительное изучение с применением современных спектральных методов.

Обнаружение в КДО таких сильных антиоксидантов, как дигидрокверцетин и феноло-

Таблица 1 / Table 1

Тонкослойная хроматография фенольной фракции этилацетатного экстракта КДО
Thin-layer chromatography of phenolic fraction of ethyl acetate extract of bark and wood waste

Стандарт Standard	R_f	Исследуемое вещество, R_f The substance under study, R_f		
		фракция 2 fraction 2	фракция 4 fraction 4	фракция 5 fraction 5
Соединение А / Compound A	0,48	–	0,48	–
Рутин / Rutine	0,05	–	–	–
Галловая кислота / Gallic acid Розмариновая кислота / Rosmarinic acid	0,54	–	0,54	–
Дигидрокверцетин / Dihydroquercetin	0,61	–	0,61	0,61
Кверцетин / Quercetin	0,66	0,66	0,66	0,66
Апигенин / Apigenin	0,69	–	–	–
Соединение В / Compound B	0,79	0,79	–	–

Примечания: R_f – коэффициент подвижности; прочерк означает, что компонент не обнаружен; коэффициент подвижности галловой и розмариновой кислот совпадает.

Notes: R_f is the mobility coefficient; a dash means that the component is not detected; the mobility coefficient of gallic and rosmarinic acids is the same.

Таблица 2 / Table 2

Характеристики фенольных соединений, обнаруженных в образцах КДО методом ВЭЖХ
Characteristics of phenolic compounds found in BWW samples by HPLC

Соединение Compound	Время удерживания (t_R), мин Retention time (t_R), min	Спектральные данные (λ_{max}), нм Spectral data (λ_{max}), nm
1	20,0	218, 260, 290
2	20,7	220, 270
3	23,0	230, 280, 315
Дигидрокверцетин Dihydroquercetin	26,2	225, 285
4	27,4	235, 325
5	29,9	225, 280
6 (Предположительно кверцетин) / 6 (Presumably quercetin)	36,7	230, 280
7	45,3	222, 255, 325

кислоты, открывает перспективы разработки субстанций для использования их в медицине, животноводстве и других отраслях народного хозяйства.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания «Научно-обоснованные биотехнологии для улучшения экологической обстановки и здоровья человека на Севере». Регистрационный номер в системе ЕГИСУ 1021051101411-4-1.6.23.

References

1. Mokhirev A.P., Bezrukikh Yu.A., Medvedev S.O. Processing of wood waste from enterprises of the timber industry as a factor in sustainable environmental management // *Inzhenernyy vestnik Dona*. 2015. No. 2. Part 2 [Internet resource] ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/3011 (Accessed: 10.11.2022).
2. Kurilo O.N., Shirinkina E.S., Vaysman Ya.I. The method of using the resource potential of the bark of a long shelf life // *Transport. Transportnyye sooruzheniya. Ekologiya*. 2014. No. 1. P. 79–87 (in Russian).
3. Kurilo O.N., Shirinkina E.S., Vaysman Ya.I. Reducing the negative impact of the pulp and paper mill's bark dump on the environment by using bark-wood waste of a long shelf life // *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2015. V. 19. No. 1. P. 45–49 (in Russian).
4. Vaysman Ya.I., Korotayev V.N., Petrov V.Yu., Rudakova L.V., Kulikova Yu.V., Zhilinskaya Ya.A., Slyusar N.N., Zaytseva T.A., Karelin M.V. Composting of solid organic waste of production and consumption. *Vermicomposting*. Perm: Izdatelstvo Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2010. 557 p. (in Russian).
5. Khurshkaynen T.V., Skripova N.N., Kuchin A.V. Highly efficient technology of complex processing of plant raw materials and production of substances for agriculture // *Theoretical and Applied Ecology*. 2007. No. 1. P. 74–77 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2007-1-046-49
6. Shibanova G.I., Gromova A.S., Kislitsina L.D., Tyukavkina N.A. Phenolic compounds of the inner and outer bark of *Picea obovata* Ledeb. // *Izvestiya SO AN SSSR. Seriya khimicheskikh nauk*. 1977. V. 5. No. 12. P. 153–155 (in Russian).
7. Gromova A.S., Lutskiy V.I., Tyukavkina N.A. Phenolic acids and their derivatives from the bark of some species of fir, spruce and pine // *Khimiya drevesiny*. 1978. No. 4. P. 99–102 (in Russian).
8. Gromova A.S., Lutskiy V.I., Ganenko T.V., Tyukavkina N.A. Flavonoids from the bark of some species of fir, spruce and pine // *Khimiya drevesiny*. 1978. No. 4. P. 103–105 (in Russian).
9. Gromova A.S., Lutskiy V.I., Tyukavkina N.A. Stilbenes from the bark of some species of the family Pinaceae // *Khimiya drevesiny*. 1979. No. 3. P. 103–109 (in Russian).
10. Fedorova T.E., Babkin V.A. Extractive substances of the roots of *Picea obovata* Ledeb. // *Khimiya rastitelnogo syrya*. 2016. No. 4. P. 165–168 (in Russian). doi: 10.14258/jcprm.2016041401
11. Ivanova S.Z., Fedorova T.E., Ostroukhova L.A., Fedorov S.V., Onuchina N.A., Babkin V.A. Dihydroquercetin polymer from larch wood // *Khimiya rastitelnogo syrya*. 2001. No. 4. P. 24–24 (in Russian).
12. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Trofimova N.N. Larch biomass: from chemical composition to innovative products. Novosibirsk: Izdatelstvo SO RAN, 2011. 236 p. (in Russian).
13. Kharchenko Yu.A., Dmitriev V.N. A promising biologically active additive with an antioxidant effect // *Ratsionalnoye pitaniye, pishchevye dobavki i biostimulyatory*. 2016. No. 3. P. 61–65 (in Russian).
14. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Ivanova S.Z., Ivanova N.V., Medvedeva E.N., Malkov Yu.A., Trofimova N.N., Fedorova T.E. Products of deep chemical processing of larch. Production technology and prospects for use // *Rossiyskiy Khimicheskii Zhurnal (Zhurnal Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva imeni D.I. Mendeleeva)*. 2004. V. XLVIII. No. 3. P. 62–69 (in Russian).
15. Krutikova E.V., Fomichev Yu.P. Metabolic status of wild minks against the background of the use of a natural antioxidant in the diet // *Agrarnaya Rossiya*. 2015. No. 10. P. 22–26 (in Russian). doi: 10.30906/1999-5636-2015-10-22-26
16. Rasulov M.M., Shchukina O.G., Yushkov G.G. Adaptive responses of the organism of rats to the action of dihydroquercetin // *Development, research and marketing of new pharmaceutical products*. 2011. No. 66. P. 573–577 (in Russian).
17. Babkin V.A. Extractive substances of larch wood: chemical composition, biological activity, prospects for practical use // *Innovatika i ekspertiza*. 2017. No. 2 (20). P. 210–224 (in Russian).
18. Tyukavkina N.A., Lapteva K.I., Medvedeva S.A. Phenolic extractive substances of the genus *Larix* // *Khimiya drevesiny*. 1973. No. 13. P. 3–17 (in Russian).
19. Maksimov A.Yu., Shilova A.V., Demakov V.A., Litasova A.S., Shchetko V.A. Extraction of potassium humate from the material obtained by microbiological processing of bark and wood waste // *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Khimiya*. 2020. V. 10. No. 4. P. 356–369 (in Russian). doi: 10.17072/2223-1838-2020-4-356-369
20. Markaryan A.A., Abramov A.A. Chromatographic study of the phenolic composition of the dry extract “Nefrofit” // *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya*. 2003. V. 44. No. 5. P. 356–360 (in Russian).
21. Blazhey L., Shutyy A. Phenolic compounds of plant origin. Moskva: Mir, 1977. 240 p. (in Russian).

Комплексное изучение компонентов шрота – отхода переработки древесной зелени ели

© 2022. Ю. В. Мартакова, к. х. н., н. с.,

Е. В. Удоратина, к. х. н., в. н. с.,

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,

167000, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48,

e-mail: ylya100287@mail.ru, udoratina-ev@chemi.komisc.ru

Проведено комплексное физико-химическое исследование шрота, являющегося отходом эмульсионной экстракции древесной зелени ели *Picea abies*, полученного при производстве товарного биопрепарата «Вэрва-ель». Определён компонентный состав шрота, в котором преобладающими высокомолекулярными компонентами являются целлюлоза и лигнин с массовыми долями 36 и 29% соответственно. Изучен функциональный состав доминирующих компонентов шрота методами ИК-спектроскопии и химического анализа. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии исследована их надмолекулярная структура и морфология. Проведён сравнительный анализ характеристик целлюлозы и лигнина, выделенных из шрота и древесной зелени ели. Полученные сведения имеют значимость в области поиска альтернативных источников лигноцеллюлозы, основы ценных продуктов химического, сельскохозяйственного назначения, и решения проблемы рационального использования древесных отходов, и, в частности, древесной зелени хвойных растений.

Ключевые слова: *Picea abies*, древесная зелень, шрот, лигноцеллюлозный комплекс, химический состав, надмолекулярная структура, микроструктура.

A comprehensive study of the components of post-extraction residues of spruce woody greens

© 2022. Yu. V. Martakova ORCID: 0000-0002-9099-7769

E. V. Udoratina ORCID: 0000-0002-7146-2806

Institute of Chemistry of FRC Komi SC UB RAS,

48, Pervomaiskaya St., Syktyvkar, Russia, 167000,

e-mail: ylya100287@mail.ru, udoratina-ev@chemi.komisc.ru

In this work, we conducted a comprehensive physicochemical study of the post-extraction residues of woody greens of *Picea abies* obtained in the production of the commercial biopreparation “Verva-spruce”. The component composition of spruce woody greenery and its post-extraction residue was determined by chemical methods. It is shown that the biomass of *P. abies* woody greens and the residue after its emulsion processing are multicomponent system, the composition of which is represented by polymeric (lignocarbhydrate), low-molecular and mineral parts. Cellulose (36 mass.%) and lignin (29 mass.%) are the predominant fractions of post-extraction residues of spruce woody greenery. The functional composition of cellulose and lignin was studied by FTIR spectroscopy, chemical and elemental analysis in detail. It is shown that the spruce wood waste is characterized by a smaller amount of carboxyl and carbonyl groups, compared with woody greens. This is due to the fact that some of the hemicelluloses, pectin and lignin are removed during the alkaline extraction of woody greens. During the water-alkaline treatment of woody greens, a part of the water- and alkali-soluble fractions of proteins is removed, as evidenced by a decrease in the nitrogen content in the post-extraction residue. The supramolecular structure and morphology of the waste was studied by X-ray diffraction and electron microscopy. It is shown that the extraction of woody greens with a solution of alkali leads to loosening of the surface of the waste cellulose. The particle size of the waste lignin is reduced, and its surface becomes more homogeneous compared to woody green lignin.

The obtained information is significant in the search for alternative sources of lignocellulose, which is the basis of valuable chemical and agricultural products, as well as for solving the problem of rational use of wood waste, and in particular coniferous woody greenery.

Keywords: *Picea abies*, woody greens, post-extraction residue, lignocellulosic complex, chemical composition, supramolecular structure, microstructure.

Тёмнохвойные еловые леса занимают большую часть ландшафтной территории Республики Коми. Поэтому лесоводство и лесозаготовки являются приоритетными отраслями экономики республики, а развитие инновационных производств по комплексной переработке лесного сырья (лесохимии, биофармацевтики) – ключевыми задачами в развитии лесопромышленного комплекса согласно Постановлению Правительства Республики Коми от 11 апреля 2019 г. № 185 «О стратегии социально-экономического развития РК на период до 2035 года».

Древесная зелень, составляющая около 20% лесосечных отходов, обычно не вывозится и не перерабатывается, и представляет собой крупномасштабный источник загрязнения окружающей среды. Её утилизация является актуальной проблемой переработки растительного сырья. Возможность круглогодичного использования древесной зелени и наличие в ней биологически активных компонентов определяет её как перспективное сырьё для получения ценных товарных продуктов, например, для сельского хозяйства, ветеринарии и медицины [1].

Классическими направлениями переработки древесной зелени являются экстракционные методы с получением хлорофиллокаротиновых паст, хвойных масел, хвойно-лечебных экстрактов и др. [2–4]. Остатки древесной зелени после экстракции используют для получения витаминной муки и белково-витаминных концентратов, которые являются важными кормовыми добавками в рационе сельскохозяйственных животных [1], а также используют в качестве субстрата для биоконверсии [5], для получения биопрепаратов защиты растений (триходерминов) [2]. Водный экстракт остатков хвои используют в качестве питательной среды для микробиологических целей [6].

В научно-производственном предприятии Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН из древесной зелени ели *Picea abies* экологически безопасным методом эмульсионной экстракции водными растворами оснований получают биопрепарат «Вэрва-ель» [7]. Этот метод позволяет эффективно извлекать природные низкомолекулярные соединения (5–7%), в частности, фенольные вещества, благодаря которым препарат оказывает ростостимулирующее действие на сельскохозяйственные растения и антибактериальное действие на фитопатогенные грибы и бактерии [8].

После извлечения ценных биологически активных экстрактивных веществ из дре-

весной зелени остаётся более 90% биомассы (шрот), что делает его перспективным сырьём для производства различных продуктов. Так, например, на основе шрота ели создана рецептура биологически активной кормовой добавки «Вэрва» для применения в животноводстве [9]. Несмотря на это, использование шрота ели ограничено, что обусловлено недостаточной изученностью его химического состава и свойств.

Цель работы – комплексное изучение компонентного состава, надмолекулярной структуры и микроструктуры, физико-химическая характеристика шрота, а также его основы – древесной зелени ели.

Объекты и методы исследования

Объектами исследований являлись: древесная зелень ели обыкновенной (*P. abies*), собранная в осенний период в окрестностях г. Сыктывкара (Республика Коми, Россия) и шрот, полученный после её эмульсионной экстракции водно-щелочным раствором (5% NaOH) [7]. Для исследования древесной зелени и дальнейшей её экстракции срезали ветви из верхней, средней и нижней частей кроны деревьев, затем свежесобранную древесную зелень предварительно измельчали на ножевой мельнице РМ-120 до размера частиц 0,5–1,5 мм. Выход экстрактивных веществ, выделенных водно-щелочным раствором из древесной зелени, составил около 5–6%, остаточная щёлочность шрота – 33–40 мг/л. Перед анализом компонентного состава шрот был отмыт водой до нейтральной реакции промывных вод.

Определение состава древесной зелени и шрота проводили по методикам, общепринятым в химии древесины [10]. Содержание целлюлозы определяли азотно-спиртовым методом (целлюлоза Кюршнера), содержание лигнина определяли с 72%-ной H_2SO_4 в модификации Комарова, определение органорастворимых экстрактивных веществ проводили методом экстрагирования в аппарате Сокслета этилацетатом, влажность – методом высушивания, зольность – методом сжигания.

Функциональный состав образцов определяли методом ИК-Фурье спектроскопии на ИК-спектрометре IR Prestige-21 «Shimadzu». Функциональные группы определяли потенциометрическим титрованием методами хемосорбции карбоксильных групп с ацетатом кальция [11] и конденсации карбонильных групп с гидросиламином [12].

Микроструктуру основных компонентов исследуемых объектов изучали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-IT300LV с энерго- и волнодисперсионными приставками (JEOL Ltd. Япония). Размеры частиц определяли на дифракционном анализаторе SALD-2300 (Shimadzu, Япония).

Надмолекулярную структуру объектов изучали рентгенофазовым анализом (РФА) на рентгеновском дифрактометре LabX XRD-6100 (Shimadzu, Япония).

Элементный анализ выполняли с помощью элементного анализатора CHNS «Vario MICRO cube» (Германия).

Результаты и обсуждение

Растительная биомасса древесной зелени *P. abies* и остаток (шрот) после её эмульсионной переработки являются многокомпонентными системами, состав которых представлен полимерной (лигноуглеводной), низкомолекулярной и минеральной частями. Количественный состав компонентов в исходном сырье и шроте приведён в таблице 1.

Углеводная часть древесной зелени – это сложный полисахаридный комплекс, включающий целлюлозу и нецеллюлозные полисахариды (пектиновые вещества, арабиногалактан-протеиновые протеогликаны, связующие гликаны). Массовая доля водорастворимых пектиновых полисахаридов, выделенных из древесной зелени ели, составляет до 4,5% [13]. Сезонная динамика их накопления, химический состав и структура были подробно описаны в работе [14]. Пектиновые полисахариды обладают широким спектром биологической и физиологической активностей, что делает перспективным их использование в растениеводстве, животноводстве и лесном хозяйстве.

Доминирующим полимером в полисахаридном комплексе является целлюлоза,

массовая доля которой в исходной древесной зелени составляет 24,2%. Вторым основным компонентом является полимер ароматической природы – лигнин с массовой долей 36,2%. Надо отметить, что древесная зелень характеризуется меньшим содержанием целлюлозы и большим содержанием лигнина в отличие от древесины ели (около 40–50% и 25–30% соответственно) [15]. В древесной зелени содержится значительное количество (12,1%) веществ, экстрагируемых органическими растворителями, в частности этилацетатом. Зольность древесной зелени также выше показателя древесины (3,7 и около 0,3% соответственно), поскольку в ней содержится большое количество минеральных веществ.

Эмульсионная обработка древесной зелени ели 5%-ным водным раствором NaOH влияет на количественный состав компонентов в шроте. Так, содержание лигнина уменьшается до 28,9% по сравнению с древесной зеленью, это объясняется тем, что при щелочной обработке часть лигнина растворяется и переходит в раствор. Массовая доля целлюлозы в шроте, наоборот, несколько увеличивается за счёт экстрагирования водно-щелочным раствором нецеллюлозных полисахаридов, в частности, пектинов и гемицеллюлоз. Большая часть экстрактивных веществ также удаляется щелочными растворами, однако повторной экстракцией этилацетатом удаётся дополнительно выделить ещё 5% веществ. Массовая доля минеральных веществ в шроте увеличивается на 1,2% по сравнению с исходным сырьём, что объясняется применением неорганических компонентов при экстракции.

Определение содержания элементов органических в исходной древесной зелени ели показало (табл. 2), что органическая масса сырья содержит 48% углерода, 45% кислорода и 6% водорода. В составе обнаружено 1,5% азота. Эмульсионная экстракция древесной зелени не оказала существенного влияния на коли-

Таблица 1 / Table 1
Компонентный состав древесной зелени ели до и после эмульсионной экстракции
Composition of woody greens of *P. abies* before and after emulsion extraction

Компонент, % Components, %	Древесина ели [15] Spruce wood [15]	Древесная зелень Woody greens of <i>P. abies</i>	Шрот / Post-extraction residues
Целлюлоза / Cellulose	46,1–52,4	24,2±1,5	36,2±0,2
Лигнин / Lignin	28,1–28,4	36,2±1,6	28,9±1,3
Влажность / Water content	8,0–10,0	4,2±1,1	6,3±1,1
Зольность / Ash	0,20–0,32	3,7±1,2	4,9±1,3
Органорастворимые вещества Organosoluble substances	0,9–1,5	12,1±3,5	5,1±2,5

Элементный анализ древесной зелени и шрота
Elemental composition of woody greens and post-extraction residues

Элемент Element	Содержание элемента, % / Element content, %	
	древесная зелень / woody greens	шрот / post-extraction residues
N	1,49±0,03	0,26±0,03
C	47,87±0,03	48,26±0,10
H	5,72±0,03	5,92±0,18
O	44,92±0,03	45,56±0,10

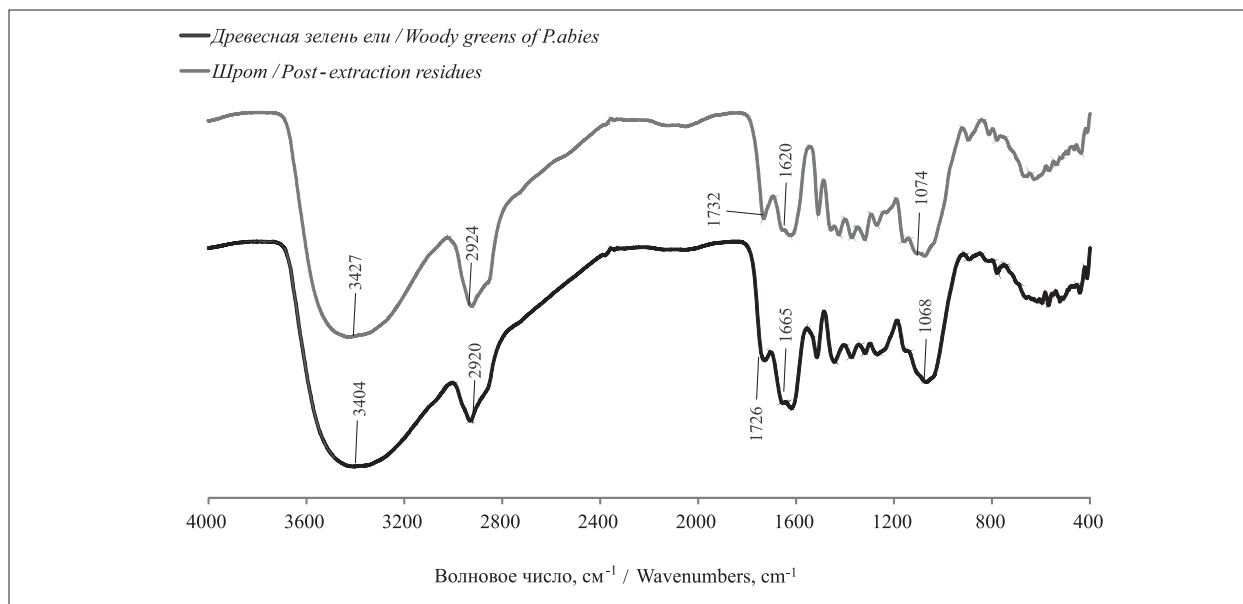


Рис. 1. ИК-спектры древесной зелени и шрота
Fig. 1. FTIR spectra of woody greens and post-extraction residues

ественные показатели элементов в шроте, за исключением понижения содержания азота в 5,7 раз, что связано с удалением водо- и щелочерастворимых фракций азотсодержащих соединений, и белков, в частности.

ИК-спектры образцов древесной зелени и шрота имеют схожий характер (рис. 1). Наблюдаются полосы поглощения, характерные для лигнополисахаридного комплекса: 3400 см⁻¹ – валентные колебания гидроксильных групп, в области 2920 см⁻¹ проявляются валентные колебания метиленовых и метиловых групп. Полосы поглощения в области 1600–1510 см⁻¹ соотносятся с колебаниями связи С=С в ароматическом кольце, в области 1420–1460 см⁻¹ проявляются характерные полосы для лигнинного компонента. Широкая полоса поглощения в области 1000–1200 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связей С–О–С и С–О в пиранозном кольце и характерна для углеводных компонентов. Полосы поглощения при 1720–1730 см⁻¹ соответствуют колебаниям карбоксильных групп, 1620–1650 см⁻¹ – кетонных групп. Их количество, определённое потенциометрическим титрова-

нием, составляет 0,78 и 0,09% соответственно. В ИК-спектре шрота наблюдается уменьшение интенсивностей этих полос поглощения, количество карбоксильных групп уменьшается в 2,2 раза (их значение составляет 0,35%), альдегидные группы определить не удалось. Уменьшение функциональных групп можно объяснить тем, что при щелочной экстракции древесной зелени удаляется некоторая часть гемицеллюлоз, пектинов и лигнина – основных носителей С=О- и СООН-групп.

Такое же изменение в полосах поглощения в области 1639–1734 см⁻¹ наблюдается и в спектрах целлюлозы, выделенной из древесной зелени и шрота методом Кюршнера (рис. 2). В спектре шрота интенсивность полосы значительно меньше, что подтверждает, что большая часть гемицеллюлоз удаляется щелочной экстракцией, но небольшая часть прочно связанной с целлюлозой остаётся. Количественное определение основных функциональных групп показало, что в целлюлозе, входящей в состав древесной зелени, содержится 0,67% карбоксильных и 0,08% карбонильных групп. В целлюлозе шрота про-

исходит их перераспределение: содержание карбоксильных групп уменьшается в 1,5 раза, а карбонильных – увеличивается в 1,3 раза: их значения составляют 0,46 и 0,1% соответственно. Остальные полосы поглощения являются типичными для ИК-спектров целлюлоз. В целлюлозе, выделенной из древесной зелени, также присутствует полоса поглощения при 1517 см⁻¹, характерная для лигнина (колебания бензольного кольца), которая отсутствует на спектре целлюлозы шрота.

ИК-спектры лигнина, выделенного серно-кислотным методом (рис. 3), содержат все характерные для лигнина полосы поглощения,

в том числе полосы поглощения при 1620, 1510 и 1458 см⁻¹ (скелетные колебания бензольного кольца), 1270 см⁻¹. Область 2800–2900 см⁻¹ характеризует симметричные и асимметричные валентные колебания С–Н в метильных и метиленовых группах. Полосы поглощения в области 1400 см⁻¹ и 1000 см⁻¹ относятся к колебаниям арил-алкильных эфиров, главным образом, колебаниями метоксильных групп. Наблюдаются полосы сильной интенсивности при 1734, 1654 и 1620 см⁻¹, соотносящиеся с валентными колебаниями С=О в составе СООН-, СООР-групп, сопряжённых и сопряжённых с ароматическим

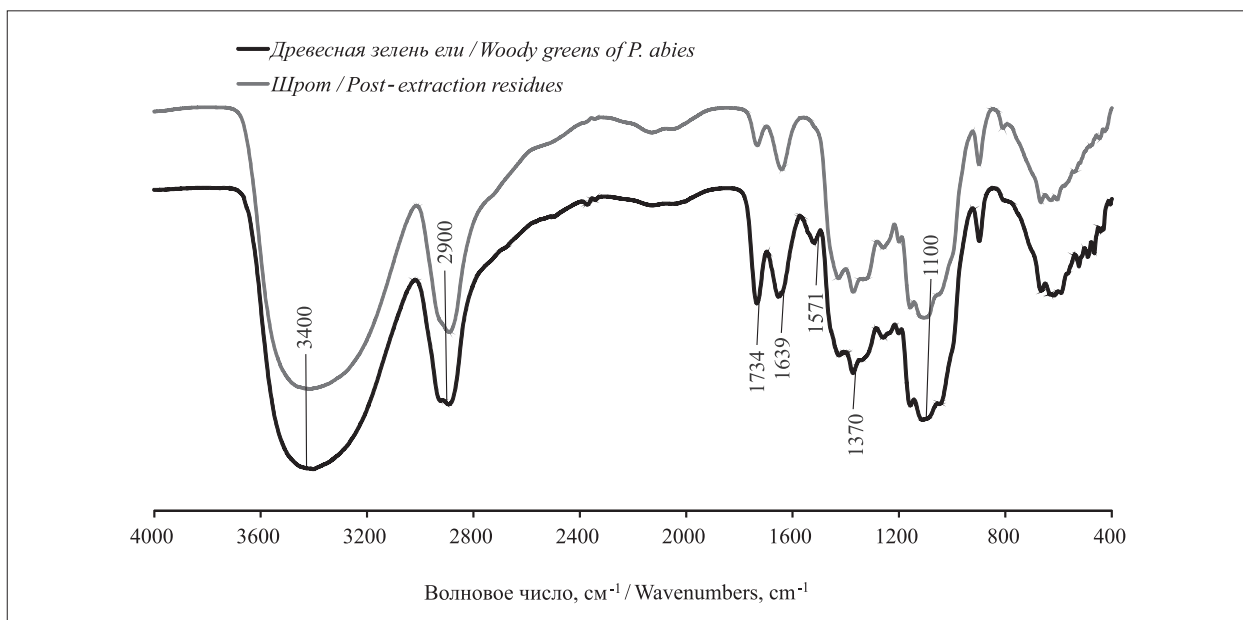


Рис. 2. ИК-спектры целлюлозы из древесной зелени и шрота
 Fig. 2. FTIR spectra of cellulose from woody greens and post-extraction residues

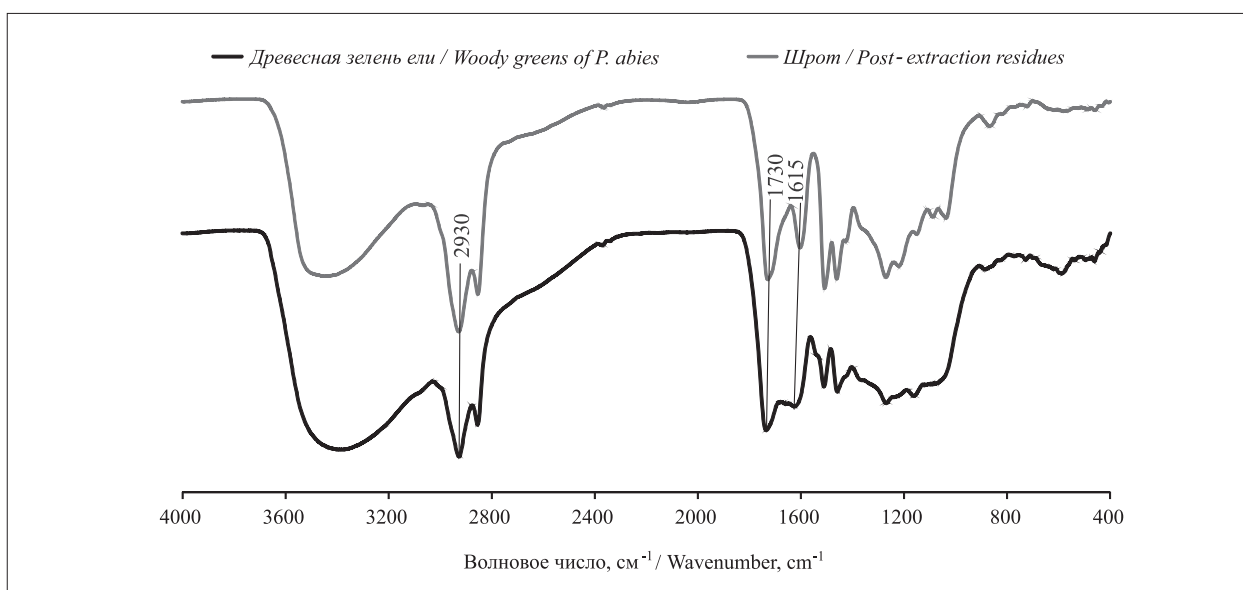


Рис. 3. ИК-спектры лигнина из древесной зелени и шрота
 Fig. 3. FTIR spectra of lignin from woody greens and post-extraction residues

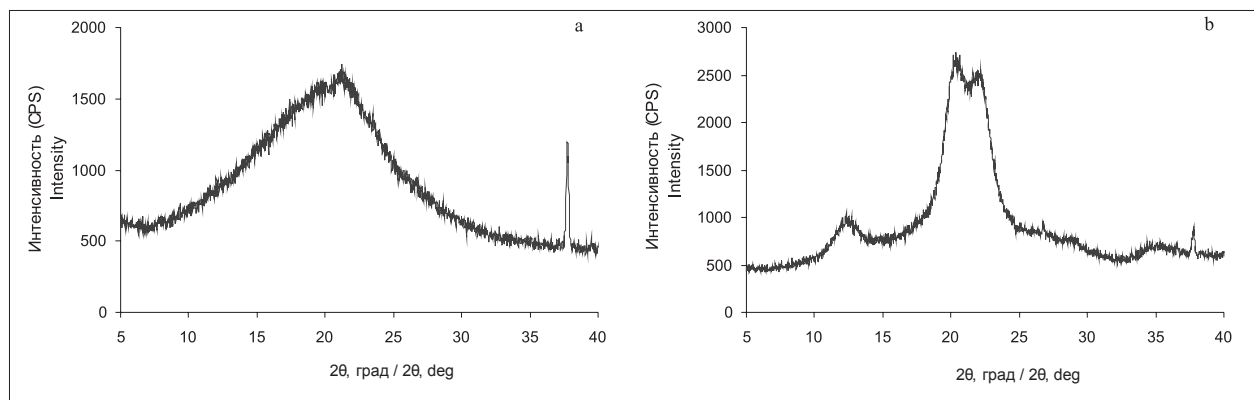


Рис. 4. Рентгеновские диффрактограммы лигнина (а) и целлюлозы (b) шрота
 Fig. 4. X-ray diffraction patterns of lignin (a) and cellulose (b) from post-extraction residues

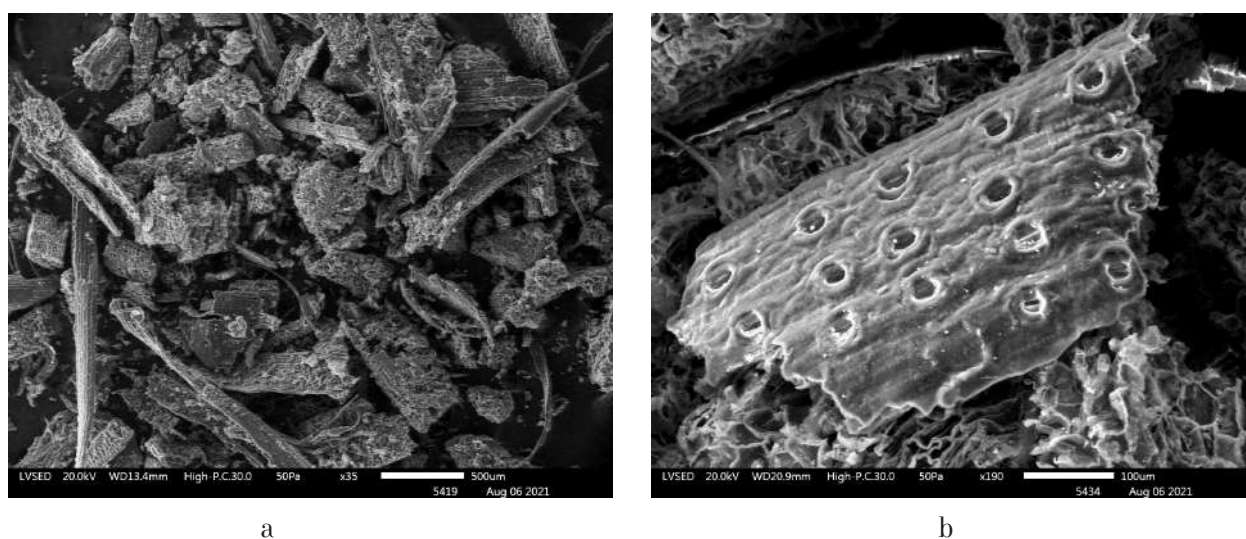


Рис. 5. Микрофотографии поверхности шрота при увеличении $\times 35$ (а) и $\times 190$ (b)
 Fig. 5. Scanning electron micrographs of the surface of the post-extraction residues with magnification $\times 35$ (a) и $\times 190$ (b)

кольцом соответственно. Количественный анализ подтвердил, что в лигнине древесной зелени содержится 3,5% COOH-групп и 0,53% CO-групп. Обработка древесной зелени слабыми растворами NaOH способствовала дополнительной функционализации лигнина шрота. При этом количество COOH-групп возросло в 1,8 раза (6,3%), CO-групп – в 1,2 раза (0,66%). Увеличение числа функциональных групп может быть обусловлено частичной деструкцией макромолекулы лигнина, вероятно, за счёт разрыва эфирных связей.

Изучение надмолекулярной структуры компонентов шрота показало, что лигнин является типичным аморфным полимером. На диффрактограмме лигнина (рис. 4а) видно широкое гало с максимумом при угле дифракции 2θ 20° , что характерно для аморфной фазы вещества.

Целлюлозный компонент в составе шрота характеризуется аморфно-кристаллической структурой (рис. 4b). Основные рефлексы на рентгенодифрактограмме при значениях углов 2θ $12,0^\circ$, $20,0^\circ$ и $22,0^\circ$ относятся к отражению плоскостей 1-10, 110, 200 целлюлозной ячейки, соответственно, и типичны для структурной модификации целлюлозы II. Такие превращения в целлюлозной структуре происходят при щелочных обработках, а также характерны для регенерированных целлюлоз. Индекс кристалличности целлюлозы составил 61% (метод Сегала).

Морфология поверхности основных компонентов древесной зелени и шрота была изучена методом растровой микроскопии (рис. 5, 6). Микроструктура шрота (рис. 5а) представлена в основном крупными частицами продолговатой формы, максимальная длина

которых составляет 1,0–2,3 мм, ширина в 2 раза меньше (500–900 мкм). Средний размер остальных частиц с меньшим размером, без чётко выраженной направленности в форме, составляет 440 мкм. Поверхность частиц рыхлая, видны поры – отверстия, образовавшиеся во время экстракции биологически активных низкомолекулярных компонентов (рис. 5b).

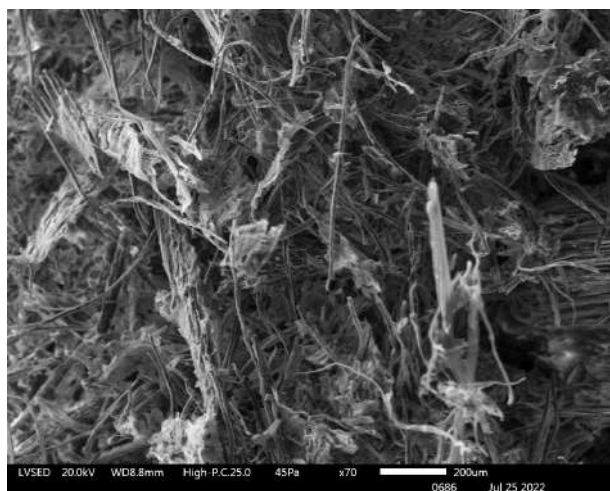
Образцы целлюлозы, выделенной из древесной зелени (рис. 6a) и шрота (рис. 6b), имеют волокнистую структуру. Целлюлоза из древесной зелени имеет плотную упаковку, видны слипшиеся частицы, очевидно прочно связанные с нецеллюлозными полисахаридами. Данные волокнистые образования имеют размеры от 100 мкм до 1,1 мм и преимущественно вытянуты (рис. 6a). Экстракция древесной зелени слабым раствором щёлочи несколько изменяет поверхность целлюлозы

шрота, разрыхляя её. На микрофотографии чётко прослеживаются отдельные волокна со средним значением длины 190 мкм и толщины нитей 13 мкм (рис. 6b).

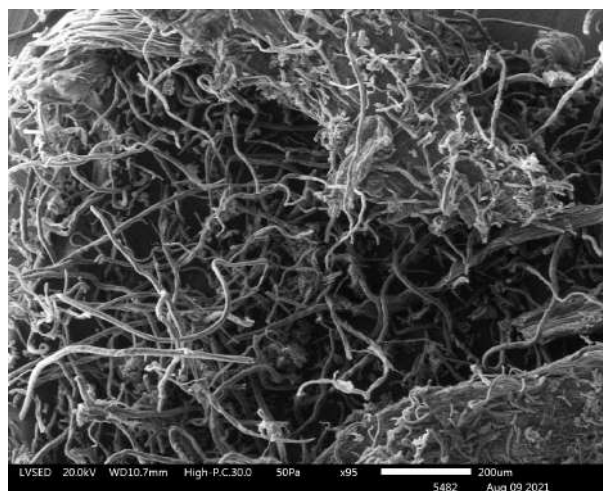
Лигнин (рис. 6c), выделенный из древесной зелени, состоит из крупных частиц неправильной формы с максимальным и минимальным размерами длины 630 и 162 мкм соответственно. Средний размер частиц составляет 350 мкм. Щелочная обработка приводит к частичному разрушению крупных частиц, значительно уменьшая максимальное (до 187 мкм), минимальное (34 мкм) и среднее (122,8 мкм) значения размеров.

Заключение

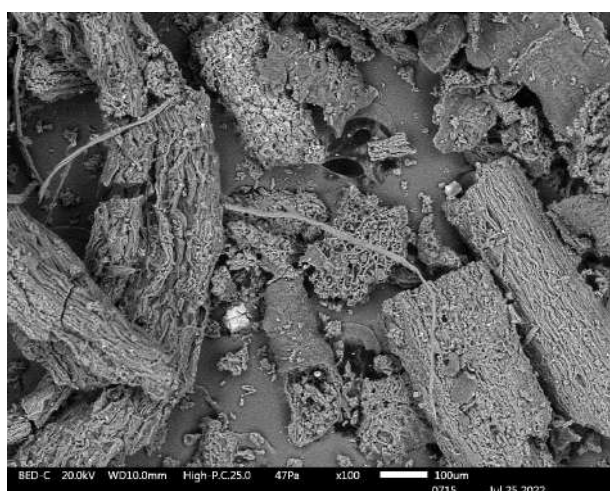
Таким образом, полученные результаты показали, что шрот древесной зелени ели, в состав



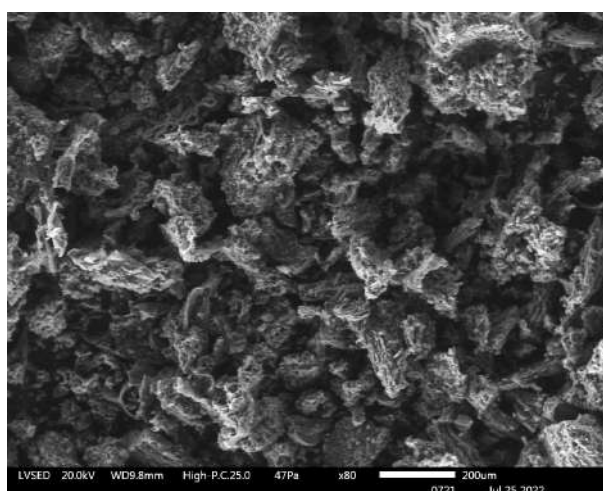
a



b



c



d

Рис. 6. Микрофотографии поверхности целлюлозы и лигнина, выделенных из древесной зелени (a, b) и шрота (c, d)

Fig. 6. Scanning electron micrographs of the surface of cellulose and lignin from woody greens (a, b) and post-extraction residues (c, d)

которого входит более 60% лигноцеллюлозы, может стать её дополнительным растительным источником. Отходы переработки древесной зелени ели можно использовать не только в качестве кормовой добавки в животноводстве [16], но также для последующей химической переработки в ценные лигноцеллюлозные материалы, например, порошок лигноцеллюлозу, её эфиры, востребованные в качестве модификаторов и наполнителей в композиционных материалах, для дражжирования семян в сельском хозяйстве, получения сорбционных материалов и др.

Изучение химического состава и строения полисахаридов и лигнина, входящих в постэкстракционный отход древесной зелени *P. abies*, может быть положено в основу разработки и совершенствования новых технологий комплексного использования многотоннажных отходов, что имеет решающее значение для лесоперерабатывающей промышленности.

Исследование выполнено за счёт гранта Российской государственной академии наук, проект № 21-73-20091, <https://rscf.ru/project/21-73-20091/>.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского и ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

References

1. Verva – complex biopreparations for crop production / Eds. A.V. Kuchin, T.V. Khurshkaynen. Syktyvkar: Institute of Chemistry of FRC Komi SC UB RAS, 2020. 240 p. (in Russian). doi: 10.19110/89606-012
2. Ushanova V.M. Processing of tree greenery and Siberian fir bark to obtain biologically active products // *Khvoynnye boreal'noy zony*. 2013. No. 1–2. P. 138–142 (in Russian).
3. Lamotkin S.A., Kolnogorov K.P., Vladykina D.S., Nikolaichik Yu.V., Nozdrin P.V. Evaluation of the qualitative characteristics of essential oils of trees of the genus *Abies* and obtaining perfume products on their basis // *Trudy BGTU*. 2016. Seriya 2. No. 4. P. 149–155 (in Russian).
4. Bayunova E.A., Pavlutsкая I.S., Korotkiy V.P., Roshchin V.I. Energy feed additive from green spruce (*Picea abies*) // *Aktual'nyye problemy lesnogo kompleksa*. 2014. No. 38. P. 62–66 (in Russian).
5. Mamaeva O.O., Isaeva E.V. Use of post-extraction fir wood greenery residues by the bioconversion method with the production of feed additives // *Forests*. 2021. No. 12. Article No. 272. doi: 10.3390/f12030272
6. Rubchevskaya L.A., Gracheva E.V., Demina O.V., Rubchevskaya L.P. Study of the chemical composition of the Siberian fir woody meal // *Fundamental'nyye issledovaniya*. 2007. No. 10. P. 36–39 (in Russian).
7. Khurshkaynen T.V., Kuchin A.V., Skripova N.N., Chukichev V.M. Spruce tree green preparation for increasing productivity and protecting plants from diseases // Patent RU 2571936 C2. Application: 2014118174/10, 05.05.2014. Date of publication: 11.10.2015. Bull. 31 (in Russian).
8. Khurshkaynen T.V., Andreeva E.M., Stetsenko S.K., Terekhov G.G., Kuchin A.V. Influence of biopreparations Verva and Verva-spruce on the scots pine seedlings growth // *Khimiya Rastitelnogo Syrya*. 2019. No. 1. P. 295–300. doi: 10.14258/JCPRM.2019014248
9. Coniferous feed additive Verva for animals and birds / Eds. A.V. Kuchin, T.V. Khurshkaynen. Syktyvkar: Institute of Chemistry of FRC Komi SC UB RAS, 2019. 160 p. (in Russian). doi: 10.19110/89606-003
10. Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. Moskva: Ecology, 1991. 320 p. (in Russian).
11. Zakis G.F. Functional analysis of lignins and their derivatives. Riga: Zinatne, 1987. 230 p. (in Russian).
12. Klimova V.A. Basic micromethods for the analysis of organic compounds. Moskva: Chemistry, 1975. 224 p. (in Russian).
13. Shakhmatov E.G., Makarova E.N. Structural and chemical characteristics of *Picea abies* woody green pectin // *Khimiya rastitelnogo syrya*. 2020. No. 4. P. 59–71 (in Russian). doi: 10.14258/jcprm.2020047648
14. Makarova E.N., Shakhmatov E.G., Belyy V.A. Seasonal dynamics of polysaccharides in Norway spruce (*Picea abies*) // *Carbohydrate Polymers*. 2017. V. 157. P. 686–694. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.10.035
15. Nikitin V.M., Obolenskaya A.V., Shcheglov V.P. Chemistry of wood and cellulose. Moskva: Lesnaya promyshlennost, 1978. 668 p. (in Russian).
16. Kuchin A.V., Khurshkaynen T.V., Skripova N.N., Chukichev V.M. Method for producing coniferous feed additive // Patent 2402233 C1. Application: 2009102684/13, 27.01.2009. Date of publication: 27.10.2010. Bull. 30 (in Russian).

Трансформация микробиоты отходов животноводства под влиянием химических реагентов для устранения запаха

© 2022. Е. П. Колеватых¹, к. м. н., доцент, зав. кафедрой,
Л. В. Пилип², к. в. н., доцент, Н. В. Сырчина³, к. х. н., доцент, с. н. с.,
В. А. Козвонин^{1,3}, к. м. н., доцент, с. н. с.,
Т. Я. Ашихмина^{3,4}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
¹Кировский государственный медицинский университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Карла Маркса, д. 112,
²Вятский государственный агротехнологический университет,
610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,
³Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
⁴Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: nvms1956@mail.ru, pilip_larisa@mail.ru, ecolab2@gmail.com

Животноводческие предприятия входят в число важнейших источников запахового загрязнения окружающей среды (ОС). Образующиеся на предприятиях отходы (навоз, навозные стоки) под влиянием микроорганизмов разлагаются с образованием широкого спектра летучих соединений, включая аммиак, сероводород, меркаптаны, летучие жирные кислоты, биогенные амины. Снижению эмиссии запахообразующих веществ может способствовать обработка навозных стоков (НС) специальными химическими препаратами, позволяющими снизить численность и уменьшить активность гнилостной микрофлоры. В рамках настоящей работы была выполнена оценка трансформации микробиоты НС под влиянием специализированных препаратов «БИОКТИК» и «BIUS» в сравнении с воздействием на микроорганизмы добавок H₂SO₄ и щелочного раствора NaOCl. В результате проведённых исследований было выявлено, что применение препарата «BIUS» привело к возрастанию количества *Clostridium* ssp. (78,22%), *Escherichia coli* (10,51%) и *Staphylococcus epidermidis* (6,6%), а применение препарата «БИОКТИК» способствовало размножению *Saccharomyces cerevisiae* (88,07%), *Rhodotorula glutinis* (5,87%) и *Peptostreptococcus anaerobius* (1,17%) в НС. При подкислении субстрата серной кислотой до pH 5,5 в НС доминировали *Bacteroides* sp. (53,42%), *S. cerevisiae* (12,02%), *R. glutinis* (12,02%), *Proteus* ssp. (9,35%), *Clostridium* ssp. (5,34%). Внесение в НС NaOCl привело к увеличению численности *S. cerevisiae* (87,91%), *Clostridium* ssp. (10,05%), *R. glutinis* (1,01%). Особый интерес представляет выявление в биоплёнках, образующихся на поверхности НС, дрожжей р. *Rhodotorula*, которые могут служить маркером загрязнения ОС широким спектром экотоксичных соединений. Наименьшее газовыделение наблюдалось в образцах НС, обработанных серной кислотой и гипохлоритом натрия. Применение специализированных препаратов привело к некоторому увеличению объёма выделяющихся газов. Анализ динамики численности и состава микробиоты, а также выявление корреляций между характером микробиоты и процессом газообразования при внесении различных препаратов позволяет оптимизировать способы снижения запахового и микробиологического загрязнения ОС отходами животноводства.

Ключевые слова: запах, препараты для снижения запаха, отходы животноводства, микробиота, экологизация животноводства, обработка навоза.

Transformation of the microbiota of animal husbandry waste under the influence of chemical reagents to eliminate odor

© 2022. E. P. Kolevatykh¹ ORCID: 0000-0001-6147-3555²
L. V. Pilip² ORCID: 0000-0001-9695-7146², N. V. Syrchina³ ORCID: 0000-0001-8049-6760²
V. A. Kozvonin^{1,3} ORCID: 0000-0002-2447-6949², T. Ya. Ashikhmina^{3,4} ORCID: 0000-0003-4919-0047²
¹Kirov State Medical University,
112, K. Marksa St., Kirov, Russia, 610000,
²Vyatka State Agrotechnological University,
133, Oktyabrsky Prospekt, Kirov, Russia, 610017,

³Vyatka State University,

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

⁴Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,

28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

e-mail: nvms1956@mail.ru, pilip_larisa@mail.ru, ecolab2@gmail.com

The problem of odor pollution caused by the functioning of large livestock facilities does not lose its relevance. Searching solutions to this problem is one of the promising areas of modern science and production. In this regard it is interesting to use chemical reagents and additives for manure effluents in order to reduce the odor load. One of the key problems is the presence of a strong, unpleasant and persistent odor from pig manure and manure effluents formed in large volumes at enterprises. The active production of the gas components underlying this phenomenon is provided by certain types of microorganisms that make up the permanent microbiota of both pig intestines and pig manure. The effectiveness of using drugs to neutralize odors depends on their effect on the change in the microbiological composition of the substrate. The treatment of manure and sewage was carried out with preparations "BIOCTIC" and "BIUS". As an alternative, sulfuric acid and sodium hypochlorite were used, which are the waste products of chlorine production by electrolysis. As a result of the study, it was revealed that the use of "BIUS" led to an increase in *Clostridium* ssp. (78.22%), *Escherichia coli* (10.51%) and *Staphylococcus epidermidis* (6.6%), and the BIOCTIC creates favorable conditions for the reproduction of *Saccharomyces cerevisiae* (88.07%), *Rhodotorula glutinis* (5.87%) and *Peptostreptococcus anaerobius* (1.17%) in manure drains. When using H₂SO₄ in manure drains, *Bacteroides* sp. (53.42%), *S. cerevisiae* (12.02%), *R. glutinis* (12.02%), *Proteus* ssp. (9.35%), *Clostridium* ssp. (5.34%) prevail and the introduction of NaOCl leads to an increase in *S. cerevisiae* (87.91%), *Clostridium* ssp. (10.05%), *R. glutinis* (1.01%). Of particular interest is the detection of yeast of the genus *Rhodotorula* in surface films, which can serve as a marker of environmental pollution by animal waste. The analysis of the dynamics of the microbiota and its correlation with the process of suppressing gas formation during the introduction of various preparations will allow us to establish and use the optimal method for the greening of animal husbandry.

Keywords: smell, pig manure, microbiota, livestock ecology, manure treatment.

Биогенные отходы животноводческих предприятий (навоз, навозные стоки) являются источником эмиссии в окружающую среду широкого спектра разнообразных летучих соединений, многие из которых характеризуются выраженным неприятным запахом и отрицательным воздействием на продуктивность животных, здоровье персонала, а также качество жизни населения территорий, расположенных вблизи от мест содержания животноводческих ферм [1, 2]. К таким соединениям, прежде всего, следует отнести аммиак, сероводород, меркаптаны, летучие жирные кислоты. Запахообразующие (ЗОВ) и токсичные вещества образуются в результате микробиологического разложения содержащихся в отходах органических компонентов, при этом основной вклад в эмиссию газов вносит анаэробная микробиота [3, 4]. Согласно опубликованным данным, основным источником летучих жирных кислот являются бактерии рр. *Eubacterium* и *Clostridium* [5]; ведущими продуцентами аммиака – *C. aminophilum*, *Peptostreptococcus anaerobius* и *C. sticklandii* [6]; сероводорода – диссимилирующие сульфатредуцирующие бактерии рр. *Peptococcus* и *Desulfovibrio*, способные использовать сульфаты в качестве акцепторов электронов [7, 8].

Объём и состав выделяемых в атмосферу продуктов разложения зависят от видового состава населяющих отходы микроорганизмов (МО), их количества и активности протекающих метаболических процессов, что, в свою очередь, детерминируется химическим составом и свойствами субстрата, интенсивностью аэрации, температурой, влажностью, технологическими особенностями накопления, хранения и удаления отходов из помещений для содержания животных [9, 10]. Модификация соответствующих параметров приводит к трансформации микробных сообществ и изменению характера газовой эмиссии [11]. Установление связей между спецификой микробиоты и условиями её существования открывает возможности для управления процессами эмиссии ЗОВ из биогенных отходов. В настоящее время для регулирования численности и состава МО широкое применение находят химические методы, предполагающие обработку навозных стоков (НС) специальными реагентами или препаратами [12, 13].

Цель настоящей работы состояла в изучении воздействия реагентов и препаратов, используемых для снижения запахового загрязнения атмосферного воздуха, на микробиом и интенсивность газовой эмиссии из навозных стоков животноводческих предприятий.

Объекты и методы исследования

Для оценки влияния химических реагентов и специализированных препаратов (далее добавок) на микробиоту, интенсивность газовыделения и запах использовали нативные свиные НС, отобранные из навозных ванн. Влажность НС – 99%, рН – 6,8.

Для обработки НС применяли раствор серной кислоты (H_2SO_4), щелочной раствор гипохлорита натрия ($NaOCl$) и два специализированных препарата промышленного производства, предназначенные для устранения неприятного запаха: «БИОКТИК» и «Ускоритель биологических процессов «VIUS».

Серная кислота и гипохлорит натрия представляли собой отходы производства хлора методом электролиза водного раствора хлорида натрия (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», Кировская обл.). Содержание в отходной H_2SO_4 остаточного хлора – не более 0,01%; Hg – не более $2 \cdot 10^{-4}\%$. Массовая доля NaOH в щелочном растворе гипохлорита натрия: 3–5%, содержание $NaOCl$: 5–9%. Возможность использования соответствующих реагентов для снижения эмиссии ЗОВ из биогенных отходов обоснована в ряде опубликованных работ [13, 14].

Согласно информации, предоставляемой производителями, препараты «БИОКТИК» и «VIUS» позиционируются как безопасные средства, содержащие природные компоненты: ферменты, витамины, аминокислоты, минералы. Обработка биогенных отходов данными препаратами позволяет сократить время утилизации органических отходов, уничтожить неприятные запахи, улучшить очистку сточных вод. О наличии в составе препаратов ароматизаторов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) производители не сообщают. Вместе с тем, оба препарата представляли собой жидкости с интенсивным навязчивым запахом, характерным для синтетических ароматизаторов. При встряхивании на поверхности препаратов появлялась устойчивая пена, что свидетельствовало о наличии в их составе ПАВ.

Изучение влияния добавок на микробиоту и эмиссию газов проводили в лабораторных условиях. Навозные стоки помещали в стерильные пластиковые ёмкости (объём ёмкости – 1,5 л; объём НС – 1 л), после чего в НС вносили добавки, согласно вариантам эксперимента.

Варианты эксперимента: 1) НС без добавок (контроль); 2) НС + щелочной раствор гипохлорита натрия: 1 мл/л; 3) НС + раствор

H_2SO_4 (10% масс.) до рН 5,5; 4) НС + «VIUS» (согласно рекомендуемой производителем норме: 5 л концентрата на 1000 м^3 НС); 5) НС + «БИОКТИК» (согласно рекомендуемой норме: 1 л концентрата на 200 м^3 НС).

Препараты «VIUS» и «БИОКТИК» добавляли в виде рабочих растворов, которые готовили из товарных форм концентратов методом разбавления дистиллированной водой. Выделяющиеся газы собирали в пакеты для образцов газа из фторполимерной (PVF) плёнки толщиной 0,05 мм.

В течение эксперимента ёмкости с НС выдерживали в тёмном месте при температуре $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, что приближалось к условиям, характерным для навозных ванн. Общая продолжительность эксперимента составила 14 сут (соответствует стандартному времени накопления НС в ваннах). По окончании эксперимента измеряли объём выделившихся газов и оценивали характер запаха. Следует отметить, что содержащиеся в препаратах «VIUS» и «БИОКТИК» ароматизаторы маскировали естественный запах НС, осложняя, таким образом, процесс сенсорной оценки.

Для определения интенсивности и характера запаха органолептическим методом привлекали группу экспертов из 6 человек. Интенсивность запаха оценивали по шкале от 0 (запах отсутствует) до 3 (интенсивный неприятный запах).

Пробы биоплёнки для микробиологических исследований отбирали в стерильные ёмкости с поверхности НС. Отбор проб проводили с соблюдением правил асептики и антисептики. Образцы доставляли в микробиологическую лабораторию, где осуществляли ряд серийных десятикратных разведений, высеив материала на стандартные и специализированные питательные среды (модифицированный агаровый чашечный метод ОФС.1.7.2.0008.15) с последующим определением концентрации микробных клеток (КОЕ/г) и идентификацией МО с использованием биохимических тестов АНАЭРОтест 23, ЭНТЕРОтест 24N, СТАФИтест16, СТРЕПТОтест16, КАНДИДА-тест21. Для выделения анаэробных бактерий использовали питательные среды АнаэроАгар, микроанаэроостат, а также газогенерируемые пакеты для создания анаэробнобиоза (температура $37 \text{ }^\circ\text{C}$, время 24–72 сут). Культивирование дрожжей осуществляли на среде Сабуро и жидкой среде специального состава (сахароза, $NaNO_3$, KH_2PO_4 , KCl , $MgSO_4 \cdot 5H_2O$), пробы инкубировали при $26\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 7–14 дней.

Все исследования проводили в трёхкратной повторности. Статистическую обработку результатов выполняли стандартными методами с использованием встроенного пакета программ Microsoft Excel.

Результаты и обсуждение

В результате выполненных исследований установлено, что добавки химических реагентов и специализированных препаратов оказали существенное влияние на общее газыделение и характер запаха НС. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 1.

Исходные НС (1 вариант эксперимента) характеризовались объёмом газыделения на уровне 170 ± 15 мл/л при рН 6,8 и высокой интенсивностью запаха (3 балла). Внесение щелочного раствора NaOCl (вариант 2) в качестве окислителя и регулятора кислотности привело к увеличению рН НС до 7,4, снижению газыделения на 23% (относительно контроля) и уменьшению интенсивности запаха до 1 балла. Добавление отходной H_2SO_4 (вариант 3) привело к более резкому снижению объёма выделяемых газов (на 35%), при этом интенсивность неприятного запаха оценивалась также в 1 балл. Обработка НС препаратами «BIUS» и «БИОКТИК» не повлияла на рН НС. «BIUS» (вариант 4) достаточно эффективно снижал неприятный запах (до 1,5 баллов), однако объём выделяющихся из НС газов при добавлении этого препарата увеличился более чем в 2 раза. Добавка препарата «БИОКТИК» (вариант 5) привела к увеличению объёма выделяющихся газов в 1,3 раза, интенсивность запаха при этом изменилась незначительно – до 2,6 баллов.

На процесс газыделения оказывает влияние плёнка МО (биоплёнка), формирующаяся на поверхности НС. Биоплёнка представлена плотными колониями МО, которые снижают газыделение, изолируя НС от ОС, однако в процессе накопления НС в ваннах целостность биоплёнок постоянно нарушается [15].

Биоплёнки на поверхности НС во всех вариантах эксперимента (рис.), за исключением варианта с добавкой H_2SO_4 , сформировались достаточно быстро (в течение 2–3 сут). В варианте 3 (добавка H_2SO_4) сплошная плёнка появилась только к концу эксперимента, тогда как в других вариантах биоплёнки начали распадаться на отдельные фрагменты (рис., варианты 1, 2, 4, 5). Наиболее выраженная фрагментация плёнок наблюдалась в варианте 5.

Особый практический интерес представляло изучение микробного состава биоплёнок. Микроорганизмы, находящиеся в аэробных условиях на поверхности НС, могут активно использовать кислород для окисления различных органических и неорганических веществ, включая NH_3 , H_2S , летучие жирные кислоты и др., снижая таким образом эмиссию ЗОВ.

Согласно полученным результатам, в НС преобладали анаэробные МО *Clostridium* spp. (91,09%), *Escherichia coli* (6,07%), *Bacteroides* sp. (1,06%), *Sarcina ventriculi* (0,91%) и *Klebsiella* sp. (0,14%). Существенный интерес представляли дрожжи р. *Rhodotorula* (0,11%). Представители данного рода проявляют высокую устойчивость к ультрафиолетовому излучению, благодаря чему могут рассматриваться в качестве маркеров загрязнения ОС отходами животноводства, нефти, ртути, хрома и радиоактивных элементов. Дрожжи

Таблица 1 / Table 1

Влияние химических препаратов на эмиссию и запах газов, выделяющихся из навозных стоков
The effect of chemicals on the emission and odor of gases releasing from manure effluents

Показатель / Index	Вариант эксперимента / Variant of the experiment				
	1 контроль control	2	3	4	5
Объём выделившегося газа, мл на 1 л НС за 14 сут The volume of released gas, mL per 1 liter of manure runoff for 14 days	170±15	130±14	110±10	350±23	220±11
Интенсивность запах через 14 сут после внесения добавок, баллы Odor intensity, 14 days after the introduction of additives, points	3,0±0,2	1,0±0,5	1,0±0,3	1,5±0,4	2,6±0,3

Примечание: жирным шрифтом выделены статистически значимые отличия определяемых показателей от соответствующих показателей контрольного варианта ($p < 0,05$).

Note: statistically significant differences between the determined indicators and the corresponding indicators of the control variant are highlighted in bold ($p < 0,05$).

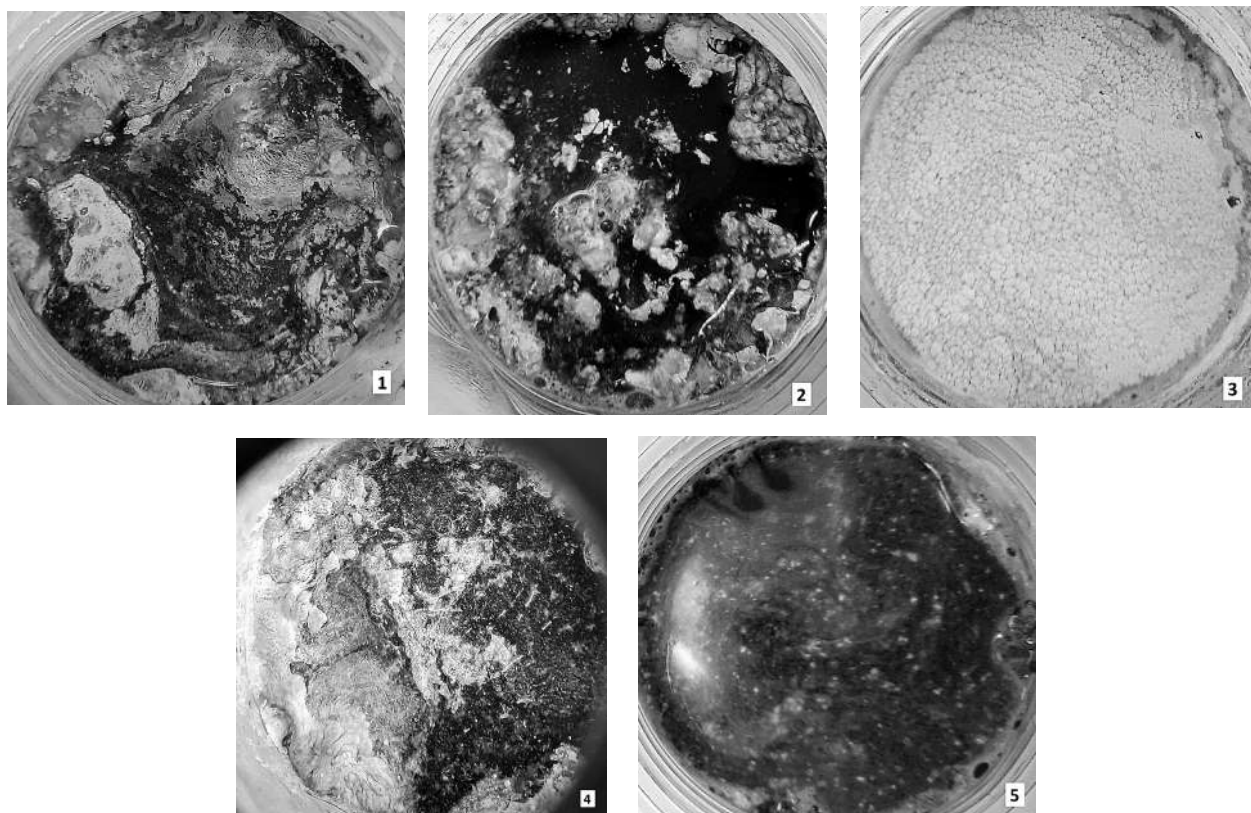


Рис. Биоплёнки на поверхности навозных стоков (1–5 – варианты эксперимента)
 Fig. Biofilms on the surface of manure effluents (1–5 are options of experiment)

р. *Rhodotorula* способны включать в свой метаболизм высокотоксичные полициклические ароматические углеводороды, что крайне важно в плане защиты ОС от соответствующих супертоксикантов.

Используемые для обработки НС реагенты оказали различное влияние на качественный и количественный состав микробиоты. Исходное значение общего количества микроорганизмов (ОКМ) нативных стоков составило $(6,59 \pm 1,17) \cdot 10^7$ КОЕ/мл. Снижение pH до 5,5 за счёт внесения отходной H_2SO_4 уменьшило ОКМ в 8,81 раза – до $(7,50 \pm 0,01) \cdot 10^6$ КОЕ/мл, что коррелирует со снижением общего газовыделения в 1,62 раза. При добавлении реагента окисляющего действия (NaOCl) ОКМ увеличилось в 1,21 раза до значения $(7,96 \pm 1,37) \cdot 10^7$ КОЕ/мл в сравнении с нативными НС, при этом общее газовыделение снизилось в 1,31 раза. Добавление «BIUS» привело к росту ОКМ в 1,16 раза – до $(7,62 \pm 1,18) \cdot 10^7$ КОЕ/мл, а газовыделение возросло в 2 раза. Внесение «БИОКТИК» практически не изменило ОКМ $((6,81 \pm 1,17) \cdot 10^7$ КОЕ/мл), однако газовыделение выросло в 1,3 раза.

Количественные данные микробиологического анализа отобранных образцов НС приведены в таблице 2.

Смещение pH до 5,5 и 7,1 привело к изменению микробиоценоза НС преимущественно за счёт снижения количества клостридий и кишечной палочки. В подкисленных НС преобладали *Bacteroides ovatus*, *B. vulgatus*, *B. fragilis* (53,42%), *Saccharomyces cerevisiae* (12,02%), *Rhodotorula glutinis* (12,02%), *Proteus* ssp. (9,35%), *Clostridium* ssp. (5,34%). При использовании щелочного раствора гипохлорита натрия резко возросло количество *S. cerevisiae* (до 87,91%), *Clostridium* ssp. – до 10,05%, *R. glutinis* – до 1,01% от всех МО данного сообщества.

Вариант с добавкой препарата «BIUS» характеризовался более высоким количеством *Clostridium* ssp. (78,22%), *Escherichia coli* (10,51%) и *Staphylococcus epidermidis* (6,6%). Внесение препарата «БИОКТИК» привело к доминированию *S. cerevisiae* (88,07%), *R. glutinis* (5,87%) и *Peptostreptococcus anaerobius* (1,17%).

Заключение

Согласно полученным результатам к наиболее значительной трансформации микробиоты НС привело подкисление их серной кислотой. Снижение pH до 5,5 способствовало

Таблица 2 / Table 2

Микробиоценоз свиных навозных стоков, КОЕ/мл
Microbiocenosis of pig manure slurry, CFU/mL

Микроорганизмы Microorganisms	Образцы (количество микроорганизмов в 1 мл – КОЕ/мл) Samples (number of microorganisms in 1 mL – CFU / mL)				
	1	2	3	4	5
Факультативные аэробы / Facultative aerobes					
<i>Staphylococcus aureus</i>	(3,0±0,8) · 10 ¹	(2,0±0,3) · 10 ¹	(2,0±0,3) · 10 ¹	(1,0±0,2) · 10 ¹	(7,0±1,8) · 10 ¹
<i>S. epidermidis</i>	(6,0±1,2) · 10 ⁴	(8,0±1,2) · 10 ⁴	(8,0±1,2) · 10 ⁴	(5,0±0,9) · 10⁶	(7,0±0,6) · 10 ⁵
<i>Enterococcus</i> sp.	(7,0±2,3) · 10 ²	(4,0±0,4) · 10 ¹	(8,0±1,1) · 10 ²	(6,0±1,1) · 10 ²	(6,0±0,9) · 10 ¹
<i>Escherichia coli</i>	(4,0±0,9) · 10 ⁶	(7,0±1,1) · 10⁴	(7,0±0,9) · 10⁴	(8,0±0,7) · 10⁶	(7,0±0,7) · 10⁵
<i>Klebsiella</i> sp.	(9,0±2,7) · 10 ⁴	(8,0±1,7) · 10 ⁴	(4,0±0,8) · 10⁴	(6,0±0,5) · 10 ⁴	(7,0±0,9) · 10 ⁴
<i>Proteus</i> ssp.	(6,0±1,7) · 10 ⁴	(5,0±0,8) · 10⁴	(7,0±1,4) · 10⁵	(6,0±0,9) · 10 ⁴	(9,0±1,2) · 10³
Анаэробы / Anaerobes					
<i>Clostridium</i> ssp.	(6,0±1,3) · 10 ⁷	(8,0±1,6) · 10⁶	(4,0±0,8) · 10⁵	(6,0±0,8) · 10 ⁷	(7,0±0,6) · 10⁵
<i>Bacteroides</i> sp.	(7,0±2,1) · 10 ⁵	(7,0±0,5) · 10⁴	(4,0±0,7) · 10⁶	(6,0±1,0) · 10⁴	(9,0±1,1) · 10⁴
<i>Fusobacterium</i> sp.	(7,0±2,7) · 10 ²	(6,0±0,9) · 10³	(6,0±1,2) · 10 ²	(7,0±0,9) · 10 ²	(5,0±0,3) · 10⁴
<i>Prevotella</i> sp.	(5,0±1,2) · 10 ²	(7,0±1,1) · 10³	(4,0±0,8) · 10³	(4,0±0,3) · 10 ²	(4,0±0,5) · 10⁴
<i>Alistipes putredinis</i>	(8,0±2,4) · 10 ²	(9,0±1,9) · 10 ²	(6,0±1,2) · 10³	(7,0±1,1) · 10⁴	(7,0±1,1) · 10⁴
<i>Capnocytophaga ochracea</i>	(9,0±2,8) · 10 ²	(5,0±1,2) · 10⁴	(5,0±0,9) · 10⁴	(6,0±0,9) · 10³	(7,0±1,2) · 10 ²
<i>Peptococcus niger</i>	(4,0±1,4) · 10 ³	(6,0±0,8) · 10⁴	(7,0±1,1) · 10²	(7,0±1,3) · 10⁴	(6,0±0,7) · 10⁴
<i>Peptostreptococcus anaerobius</i>	(6,0±2,1) · 10 ⁴	(7,0±1,1) · 10³	(9,0±2,1) · 10³	(6±0,5) · 10⁵	(8,0±0,6) · 10⁵
<i>Peptoniphilus asaccharolyticus</i>	(9,0±2,7) · 10 ²	(5,0±0,8) · 10⁴	(5,0±0,7) · 10⁴	(7,0±0,9) · 10⁵	(7,0±0,9) · 10³
<i>Sarcina ventriculi</i>	(6,0±1,8) · 10 ⁵	(5,0±0,7) · 10³	(7±1,2) · 10³	(6±0,3) · 10⁴	(6±1,1) · 10⁴
<i>Veillonella parvula</i>	отсутствует / not found				
<i>Anaerococcus prevotii</i>	(9,0±2,4) · 10 ²	(4,0±1,1) · 10⁴	(7±0,9) · 10⁴	(7,0±0,6) · 10⁴	(5,0±0,8) · 10³
<i>Acidaminococcus fermentans</i>	(7,0±1,9) · 10 ³	(5,0±0,9) · 10 ⁴	(6±0,6) · 10 ⁴	(6,0±0,7) · 10 ³	(6,0±1,2) · 10 ²
<i>Bifidobacterium</i> ssp.	(5,0±1,1) · 10 ⁴	(4,0±0,5) · 10 ⁴	(7*±1,1) · 10²	отсутствует not found	(7,0±1,1) · 10³
<i>Lactobacillus</i> ssp.	(7,0±2,1) · 10 ³	(7,0±1,2) · 10⁴	(9±1,4) · 10 ³	(6,0±0,5) · 10 ³	(6,0±0,7) · 10⁵
Аэробы / Aerobes					
<i>Pseudomonas</i> ssp.	(5,0±1,2) · 10 ³	отсутствует not found	отсутствует not found	(7,0±1,2) · 10²	(2,0±0,9) · 10⁴
Грибы / Fungi					
<i>Candida tropicalis</i>	(3,0±1,1) · 10 ⁴	(6,0±1,1) · 10 ⁴	(6,0±0,9) · 10 ⁴	(7,0±0,9) · 10⁵	(9,0±0,8) · 10 ⁴
<i>C. albicans</i>	(7,0±1,9) · 10 ⁴	(4,0±0,7) · 10 ⁴	(7,0±1,3) · 10 ⁴	(6,0±1,1) · 10 ⁴	(5,0±0,6) · 10 ⁴
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	(5,0±1,2) · 10 ⁴	(7,0±0,9) · 10⁷	(9,0±1,5) · 10⁵	(9,0±1,2) · 10 ⁴	(6,0±0,1) · 10⁷
<i>Rhodotorula glutinis</i>	(7,0±2,2) · 10 ⁴	(8,0±1,0) · 10⁵	(9,0±1,1) · 10⁵	(6,0±0,9) · 10⁵	(4,0±0,5) · 10⁶

Примечание: жирным шрифтом выделены статистически значимые отличия определяемых показателей от соответствующих показателей контрольного варианта (p < 0,05).

Note: statistically significant differences between the determined indicators and the corresponding indicators of the control variant are highlighted in bold (p < 0.05).

уменьшению общей численности МО, газообразования и выделения неприятных запахов, преимущественно за счёт подавления активности таких представителей гнилостной микрофлоры, как *Clostridium* ssp., *Peptostreptococcus* sp., *Escherichia coli* и *Peptococcus* sp. Численность

Proteus ssp. и *Bacteroides* sp., метаболизм которых связан с продуцированием NH₃, при подкислении несколько увеличилась, однако в кислой среде летучий NH₃ переходит в нелетучую форму – ион NH₄⁺, благодаря чему эмиссия этого вещества в атмосферу снижается.

Обработка НС щелочным раствором NaOCl привела к снижению общего объёма выделяющихся газов и уменьшению интенсивности запаха. Можно предположить, что соответствующий эффект обусловлен снижением численности *Escherichia coli*, *Clostridium* spp., *Bacteroides* sp. и *Peptostreptococcus* sp.

Использование препаратов «VIUS» и «БИОКТИК» увеличило объём выделяемых газов, общее количество МО при снижении интенсивности неприятного запаха, особенно при применении «VIUS». **Возрастание общего объёма выделяющихся газов, возможно, обусловлено эмульгированием компонентов навоза, входящими в состав препаратов поверхностно-активными веществами, и, таким образом, повышением биодоступности питательных веществ для МО.** Снижение интенсивности запаха под влиянием препаратов, скорее всего, обусловлено маскировкой ЗОВ ароматизаторами. Изменение микробиома НС произошло преимущественно за счёт увеличения численности *Clostridium* spp. (78,22%), *Escherichia coli* (10,51%) и *Staphylococcus epidermidis* (6,6%), не являющимися активными продуцентами компонентов неприятного запаха.

Наиболее эффективным методом профилактики запахового загрязнения является применение серной кислоты. Использование препаратов «VIUS» и «БИОКТИК» не показало их высокой эффективности.

References

1. Ni J.Q., Heber A.J., Sutton A.L., Kelly D.T., Patterson J.A., Kim S.T. Effect of swine manure dilution on ammonia, hydrogen sulfide, carbon dioxide, and sulfur dioxide releases // *Science of the Total Environment*. 2010. V. 408. No. 23. P. 5917–5923. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.031
2. Miller D.U., Farel V.Kh. The composition of pig manure is found by biochemical purpose, composition and accumulation of odorous compounds // *Animal Science*. 2003. No. 81. P. 2131–2138.
3. Mackie R.I., Stroot P.G., Varel V.H. Biochemical identification and biological origin of key odor components in livestock waste // *Animal Science*. 1998. No. 76. P. 1331–1342. doi: 10.2527/1998.7651331x
4. Gutarowska B., Matusiak R., Borowski S., Rajkowska A., Brycki B. Removal of odorous compounds from poultry manure by microorganisms on perlite – bentonite carrier // *Journal of Environmental Management*. 2014. V. 141. P. 70–76. doi: 10.1016/j.jenvman.2014.03.017
5. Zhu Y., Zheng G., Gao D., Chen T., Wu F., Niu M., Zou K. Odor composition analysis and odor indicator selection during sewage sludge composting // *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2016. V. 66. No. 9. P. 930–940. doi: 10.1080/10962247.2016.1188865
6. Ward B.K., Dufault R.J., Hassell R., Cutulle M.A. Affinity of hyperammonia-producing bacteria to produce bioammonium/ammonia utilizing five organic nitrogen substrates for potential use as an organic liquid fertilizer // *ACS Omega*. 2018. V. 3 No. 9. P. 11817–11822. doi: 10.1021/acsomega.7b02083
7. Whitehead T.R., Spence C., Cotta M.A. Inhibition of hydrogen sulfide, methane, and total gas production and sulfate-reducing bacteria in in vitro swine manure by tannins, with focus on condensed quebracho tannins // *Applied Microbiology Biotechnology*. 2013. No. 97. P. 8403–8409. doi: 10.1007/s00253-012-4562-6
8. St-Pierre B., Wright A.D.G. Implications from distinct sulfate-reducing bacteria populations between cattle manure and digestate in the elucidation of H₂S production during anaerobic digestion of animal slurry // *Applied Microbiology Biotechnology*. 2017. No. 101. P. 5543–5556. doi: 10.1007/s00253-017-8261-1
9. Wi J., Lee S., Kim E., Lee M., Koziel J.A., Ahn H. Evaluation of semi-continuous pit manure recharge system performance on mitigation of ammonia and hydrogen sulfide emissions from a swine finishing barn // *Atmosphere*. 2019. V. 10. No. 4. Article No. 170. doi: 10.3390/atmos10040170
10. Xue S.K., Chen S. Surface oxidation for reducing ammonia and hydrogen sulfide emissions from dairy manure storage // *Transactions of the ASAE*. V. 42. No. 5. P. 1401–1408. doi: 10.13031/2013.13303@1999
11. Pilip L.V., Kozvonin V.A., Syrchina N.V., Kolevatykh E.P., Ashikhmina T.Ya. Effects of acidifying manure effluent on its microbiological characteristics // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 3. P. 161–167 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-161-167
12. Syrchina N.V., Pilip L.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyryova N.N. Rational utilization of sulfuric acid waste generated during chlorine production // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 143–148 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-143-148
13. Pilip L.V. Method of air cleaning from odor-forming substances originating from pig complexes // *Tekhnologii i tekhnicheskie sredstva mekhanizirovannogo proizvodstva produktov rastenievodstva i zhivotnovodstva*. 2019. No. 4 (101). P. 137–146 (in Russian). doi: 10.24414/0131-5226-2019-10221
14. Terentev Yu.N., Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Pilip L.V. Reducing the emission of odorous substances in industrial pig breeding enterprises // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 2. P. 113–120 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-2-113-120
15. Garankina A.Yu., Kapustina O.A., Kartashova O.L. Regulation of the biofilm formation capacity in opportunistic pathogenic microorganisms // *Vestnik veterinarii*. 2011. No. 4 (59). P. 61–63 (in Russian).

Влияние высших растений в консорциуме с микроорганизмами на агрохимические показатели при биоремедиации нефтезагрязнённых земель

© 2022. В. И. Лямзин, магистрант,
И. Л. Бухарина, д. б. н., профессор, зав. кафедрой,
О. В. Здобяхина, магистрант, А. А. Исупова, магистрант,
Удмуртский государственный университет,
426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1,
e-mail: v-lyamzin@mail.ru

В статье приводятся результаты лабораторного эксперимента по исследованию влияния биопрепарата-нефтедеструктора, эндотрофного микромицета и высшего растения на агрохимические показатели нефтезагрязнённой дерново-подзолистой почвы разного механического состава. Для проведения эксперимента смоделирован этап биоремедиации супесчаной и суглинистой дерново-подзолистых почв с содержанием нефти объёмом 5 и 10%. В качестве мелиорантов в различных сочетаниях были использованы: биопрепарат-нефтедеструктор «Микрозим Петро Трит» (*Bacillus* sp., *Atherobacter* sp., *Nocordia* sp., *Rhodococcus* sp., *Pseudomonas* sp.) (контроль при использовании только биопрепарата), фитомелиорант мятлик луговой (*Poa pratensis* L.) и эндотрофный микромицет *Fusarium equiseti* (Corda) Sacc. Спустя 6 месяцев по окончании эксперимента в варианте с 5% уровнем загрязнения нефтью дерново-подзолистой суглинистой почвы и совместным внесением биопрепарата-нефтедеструктора, растения и эндотрофного гриба массовая доля подвижного фосфора уменьшилась достоверно в 1,5 раза, подвижного калия – почти в 2 раза по сравнению с контрольным вариантом. При 10% загрязнении дерново-подзолистой суглинистой почвы нефтью при применении этой же совокупности биоремедиантов выявлены максимальная доступность подвижного фосфора для растений и микроорганизмов и интенсивное разложение органического вещества по сравнению с использованием лишь биопрепарата-нефтедеструктора. На дерново-подзолистой супесчаной почве с 5 и 10% загрязнением использование консорциума мелиорантов привело к достоверным изменениям кислотности почвенного раствора, массовой доли подвижного калия и фосфора по сравнению с применением одного лишь биопрепарата.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение, биопрепарат, биоремедиация, эндотрофные микромицеты, биологический этап рекультивации, агрохимические показатели почвы.

Influence of plants in consortium with microorganisms on agrochemical indicators of oil-contaminated soils

© 2022. V. I. Lyamzin ORCID: 0000-0002-7550-3011, I. L. Bukharina ORCID: 0000-0001-8084-2547,
O. V. Zdobychina ORCID: 0000-0001-6794-5672, A. A. Isupova ORCID: 0000-0002-3994-0935,
Udmurt State University,
1, Universitetskaya St., Izhevsk, Russia, 426034,
e-mail: v-lyamzin@mail.ru

The article presents the results of laboratory experiment on the study of the effect of biological oil-product destructor, endotrophic fungi (micromycete) and higher plant on agrochemical parameters of oil-contaminated soddy podzolic soil of different soil texture. The bioremediation stage of sandy loam and loamy soddy podzolic soils with an oil content of 5 and 10% was simulated for the experiment. As ameliorants in various combinations were used: biologic “Mikrozim Petro Trit” (*Bacillus* sp., *Atherobacter* sp., *Nocordia* sp., *Rhodococcus* sp., *Pseudomonas* sp.) (control when using only a biological oil-product destructor), the plant ameliorant Kentucky bluegrass (*Poa pratensis* L.), and the endotrophic micromycete *Fusarium equiseti* (Corda) Sacc. After the end of the six month laboratory experiment the mass fraction of labile phosphorus in the variant with a 5% level contamination of loamy soddy podzolic soil with oil and the joint application of the oil-destructive biologic product, plant and endotrophic fungi of the genus *Fusarium* decreased certainly by 1.5 times, labile potassium almost 2 times compared with the control variant. Applying the same set of ameliorants was revealed maximum availability of labile phosphorus for plants and microorganisms and intensive organic matter degradation in comparison with the use only a biological oil-product destructor consisting of hydrocarbon-oxidizing microorganisms.

The application of plant in consortium with microorganisms led to significant changes in the actual soil acidity, the mass fraction of mobile potassium and phosphorus in comparison with the use of an only biological product on sandy loam soddy podzolic soil with 5 and 10% oil contamination.

Keywords: oil pollution, biological oil-product destructor, bioremediation, endotrophic fungi, biological stage of remediation, agrochemical indicators of soil.

Восстановление нефтезагрязнённых почв остаётся серьёзной экологической проблемой. Нефтяное загрязнение почв приводит к изменению тонких механизмов функционирования почв, окислительно-восстановительных процессов, снижению активности почвенных ферментов и биоразнообразия микробных комплексов [1]. Скорость процессов самоочищения почв от нефти в любой климатической зоне зависит от взаимодействия и эффективности физических, физико-химических и биологических факторов [2]. Вследствие невысокого естественного плодородия почв Удмуртской Республики и недостаточной скорости их самовосстановления в естественных климатических условиях при проведении работ по рекультивации нефтезагрязнённых почв наиболее эффективным является применение биоаугментации, т. е. применение биопрепаратов, содержащих штаммы микроорганизмов (МО), способных производить деструкцию нефти на более простые углеводороды [3]. Однако сложный химический состав нефти обуславливает различную степень их доступности воздействию МО. Кроме того, эффективность применения биопрепарата-нефтедеструктора зависит от почвенной среды: типа почвы, минерального и органического состава, температуры, влажности, содержания кислорода, процессов адсорбции, окисления, гидролиза, каталитического разложения, состава микробного комплекса [4]. Зачастую эти факторы не соответствуют оптимальным условиям для функционирования углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ) [5]. Вместе с тем применение биопрепаратов-нефтедеструкторов позволяет лишь только очищать загрязнённую почву от нефти, не восстанавливая её до исходных агрохимических и биологических параметров. Появляется необходимость не только в деструкции нефтяного загрязнения, но и в восстановлении агрохимических свойств почвы и её биологической активности.

На современном этапе исследований по биоремедиации почв значительное внимание уделяется использованию симбиотических связей организмов разной таксономической принадлежности [6]. Например, связи, воз-

никающие между высшими растениями и эндотрофными микромицетами, оказывают значительное влияние на развитие представителей обеих групп, а также на показатели плодородия почв, на процессы обмена биогенными элементами [7]. Устойчивость микоризы к полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ) и изменение скорости их деградации способствует приобретению растениями питательных веществ, что отражается на формировании растительного покрова на загрязнённой почве [8]. Такие подходы уже находят своё применение в ризоремедиации – стимулировании почвенных МО на этапе биоремедиации почв [9]. Так, при внесении микроскопических грибов (грибов-эндофитов) повышается усвоение фосфора растениями и активность их антиоксидантных ферментов [10], а при добавлении к ним почвенных МО происходит деструкция ПАУ [11]. Дальнейшее изучение особенностей функционирования эндотрофных микромицетов в загрязнённой почвенной среде является перспективной областью исследования при разработке биоремедиационных методов деструкции загрязняющих веществ [12].

Целью нашего исследования явилось изучение влияния мятлика лугового (*Poa pratensis* L.) в консорциуме с углеводородокисляющими микроорганизмами биопрепарата-нефтедеструктора «Микрозим Петро Трит» и эндофитным микромицетом *Fusarium equiseti* (Corda) Sacc. на агрохимические показатели при восстановлении нефтезагрязнённых земель.

Объекты и методы исследования

Исследование проведено методом многофакторного лабораторного эксперимента, моделирующего биологический этап восстановления нефтезагрязнённых земель. Схема эксперимента включала разное процентное содержание нефти в различных по механическому составу дерново-подзолистых почвах и использование для восстановления нефтезагрязнённых почв биопрепарата-нефтедеструктора «Микрозим Петро Трит», фиторемедианта мятлика лугового (*Poa pratensis* L.) и эндотрофного микромицета

Таблица 1 / Table 1

Схема лабораторного эксперимента / The scheme of laboratory experiment

Фактор А – содержание нефти в почве Factor A – oil content in soil	Фактор В – биоремедиант Factor B – bioremediant	Фактор С – механический состав дерново-подзолистой почвы Factor C – soddy podzolic soil texture	Варианты опыта Experience variants
A1 – содержание нефти 5% от массы почвы (50 г/кг) A1 – oil content 5% of the soil mass (50 g/kg)	B1* – Биопрепарат «Микрозим Петро Трит» (контроль) B2 – Мятлик луговой (<i>Poa pratensis</i> L.) фиторемедиант B3 – Фиторемедиант + грибы-эндоефиты рода <i>Fusarium</i> B4 – Биопрепарат «Микрозим Петро Трит» + фиторемедиант + грибы-эндоефиты рода <i>Fusarium</i>	C1 – супесчаная почва C1 – sandy loamy soil	A1B1C1 A1B2C1 A1B3C1 A1B4C1 A2B1C1 A2B2C1 A2B3C1 A2B4C1
A2 – содержание нефти 10% от массы почвы (100 г/кг) A2 – oil content 10% of the soil mass (100 g/kg)	B1* – Biological product “Microzyme Petro Trit” (control) B2 – <i>Poa pratensis</i> L. plant bioremediant B3 – plant bioremediant + <i>Fusarium</i> fungi B4 – Biological product “Microzyme PetroTrit” + plant bioremediant + <i>Fusarium</i> fungi	C2 – суглинистая почва C2 – loamy soil	A1B1C2 A1B2C2 A1B3C2 A1B4C2 A2B1C2 A2B2C2 A2B3C2 A2B4C2

Примечание: * – варианты A1B1C1, A2B1C1, A1B1C2 и A2B1C2 были использованы в качестве контрольных вариантов.

Note: * – variants A1B1C1, A1B1C2, A2B1C1 and A2B1C2 were used as control variants.

Fusarium equiseti (Corda) Sacc. Все варианты опыта закладывались в 4-х кратной повторности (табл. 1).

В качестве контроля (варианта сравнения) для каждого типа почв и степени загрязнения использован вариант с биопрепаратом «Микрозим Петро Трит»: для супесчаной почвы и 5% загрязнения нефтью – контроль A1B1C1 и для 10% загрязнения – A2B1C1; для суглинистой почвы с 5% загрязнением – A1B1C2 и для 10% загрязнения – A2B1C2. Таким образом, задачей эксперимента являлось выявление мелиоранта (группы мелиорантов), влияющих на агрохимические показатели при восстановлении разных типов почв при 5 и 10% загрязнении нефтью.

В лабораторном эксперименте использовали контейнеры, содержащие по 0,5 кг дерново-подзолистой супесчаной или суглинистой почвы, в которую, согласно схеме эксперимента, была внесена нефть массой 25 и 50 г (соответственно 50 и 100 г/кг) для моделирования 5 и 10% загрязнения почвы соответственно. Согласно схеме эксперимента, был внесён биопрепарат «Микрозим Петро Трит» в виде водной суспензии из расчёта 1 и 1,5 г на 1 кг почвы в вариантах 5 и 10%

загрязнения нефтью согласно технологии применения биопрепарата. Биопрепарат представляет собой микробиологический реагент биодеструктор нефтяных углеводородов, предназначенный для очистки почвы от загрязнения нефтяными углеводородами. Биоценоз биопрепарата представлен такими МО как *Bacillus* sp., *Atherobacter* sp., *Nocardia* sp., *Rhodococcus* sp., *Pseudomonas* sp. Спустя 10 дней в соответствующие схеме варианты опыта были посеяны семена мятлика лугового (*Poa pratensis* L.). Через 10 дней после прорастания семян в соответствующие варианты опыта была внесена грибная суспензия объёмом 25 мл на 1 контейнер (титр суспензии: споры – 5 млн шт./мл, фрагменты мицелия – 150 шт./мл). Для производства суспензии («Способ приготовления и внесения грибного биопрепарата для повышения устойчивости растений», решение о выдаче патента от 02.04.2020), была использована культура эндотрофного микромицета *F. equiseti* (Corda) Sacc., выделенная из корней растений, произрастающих в условиях длительного загрязнения почв тяжёлыми металлами.

Лабораторный эксперимент проводили в контролируемых условиях климатической

камеры BINDERKBWF. С 08:00 до 18:00 ч был установлен дневной режим: температура +23 °С, максимальное освещение 15000 лк и вентиляция. С 18:00 до 08:00 ч устанавливали ночной режим: температура +18 °С, вентиляция и отсутствие освещения. В вариантах опыта осуществлялся полив почвы, а в вариантах без растений регулярно производили аэрацию почвы (рыхление).

По завершении эксперимента был проведён анализ почв на содержание нефти и основные агрохимические показатели (ГОСТ 26483-85, ГОСТ Р 54650-2011, ГОСТ 26213-91, ГОСТ 26489-85, ГОСТ 26951-86) в аккредитованной лаборатории АО Агротехцентр «Удмуртский».

Результаты и обсуждение

Эксперимент проводили на дерново-подзолистых суглинистой и супесчаной почвах, наиболее подвергаемых нефтяному загрязнению в Удмуртии. По окончании эксперимента при 5 и 10% загрязнении супесчаной и суглинистой почв нефтью достоверных изменений в содержании нефти по вариантам опыта не обнаружено (табл. 2). При этом наблюдали значимые различия агрохимических показателей нефтезагрязнённых почв (табл. 2).

Достоверное увеличение показателя рН почвенного раствора выявлено в варианте А1В3С1 по сравнению с контрольным вариантом А1В1С1 (табл. 2). Таким образом, в супесчаной почве с 5% содержанием нефти использование совокупности мелиорантов фиторемедиант + гриб увеличивает значение рН почвы, сводя его в щелочную сторону. Для супесчаной почвы с 10% загрязнением нефтью в варианте А2В4С1 (полный комплекс мелиорантов) значение рН почвенного раствора оказалось достоверно ниже, чем в контрольном варианте А2В1С1, наблюдалось снижение показателя до нейтральных значений (табл. 2).

В супесчаной почве с 5% загрязнением нефтью содержание подвижного фосфора и калия в варианте А1В3С1 оказалось достоверно меньше в 2,5 и 1,5 раза соответственно, чем в контрольном варианте, что объясняется более интенсивным поглощением этих элементов растениями по сравнению с УОМ (табл. 2). На этих же почвах при 10% загрязнении (варианты А2В2С1 и А2В3С1) выявлено достоверное снижение массовой доли фосфора в 2,2 и 2,4 раза соответственно по сравнению с контрольным вариантом. Растение мелио-

рант, а также совокупность растения и гриба проявляют большую активность в усвоении фосфора, чем отдельно внесённые УОМ биопрепарата или же полная совокупность мелиорантов.

При 5% загрязнении содержание массовой доли подвижного калия по окончании эксперимента в варианте А1В4С2 оказалось достоверно почти в 2 раза меньше, чем в контрольном (А1В1С2) варианте, и более чем в 1,5 раза достоверно меньше, чем в вариантах А1В2С2 и А1В3С2 (табл. 2). Полученные результаты подтверждают, что совместное применение биопрепарата-нефтедеструктора, грибов-эндофитов и растений повышает доступность подвижного калия, как для растений, так и для МО при 5% загрязнении суглинистой почвы нефтью.

На суглинистых почвах результаты определения агрохимических показателей почвы по окончании эксперимента отличались от результатов на супесчаных грунтах. При 5% загрязнении использование полного консорциума мелиорантов привело к достоверному снижению содержания подвижного фосфора почти в 1,5 раза по сравнению с контрольным вариантом применения биопрепарата (табл. 2). При 10% загрязнении выявлено существенно меньшее по сравнению с контролем содержание подвижного фосфора (в 1,8 и 1,7 раза для вариантов А2В3С2 и А2В4С2 соответственно) (табл. 2). Таким образом, совместное применение биопрепарата, эндотрофных грибов и растений повышает доступность подвижного фосфора как для растений, так и для МО при 5 и 10% загрязнении суглинистой почвы.

На суглинистых почвах применение разных мелиорантов повлияло на содержание нитратного азота и массовую долю органического вещества в почве при 10% загрязнении почв нефтью. В варианте А2В3С2 содержание нитратного азота достоверно уменьшилось почти в 2 раза по сравнению с контрольным вариантом, и почти в 1,2 раза по сравнению с вариантом А2В2С2 (табл. 2). Это можно объяснить положительной ролью грибов-эндофитов в снабжении растений азотом в форме нитратов. На этом же типе почв также при 10% содержании нефти при использовании полного консорциума мелиорантов (А2В4С2) по окончании вегетационного эксперимента выявлено существенно более низкое, по сравнению с использованием только биопрепарата, содержание органического вещества в почве, что указывает на эффективность разложения органического вещества МО и повышения его

Таблица 2 / Table 2

Агрохимические показатели нефтезагрязнённых почв после завершения лабораторного эксперимента
 Agrochemical indicators of oil-contaminated soils at the end of the laboratory experiment

Механический состав дерново-подзолистой почвы / Soddy podzolic soil texture	Содержание нефти Oil concentration	Биоремедианты* / Bioremediates*			
		B1	B2	B3	B4
		содержание нефти, мг/кг / oil concentration, mg/kg			
Суглинистая Loamy soil	5%	9900±3500**	13800±3500	11300±2800	12000±3000
	10%	20300±5100	26600±6700	23800±6000	22000±5500
Супесчаная Sandy loamy soil	5%	11000±2800	16600±4100	13000±3300	11600±2800
	10%	27000±6800	31000±7700	32500±8100	27900±7000
pH солевой вытяжки / pH range of salt extract					
Суглинистая Loamy soil	5%	7,4±0,1	7,4±0,1	7,3±0,1	7,4±0,1
	10%	7,3±0,1	7,5±0,1	7,5±0,1	7,5±0,1
Супесчаная Sandy loamy soil	5%	6,7±0,1	6,9±0,1	7,2±0,1	6,9±0,1
	10%	7,1±0,1	7,0±0,1	7,0±0,1	6,8±0,1
Массовая доля подвижного калия, мг/кг Mass fraction of labile potassium, mg/kg					
Суглинистая Loamy soil	5%	61±12	52±10	57±11	32±6
	10%	35±7	32±6	29±6	29±6
Супесчаная Sandy loamy soil	5%	31±6	23±5	20±4	22±4
	10%	33±7	28±6	26±5	34±7
Массовая доля подвижного фосфора, мг/кг Mass fraction of labile phosphorus, mg/kg					
Суглинистая Loamy soil	5%	129±25	145±29	127±25	86±17
	10%	91±18	61±29	51±10	53±11
Супесчаная Sandy loamy soil	5%	30±11	16±6	12±4	19±7
	10%	53±11	24±8	22±8	41±8
Массовая доля органического вещества, % Mass fraction of organic matter, %					
Суглинистая Loamy soil	5%	3,5±0,5	3,3±0,5	3,3±0,5	3,5±0,5
	10%	4,5±0,7	6,5±0,7	4,7±0,7	2,8±0,6
Супесчаная Sandy loamy soil	5%	5,3±0,5	4,4±0,7	5,1±0,5	5,3±0,5
	10%	8,1±0,8	6,2±0,6	8,8±0,9	7,7±0,8
Массовая доля нитратного азота, мг/кг Mass fraction of nitrate nitrogen, mg/kg					
Суглинистая Loamy soil	5%	5,5±1,7	3,1±0,9	3,5±1,1	3±0,9
	10%	7,6±2,3	4,7±1,4	< 2,8	5,5±1,7
Супесчаная Sandy loamy soil	5%	3,1±0,9	< 2,8	< 2,8	3,5±1,1
	10%	4,9±1,5	4,5±1,4	3,3±1,0	6,6±2,0

Примечание: * – биоремедианты: B1 – биопрепарат «Микрозим Петро Трит», B2 – мятлики луговой (*Poa pratensis* L.), B3 – фиторемедиант + грибы-эндофиты р. *Fusarium*, B4 – биопрепарат «Микрозим Петро Трит» + фиторемедиант + грибы-эндофиты р. *Fusarium*; ** – среднее значение показателя ± стандартное отклонение.

Note: * – bioremediates: B1 – biological product “Microzyme PetroTrit”, B2 – plant bioremediant, B3 – plant bioremediant + *Fusarium* fungi, B4 – biological product “Microzyme PetroTrit” + plant bioremediant + *Fusarium* fungi; ** – average value of the parameter ± standard deviation.

доступности для растений при использовании полного консорциума мелиорантов.

Заключение

Предложенные совокупности мелиорантов оказали влияние на агрохимические показатели нефтезагрязнённых почв по сравнению с использованием лишь биопрепарата-нефтедеструктора. На супесчаной почве при концентрации нефти 5% и использовании в качестве мелиоранта сочетания растение + микромицет происходит увеличение значений рН почвенного раствора, а также достоверное снижение содержания подвижных форм калия и фосфора. При 10% загрязнении нефтью при применении фиторемедианта, а также совокупности мелиорантов фиторемедиант + гриб, наблюдается достоверное уменьшение подвижного фосфора, а при использовании полного консорциума мелиорантов – снижение рН почвенного раствора до нейтральных показателей. На суглинистой почве с концентрацией нефти 5% и полным консорциумом мелиорантов выявлено достоверное уменьшение содержания подвижных форм калия и фосфора, а при 10% нефти в почве – достоверное снижение содержания органического вещества в почве по сравнению с применением лишь биопрепарата-нефтедеструктора. Сочетание фиторемедианта и гриба при содержании нефти 10% в суглинистой почве привело к снижению содержания нитратного азота.

Результаты эксперимента показали, что в условиях нефтяного загрязнения грибы-эндифиты способны влиять на интенсивность разложения органического вещества почвы и на содержание минеральных элементов в почве, скорее всего, на их доступность как для УОМ, так и для растений.

References

1. Kulikova O.A., Terekhova V.A., Mazlova E.A., Nishkevich Yu.A., Kydralievа K.A. Ecotoxicological characteristics of oil-contaminated soils (sludges) after their reagent treatment // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 3. P. 120–126 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-3-120-126
2. Khabibullina F.M., Ibatullina I.Z. Transformation of the micromycetes community in peat-gley soils of

the Far North with oil pollution // *Theoretical and Applied Ecology*. 2011. No. 3. P. 76–85 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2011-3-076-085

3. Nazarko M.D., Shcherbakov V.G., Aleksandrova A.V. Prospects of using microorganisms for biodegradation of oil contamination of soils // *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*. 2004. No. 4. P. 89–91 (in Russian).

4. Rashmi M., Venkateswara S.V. Mycoremediation of heavy metal and hydrocarbon pollutants by endophytic fungi // *Mycoremediation and Environmental Sustainability. Fungal Biology*. 2017. V. 1. P. 133–151. doi: 10.1007/978-3-319-68957-9_8

5. Lyamzin V.I., Bukharina I.L., Zdobyakhina O.V., Islamova N.A., Zagrebina V.S. Research of the effectiveness of the joint application of the biological product and endotrophic fungi at the stage of biological recovery of oil contaminated soils // *Astrakhanskiy vestnik ekologicheskogo obrazovaniya*. 2018. No. 3 (45). P. 94–98 (in Russian).

6. Christofi N., Ivshina I.B., Kuykina M.S. Biological treatment of crude oil contaminated soil in Russia // *Contaminated land and groundwater. Future directions*. London: Geological Society Engineering Geology Publications, 1998. V. 14. P. 45–51.

7. Kireyeva N.A., Galimzyanova N.F., Miftakhova A.M. Micromycetes of soils polluted with oil and their phytotoxicity // *Mikologiya i fitopatologiya*. 2000. No. 1. P. 36–41 (in Russian).

8. Miftakhova A.M. Some aspects of the relationship between higher plants and microscopic fungi in soils polluted with oil // *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2005. No. 3. P. 41–46 (in Russian).

9. Prabhu A.A., Chityala S., Jayachandran D., Naik N., Dasu V.V. Rhizoremediation of environmental contaminants using microbial communities // *Plant-microbe interactions in agro-ecological* / Eds. D.P. Singh, H.B. Singh, R. Prabha. Singapore: Springer, 2017. P. 433–453. doi: 10.1007/978-981-10-6593-4_17

10. Nadeem S.M., Khan M.Y., Waqas M.R., Binyamin R., Akhtar S., Zahir Z.A. Arbuscular mycorrhizas: an overview // *Arbuscular mycorrhizas and stress tolerance of plants* / Ed. Q.-Sh. Wu. Singapore: Springer, 2017. P. 1–24. doi: 10.1007/978-981-10-4115-0_1

11. Fecih T., Baoune H. Arbuscular mycorrhizal fungi remediation potential of organic and inorganic compounds // *Microbial Technology for the Welfare of Society, Microorganisms for Sustainability*. 2019. V. 17. P. 247–257. doi: 10.1007/978-981-13-8844-6_11

12. Mathur N., Singh J., Bohra S. Arbuscular mycorrhizal fungi: a potential tool for phytoremediation // *Journal of Plant Sciences*. 2007. V. 2. P. 127–140. doi: 10.3923/jps.2007.127.140

Оценка эффективности ремедиации нефтезагрязнённых почв сорбционно-биологическими методами в лабораторных условиях

© 2022. Д. М. Успанова¹, аспирант, О. В. Нечаева¹, д. б. н., профессор, О. В. Абросимова¹, к. б. н., доцент, Е. В. Глинская^{1,2}, к. б. н., доцент, Е. И. Тихомирова¹, д. б. н., профессор, Н. В. Беспалова¹, к. ф-м. н., доцент,
¹Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., 410052, Россия, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77,
²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, 4100012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83,
 e-mail: olgav.nechaeva@mail.ru, elenavg-2007@yandex.ru

Статья посвящена использованию сорбционно-биологического метода в ремедиации нефтезагрязнённых почв. Объектом исследования являлась дерново-подзолистая почва с содержанием нефтепродуктов 2217 ± 10 мг/кг. В качестве микроорганизма-биодеструктора был выбран штамм бактерий *Bacillus pumilus* KM. В качестве природного сорбента использовали бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан). В образцы почвы вносили 1% взвеси суточной культуры бактерий, 0,5 или 1% сорбента. Для оценки эффективности ремедиации использовали тест-культуру *Raphanus sativus* L. Проводили измерения длины корневой и надземной частей проростков, а также регистрировали количество проросших семян в контрольном и опытных вариантах. Наибольшая эффективность снижения показателей фитотоксичности установлена для образцов почв, содержащих 1% бентонита или 1% взвеси бактерий. Наиболее высокой энергией прорастания семян тест-объекта характеризовалась почвенная вытяжка образца, в котором бактерии *B. pumilus* KM и сорбент находились в течение 30 дней. При внесении в почвенные образцы бактерий *B. pumilus* KM или бентонита динамика изменения фитотоксичности почв зависела от концентрации вносимого сорбента и длительности циркуляции микроорганизмов-деструкторов.

Ключевые слова: фитотоксичность, нефтезагрязнённые почвы, биоремедиация, бентонит, *Bacillus pumilus* KM.

Evaluation of the efficiency of remediation of oil-contaminated soils by sorption-biological methods in laboratory conditions

© 2022. D. M. Uspanova¹ ORCID: 0000-0002-3745-9494, O. V. Nechaeva¹ ORCID: 0000-0003-3331-1051, O. V. Abrosimova¹ ORCID: 0000-0002-0754-8373, E. V. Glinskaya^{1,2} ORCID: 0000-0002-1675-5438, E. I. Tikhomirova¹ ORCID: 0000-0001-6030-7344, N. V. Bepalova¹ ORCID: 0000-0003-3733-3119,
¹Saratov State Technical University named after Y. Gagarin, 77, Politechnicheskaya St., Saratov, Russia, 410052,
²Saratov National Research State University named after N. G. Chernyshevsky, 83, Astrakhanskaya St., Saratov, Russia, 4100012,
 e-mail: olgav.nechaeva@mail.ru, elenavg-2007@yandex.ru

The article is devoted to the use of the sorption-biological method of remediation of oil-contaminated soils. The object of the study was sod-podzolic soil with chronic oil pollution with an oil content of 2217 ± 10 mg/kg. A strain of saprophytic bacteria *Bacillus pumilus* KM with established carbohydrate-oxidizing activity, high adhesive ability and absence of virulence factors was selected as a biodestructive microorganism. Bentonite from the Dash-Salakhli deposit (Azerbaijan) was used as a natural sorbent with a high sorption capacity. For research, 1% of the suspension of the daily culture of bacteria, 0.5 or 1% of the sorbent was added to the soil samples. The effectiveness of remediation was assessed by changes in the phytotoxicity of soil samples on the test culture *Raphanus sativus* L., the seeds of which were treated with soil extracts. For this purpose, the length of the root and ground parts of the seedlings was measured, and the number of germinated seeds in the control and experimental samples was recorded. The greatest efficiency of reducing phytotoxicity was established for soil samples containing 1% bentonite or 1% bacterial suspension. On the 4th day of the experiment, the root part of the test object was absent, but the length of the ground parts of the plant exceeded the control values by 5.8 and 5.6 times, respectively. Similar results were obtained on the 12th day of the experiment: when

processing these samples of soil extracts, the intensity of root formation exceeded the control values by 3.9 and 3.3 times, the length of the ground part by 2.0 and 1.9 times, respectively. 30 days after the introduction of bacteria and sorbent into soil samples, the greatest intensity of reduction in soil phytotoxicity was established for similar samples. On the 4th day of the experiment, the length of the ground part exceeded the control values by 4.9 and 4.4 times, and on the 12th day – by 1.9 and 1.8 times, respectively. The formation of the root part of the plants occurred on day 12 and their length also exceeded the control by 5.9 and 5.3 times. The highest seed germination energy of the test object was characterized by soil extraction of the sample in which bacteria *B. pumilus* KM and sorbent were kept for 30 days. The most intense decrease in the toxicity index of soil samples was observed with the introduction of 1% sorbent or in the presence of 1% strain of *B. pumilus* KM for 30 days. When introducing bacteria *B. pumilus* KM or bentonite into soil samples, the dynamics of changes in the phytotoxicity of soils depends on the concentration of the introduced sorbent and the duration of circulation of destructive microorganisms.

Keywords: phytotoxicity, oil-contaminated soils, bioremediation, bentonite, *Bacillus pumilus* KM.

Углеводороды нефти относятся к приоритетным загрязнителям и являются одними из наиболее экологически опасных поллютантов [1, 2]. В ходе добычи, транспортировки и переработки, которые сопряжены с возникновением аварийных ситуаций, нефть попадает в окружающую среду (ОС), оказывая неблагоприятное воздействие, прежде всего, на почву. Это приводит к нарушению морфологии почвенного профиля, за счёт токсического действия происходит деградация покрова земель, снижается их продуктивность, дыхательная и ферментативная активность. Из-за нарушения соотношения между основными группами резидентных почвенных микроорганизмов (МО) или их полного уничтожения уменьшается скорость микробного самоочищения [3–5]. В связи с этим поиск эффективных методов очистки почв с хроническим нефтяным загрязнением является одной из важнейших задач.

Наиболее эффективной и экологически безопасной технологией очистки почв является биоремедиация, основанная на способности углеводородоокисляющих МО к утилизации различных фракций нефти [6]. Углеводородоокисляющие МО включают в себя представителей бактерий и микромицетов, способных использовать в качестве источника энергии углеводороды нефти. Их качественный состав может отличаться в зависимости от почв, но в большинстве это представители рр. *Pseudomonas*, *Mycobacterium*, *Bacillus*, *Candida*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium* и др. [7–12].

В настоящее время нефтеокисляющие МО составляют основу биопрепаратов, которые могут быть использованы для утилизации нефтяных загрязнений. Однако низкая эффективность их применения может быть связана, с одной стороны, действием лёгких фракций нефти, которые отличаются высокой токсичностью, а, с другой стороны, недоступностью для многих МО её тяжёлых фракций, особенно при их адсорбции на почвенных коллоидах. Также в качестве лимитирующих факторов эффек-

тивной биодеструкции выступает температура ОС и высокая концентрация солей, которые приводят к снижению скорости или блокировке метаболических реакций в клетках МО. Это и определяет поиск высокоэффективных штаммов микроорганизмов-биодеструкторов, которые, помимо широкого спектра нефтеокисляющих ферментов, способны сохранять свою биохимическую активность в широком диапазоне температур и засоленности почвы. Повышение устойчивости деструкторов может быть достигнуто использованием в составе биопрепаратов сорбентов, которые способны не только извлекать и концентрировать поллютанты, но и иммобилизовать на своей поверхности МО, тем самым обеспечивая их толерантность к действию неблагоприятных средовых факторов [13, 14]. При выборе сорбента предпочтения отдаются природному сырью, использование которого не приводит к нарушению баланса в ОС [15–20]. Среди агроминералов, применяемых в качестве сорбентов, особый интерес представляют бентониты, поскольку они характеризуются высокой сорбционной ёмкостью [21].

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы являлась оценка эффективности биоремедиации нефтезагрязнённых почв с использованием природного сорбента бентонита и штамма сапрофитных бактерий *Bacillus pumilus* KM.

Объекты и методы исследования

Определение фитотоксичности образцов нефтезагрязнённой почвы проводили на базе НОЦ «Промышленная экология» СГТУ имени Гагарина Ю.А. Объектом исследования являлась хронически загрязнённая нефтью почва (тип подзолистая, подтип дерново-подзолистая) (Московская область, с. Колонтаево) с исходной концентрацией нефтепродуктов 2217 ± 10 мг/кг. Предварительно исследуемый образец почвы подвергали

Варианты эксперимента / Experiment options

Лабораторный шифр образца Laboratory sample code	Содержание в образце, % / Content in the sample, %	
	бентонит bentonite	взвесь бактерий <i>B. pumilus</i> КМ suspension of bacteria <i>B. pumilus</i> КМ
Контроль / Control	0	0
1	0,5	0
2	0,5	1
3	1	1
4	0	1
5	1	0

стерилизации в автоклаве при давлении 1 атм для уничтожения аборигенной микрофлоры. В образцы почвы вносили культуру бактерий *B. pumilus* КМ из коллекции кафедры микробиологии и физиологии растений СГУ имени Н.Г. Чернышевского, природный сорбент – бентонит (Даш-Салахлинское месторождение, Азербайджан), а также их комбинации, оптимальные концентрации которых были подобраны экспериментальным путём. Выбор штамма бактерий *B. pumilus* был связан с тем, что ранее проведённые исследования показали его биологическую безопасность, высокую ферментативную активность и адгезивную способность, что позволило рассматривать его в качестве компонента биопрепарата, а также для конструирования его иммобилизованной формы на гранулах бентонита [22]. Выбор сорбента был связан с его высокой пористостью, сорбционной способностью, а также наличием в структуре гранул полостей, необходимых для заселения МО [23–25]. Бактерии выращивали на среде ГРМ (Россия, Оболенск) при температуре 28 °С в течение 24 ч, затем готовили взвесь в физиологическом растворе по стандарту мутности 10 ед. (ГИСК Л. А. Тарасевича). Предварительно были подготовлены образцы почвы массой 500 г, которые помещали в пластиковые контейнеры с крышкой. В образцы почвы вносили бактериальную взвесь, сорбент, а также их комбинации в процентном соотношении от массы почвы (табл. 1). Контролем служил исходный образец исследуемой почвы.

Для изучения фитотоксичности исследуемых образцов почвы применяли метод проростков (ФР 1.39.2006.02264), который позволяет оценивать динамику токсического действия нефтепродуктов и изменение токсичности почв при внесении в пробы бактерий и сорбента [26]. В качестве тест-культуры использовали семена редиса *Raphanus sativus* L., которые в количестве 10 шт. помещали на фильтровальную бумагу в чашки Петри и смачивали приготовленными вытяжками

контрольных и опытных проб почвы. По мере высыхания семена увлажняли повторно. Подготовку образцов семян проводили для каждой серии экспериментов. Первые замеры длины корневой и надземной части проростков проводили на 4-й день, также подсчитывали количество проросших семян в контрольном и опытных вариантах. Повторный замер вегетативных частей растений проводили на 12-й день эксперимента. В экспериментах проводили определение следующих показателей: длину надземной и корневой частей проростков; энергию прорастания семян; индекс токсичности исследуемых образцов почвы.

Энергию прорастания (B) определяли по формуле:

$$B = a/b \cdot 100\%, \quad (1)$$

где a – число проросших семян; b – общее количество семян в опыте.

На основании среднеарифметических значений длин надземной и корневой частей проростков был рассчитан индекс токсичности оцениваемого фактора ($ИТФ$) [26]:

$$ИТФ = T\Phi_o / T\Phi_k, \quad (2)$$

где $T\Phi_o$ – значение регистрируемой тест-функции в опыте; $T\Phi_k$ – значение регистрируемой тест-функции в контроле (65%).

Согласно оценочной шкале токсичности почв устанавливались следующие показатели.

Стимуляция – $ИТФ > 1,1$.

Норма – $ИТФ = 0,91–1,10$.

Низкая токсичность – $ИТФ = 0,71–0,90$.

Средняя токсичность – $ИТФ = 0,5–0,7$.

Высокая токсичность (LD_{50}) – $ИТФ < 0,5$.

Сверхвысокая токсичность – $ИТФ = 0$.

Для подтверждения достоверности полученных результатов исследования проводили в пятикратной повторности. Статистическую обработку результатов осуществляли с применением пакета прикладных программ Statis-

tica 6.0 (for Windows; «Stat Soft Inc.», США), Statgraph (Version 2.6; Coulter), Microsoft Excel 2003 (for Windows XP). Различия между вариантами считали статистически значимыми при $p \leq 0,05$.

Результаты и обсуждение

На первом этапе работы для получения почвенной вытяжки экспозиция культуры бактерий, сорбента и их комбинации в образцах почвы составила 2 дня. Результаты проведённых исследований показали, что при обработке семян *R. sativus* как контрольной, так и опытными почвенными вытяжками на 4-й день от начала эксперимента корневая часть отсутствовала. Надземные части проросших семян тест-объекта, обработанные опытными образцами почвенных вытяжек, формировались более интенсивно по сравнению с контрольным образцом, причём наибольшую стимуляцию роста растения наблюдали при обработке образцами почвенной вытяжки, содержащими только 1% сорбента бентонита (длина надземной части превышала контроль в 5,8 раза) или клетки модельного штамма (длина надземной части превышала контроль в 5,6 раза) (рис. 1).

На 12-й день от начала эксперимента корневую часть образовывали все семена *R. sativus*, наибольшая интенсивность корнеобразования показана при обработке почвен-

ными вытяжками, содержащими 1% бентонита (длина корней превышала контроль в 3,9 раза) или взвесь бактерий без добавления сорбента (длина корней превышала контроль в 3,3 раза). Аналогичные результаты были получены и для надземных частей тест-объекта. Длина надземных частей проростков редиса при обработке почвенными вытяжками, содержащими 1% бентонита, превышала контроль в 2 раза, а при использовании взвеси бактерий без сорбента – в 1,9 раза по сравнению с контролем.

Представляло интерес оценить влияние продолжительности экспозиции ремедиационных компонентов на фитотоксичность хронически загрязнённых нефтью почв. Для этого опытные образцы нефтезагрязнённых почв оставляли на 30 дней при комнатной температуре. Дальнейшие исследования проводили аналогичным образом. Было установлено, что на 3-й день от начала эксперимента корневая часть растения отсутствовала при обработке семян почвенными вытяжками всех образцов нефтезагрязнённых почв, а надземная часть наиболее интенсивно формировалась при воздействии почвенных вытяжек, содержащих только клетки модельного штамма (длина надземной части превышала контроль в 4,4 раза) или 1% сорбента бентонита (длина надземной части превышала контроль в 4,9 раза) (рис. 2).

На 10-й день от начала эксперимента показатели формирования корневой части

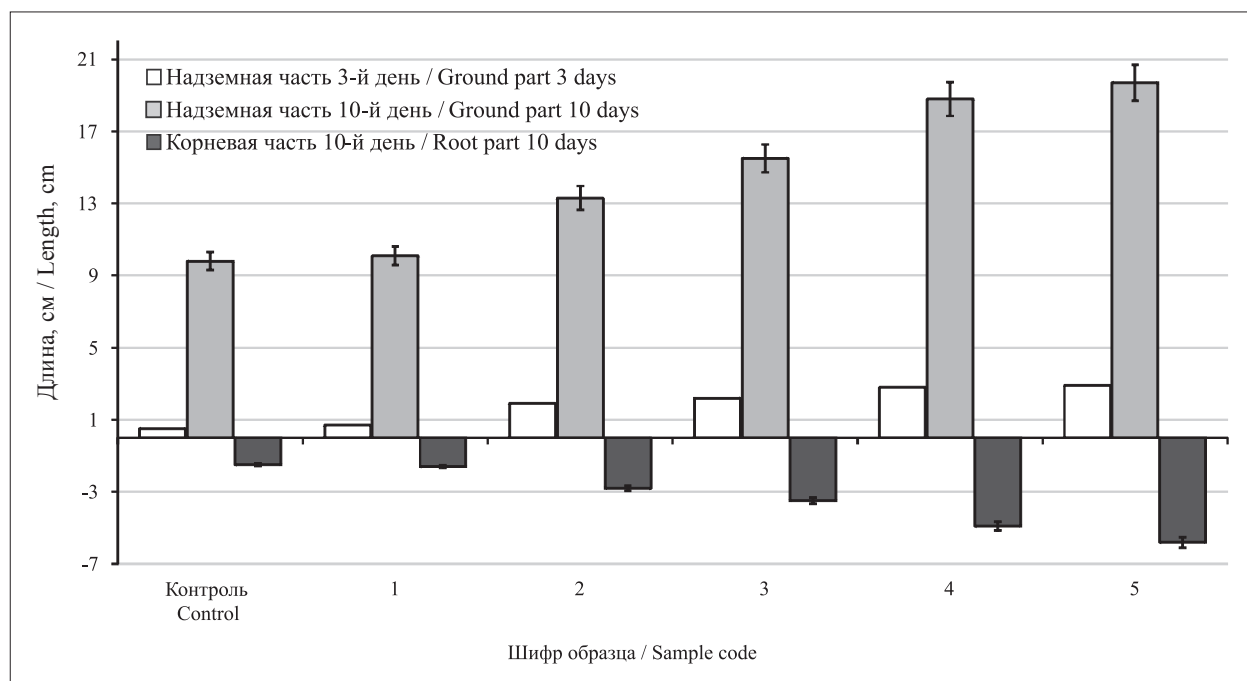


Рис. 1. Длина надземной и корневой частей проросших семян *R. sativus*, обработанных почвенными вытяжками (экспозиция 2 дня) ($p \leq 0,05$) (варианты эксперимента см. в таблице 1)

Fig. 1. The length of the ground and root parts of germinated seeds of *R. sativus*, treated with soil extracts (exposure for 2 days) ($p \leq 0.05$) (experimental options see Table 1)

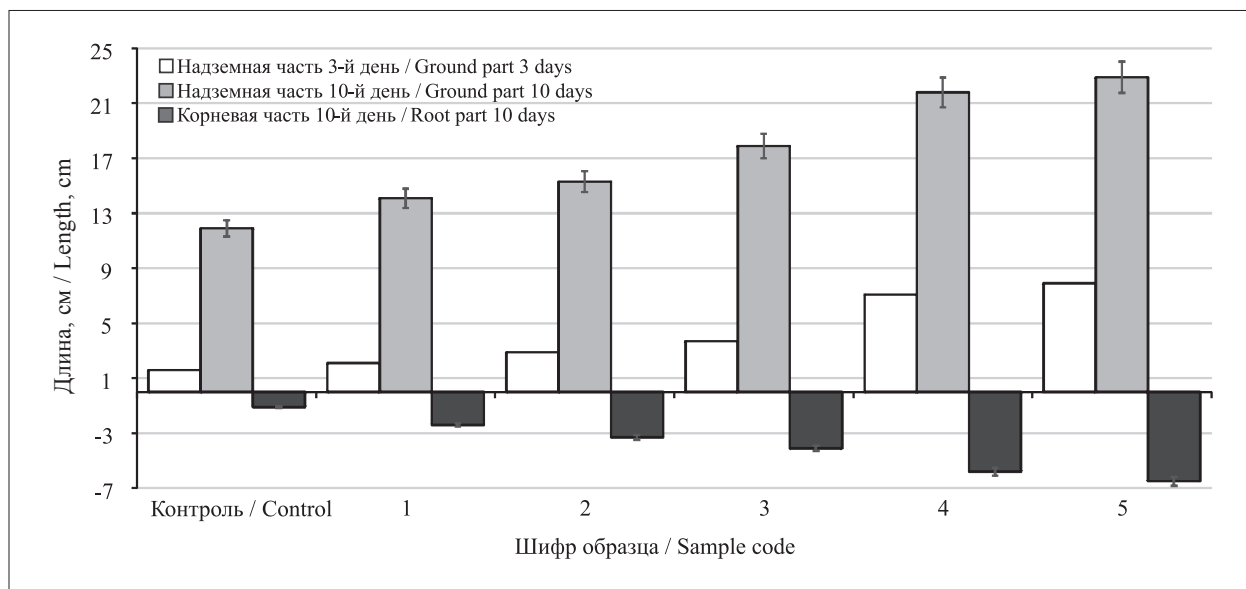


Рис. 2. Длина надземной и корневой частей проросших семян *R. sativus*, обработанных почвенными вытяжками (экспозиция 30 дней) ($p \leq 0,05$) (варианты эксперимента см. в таблице 1)
Fig. 2. The length of the ground and root parts of the germinated seeds of *R. sativus*, treated with soil extracts (exposure of 30 days) ($p \leq 0.05$) (experimental options see Table 1)

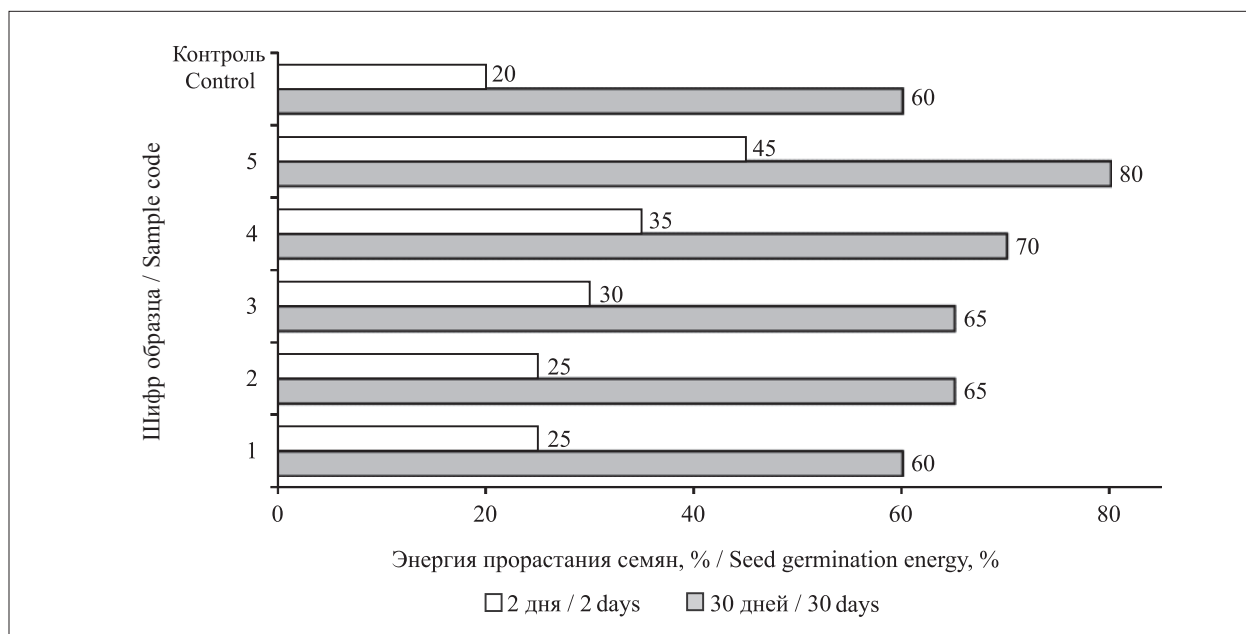


Рис. 3. Энергия прорастания семян в пробах с внесёнными бактериями и сорбентом (варианты эксперимента см. в таблице 1)
Fig. 3. Energy of seed germination in samples with introduced bacteria and sorbent (experimental options see Table 1)

R. sativus были достоверно выше аналогичных значений предыдущего эксперимента в 1,1–1,5 раза в различных вариантах опыта, причём наибольший стимулирующий эффект установлен также для образцов, содержащих взвесь бактерий без добавления сорбента (показатель выше контрольного

в 5,3 раза) или 1% бентонита (показатель выше контрольного в 5,9 раза). Показатели надземной части растений *R. sativus* к 10-му дню эксперимента превышали значения предыдущего эксперимента в 1,2–1,4 раза при использовании различных вариантов факторов ремедиации.

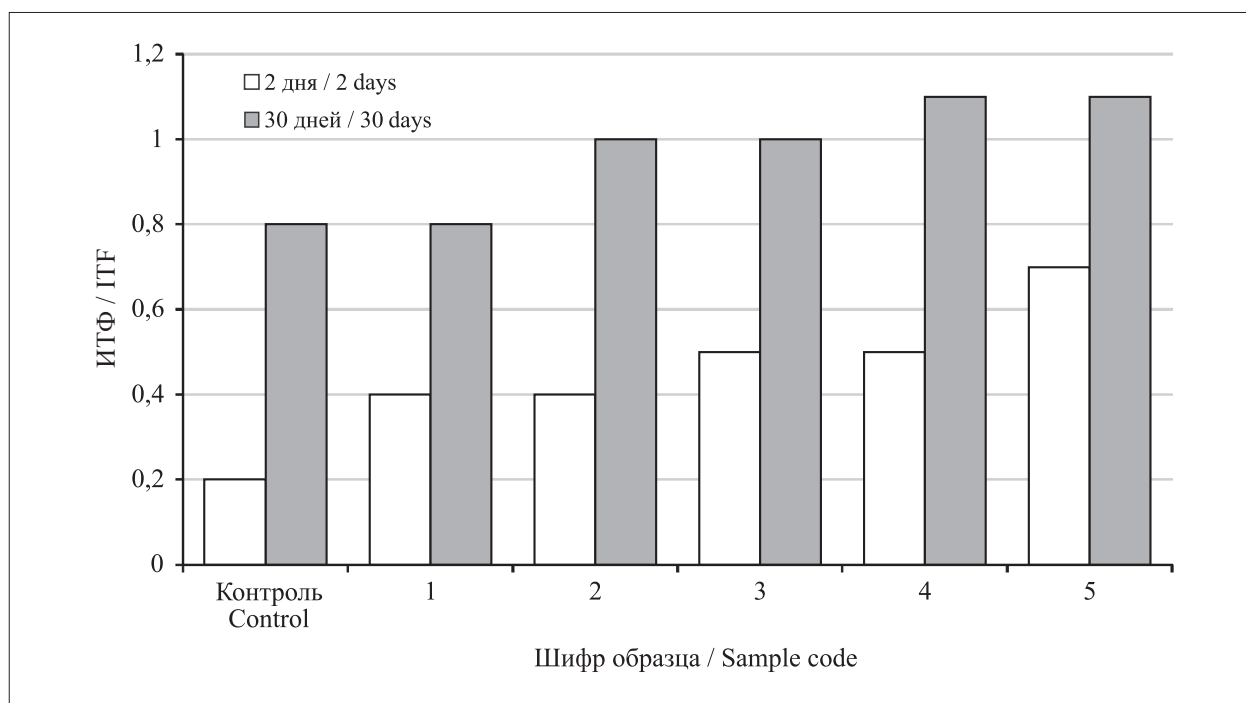


Рис. 4. Значение *ИТФ* в пробах с внесёнными бактериями и сорбентом (варианты эксперимента см. в таблице 1)
Fig. 4. The value of *ITF* in samples with introduced bacteria and sorbent (experimental options see Table 1)

Наилучшие результаты были получены при обработке семян почвенными вытяжками, содержащими взвесь бактерий без добавления сорбента (показатель выше контроля в 1,8 раза) или 1% бентонита (показатель выше контроля в 1,9 раза). Анализ результатов исследований по оценке энергии прорастания семян *R. sativus* показал, что значения показателя варьировали от 20 до 80% и зависели от количества внесённого сорбента и времени присутствия бактерий *B. pumilus* КМ и бентонита в образцах нефтезагрязнённых почв (рис. 3).

Установлено, что семена редиса, обработанные почвенными вытяжками образцов, в которые были внесены бактерии *B. pumilus* КМ и сорбент за 30 дней до начала эксперимента, характеризуются более высокой энергией прорастания. При определении индекса токсичности почвенных образцов с использованием различных приёмов ремедиации отмечено, что токсичность образцов почвенных вытяжек зависела от длительности присутствия бактерий *B. pumilus* КМ, бентонита и их комплексов в нефтезагрязнённой почве (рис. 4). Выявлено, что добавка 0,5% сорбента бентонита в присутствии или отсутствии бактерий *B. pumilus* КМ в течение 2 дней не оказывала значительного влияния на показатели токсичности почвенных вытяжек, индекс токсичности для указанных

образцов соответствовал высокому уровню, как и в контрольном варианте.

Использование более высоких концентраций сорбента в присутствии или отсутствии бактерий *B. pumilus* КМ приводило к уменьшению токсичной нагрузки на почву до среднего уровня. Присутствие бактерий *B. pumilus* КМ, бентонита, а также их комплексов в образцах нефтезагрязнённой почвы в течение 30 дней способствовало интенсивному снижению показателя токсичности. Так, контрольный и опытный образец, содержащий 0,5% бентонита, характеризовались низкой токсичностью, значения *ИТФ* образцов, имеющих в своём составе различные концентрации сорбента и взвесь бактерий, соответствовали норме. Почвенные вытяжки образцов, содержащих 1% сорбента бентонита как без использования бактерий, так и в их присутствии, способствовали стимуляции роста *R. sativus*. Снижение *ИТФ* в контрольном варианте, вероятно, было связано с процессами абиотического преобразования углеводов нефти.

Заключение

Таким образом, внесение в образцы нефтезагрязнённых почв штамма бактерий *B. pumilus* КМ, бентонита и их комплексов

приводило к снижению фитотоксичности, уровень которой зависел от длительности присутствия исследуемых компонентов и количества внесённого сорбента. Наилучшие результаты по снижению токсичности были получены для варианта нефтезагрязнённой почвы, в которой содержался 1% сорбента, и варианта, в котором присутствовали только бактерии штамма *V. pumilus* КМ. Следовательно, применение как монокультуры бактерий, так и природного сорбента бентонита открывает перспективы их использования при конструировании биопрепаратов для проведения эффективных реабилитационных мероприятий нефтезагрязнённых почв.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Структура и состояние компонентов техногенных экосистем подзоны южной тайги», номер государственной регистрации в ЕГИСУ № 1220401000325.

References

1. Nikonov A.N., Potapova S.O. Oil industry as one of the serious environmental pollutants // Fire Safety Problems and Prospects. 2018. V. 1. No. 9. P. 666–673 (in Russian).
2. Pikovskij Yu.I. Natural and technogenic flows of hydrocarbons in the environment. Moskva: Izd-vo MGU, 2019. 208 p. (in Russian).
3. Alimbetova A.V., Sadanova A.K., Mukasheva T.D. Influence of oil pollution on soil microbiota // Modern Trends in the Development of Science and Technology. 2016. No. 12 (1). P. 55–57 (in Russian).
4. Grigoryan B.R., Koltsova T.G., Sungatullina L.M., Andreeva A.A., Kulagina V.I. Phytotoxicity of soddy-podzolic soils under oil pollution // Bulletin of the Kazan Technological University. 2016. V. 19. No. 15. P. 158–164 (in Russian).
5. Alotaibi H.S., Usman A.R., Adel S., Abduljabbar A.S., Ok Y.S., Al-Faraj A.I., Sallam A.S., Al-Wabel M.I. Carbon mineralization and biochemical effects of short-term wheat straw in crude oil contaminated sandy soil // Applied Geochemistry. 2018. V. 88. P. 276–287. doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.02.017
6. GOST R 57447-2017. Best available technologies. Reclamation of lands and land contaminated with oil and oil products. Moskva: Standartinform, 2017. 32 p. (in Russian).
7. Shapiro T.N., Dolnikova G.A., Nemtseva N.V., Sandzhieva D.A., Lobakova E.S. Identification and physiological characteristics of the consortium of hydrocarbon oxidizing bacteria of oil and oil products // Journal of Microbiology, Epidemiology and Immunobiology. 2018. No. 4. P. 107–113 (in Russian). doi: 10.36233/0372-9311-2018-4-107-113
8. Korshunova T.Yu., Chetverikov S.P., Bakaeva M.D., Kuzina E.V., Rafikova G.F., Chetverikova D.V., Loginov O.N. Microorganisms in the aftermath of oil pollution (review) // Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya. 2019. V. 55. No. 4. P. 338–349 (in Russian). doi: 10.1134/S0555109919040093
9. Frank Yu.A., Nikitchuk K.L., Sapega A.A., Lukyanova E.A., Ivashenko D.A., Kosov A.V., Gerasimchuk A.L., Evseeva N.S. Improving the efficiency of remediation of oil-contaminated soils in the natural and climatic conditions of the north of the Tomsk Region and adjacent regions with the use of native microorganisms // Izvestiya of the Tomsk Polytechnic University. Engineering of Georesources. 2020. V. 331. No. 9. P. 130–138 (in Russian). doi: 10.18799/24131830/2020/9/2815
10. Al-Hawash A.B., Dragh M.A., Li S., Alhujaily A., Abbood H.A., Zhang X., Ma F. Principles of microbial degradation of petroleum hydrocarbons in the environment // The Egyptian Journal of Aquatic Research. 2018. V. 44. No. 2. P. 71–76. doi: 10.1016/j.ejar.2018.06.001
11. Polyak Y.M., Bakina L.G., Chugunova M.V., Mayachkina N.V., Gerasimov A.O., Bure V.M. Effect of remediation strategies on biological activity of oil-contaminated soil – A field study // International Biodeterioration & Biodegradation. 2018. V. 126. P. 57–68. doi: 10.1016/j.ibiod.2017.10.004
12. Puustinen J., Jurgensen K.S., Strandberg T., Suortti A.M. Bioremediation of oil-contaminated soil from service stations // Environmental Pollution. 2020. No. 107. P. 245–254. doi: 10.1016/S0269-7491(99)00144-X
13. Fokina N.V. Prospects for the use of sorbents of various modifications in the purification of natural environments from oil products in the conditions of the Kola North // Vestnik MSTU. 2019. V. 22. No. 1. P. 101–108 (in Russian). doi: 10.21443/1560-9278-2019-22-1-101-108
14. Samkov A.A., Volchenkot N.N., Khudokormov A.A., Samkova S.M., Karaseva E.V. Optimization of conditions for immobilization of microbial cells in the creation of biological products for the biodegradation of hydrocarbons // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 1. P. 194–202 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-1-194-202
15. An K., Fazylova D., Nazirova A., Zenitova L., Yanov V. Polyurethane foam filled with chitosan – a sorbent for the elimination of oil pollution // Ecology and Industry of Russia. 2019. V. 23. No. 5. P. 37–41 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2019-5-37-41
16. Kalinina E., Glushankova I., Rudakova L., Sabirov D. Obtaining a modified sorbent based on soda production sludge to eliminate oil and oil products spills from the water surface // Ecology and Industry of Russia. 2018. V. 22. No. 5. P. 30–35 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2018-5-30-35
17. Peregodov Yu. Magnetic oil sorbents based on technogenic and natural inorganic materials // Ecology and Industry of Russia. 2021. V. 25. No. 2. P. 34–40 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2021-2-34-40

18. Peregudov Yu.S., Mezhri R., Gorbunova E.M., Niftaliev S.I. Glauconite-based sorbents for skimming oil and oil products // *Condensed Matter and Interphases*. 2020. V. 22. No. 2. P. 257–265. doi: 10.17308/kcmf.2020.22/2852
19. Bidgoli H., Mortazavi Y., Khodadadi A.A. A functionalized nano-structured cellulosic sorbent aerogel for oil spill cleanup: Synthesis and characterization // *Journal of Hazardous Materials*. 2019. V. 366. P. 229–239. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.08
20. Hoang P.H., Hoang A.T., Chung N.H., Dien L.Q., Nguyen X.P., Pham X.D. The efficient lignocellulose-based sorbent for oil spill treatment from polyurethane and agricultural residue of Vietnam // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2018. V. 40. No. 3. P. 312–319. doi: 10.1080/15567036.2017.1415397
21. Research in the field of nanobiotechnologies in agriculture and international cooperation with the Socialist Republic of Vietnam / Ed. A.H. Yapparov. Kazan: Center for Innovative Technologies, 2017. 320 p. (in Russian).
22. Uspanova D.M., Nechaeva O.V., Shurshalova N.F., Kameneva V.V., Bychkov A.R. Study of the effectiveness of using a saprophytic strain of bacteria *Bacillus pumilus* for the utilization of xenobiotics of I–II hazard class // *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya Himiya. Biologiya. Ekologiya*. 2020. V. 20. No. 2. P. 200–206 (in Russian). doi: 10.18500/1816-9775-2020-20-2-200-206
23. Annagiev M.H., Mamedov U.A. Study of the textural characteristics of bentonites from the Gyzyldare deposit (Azerbaijan) // *Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk*. 2010. No. 2. P. 10–13 (in Russian).
24. Koshelev A.V., Vedeneeva N.V., Zamatyrina V.A., Tihomirova E.I., Skidanov E.V. Development of technology for obtaining sorbents based on bentonite clays for water treatment systems // *Voda i ekologiya: problemy i resheniya*. 2018. No. 2 (74). P. 32–39 (in Russian). doi: 10.23968/2305-3488.2018.20.2.32-39
25. Ilina N.A., Tikhomirova E.I., Kazakova N.A., Andronova T.A., Ksenofontova O.Yu. Efficiency assessment of biological samples for destruction of phenol compounds // *International Conference on Health and Well-Being in Modern Society (ICHW 2019)*. Series: Advances in Health Sciences Research. 2019. V. 16. P. 120–125. doi: 10.2991/ichw-19.2019.29
26. M-P-2006 FR.1.39.2006.02264. Method for measuring the germination of seeds and the length of the roots of seedlings of higher plants to determine the toxicity of technogenically contaminated soils. Sankt-Peterburg: Fora-Print, 2009. 19 p. (in Russian).

Классификация и свойства почв, образовавшихся на рекультивированных угольных отвалах Кизеловского угольного бассейна

© 2022. Н. В. Митракова, к. б. н., с. н. с., Е. А. Хайрулина, к. г. н., в. н. с.,
Н. В. Порошина, к. х. н., с. н. с., А. А. Перминова, м. н. с.,
Е. Е. Малышкина, инженер-исследователь,
Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, Россия, г. Пермь, ул. Генкеля, д. 4,
e-mail: mitrakovanatalya@mail.ru

Для территории Кизеловского угольного бассейна (КУБ) характерно наличие более 100 породных отвалов, большинство из которых не рекультивировано. Изучены почвы, формирующиеся на отвалах после проведения рекультивации. На выровненном и перекрытом слое глины мощностью 0,5 м отвале КУБ диагностирован литострат глинистый Spolic Epileptic Technosols (Loamic, Carbonic, Densic, Skeletic), на отвале, рекультивированном путём внесения гашёной извести и торфяного материала, – эмбриозём дерновый Spolic Epileptic Technosols (Clayic, Carbonic, Skeletic). Свойства почв отвалов определяются техногенной почвообразующей породой и рекультивационными мероприятиями. Литострат характеризуется нейтральной реакцией среды (рН 6,8); щелочная реакция эмбриозёма (рН 7,9) обусловлена внесением извести. Ёмкость катионного обмена 23–27 смоль/кг в литострате и 19–37 смоль/кг в эмбриозёме превышает фоновые значения. Содержание органического вещества в эмбриозёме варьирует по профилю и превышает его количество в литострате и в фоновой почве в 1,5–4 раза вследствие образования эмбриозёма непосредственно на угольном отвале. Содержание валового железа в почвах различается незначительно, но в 2–4 раза превышает его количество в фоновой почве, что обусловлено минералогическим составом вскрышных пород. Фитотестирование показало удовлетворительное экологическое состояние поверхностных слоёв почв отвалов.

Ключевые слова: почвообразование, угольные отвалы, рекультивация, эмбриозём, литострат.

Classification and properties of soils formed on recultivated coal dumps of the Kizel Coal Basin

© 2022. N. V. Mitrakova ORCID: 0000-0002-5571-7725¹
E. A. Khayrulina ORCID: 0000-0002-9074-8551², N. V. Poroshina ORCID: 0000-0002-1761-6720³
A. A. Perminova ORCID: 0000-0003-1769-7740⁴, E. E. Malyshkina ORCID: 0000-0002-7251-7637⁵
Natural Science Institute of Perm State University,
4, Genkelya St., Perm, Russia, 614990,
e-mail: mitrakovanatalya@mail.ru

Coal mining leads to environmental transformations. It causes the accumulation of a large amount of waste (a source of pollution), land withdrawal, and relief changes. The recultivation of coal dumps and the creation or restoration of soil are important aspects of natural resource management. The Kizel Coal Basin (KCB) has more than 100 rock dumps, the majority of which have yet to be recultivated. The research is aimed at examining the properties of soils in the KCB's recultivated dumps, their classification, and diagnostics. The issues involved in studying the soils in coal-mining regions are both fundamental and practical. The dump soils were studied using standard soil examination methods and phytotoxicity test. Clay lithostrat Spolic Epileptic Technosols (Loamic, Carbonic, Densic, Skeletic) and soddy embryonic soil Spolic Epileptic Technosols (Clayic, Carbonic, Skeletic) were identified on the KCB's surveyed dumps. The soils have a neutral and alkaline reaction (pH 6.8–7.9), a high content of total Fe, and an average absorption capacity (CEC = 23–27 mmol/100 g for the lithostrat and 19–37 for the soddy embryonic soil). The organic matter content of soddy embryonic soil varies along the profile and exceeds background levels 1.5–2.5 times. Dump soils have a total iron content ranging from 19 to 51 g/kg (2–4 times higher than in the background soil). The mobile iron content of the background soil is 1.5–4 times higher. Phytotoxicity test revealed that the upper layers of the dump soils were in good ecological condition. Recultivation and technogenic parent rock determine the properties of dump soils.

Keywords: soil formation, coal dumps, recultivation, soddy embryonic soils, lithostratum.

Горнодобывающая деятельность является мощным фактором трансформации природных экосистем. В процессе подземной разработки месторождений происходит изменение рельефа, оседание грунтов, изъятие земель под отвалы, процессы пыления, самовозгорания отвалов, эрозия и загрязнение почвенного покрова, загрязнение поверхностных и подземных вод, нарушение гидрологического режима [1–6].

Изучению почв в ландшафтах, преобразованных в результате деятельности угледобывающих предприятий, посвящено значительное количество работ. Исследованы почвы отвалов и территорий изливов кислых шахтных вод и стоков с отвалов, при этом почвы отвалов характеризуются нейтральной и щелочной средой, почвы стоков и изливов – сильнокислой [7–9]. Процессы почвообразования на отвалах связаны не только с климатическими условиями, рельефом, но также и с природой техногенной почвообразующей породы [2], которой часто являются непосредственно вскрышные породы. Минералогический состав отвалов объясняет химические свойства образовавшихся на них почв [5, 6].

Рекультивация отвалов, как и динамика восстановления растительности и почв, является важной темой в связи с необходимостью сохранения окружающей природной среды и предотвращения негативных последствий природопользования для экосистем [5, 9, 10].

Так, развитие почвообразования в техногенных ландшафтах Кузбасса рассмотрено в работах [11, 12], на отвалах в фазу посттехногенного развития ландшафта формируются слаборазвитые почвы – эмбриозёмы, стадии развития их зависят от особенностей биологических процессов, протекающих на отвалах. При отсыпке на отвал плодородного почвенного материала и проведения мелиорации

образуются технозёмы. Данная концепция лежит в основе многих работ российских учёных [2, 13–15].

Кизеловский угольный бассейн (КУБ) расположен в восточной части Пермского края, площадь бассейна составляет около 1500 км² [4]. Поверхностные воды и донные отложения территории подробно изучены [4, 16], современное состояние почв отвалов КУБ изучено недостаточно. После закрытия шахт были предприняты попытки исследования, однако вопросы классификации и диагностики почв, а также их химические свойства изучены не в полной мере.

Цель исследования – изучение свойств и экологического состояния почв, сформированных в результате проведения рекультивационных мероприятий на угольных отвалах, а также их классификация.

Объекты и методы исследования

Район исследования относится к Уральской геохимической провинции элювиально-трансаллювиальной области остаточных горных массивов западного склона Среднего Урала, по ландшафтному районированию относится к Верхнейайвинскому ландшафту высоких грядово-увалистых предгорий на палеозойских карбонатных и частично терригенных породах (рис. 1).

В системе современного почвенно-экологического районирования территория КУБ относится к Западному предгорному району тяжелосуглинистых подзолистых, дерново-подзолистых и заболоченных почв [19].

Добыча угля продолжалась с конца XVIII до конца XX века подземным способом, в начале 2000-х гг. шахты были ликвидированы.

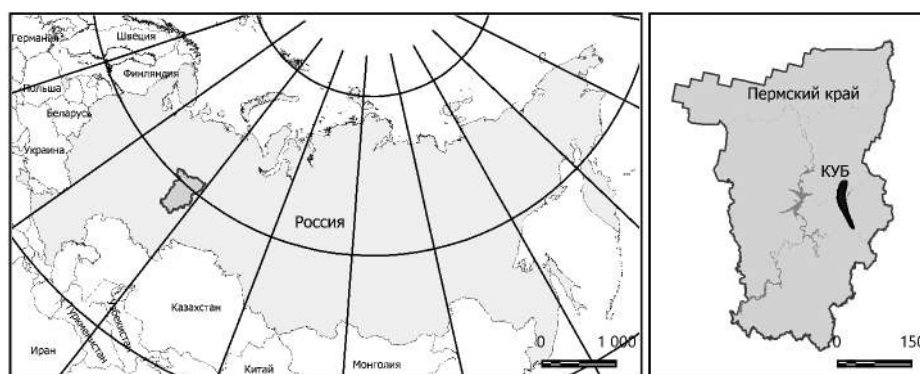


Рис. 1. Географическое положение Кизеловского угольного бассейна
Fig. 1. Geographical location of the Kizel Coal Basin

На территории КУБ присутствует около 100 породных отвалов [4]. На основании анализа спутниковых снимков 2021 г. площадь, занимаемая отвалами, оценивается в 260 га. Вскрышные породы отвалов состоят из песчаников, аргиллитов, алевролитов, углистых сланцев, известняков и каменного угля, песчаники и алевролиты содержат в небольших количествах (около 3–5,5%) примесь пирита [4].

Объектами исследования являлись почвы двух отвалов, пробы которых отобраны в летний период 2021 г.

Разрез № 1 заложен на отвале шахты Центральная в пос. Углеуральский (рис. 2, см. цв. вкладку III), где около 15–17 лет назад проведены рекультивационные мероприятия, заключающиеся в разравнивании и засыпке отвала глинистым материалом мощностью 0,5 м. Отвал плоской формы, на поверхности присутствуют строительные отходы (кирпичный лом, металлические прутья). При обследовании фитоценоза в 2021 г. на отвале обнаружены травянистые виды семейств злаковые Poaceae, бобовые Fabaceae, астровые Asteraceae, мареновые Rubiaceae, подорожниковые Plantaginaceae, проективное покрытие составило более 80%.

Разрез № 2 заложен на отвале шахты Северная, пос. Шахта (рис. 3, см. цв. вкладку III). Рекультивация отвала проведена около 25–30 лет назад, она заключалась в разравнивании отвала с внесением гашёной извести и торфяного материала в верхний слой породного отвала. Торфяной субстрат вносился как источник органического вещества, однако количество его было недостаточным для формирования плодородного слоя. В настоящее время отвал плоский. Древесная растительность представлена берёзами возрастом 10–15 лет, травянистая растительность – представителями семейств злаки Poaceae, осоковые Cyperaceae, астровые Asteraceae, мареновые Rubiaceae, розовые Rosaceae, а также мхами.

Глубина почвенных прикопок на отвалах была 30 см, ниже наблюдалось много каменистого материала, что затрудняло дальнейший отбор проб. В связи с отсутствием генетических горизонтов пробы были отобраны с шагом 10 см. В качестве фона отобраны пробы дерново-элювозёма, прикопка заложена во вторичном мелколиственном лесу.

В почвенных образцах определяли рН водной и солевой (KCl) вытяжек потенциометрическим методом по ГОСТ 26423-85 и ГОСТ 26483-85 соответственно; гидролитическую кислотность – методом Каппена (в 1M CH_3COONa вытяжке); обменную кислот-

ность, обменный алюминий и обменный водород – по методу Соколова. Содержание органического вещества было определено спектрофотометрическим методом по ГОСТ 26213-91, ёмкость катионного обмена (ЕКО) – по методу Бобко-Аскинази-Алешина (ГОСТ 17.4.4.01-84). Содержание обменного кальция и обменного магния определяли комплексонометрическим титрованием по ГОСТ 26487-85, содержание подвижной серы – турбидиметрическим методом по ГОСТ 26490-85, подвижного железа – спектрофотометрическим методом с о-фенантролином по ГОСТ 27395-87, сульфат-ионов – турбидиметрическим методом по ГОСТ 26426-85. Содержание валового железа определяли методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на Elan 900 в Центре коллективного пользования ПГНИУ.

Фитотестирование и оценка состояния почв проведены согласно [20]. В качестве тест-культуры использовали кресс-салат *Lepidium sativum* сорта Весенний, тест-контроль – вермикулит с раствором Кюпа.

Математическую обработку результатов проводили в соответствии с требованиями методик количественного химического анализа.

Результаты и обсуждение

Классификация и диагностика почв.

На рекультивированных отвалах КУБ сформировались техногенные почвы или техногенные поверхностные образования (ТПО). На отвале шахты Центральная (разрез № 1) диагностирован литострат глинистый, в соответствии с WRB [21] почва определена как Spolic Epileptic Technosols (Loamic, Carbonic, Densic, Skeletic) (рис. 2). В литострате горизонты или слои не выделяются, обильны камни и уголь (около 40%), до глубины 10 см отмечаются корни травянистых растений и комковатая структура. Почва плотная, глинистая, буровато-коричневой окраски.

При классификации данной почвы возникали некоторые трудности. По нашему мнению, из-за отсутствия органогенного горизонта и крупнообломочных пород в почвенном профиле её нельзя отнести к литозёмам. Определение «технозём» также не подходит данным почвам в связи с отсутствием насыпного гумусированного слоя, как это описано в [22]. В работе [2] почвы, образованные непосредственно на материале отвала без внесения дополнительного субстрата, выделены как литостраты. Исследованная нами поверхность угольного отвала была отсыпана минеральным

**Н. В. Митракова, Е. А. Хайрулина, Н. В. Порошина,
А. А. Перминова, Е. Е. Малышкина**
**«Классификация и свойства почв, образовавшихся на
рекультивированных угольных отвалах
Кизеловского угольного бассейна». С. 180**

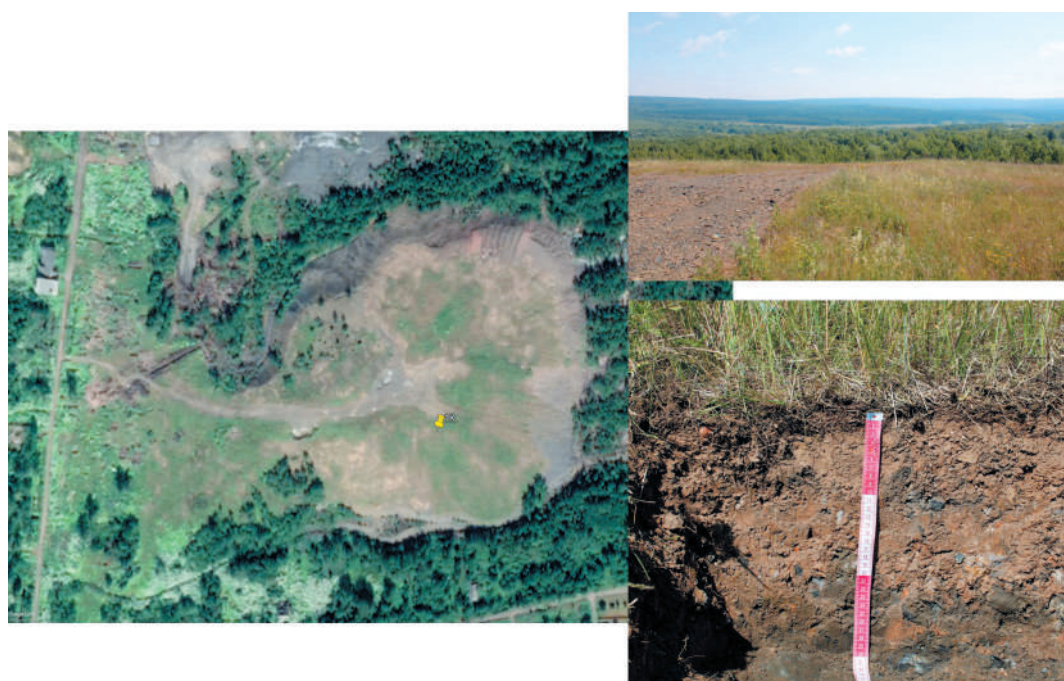


Рис. 2. Отвал шахты Центральная, профиль литострата глинистого
Fig. 2. Dump of the Tsentralnaya mine, profile of clayey lithostrat

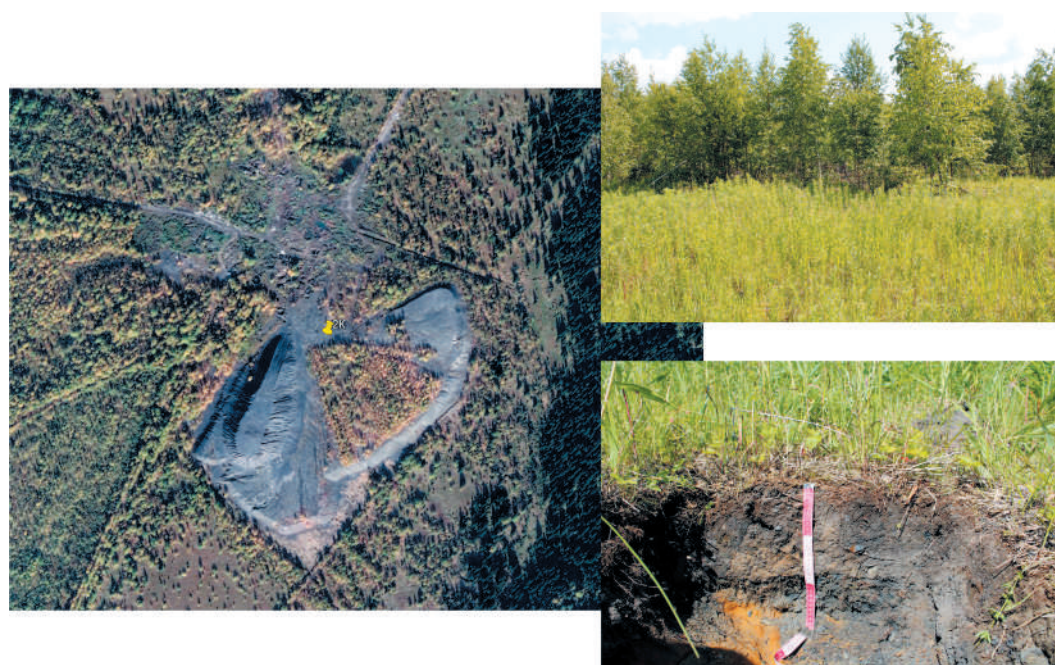


Рис. 3. Отвал шахты Северная, профиль эмбриозёма дернового
Fig. 3. Dump of the Severnaya mine, profile of embryo soddy soil

грунтом глинистого состава, на котором в настоящее время обнаруживаются признаки первичного почвообразования.

На отвале шахты Северная, согласно авторской классификации В.А. Андроханова [11], диагностирован эмбриозём дерновый, по WRB [21] – Spolic Epileptic Technosols (Clayic, Carbonic, Skeletic) (рис. 3, см. цв. вкладку III). Почва с поверхности имеет тёмно-серую окраску, под дерниной выделяется слой мощностью 2 см, характеризующийся комковатой структурой, ниже залегает плотный материал с камнями разного размера, в верхних 10 см отмечено содержание мелкозёма. На отвалах проявляется первичное почвообразование. Его протекание связано с устойчивым растительным покровом: корни растений, а также ежегодно поступающие отмершие остатки растений способствуют разрыхлению верхнего слоя почв и накоплению почвенного органического вещества.

Таким образом, на отвалах сформировались техногенные почвы. При сходных условиях в других регионах образуются аналогичные типы техногенных поверхностных образований [2, 15].

Свойства почв и особенности их формирования. Исследованные почвы образовались в одинаковых климатических условиях, однако место образования, состав породы, и способ рекультивации отвалов определили различия их свойств.

Поверхностные слои литострата и эмбриозёма характеризуются нейтральной и щелочной реакцией $pH_{\text{водн}}$ 6,8 и 7,9 соответственно, с глубиной почвы становятся кислыми и сильнокислыми (табл.). Такое распределение кислотности в литострате обусловлено внесением глинистого материала, который представляет собой минеральные горизонты местных кислых почв. Щелочная реакция эмбриозёма связана с внесением извести в верхний слой отвала при рекультивации. Внесение извести – распространённый приём при рекультивации отвалов [9, 23]. Нейтральная и слабощелочная среда характерна для почв каменноугольных отвалов Кузбасса [2], в то время как поверхностные слои почв угольного отвала на лёссовом плато в Китае щелочные [24].

Обменная кислотность и содержание обменного алюминия соответствуют актуальной и гидролитической кислотности, наибольшая величина обменной кислотности в пробах литострата обусловлена глинистым составом почвенного слоя. Величина обменной кислотности в почвах на отвалах значительно ниже, чем в фоновой почве (табл.).

Содержание органического вещества значительно варьирует в почвах и по слоям (табл.). Высокое содержание органического вещества в литострате в слое 20–30 см обусловлено частыми включениями углей. В эмбриозёме по всему профилю наблюдается высокое содержание органического вещества, что обусловлено образованием данной почвы непосредственно на угольном отвале (табл.). Высокое содержание органического вещества в почвах угольных отвалов, связанное с наличием углистых частиц, которые обладают высокой радиальной и латеральной миграционной способностью, отмечено в [25].

Ёмкость катионного обмена в почвах отвалов в целом характеризуется средней величиной. Максимальное значение ЕКО 37 смоль/кг отмечено в верхнем десятисантиметровом слое эмбриозёма, вероятно, за счёт внесения торфяного субстрата во время рекультивации отвала.

В обеих почвах на отвалах количество валового железа в 2–4 раза выше, чем в фоновой почве, при этом количество подвижного железа в 1,5–2 раза ниже, чем в фоновой почве. Высокое количество валового железа объясняется минералогическими особенностями вскрышных пород, основная часть минералов которых представлена неустойчивыми и хорошо растворимыми сульфатами железа, алюминия, кальция [26]. В отличие от молодых почв, в зональных почвах содержание как валового, так и подвижного железа незначительно различается по глубине. Это объясняется исходной неоднородностью минералогического и химического состава пород отвалов. Относительно высокая подвижность железа в фоновой почве по сравнению с почвами на отвалах может быть обусловлена более кислой реакцией среды, высоким содержанием гидроксидов железа в составе глинистых минералов, а также более развитым процессом почвообразования и наличием гумусового горизонта [27, 28].

Вскрышные породы отвалов богаты серой, преимущественно пиритной, которая может находиться в сульфидной, органической, сульфатной и элементной формах [26]. В водной вытяжке из почв преобладают сульфат-ионы, их содержание варьирует от 0,6 до 1,7 смоль/кг, максимальное значение характерно для нижнего слоя литострата. Увеличение содержания сульфат-ионов, как и подвижной серы, в литострате с глубиной, вероятно, связано с перемешиванием нижнего слоя почвы со вскрышными породами отвала, обогащён-

Таблица / Table

Химические свойства почв угольных отвалов / Chemical properties of soils of coal dump

Почва Soil	Слой, см Layer, cm	pH _{H₂O}	pH _{KCl}	H _{тк} H _{гк}	OK ⁺ OK	ЕКО СЕС	Al ^{общ.} Al ^{exch.}	Ca ^{общ.} Ca ^{exch.}	SO ₄ ²⁻	Органическое вещество Organic matter	мг/кг / mg/kg		
											Fe ^{подв.} Fe ^{mobile}	Fe ^{вал.} Fe ^{total}	S ^{подв.} S ^{mobile}
Литострат	0-10	6,8±0,1	5,3±0,1	3,9±0,3	0,08±0,02	23±5	0,010±0,001	10±1	0,65±0,06	2,43±0,36	250±25	23800 ±1300	17,3±1,3
	10-20	6,1±0,1	4,7±0,1	4,7±0,28	0,07±0,01	24,0±0,5	0,030±0,004	7,6±0,8	0,60±0,06	3,1±0,5	200±22	28000 ±1500	109±8
	20-30	3,3±0,1	2,6±0,1	16,3±1,5	2,3±0,5	27±5	2,20±0,33	1,75±0,20	1,7±0,2	8,9±1,4	260±25	51900 ±2100	253±19
Эмбриозём дерновый	0-10	7,9±0,1	6,9±0,1	1,2±0,1	-	37±7	-	5,8±0,6	0,8±0,1	12,1±1,8	90±10	24900 ±1300	211±16
	10-20	7,4±0,1	6,3±0,1	1,2±0,1	-	22±4	-	6,1±0,6	1,0±0,1	7,7±1,2	220±20	19100 ±1000	163±12
	20-30	5,0±0,1	4,3±0,1	2,5±0,2	0,06±0,01	19,0±3,8	0,12±0,02	4,3±0,5	1,0±0,1	9,2±1,4	110±10	31200 ±1700	54±4
Дерново- элювизём (фон)	0-10	4,5±0,1	3,5±0,1	26,4±2,1	5,0±1,0	13,0±2,6	4,8±0,7	3,3±0,4	0,50±0,02	5,0±0,8	430±60	13500 ±700	12,9±1,0
	10-20	4,6±0,1	3,5±0,1	21,4±1,9	5,9±1,2	21±4	5,8±0,9	2,25±0,28	0,50±0,02	5,1±0,8	430±60	13300 ±700	4,6±0,5
	20-30	4,7±0,1	3,6±0,1	20,8±1,6	5,9±1,2	19,0±3,8	5,8±0,9	2,75±0,34	0,50±0,02	6,1±0,9	360±70	11600 ±600	0,20±0,05

Примечание: H_{тк} – гидролитическая кислотность, OK – обменная кислотность; «-» – ниже предела обнаружения метода.
Note: H_{гк} – hydrolytic acidity, OK – exchangeable acidity; “-” – below the detection limit of the method.

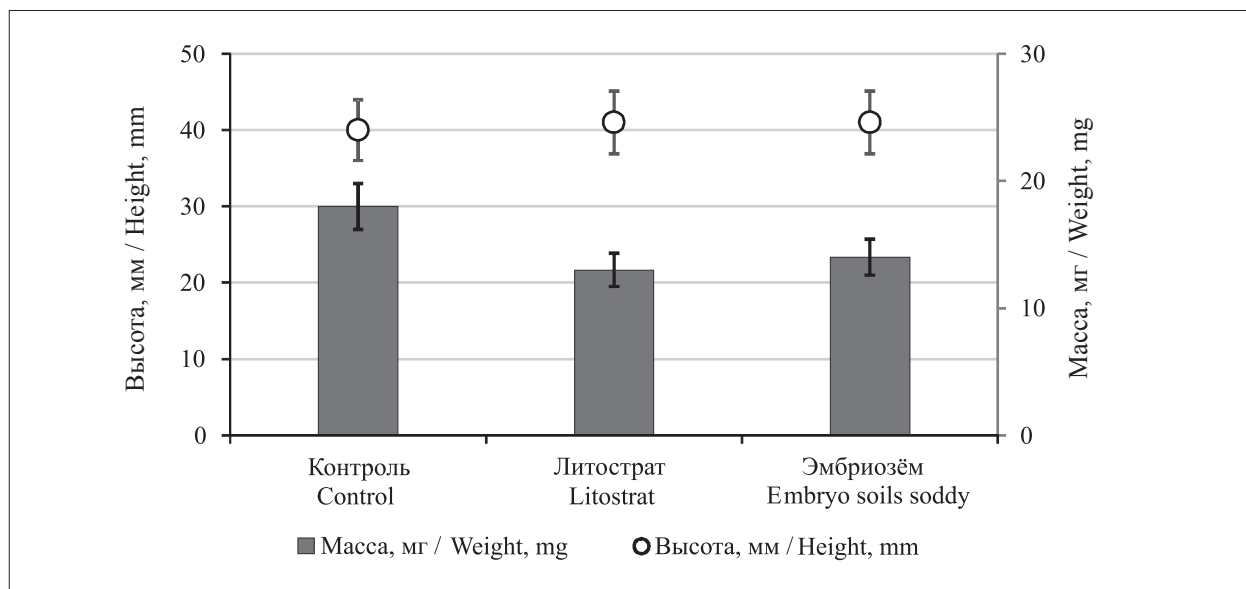


Рис. 4. Фитотестирование поверхностных слоёв почв
Fig. 4. Phytotesting of the surface layers of soils

ными сульфидными минералами, а именно, пиритом. В пробах эмбриозёма с глубиной содержание подвижной серы уменьшается.

Для оценки токсичности формирующихся почв было проведено фитотестирование поверхностных почвенных слоёв глубиной 0–10 см. Фитотестирование показало отсутствие различий в высоте растений относительно контрольного варианта на вермикулите (рис. 4).

Масса кресс-салата, выращенного на литострате, ниже на 34% относительно контроля, что может быть объяснено тяжёлым гранулометрическим составом почвы. Масса кресс-салата, выращенного на верхнем слое эмбриозёма, ниже, чем в контроле. В целом, для поверхностных слоёв исследованных почв характерно удовлетворительное экологическое состояние.

Заклучение

После рекультивации угольных отвалов КУБ на их поверхности образуются почвы. Техногенная почвообразующая порода, длительность периода почвообразования и способы рекультивации определяют их свойства и классификационную принадлежность. Отсутствие дифференциации на горизонты или слои указывает на молодость таких почв и их техногенный характер.

Угольные отвалы состоят из обломков вскрышных пород разного размера – от 1 до 150 мм, что обеспечивает разный уровень скелетности почвы, поэтому способ рекультивации опреде-

ляет не только химические, но и физические свойства. Присутствие сульфидных минералов (пирита) в породах отвала обуславливает кислую реакцию почвенного раствора, повышенное содержание подвижной серы и валового железа.

На рекультивированном отвале шахты Центральная в результате разравнивания и отсыпки на поверхность глинистого материала сформировался литострат глинистый или Spolic Epileptic Technosols (Loamic, Carbonic, Densic, Skeletic), который характеризуется отсутствием дифференциации по профилю, наличием гальки и угля в нижней части профиля, нейтральной реакцией, средней ЕКО.

После разравнивания угольного отвала шахты Северная и внесения в поверхностный слой известки и торфяного материала за 30-летний период почвообразования к настоящему времени сформировался эмбриозём дерновый или Spolic Epileptic Technosols (Clayic, Carbonic, Skeletic), отличающийся щелочной реакцией и высокой ёмкостью поглощения. Формирование почвы непосредственно на угольном отвале обеспечило высокое количество углерода в почве, что отразилось на результатах определения содержания органического вещества, оно оказалось высоким по всему профилю почвы.

По сравнению с фоновыми почвами на угольных отвалах характеризуются пониженной кислотностью, низким содержанием обменного алюминия, более высокой ёмкостью

поглощения. Содержание валового железа в литострате и эмбриоземе почти не отличается, но в 2–4 раза превышает его количество в фоновой почве, что связано с минералогическим составом пород отвалов, содержащих растворимые сульфаты железа и пирит.

Согласно результатам фитотестирования исследованные почвы характеризуются удовлетворительным экологическим состоянием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект FSNF-2020-0021.

References

- Tozsin G. Hazardous elements in soil and coal from the Oltu coal mine district, Turkey // International Journal of Coal Geology. 2014. V. 131. P. 1–6. doi: 10.1016/j.coal.2014.05.011
- Bragina P.S., Tsibart A.S., Zavadskaya M.P., Sharapova A.V. Soils on overburden dumps in the forest steppe and mountain taiga zones of the Kuzbass // Eurasian Soil Science. 2014. V. 47. P. 723–733. doi: 10.1134/S1064229314050032
- Cheng H., Li M., Zhao C., Li K., Peng M., Qin A., Cheng X. Overview of trace metals in the urban soil of 31 metropolises in China // Journal of Geochemical Exploration. 2014. V. 139. P. 31–52. doi: 10.1016/j.gexplo.2013.08.012
- Maksimovich N.G., Pyankov S.V. Kizelovsky Coal Basin: environmental problems and solutions. Perm: Perm State Research University, 2018. 288 p. (in Russian).
- Arefieva O., Nazarkina A.V., Gruschakova N.V., Skurikhina J.E., Kolycheva V.B. Impact of mine waters on chemical composition of soil in the Partizansk Coal Basin, Russia // International Soil and Water Conservation Research. 2019. V. 7. No. 1. P. 57–63. doi: 10.1016/j.iswcr.2019.01.001
- Chen X., Jiang C., Zheng L., Zhang L., Fu X., Chen S., Chen Y., Hu J. Evaluating the genesis and dominant processes of groundwater salinization by using hydrochemistry and multiple isotopes in a mining city // Environmental Pollution. 2021. V. 283. Article No. 117381. doi: 10.1016/j.envpol.2021.117381
- Kolomenskiy G.Yu., Gipich L.V., Kolomenskaya V.G., Mikhalev S.A., Sedletskiy V.I. Ecological consequences of the liquidation of the mines of the Eastern Donbass and the need to improve the eco-monitoring system // Bulletin of Higher Educational Institutions. North Caucasus Region. Natural Sciences. 2006. No. 2. P. 79–82 (in Russian).
- Kostin A.S., Krechetov P.P., Chernitsova O.V., Terskaya E.V. Data on physico-chemical characteristics and elemental composition of gray forest soils (Greyzemic Phaeozems) in natural-technogenic landscapes of Moscow Brown Coal Basin // Data in Brief. 2021. V. 35. Article No. 106817. doi: 10.1016/j.dib.2021.106817
- Fernández-Caliani J.C., Giráldez M.I., Waken W.H., Del Río Z.M., Córdoba F. Soil quality changes in an Iberian pyrite mine site 15 years after land reclamation // Catena. 2021. V. 206. Article No. 105538. doi: 10.1016/j.catena.2021.105538
- Li J., Yan X., Cao Z., Zhen Y., Liang J., Ma T., Liu Q. Identification of successional trajectory over 30 years and evaluation of reclamation effect in coal waste dumps of surface coal mine // Journal of Cleaner Production. 2020. V. 269. Article No. 122161. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122161
- Androkhonov V.A., Kurachev V.M. Principles of assessment of the soil-ecological state of technogenic landscapes // Contemporary Problems of Ecology. 2009. V. 2. P. 642–644. doi: 10.1134/S199542550906023X
- Mikheeva I.V., Androkhonov V.A. Physical properties of technosols at brown coal mine wastes in Eastern Siberia // Soil and Tillage Research. 2022. V. 217. Article No. 105264. doi: 10.1016/j.still.2021.105264
- Shipilova A.M., Semina I.S. Features of physical properties of soil of technogenic landscapes of forest-steppe zone of Kuzbass // News of the Ural State Mining University. 2016. V. 3. No. 43. P. 25–28. doi: 10.21440/2307-2091-2016-3-25-28
- Tupikova G.S., Shergina O.V., Egorova I.N., Tupitsyna Yu.S. The study of plants and embryozem soils on the technogenic dumps aimed to the improvement of the monitoring and remediation in industrial zones // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2021. V. 908. No. 1. Article No. 012040. doi: 10.1088/1755-1315/908/1/012040
- Bespalov A.N., Sokolova N.A., Sokolov D.A. Specifics of biogeocenoses restoration during overgrowth of coal-mine dumps of the Gorlovsky Basin // Theoretical and Applied Ecology. 2022. No. 2. P. 159–164 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-2-159-164
- Ushakova E., Menshikova E., Blinov S., Osovetsky B., Belkin P. Environmental assessment impact of acid mine drainage from Kizel Coal Basin on the Kosva Bay of the Kama Reservoir (Perm Krai, Russia) // Water. 2022. V. 14. No. 5. Article No. 727. doi: 10.3390/w14050727
- Berdinskikh S.Yu., Botalov V.S., Romanov A.V., Zaytsev A.G. Agrochemical characteristics of the top layer of soil on coal waste heaps and the effect of claying on their natural overgrowth (on the example of the Kizelovsky Coal Basin) // Ekologicheskaya bezopasnost v usloviyakh antropogennoy transformatsiya prirodnoy sredy. Perm: PSU, 2022. P. 437–441 [Internet resource] <https://elis.psu.ru/node/642906?fragment=page-1> (Accessed: 21.10.2022).
- Karakulieva A.A., Kondrateva M.A. Properties of embryozemes of coal mines dumps of the Kizelovsky Basin // Antropogenetic transformation of environment. 2018. No. 4. P. 156–159 (in Russian).
- Korotaev N.Ya. Soils of the Perm Region. Perm: Permskoe knizhnoe izdatelstvo, 1962. 278 p. (in Russian).
- Eremchenko O.Z., Mitrakova N.V. Method for assessment of biological activity and toxicity of soil and

technogenic soils // Patent RU 2620555 C1. Application: 2016113050, 05.04.2016. Date of publication: 26.05.2017. Bull. 15 (in Russian).

21. Lúcia A., Gaistardo C.C., Deckers J., Dondeyne S., Eberhardt E., Gerasimova M., Harms B., Jones A., Krasilnikov P., Reinsch T., Vargas R., Zhang G. World reference base for soil resources // World reference base for soil resources 2014: International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. Rome: FAO, 2015. 203 p.

22. Etereyskaya L.V. Systematics and classification of technogenic soils // Plants and industrial environment. Sverdlovsk: UrGU, 1984. P. 14–21 (in Russian).

23. Nekrasova A.E., Bobrenko E.G., Knych A.I., Sologaev V.I. Reclamation of waste dump open joint-stock Company “Mine” Capital” of the Kemerovo Region // Bulletin of Omsk State Agrarian University. 2016. No. 1 (21). P. 154–160 (in Russian).

24. Guan Y., Zhou W., Bai Z., Cao Y., Huang Y., Huang H. Soil nutrient variations among different land

use types after reclamation in the Pingshuo opencast coal mine on the Loess Plateau, China // Catena. 2020. V. 188. Article No. 104427. doi: 10.1016/j.catena.2019.104427

25. Menshikova E.A., Osovetsky B.M. Carbonaceous particles in the environment // Problemy regionalnoy ekologii. 2014. No. 5. P. 83–88 (in Russian).

26. Maksimovich N.G. Geochemistry of coal deposits and the environment // Bulletin of Perm University. Geology. 1997. No. 4. P. 171–185 (in Russian).

27. Kiseleva N.D., Dvurechenskiy V.G. Forms of iron in soils of natural landscapes of Upper Preangaria (East Siberia) // The Bulletin of Irkutsk State University. Series Biology. Ecology. 2021. V. 37. P. 89–100 (in Russian). doi: 10.26516/2073-3372.2021.37.89

28. Litvinovich A.V., Lavrishchev A.V., Bure V.M., Pavlova O.Yu., Kovaleva A.O. Studying the dynamics of mobile iron content in sod-podzolic light loam soil ameliorated by dolomite // Agrohimiya. 2019. No. 3. P. 44–53 (in Russian). doi: 10.1134/S0002188119030098

Исследование процесса бактериального выщелачивания металлов из промышленных отходов

© 2022. Ф. Ф. Нидзведский, студент, В. А. Снегирев, аспирант, М. А. Безматерных, к. х. н., доцент, М. Н. Иванцова, к. х. н., доцент, И. С. Селезнева, к. х. н., доцент, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 28, e-mail: m.n.ivantsova@urfu.ru

Рассмотрены вопросы использования биовыщелачивания металлов из золы уноса теплоэлектростанции, минеральный и химический состав которой был установлен экспериментально. Объектом исследования стали зола и фракции, полученные при разделении золы с помощью неодимового магнита. Для проведения исследования из природных источников были выделены чистые бактериальные культуры *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thioeparus*, *Bacillus mucilaginosus*. Оптимальный состав питательной среды определен по методу Бокса-Уилсона, выход биомассы *A. ferrooxidans* при культивировании удалось увеличить в 1,5 раза. Установлено, что под воздействием *A. ferrooxidans* происходит более полное окисление железа и понижение рН культуральной жидкости. Для определения в культуральной жидкости концентрации металлов, перешедших в раствор из золы после выщелачивания, использовали гравиметрический и комплексометрический методы. Показано, что наиболее эффективно происходит биовыщелачивание меди по сравнению с цинком и марганцем. Применение метода бактериального выщелачивания позволит снизить негативное воздействие на окружающую среду и будет способствовать извлечению микроэлементов из золошлаковых отходов энергетической и металлургической промышленности.

Ключевые слова: золошлаковые отходы, выщелачивание, редкие металлы, цветные металлы, тионовые бактерии, почвенные бактерии.

The study of bacterial metal leaching process from industrial waste

© 2022. F. F. Nidzvedskiy ORCID: 0000-0001-5980-4562
 V. A. Snegirev ORCID: 0000-0002-6348-4271, M. A. Bezmaternykh ORCID: 0000-0002-3286-9179
 M. N. Ivantsova ORCID: 0000-0002-2389-0523, I. S. Selezneva ORCID: 0000-0002-7039-1874
 Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,
 28, Mira St., Yekaterinburg, Russia, 620002,
 e-mail: m.n.ivantsova@urfu.ru

The results of a study on the metals extraction from ash and slag waste of thermal power plants (TPP) by the bacterial leaching method are presented. Fly ash from the Troitskaya TPP was the study object. The phase-mineralogical composition of ash and slag from TPPs has been established. The composition includes burnt clay substance, glass phase, quartz, magnetite, and hematite. The mineral and chemical composition of fly ash from this thermal power plant has been determined by X-ray phase and differential thermal analysis which showed the following results, in %: mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) up to 75, quartz (SiO_2) – 7–8, hematite (Fe_2O_3 up to 65%) – 7–8, magnetite (Fe_3O_4 up to 72%) – 5–7. These data suggested the possibility of silicate destruction by *Bacillus mucilaginosus*. Additionally, ash has sufficient energetic potential for the growth of chemolithoautotrophic microorganisms such as *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Pure bacterial cultures of *A. ferrooxidans*, *Thiobacillus thioeparus* and *B. mucilaginosus* were isolated by Drygalsky's method from several native substrates. The composition optimization of the nutrient medium for the cultivation of *A. ferrooxidans* by Box-Wilson steep ascent method was carried out. Using this nutrient medium, it was possible to increase the *A. ferrooxidans* biomass yield by 1.5 times.

Cell growth was viewed by the change in the protein concentration in the culture liquid by the Lowry method. It was found that the bioleaching of copper occurs to the greatest extent (46.9%) in comparison with zinc and manganese, and in addition, a more complete oxidation of iron occurs under the influence of *A. ferrooxidans*. Leaching in the same nutrient medium without bacteria was carried out as a control experiment. To determine the concentration of metals in the culture liquid that passed into solution from the ash after leaching, gravimetric and complexometric methods were used. In general, the data obtained indicate the effectiveness and prospects of the metals bioleaching application from

the fuel, energy and metallurgical industries wastes. Using bacterial leaching method should help to reduce the negative impact on the ecological state of the region.

Keywords: ash and slag waste, leaching, rare metals, nonferrous metals, thionic bacteria, soil bacteria.

Среди промышленных отходов одно из первых мест по объёмам занимают золы и шлаки от сжигания твёрдого топлива (уголь разных видов, горючие сланцы, торф) на тепловых электрических станциях. По статистике в России каждый год образуется примерно 27 млн т таких отходов. В Свердловской области ежегодно образуется около 6800 тыс. т золошлаковых отходов, которые примерно на 80% состоят из золы и на 20% из угольного шлака. Выбросы золы на одной только Рефтинской государственной районной электростанции составили 251,2 тыс. т [1]. Огромные количества золы и шлака скопились в отвалах, занимающих ценные земельные угодья.

В течение ряда лет исследования в области разработки ресурсосберегающих технологий переработки золошлаковых отходов теплоэлектростанций (ТЭС) являются актуальным направлением развития научных исследований и прикладных разработок. В настоящее время для извлечения металлов из золошлаковых отходов широко используется гидрометаллургия.

К достоинствам гидрометаллургии следует отнести высокую комплексность использования сырья, малую загазованность и запылённость производственных помещений, высокий уровень автоматизации и механизации, высокое качество конечной продукции, возможность переработки низкосортных концентратов, шлаков, шламов; а к недостаткам – громоздкость аппаратурно-технологических схем, низкую производительность оборудования, что ведёт к многоступенчатости переделов, а также нерешённость проблем с замкнутым водооборотом, исключая загрязнение почв и водоёмов производственными стоками.

В связи с этим актуальным направлением современных научных исследований является поиск и апробация альтернативного метода переработки многотоннажных промышленных отходов. В результате анализа литературных данных нами был выбран метод бактериального выщелачивания металлов, который заключается в использовании бактерий или их метаболитов для извлечения металлов из руд, концентратов и горных пород. В настоящее время бактериальным выщелачиванием до-

бывается около 20% меди, стоимость которой в 1,5–2 раза ниже, чем меди, получаемой традиционными способами [2]. Известно, что бактериальное выщелачивание способствует снижению расхода кислот для проведения процесса выщелачивания металла из субстрата, а также не требует больших затрат электроэнергии и использования дорогостоящего оборудования.

Цель настоящей работы – оптимизировать процесс бактериального выщелачивания металлов из золы и определить эффективность процесса.

Объекты и методы исследования

В настоящее время для обеспечения работы ТЭС Свердловской и Челябинской областей наиболее широко применяется каменный уголь Экибастузского бассейна с высокой удельной теплотой сгорания, который характеризуется большим содержанием связанного углерода (90–97%), низким количеством сернистых соединений, влаги и летучих веществ. Зольность данного вида топлива достигает 40–50%. Зола Экибастузского угля содержит максимальное количество оксидов кремния и алюминия: 70 и 25% соответственно. Плотность органической массы таких углей составляет около 1500–1700 кг/м³.

В качестве субстрата для исследования процесса бактериального выщелачивания была выбрана зола уноса Троицкой ТЭС. Для установления минерального и химического состава золы, а также для определения количества органического вещества был проведён дифференциальный термический анализ (ДТА) и рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ золы, неразделённой на фракции, был выполнен на рентгеновском дифрактометре XRD-7000-SHIMADZU в медном излучении. Количество органического вещества золы определяли методом ДТА на дериватографе TG/DTA DIAMOND. Химический анализ золы выполнен в соответствии с требованиями ГОСТ 10538-87 на базе АО «Восточный углехимический институт».

Оксид кремния (SiO₂) определяли гравиметрическим методом. Навеску золы сплавляли с бурой, добавляли раствор соляной кислоты (1 : 1), затем выделяли кремниевую

кислоту, многократно выпаривая раствор досуха. Оксид алюминия (Al_2O_3) определяли комплексометрически при образовании комплексного соединения алюминия с ди- Na -ЭДТА с последующим его разрушением фтористым натрием и титровании освобожденного раствора ди- Na -ЭДТА, эквивалентного количеству алюминия, раствором ацетата цинка. Оксид железа(III) определяли комплексометрически при образовании яркоокрашенного комплекса трёхвалентного железа с сульфосалициловой кислотой в кислой среде, разрушении этого комплекса при титровании ди- Na -ЭДТА и образовании слабоокрашенного комплексного соединения трёхвалентного железа с ди- Na -ЭДТА. Оксид кальция (CaO) и оксид магния (MgO) определяли титрованием магния в сумме с кальцием раствором ди- Na -ЭДТА при pH 11,5–12,5 с индикатором метилтимоловым синим. Затем титровали кальций раствором ди- Na -ЭДТА при pH 12–13 в присутствии индикаторной смеси флуорексона с тимолфталейном. Оксид титана(IV) определяли фотометрически с добавлением диантипирилметана в кислой среде (ГОСТ 10538-87). Определение содержания микроэлементов в золе и степени их выщелачивания проводили в соответствии с ГОСТ 32977-2014 «Топливо твёрдое минеральное. Определение микроэлементов в золе атомно-абсорбционным методом». Химический анализ золы выполнен на базе Екатеринбургского медицинского научного центра профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий Роспотребнадзора. Пробу золы дожигали при температуре 500 ± 10 °С. Затем количественно извлекали микроэлементы и переводили их в раствор путём разложения золы смесью концентрированных соляной, азотной и фтористоводородной кислот при нагревании на водяной бане, избыток фтора нейтрализовали борной кислотой.

Состав и свойства золы позволили нам успешно применить бактериальное выщелачивание полезных компонентов из золошлаковых отходов.

Поскольку различные фракции золы отличаются по содержанию металлов, то выщелачиванию подвергалась не только исходная зола, но и её магнитная и немагнитная фракции по отдельности. В качестве концентрированного стока при отделении магнитных компонентов использовали бумагу. Для сухой магнитной сепарации применяли неодимовый магнит (магнитная энергия которого составля-

ет 400 кДж/м^3). Степень разделения фракций контролировали весовым методом.

В биогидрометаллургии используется ряд хемолитотрофных бактерий. Особое внимание в практике добычи металлов уделяется бактериям *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *A. caldus* и *Leptospirillum ferrooxidans*, которые окисляют Fe^{2+} , S^0 и сульфидные минералы (S^{2-}).

Микроорганизмы, необходимые для проведения исследований, выделяли из их нативных мест обитания. *Acidithiobacillus ferrooxidans* – грамотрицательные палочки, экстремальные ацидофилы, мезофилы, обитают в кислых водах и почвах, рудничных водах. Выделение их производили из воды Дегтярского шламового озера, образовавшегося в ходе разработки медных шахт. *Thiobacillus thioparus* – грамотрицательные палочки, мезофилы, были выделены из воды реки Исеть. *Bacillus mucilaginosus* – грамотрицательные спорообразующие бактерии, мезофилы, выделены из глинистого грунта месторождения россыпного золота Увальное.

Накопительные культуры получали в колбах Эрленмейера объёмом 250 мл путём культивирования микроорганизмов на шейкере-инкубаторе при 30 °С и скорости вращения платформы 150 об./мин на среде Сильвериана и Люндгрена 9К [3] в течение двух недель. Из накопительных культур получили чистые культуры по методу Дригальского. Для оценки роста биомассы в культуральной жидкости использовали метод определения белка по Лоури [4]. Оптическую плотность культуральной жидкости измеряли на двулучевом спектрофотометре «Shimadzu-1800» при длине волны 425 нм в кювете с длиной поглощающего слоя 10 мм.

Для эффективного накопления биомассы *A. ferrooxidans* была проведена оптимизация состава питательной среды по методу Бокса-Уилсона [5, 6]. При проведении серии опытов значения факторов (компонентов питательной среды) находились на двух уровнях – верхнем и нижнем, каждый из них отличался от основного уровня на интервал варьирования. В качестве основного фона выбрана среда Сильвериана и Люндгрена 9К [3].

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили расчётным методом, используя рекомендации авторов [6]. В результате получили значения дисперсии воспроизводимости, значимость коэффициентов регрессии, коэффициенты Стьюдента и Фишера, дисперсию адекватности. Степень

адекватности математического описания оценивали по критерию Фишера, сравнивая его расчётные значения со справочными данными [7, 8].

Также культивирование *A. ferrooxidans* проводили в ферментаторе системы Winpact One FS-06 со скоростью вращения мешалки 300 об./мин, при начальном уровне pH 2,5, постоянно поддерживаемой температуре 30 °C и аэрации 0,5 м³/(м³ · мин). Количество растворённого кислорода поддерживали на уровне 3–5 мг/л. При этом начальная концентрация ионов Fe²⁺ (FeSO₄ · 7H₂O) в питательной среде составляла 13,31 г/л.

Выщелачивание микроэлементов из золы производили на шейкере-инкубаторе в колбах Эрленмейера объёмом 250 мл с использованием среды, полученной в ходе оптимизации, при 30 °C и скорости вращения платформы 150 об./мин в течение двух недель. В качестве контрольного опыта использовали такую же питательную среду, но без добавления бактерий *A. ferrooxidans*.

Для определения в культуральной жидкости концентрации металлов, перешедших в раствор из золы после выщелачивания, применили такой же метод, который мы использовали для анализа золы, поскольку фаза минерализации в случае раствора отсутствует, что упрощает анализ.

Результаты и обсуждение

При проведении исследований нами был установлен фазово-минералогический состав золы и шлака ТЭС, в %: муллит (3Al₂O₃ · 2SiO₂) – до 75, кварц (SiO₂) – 7–8, гематит (Fe₂O₃ до 65%) – 7–8, магнетит (Fe₃O₄ до 72%) – 5–7. Таким образом, зола состоит преимущественно из алюмосиликатного минерала – муллита и характеризуется высоким процентным содержанием соединений железа.

При проведении химического анализа золы, не разделённой на фракции, получены

следующие результаты содержания сухих веществ, в %: оксид кремния – 56,46, оксид алюминия – 24,65, оксид железа(III) – 7,71, оксид кальция – 2,03, оксид магния – 0,97, оксид титана(IV) – 0,95, оксид меди(II) – 0,80.

В ходе дальнейших экспериментов по изучению процесса разделения золы на фракции было установлено, что в магнитную фракцию уходило не более 7,5% от общей золы, что примерно соответствует определённому нами ранее содержанию магнетита (7–8%).

Таким образом, основная часть золы приходится на долю диоксида кремния, что хорошо согласуется с результатами проведённого нами рентгеноструктурного анализа. Также стоит отметить высокое содержание железа и алюминия в исследуемой золе.

Эти данные являются подтверждением возможности использования золы в качестве субстрата для роста силикатных *B. mucillaginosus* и железистоокисляющих *A. ferrooxidans* и последующего выщелачивания из неё металлов. В то же время мы предположили возможность деструкции силикатов с помощью *B. mucillaginosus*. Кроме того, зола обладает достаточным энергетическим потенциалом для роста хемолитоавтотрофных микроорганизмов типа *A. ferrooxidans*. Следует отметить, что малое количество органических веществ (менее 2%) является благоприятным фактором для развития хемолитоавтотрофных *A. ferrooxidans*, поскольку из литературных данных известно, что органический субстрат может ингибировать рост бактерий данного вида [5].

В дальнейшем было принято решение использовать *A. ferrooxidans*, *T. thioparus* для извлечения металлов из золошлаковых отходов. В то же время в золе Троицкой ТЭС основной минерал – алюмосиликат муллит, для разрушения кристаллической решётки которого необходимо использовать бактерии *B. mucillaginosus*.

Для оценки роста биомассы *A. ferrooxidans* опыты проводили в двух параллельных

Таблица 1 / Table 1

Результаты количественного определения белка методом Лоури
The results of quantitative determination of protein by the Lowry method

Вид микроорганизма Microorganism species	До начала культивирования Before cultivation				После культивирования After cultivation			
	<i>D</i> ₁	<i>D</i> ₂	<i>C</i> ₁ , мг/л <i>C</i> ₁ , mg/L	<i>C</i> ₂ , мг/л <i>C</i> ₂ , mg/L	<i>D</i> ₁	<i>D</i> ₂	<i>C</i> ₁ , мг/л <i>C</i> ₁ , mg/L	<i>C</i> ₂ , мг/л <i>C</i> ₂ , mg/L
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	0,031	0,036	0,2200	0,2550	0,072	0,077	0,5110	0,5460
<i>Thiobacillus thioparus</i>	0,044	0,047	0,3124	0,3337	0,091	0,095	0,6461	0,6745
<i>Bacillus mucillaginosus</i>	0,045	0,040	0,3195	0,2840	0,121	0,117	0,8591	0,8307

Таблица 2 / Table 2

Кодификация факторов и планирование эксперимента 2⁴
Factor codification and experiment design 2⁴

Фактор (S_i – компонент питательной среды) Factor (S_i is a component of the nutrient medium)	Уровень концентраций (мг/л) Concentration level (mg/L)		Матрица планирования эксперимента Experiment design matrix							
	min (-)	max (+)	1	2	3	4	5	6	7	8
S_1 – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22,10	66,30	-	+	-	+	-	+	-	+
S_2 – K_2HPO_4	0,75	0,25	-	-	+	+	-	-	+	+
S_3 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,50	1,50	-	+	+	-	+	-	-	+
S_4 – MgSO_4	0,75	0,25	-	-	-	-	+	+	+	+

Таблица 3 / Table 3

Содержание микроэлементов в золе до выщелачивания
Trace element content in ash before leaching

Фракция золы Ash fraction	Содержание металла, млн ⁻¹ / Metal content, ppm		
	Cu	Mn	Zn
Магнитная фракция Magnetic fraction	18,775±0,005	1408,850±0,005	89,325±0,005
Немагнитная фракция Non-magnetic fraction	2,125±0,005	6609,625±0,005	140,325±0,005
Зола без разделения Ash without separation	16,675±0,005	1150,325±0,005	86,975±0,005

измерениях. Экспериментальные данные представлены в таблице 1, где D_1 и D_2 – значения оптических плотностей исследуемых растворов; C_1 и C_2 – концентрации белка в культуральной жидкости, определённые по градуировочной кривой.

Поскольку в процессе биовыщелачивания ведущая роль принадлежит *A. ferrooxidans*, для наиболее эффективного роста его биомассы провели оптимизацию состава питательной среды. Уровни варьируемых факторов (компонентов), входящих в состав питательных сред для каждого опыта, и сама матрица планирования приведены в таблице 2.

В качестве критерия оптимизации была выбрана биомасса *A. ferrooxidans* после культивирования и рассчитано уравнение регрессии:

$$P = 0,3633 + 0,2303S_1 + 0,0571S_2 - 0,0593S_3 + 0,0473S_4,$$

где S_1 – концентрация $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в питательной среде, мг/л; S_2 – концентрация K_2HPO_4 в питательной среде, мг/л; S_3 – концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в питательной среде, мг/л; S_4 – концентрация MgSO_4 в питательной среде, мг/л.

Показана адекватность уравнения и принято решение о крутом восхождении оптимизируемого параметра. Таким образом, в результате проделанной работы методом математического

планирования эксперимента были определены оптимальные концентрации компонентов питательной среды для культивирования *A. ferrooxidans* (мг/л): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 66,300; K_2HPO_4 – 0,562; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 3,386; MgSO_4 – 0,500. На этой питательной среде удалось накопить биомассу в большем количестве (0,6022 г/л) по сравнению с её количеством до оптимизации питательной среды (0,3960 г/л).

При проведении биовыщелачивания наибольший прирост биомассы зафиксирован в колбах с немагнитной фракцией (0,677 г/л), несколько меньше (0,585 г/л) – в колбах с золашлаковыми отходами, не подвергавшимися магнитному разделению. Наименьший прирост биомассы наблюдался в колбах с магнитной фракцией (0,507 г/л), что может быть связано с окислением субстрата трёхвалентным железом из магнетита. Это можно объяснить, по-видимому, высокими концентрациями трёхвалентного железа в контрольном опыте с магнитной фракцией. Концентрации выщелоченных элементов определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 32977.

Данные, полученные в ходе анализа содержания меди, марганца и цинка в золе до выщелачивания, представлены в таблице 3.

Относительно высокое содержание марганца можно объяснить тем, что марганец является спутником железа почти во всех минералах [9]. После выщелачивания проводили

Таблица 4 / Table 4

Концентрация и степень извлечения металлов из культуральной жидкости
Concentration and leaching rate of metals in the culture liquid

Анализируемые образцы Analyzed samples	Концентрация металла в культуральной жидкости, мг/л Metal concentration in the culture liquid, mg/L					
	Степень извлечения металла, % Leaching rate of trace elements from ash, %					
	Cu		Mn		Zn	
	до выщелачивания before leaching	после выщелачивания after leaching	до выщелачивания before leaching	после выщелачивания after leaching	до выщелачивания before leaching	после выщелачивания after leaching
Магнитная фракция Magnetic fraction	$0,037 \pm 0,002$ 19,70 \pm 0,10	$0,056 \pm 0,002$ 29,60 \pm 0,10	$0,460 \pm 0,005$ 3,23 \pm 0,10	$0,500 \pm 0,005$ 3,57 \pm 0,10	$0,012 \pm 0,002$ 1,34 \pm 0,10	$0,013 \pm 0,002$ 1,44 \pm 0,10
Немагнитная фракция Non-magnetic fraction	$0,002 \pm 0,002$ 11,60 \pm 0,10	$0,008 \pm 0,002$ 36,60 \pm 0,10	$2,410 \pm 0,005$ 3,65 \pm 0,10	$2,750 \pm 0,005$ 4,17 \pm 0,10	$0,063 \pm 0,002$ 4,47 \pm 0,10	$0,094 \pm 0,002$ 6,68 \pm 0,10
Зола без разделения Ash without separation	$0,024 \pm 0,002$ 14,20 \pm 0,10	$0,078 \pm 0,002$ 46,90 \pm 0,10	$0,339 \pm 0,005$ 2,95 \pm 0,10	$0,362 \pm 0,005$ 3,15 \pm 0,10	$0,055 \pm 0,002$ 6,28 \pm 0,10	$0,059 \pm 0,002$ 6,79 \pm 0,10

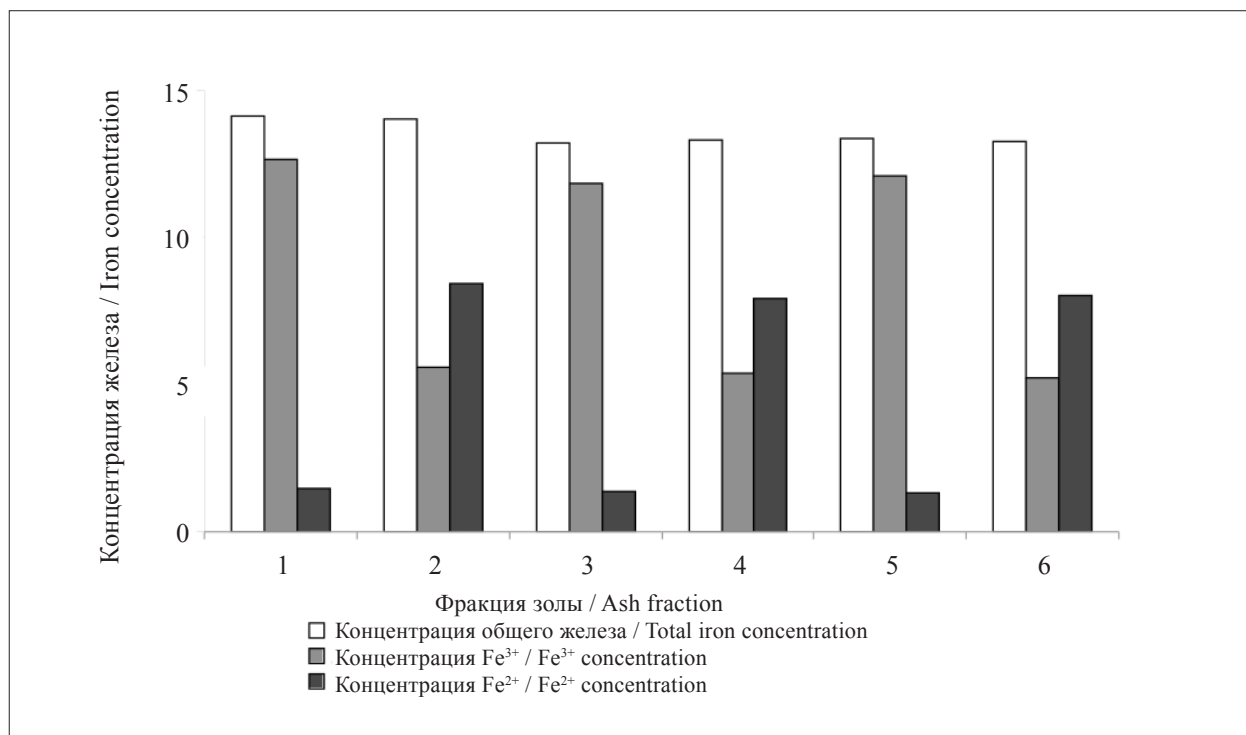


Рис. Концентрация ионов железа (мг/л) в культуральной жидкости

A. ferrooxidans после 2-х дней культивирования: 1 – магнитная фракция с биовыщелачиванием; 2 – магнитная фракция без биовыщелачивания; 3 – немагнитная фракция с биовыщелачиванием; 4 – немагнитная фракция без биовыщелачивания; 5 – зола без разделения с биовыщелачиванием; 6 – зола без разделения и без биовыщелачивания

Fig. Iron concentration (mg/L) in *A. ferrooxidans* culture fluid after 2 days of cultivation:

1 – magnetic fraction with bioleaching; 2 – magnetic fraction without bioleaching; 3 – non-magnetic fraction with bioleaching; 4 – non-magnetic fraction without bioleaching; 5 – without separation with bioleaching; 6 – without separation without bioleaching

анализ содержания указанных микроэлементов в культуральной жидкости (пробу культуральной жидкости анализировали аналогично золе).

В таблице 4 представлены результаты определения концентрации металлов в культуральной жидкости до и после выщелачивания. По концентрации металлов в культуральной жидкости судили о степени их выщелачивания.

Полученные данные позволяют сделать заключение, что в наибольшей степени происходит биовыщелачивание меди (46,90%) из необработанной золы в сравнении с контрольным опытом. Таким образом, было показано положительное воздействие *A. ferrooxidans* на выщелачивание меди. Более низкая степень выщелачивания марганца (4,17%) и цинка (6,79%) обусловлена более низким содержанием этих элементов в золе. Степень извлечения металлов возрастает с увеличением их содержания в образцах. Следует отметить, что содержание никеля и свинца во всех пробах оказалось ниже предела обнаружения по используемой методике анализа, следовательно, биовыщелачивание этих элементов из золы Троицкой ТЭС является экономически целесообразным.

Полученные высокие показатели биоизвлечения меди дают основания считать этот метод потенциально эффективным и перспективным. Кроме того, можно расширить спектр применяемых субстратов, а именно, использовать в качестве субстрата отвалы медных руд (халькозин, куприт).

В ходе метаболизма *A. ferrooxidans* происходит окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} [10], следовательно, по увеличению содержания окисленной формы железа можно судить об успешном протекании процесса биовыщелачивания. Поскольку в исходном составе золы, не подвергавшейся разделению, и в магнитной фракции уже содержатся соединения железа Fe^{3+} , то было необходимо сделать поправку при сравнении результатов выщелачивания анализируемых объектов, используя данные по количеству общего и трёхвалентного железа.

На рисунке приведены данные по содержанию ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в культуральной жидкости после 2-х дней культивирования.

В ходе культивирования *A. ferrooxidans* в ферментаторе было зарегистрировано плавное снижение pH культуральной жидкости с 2,5 до 1,5, что связано с жизнедеятельностью бактерий и является косвенным показателем окислительных процессов, индуцированных *A. ferrooxidans*. На основании полученных

данных был сделан вывод о более полном окислении железа в присутствии бактерий *A. ferrooxidans* в изученных условиях. Таким образом, проведённые исследования свидетельствуют о высокой эффективности предлагаемого метода биовыщелачивания металлов из отходов топливно-энергетической и металлургической промышленности, что, в свою очередь, позволит снизить негативное воздействие на экологическое состояние региона.

Заключение

В результате изучения биовыщелачивания показана возможность и эффективность применения этого метода для извлечения ценных компонентов из золошлаковых отходов Троицкой ТЭС. Определён химический и минералогический состав золы и показано, что зола является подходящим субстратом для бактериального выщелачивания металлов с помощью *A. ferrooxidans*, *T. thioparus* и *B. mucillaginosus*, получены их накопительные культуры из естественных природных источников. Оптимизирован состав питательной среды для *A. ferrooxidans* по критерию выхода биомассы методом крутого восхождения. Проведена серия опытов по бактериальному выщелачиванию ряда металлов: железо, медь, марганец, цинк, никель, свинец. Наилучшие результаты извлечения металлов из золы были получены для меди. Максимальная степень её бактериального выщелачивания из не подвергавшихся разделению золошлаковых отходов составила 46,9%.

Таким образом, биовыщелачивание может заменить такие дорогостоящие способы переработки минерального сырья, как обжиг и автоклавное выщелачивание. Следует отметить, что тионовые (железоокисляющие) бактерии, используемые в этом процессе, безвредны для человека и окружающей среды, питаются минералами, могут существовать при температуре до +80 °С и не восприимчивы к низким температурам. Бактерии выделяют тепло, процесс может идти даже зимой, поэтому бактериальное выщелачивание весьма привлекательно для российских условий.

References

1. State report "On the state and Environmental Protection of the Sverdlovsk Region in 2018". Yekaterinburg: Institute of Plant and Animal Ecology, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2019. 348 p. (in Russian).

2. Rawlings D., Johnson B. *Biomining*. New-York: Springer, 2007. 314 p. doi: 10.1007/978-3-540-34911-2
3. *Biogeotechnology of metals* / Eds. G.I. Karavaiko, S.N. Groudev. Moskva: TsMP GKNT, 1985. 435 p. (in Russian).
4. *The State Pharmacopoeia of the Russian Federation*. Moskva: Nauchnyy tsentr ekspertizy lekarstvennykh sredstv, 2018. V. 1. 1470 p. (in Russian).
5. Biryukov V.V., Kantere N.M. Optimization of batch processes of microbiological synthesis. Moskva: Nauka, 1985. 296 p. (in Russian).
6. Biryukov V.V. *Fundamentals of industrial biotechnology*. Moskva: Koloss, 2004. 296 p. (in Russian).
7. Kobzar A.I. *Applied mathematical statistics*. Moskva: Fizmatlit, 2006. 816 p. (in Russian).
8. Kolemaev V.A., Staroverov O.V., Turundaevsky V.B. *Theory of probability and mathematical statistics*. Moskva: Vysshaya shkola, 2001. 400 p. (in Russian).
9. Zvyagintsev O.E. *Geochemistry of gold*. Moskva-Leningrad: Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, 1941. 119 p. (in Russian).
10. *Modern microbiology. Prokaryotes: in 2 volumes. V. 1.* / Eds. J. Lengeler, G. Drews, G. Schlegel. Moskva: Mir, 2005. 656 p. (in Russian).

Влияние частиц микропластика полистирола на морфологические и функциональные показатели *Daphnia magna*

© 2022. О. В. Никитин¹, к. г. н., зав. кафедрой, Э. И. Насырова¹, ассистент, Р. С. Кузьмин², директор, Л. М. Миннегулова¹, студент,

В. З. Латыпова^{1,3}, д. х. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией, Т. Я. Ашихмина^{4,5}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18,

²ООО «Экоаудит»,

420061, Россия, г. Казань, ул. Сеченова, д. 17,

³Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, 420087, Россия, г. Казань, ул. Даурская, д. 28,

⁴Вятский государственный университет,

610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

⁵Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,

167000, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

e-mail: olnova@mail.ru

В статье на основе результатов лабораторного моделирования оценено биологическое воздействие микропластиков на пресноводные организмы на примере влияния микрочастиц полистирола на морфофункциональные показатели (выживаемость, размерные характеристики, двигательную активность) пресноводных ракообразных *Daphnia magna* Straus. Исследуемые частицы микропластика полистирола имели в опытах однородный фракционный состав: < 10 мкм ($\approx 5\%$), < 50 мкм ($\approx 40\%$) и < 100 мкм ($\approx 75\%$). Полулетальная концентрация LC_{50} для микропластика полистирола, определённая в остром токсикологическом эксперименте, составила 197,35 мг/л (95% доверительный интервал: 163,10–259,98 мг/л). При 48 ч экспозиции во всём интервале исследованных концентраций микропластика (0 (контроль), 10, 50, 125 и 200 мг/л) влияние на морфометрические параметры *D. magna* обнаружено не было, средний размер особей составлял $1,75 \pm 0,01$ мм. После 24 ч экспозиции скорость плавания *D. magna* была максимальной в контрольных условиях (в среднем $0,87 \pm 0,10$ см/с). Внесение в среду микропластика полистирола в концентрациях 50, 125 и 200 мг/л статистически значимо снизило (приблизительно на 44%) скорость плавания. Трофическая активность *D. magna*, оценённая по флуоресценции хлорофилла зелёной водоросли *Chlorella vulgaris* Beijerinck и составляющая 96% в контрольных условиях, понижалась при внесении микропластика в среду и при максимальной концентрации микропластика (200 мг/л) достигала значения 19%. Методом микроскопирования показано, что клетки хлореллы, заполняющие кишечник дафний в контрольных условиях, замещаются преимущественно частицами полистирола при добавлении в суспензию водоросли частиц микропластика в концентрации 200 мг/л. Полученные результаты свидетельствуют о воздействии частиц микропластика полистирола на пресноводные организмы.

Ключевые слова: микропластик, полистирол, *Daphnia magna*, *Chlorella vulgaris*, токсичность, скорость плавания, трофическая активность, морфометрические параметры.

Effects of polystyrene microplastic particles on the morphological and functional parameters of *Daphnia magna*

© 2022. O. V. Nikitin¹ ORCID: 0000-0002-6753-0597, E. I. Nasyrova¹ ORCID: 0000-0001-6648-9185,

R. S. Kuzmin² ORCID: 0000-0001-8066-1148, L. M. Minnegulova¹ ORCID: 0000-0001-5992-5532,

V. Z. Latypova^{1,3} ORCID: 0000-0002-8490-6939, T. Ya. Ashikhmina^{4,5} ORCID: 0000-0003-4919-0047,

¹Kazan (Volga Region) Federal University, 18, Kremlyovskaya St., Kazan, Russia, 420008,

²Ekoaudit LLC,

17, Sechenova St., Kazan, Russia, 420061,

³Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use
of Tatarstan Academy of Sciences,
28, Daurskaya St., Kazan, Russia, 420087,

⁴Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

⁵Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167000,
e-mail: olnova@mail.ru

Based on the results of laboratory modeling, the article evaluates the biological impact of microplastics on freshwater organisms using the example of the effect of polystyrene microparticles on the morphological and functional parameters (survival rate, size characteristics, locomotor and trophic activity) of freshwater crustaceans *Daphnia magna* Straus. The studied particles of polystyrene microplastics had homogeneous fractional composition in the experiments: < 10 µm (≈ 5%), < 50 µm (≈ 40%) and < 100 µm (≈ 75%). The median lethal concentration LC₅₀ for polystyrene microparticles, determined in an acute toxicological experiment, was 197.35 mg/L (95% confidence interval: 163.10–259.98 mg/L). At 48 h of exposure in the entire range of the studied concentrations of microplastics (0 (control), 10, 50, 125 and 200 mg/L), no effect on the morphometric parameters of *D. magna* was found, the average size of individuals was 1.75±0.01 mm. After 24 h of exposure, the swimming speed of *D. magna* was maximal under control conditions (mean 0.87±0.10 cm/s). The addition of polystyrene microparticles into the medium at concentrations of 50, 125, and 200 mg/L significantly reduced (by about 44%) the swimming speed. The trophic activity of *D. magna*, estimated by the chlorophyll fluorescence of the alga *Chlorella vulgaris* Beijerinck and amounting to 96% under control conditions, decreased when microplastics were added to the medium, reaching 19% at the maximum concentration of microplastics (200 mg/L). It has been shown by microscopy that *Chlorella* cells that fill the gut of *Daphnia* under control conditions are replaced mainly by polystyrene particles when microplastics are added to the algae suspension at a concentration of 200 mg/L. The results obtained indicate the impact of polystyrene microplastic particles on freshwater organisms.

Keywords: microplastics, polystyrene, *Daphnia magna*, *Chlorella vulgaris*, toxicity, swimming speed, trophic activity, morphometric parameters.

Одной из составляющих актуальной проблемы загрязнения компонентов окружающей среды пластмассовыми отходами является загрязнение поверхностных вод частицами микроскопического размера – частицами микропластика [1–2]. Исследования последних лет показали, что частицы микропластика широко распространены не только в наиболее изученных морских экосистемах [3], но и в поверхностных водах и донных отложениях различных пресноводных экосистем [4–7].

Частицы микропластика могут оказывать комплексное негативное воздействие на водные экосистемы, включая механизмы физического и химического действия [8]. Ряд исследований подтверждают биологическое воздействие микропластиков на пресноводные организмы – водоросли [9], зоопланктон [10, 11], бентос [12] и рыб [13–15].

Ограниченность и противоречивость сведений о биологическом воздействии микропластиков на пресноводные организмы [10, 16], необходимых для выяснения механизмов токсичности микропластиков, делает исследование в этой области весьма актуальными.

Целью работы было оценить влияние частиц микропластика полистирола на морфо-

функциональные показатели пресноводных кладоцер *Daphnia magna* Straus в условиях лабораторного моделирования.

Объекты и методы исследования

В качестве материала для исследования был выбран полистирол – один из наиболее часто используемых пластиковых полимеров во всём мире [4] и доминирующих при проведении экотоксикологических экспериментов [11]. Использовали пищевой полистирол, измельчённый до микроскопических размеров при помощи лабораторной ступки и пропущенный через металлическое сито с диаметром ячеек 100 мкм. Размерные характеристики полученных частиц микропластика были установлены и контролировались при помощи лазерного дифракционного анализатора размера частиц Hydro 2000S (Malvern Instruments). Химический анализ, подтверждающий отнесение частиц к полистиролу, выполнен на ИК-Фурье спектрометре FT-801 (СИМЕКС).

Daphnia magna – один из ключевых элементов пресноводных сообществ гидробионтов и наиболее востребованных модельных организмов в экотоксикологических исследованиях [17], способный в естественных

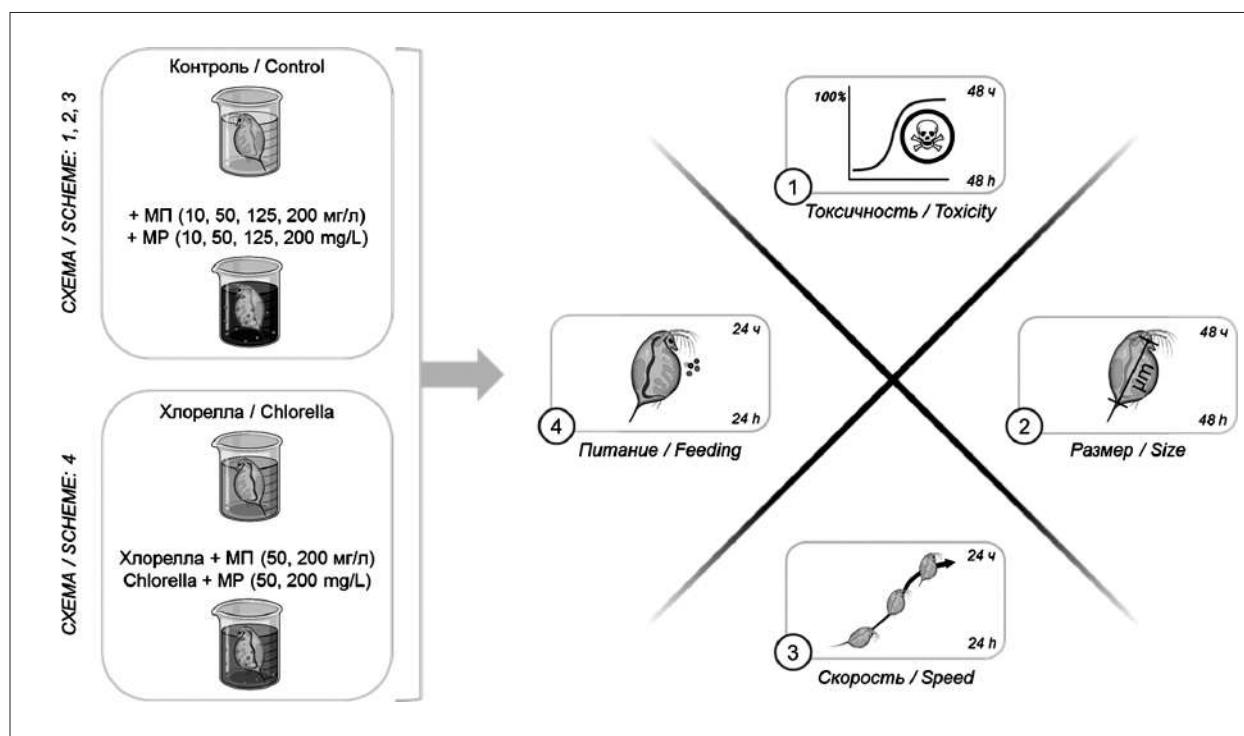


Рис. 1. Общая схема исследований оценки влияния частиц микропластика полистирола (МП) на морфофункциональные показатели дафний в лабораторных условиях
Fig. 1. The general scheme of studies to evaluate the effect of polystyrene microplastics (MP) on the morphofunctional parameters of daphnia in laboratory conditions

условиях поглощать частицы микропластика в толще воды вместе со своим основным питанием (фитопланктоном). Для лабораторных экспериментов использовали лабораторную культуру *D. magna*, выращиваемую в соответствии с ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 (изд. 2014 г.) в климатостате В4 (Энерголаб).

Эксперименты проводили в условиях лабораторного моделирования по общей схеме, представленной на рисунке 1.

Измерения линейных размеров особей *D. magna* проводили при помощи микроскопа Биомед-5 с использованием окулярного микрометра.

Оценку токсичности частиц микропластика полистирола проводили в остром опыте (48 ч) по смертности *D. magna* в соответствии с ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06. Для оценки LC_{50} использовали пробит-анализ зависимости доза-эффект при помощи программы MedCalc 20 (MedCalc Software).

Оценку влияния частиц микропластика полистирола на двигательную активность *D. magna* осуществляли через 24 ч по изменению скорости плавания организмов при помощи анализатора токсичности TaskTox, реализующего алгоритмы компьютерного зрения [18, 19].

Для оценки трофической активности *D. magna* использовали культуру зелёной водо-

росли *Chlorella vulgaris* Beijerinck. Культуру водоросли выращивали в культиваторе КВ-05 (Энерголаб) на 10% среде Тамия. Трофическую активность дафний определяли по степени снижения концентрации корма в среде с рачками при 24 ч экспозиции. Начальное количество хлореллы соответствовало оптической плотности 0,025D, определённой при помощи измерителя плотности суспензии ИПС-03 (Энерголаб). Количество съеденного корма (суспензии водоросли хлорелла) измеряли по интенсивности уровня флуоресценции хлорофилла водоросли, которую регистрировали на флуориметре Фотон-10 (Энерголаб).

Показатели трофической активности рассчитывали по формуле [20]:

$$TA = \frac{F_{\text{хл}} - F_{\text{хл+р}}}{F_{\text{хл}}} \cdot 100\%,$$

где TA – трофическая активность (%); $F_{\text{хл}}$ – показатель флуоресценции в суспензии хлореллы (отн. ед.); $F_{\text{хл+р}}$ – показатель флуоресценции в суспензии хлореллы с рачками (отн. ед.).

Эксперименты проводили в 6-кратной повторности, статистическую обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения Statistica 12 (StatSoft). Рассчитаны показатели среднее \pm

ошибка среднего ($M \pm m$), проведена оценка статистической значимости различий при помощи однофакторного дисперсионного анализа.

Результаты и обсуждение

Выживаемость *D. magna*. Была выполнена серия экспериментов с частицами микропластика полистирола, преимущественно (около 75%) имеющими размеры менее 100 мкм (рис. 2) и доступными для поглощения дафниями.

В остром токсикологическом эксперименте исследовали влияние частиц в концентрациях: 0 (контроль), 10, 50, 125 и 200 мг/л. Полученные данные по выживаемости дафний на вторые сутки позволили определить полумлетальную концентрацию LC_{50} для микропластика полистирола, составившую 197,35 мг/л, с границами 95% доверительного интервала 163,10–259,98 мг/л (рис. 3).

Полученные значения LC_{50} согласуются с порядком соответствующих величин для полимерных микропластиков, известных из литературы [10, 21, 22].

В литературе приводятся сведения об увеличении токсичности микропластика с уменьшением размера их частиц [21] и о возрастании негативных эффектов с ростом продолжительности воздействия – в хронических экспериментах при более низких концентра-

циях микропластика по сравнению с острыми экспериментами [22].

Размерные характеристики *D. magna*. Измерение линейных размеров дафний после 48 ч экспозиции в средах с концентрациями микропластика: 0 (контроль), 10, 50, 125 и 200 мг/л не выявило влияния микропластика на морфометрические параметры – размер особей дафний во всех концентрациях сохранялся постоянным и в среднем составлял $1,75 \pm 0,01$ мм. По-видимому, решение этой задачи требует большего времени экспозиции. Подобное отмечают и другие исследователи. Например, в работе [12] отмечается, что длина тела *D. magna* значимо уменьшилась лишь при хроническом воздействии высоких концентраций частиц микропластика (21 сут; 160 и 320 мг/л). Аналогичные выводы приводятся и в работе [22].

Двигательная активность *D. magna*. Эксперименты по оценке влияния частиц полистирола на двигательную активность дафний (рис. 4) показали, что скорость плавания была максимальной в контрольных условиях, в среднем составляя $0,87 \pm 0,10$ см/с. Внесение в среду частиц микропластика в концентрациях 50, 125 и 200 мг/л статистически значимо снизило (приблизительно на 44%, $p < 0,01$) скорость плавания дафний. Средняя скорость плавания в этих условиях составляла $0,50 \pm 0,05$, $0,46 \pm 0,04$ и $0,50 \pm 0,04$ см/с соответственно. Значимых различий по скорости

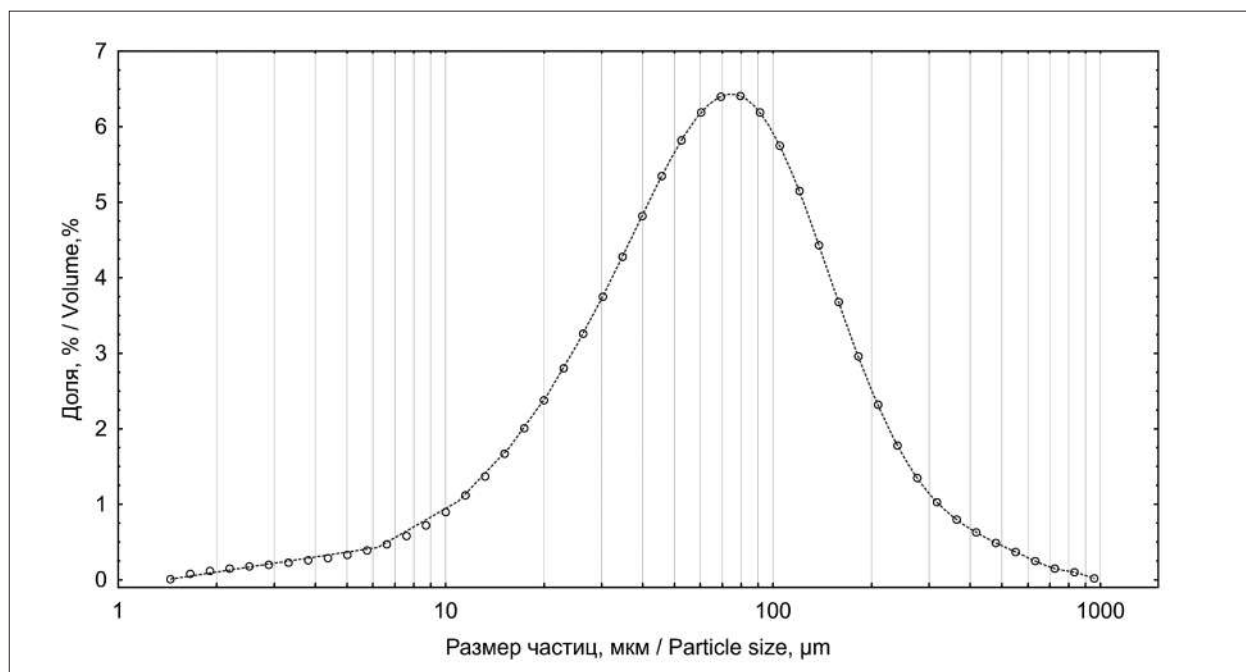


Рис. 2. Размерные фракции частиц микропластика полистирола
Fig. 2. Size fractions of polystyrene microplastics

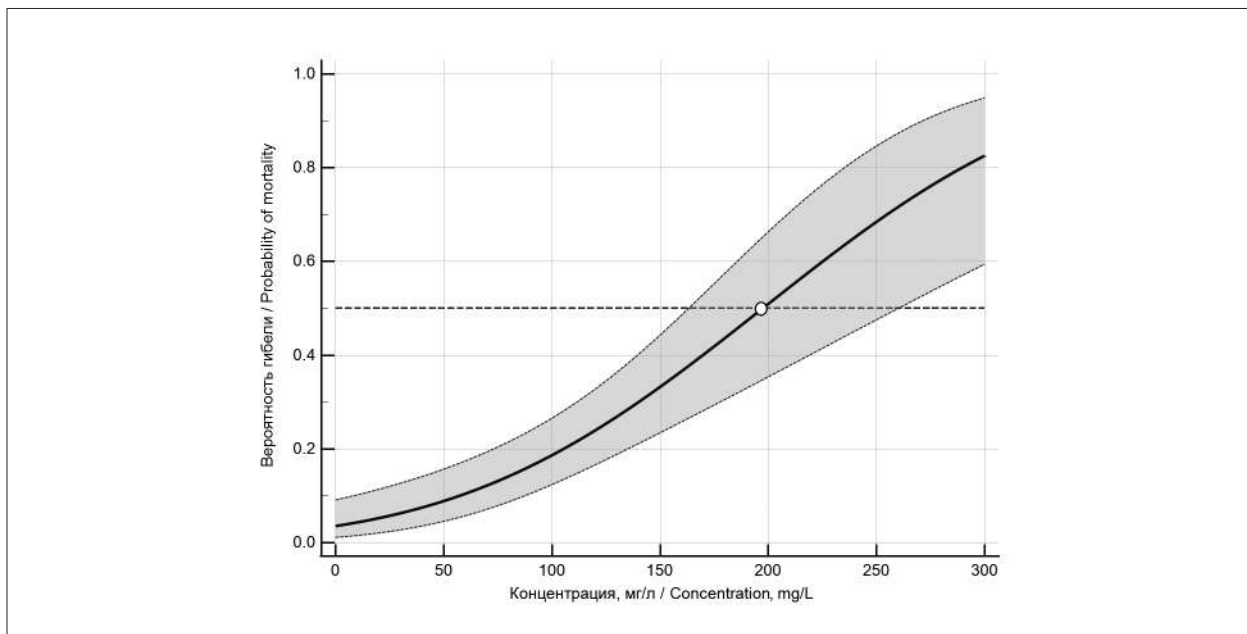


Рис. 3. Зависимость доза-эффект для микропластиц полистирола в экспериментах с дафниями
Fig. 3. Dose-response relationship for polystyrene microplastics in experiments with daphnia

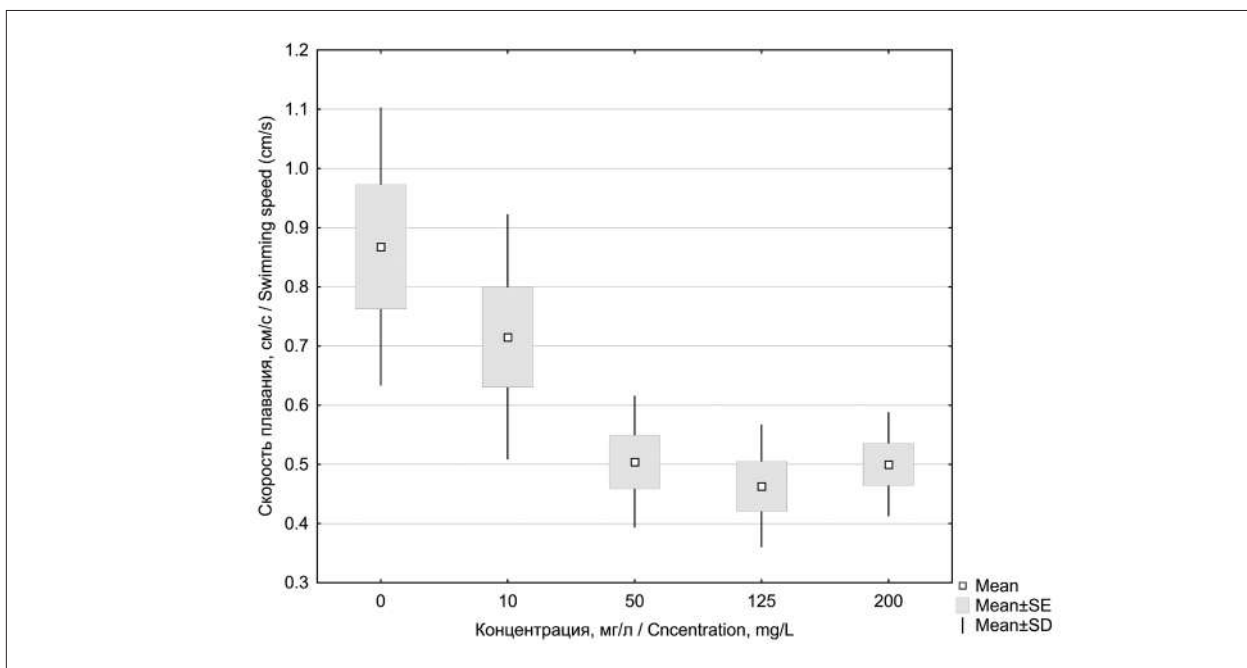


Рис. 4. Скорость плавания дафний в экспериментах с различной концентрацией микропластиц полистирола при 24 ч экспозиции
Fig. 4. Daphnia swimming speed in experiments with different concentrations of polystyrene microplastics at 24 hours of exposure

плавания дафний в контрольных условиях и при наличии частиц микропластика в концентрации 10 мг/л не наблюдалось.

Негативное влияние на двигательную активность, возможно, связано с адгезией частиц микропластика на органах локомоции и поверхности карапакса дафний (отмечалось в ходе микроскопирования), что могло приво-

дить к большему сопротивлению воды при их движении.

Литературные сведения по влиянию частиц микропластика на скорость плавания дафний эпизодичны и противоречивы. Так, отмечаемое в исследовании [23] отсутствие значимого влияния высоких концентраций частиц микропластика полистирола на плава-

О. В. Никитин, Э. И. Насырова, Р. С. Кузьмин, Л. М. Миннегулова,
В. З. Латыпова, Т. Я. Ашихмина
«Влияние частиц микропластика полистирола
на морфологические и функциональные показатели
Daphnia magna». С. 196



Рис. 5. Внешний вид дафний в эксперименте по определению трофической активности: без добавления (слева) и с добавлением частиц микропластика полистирола в концентрации 200 мг/л (справа)

Fig. 5. Appearance of daphnia in an experiment to determine trophic activity: without (left) and with the polystyrene microplastics at a concentration of 200 mg/L (right)

тельную активность дафний (скорость дафний составляла $0,92 \pm 0,40$ см/с), может быть обусловлено значительными размерами используемых частиц ($0,95 \pm 0,025$ мм). В работе [24] обнаруженное значимое снижение скорости движения дафний в присутствии высоких концентраций микропластика предлагается использовать в качестве сублетального индикатора токсичности.

Трофическая активность *D. magna*. Эксперименты по оценке влияния микрочастиц полистирола на трофическую активность дафний проводили в концентрациях 0 (контроль), 10, 50 и 200 мг/л при 24 ч экспозиции по показателю флуоресценции хлорофилла зелёной водоросли хлорелла, использованной в качестве пищевого субстрата. Результаты представлены в таблице.

При 24 ч экспозиции трофическая активность дафний составляла 96%, т. е. дафнии практически полностью выедали водоросль из культуральной среды. В эксперименте с микропластиком в концентрации 50 мг/л трофическая активность снижалась незначительно и составляла 86%; при концентрации 200 мг/л снижалась существенно (примерно в 5 раз) – до 19%.

Снижение трофической активности можно связать с тем, что частицы микропластика поступают в пищеварительную систему дафний и тем сильнее, чем выше их концентрация в среде. Методом микроскопирования выявлено различие в содержимом пищеварительной системы дафний в контрольных условиях (клетки зелёной водоросли хлорелла) и при добавлении в суспензию водоросли частиц микропластика,

особенно в концентрации 200 мг/л (частицы белого цвета) (рис. 5, см. цв. вкладку IV). Следовательно, микропластик полистирола при высоких концентрациях в среде может приводить к замедлению водорослевых клеток преимущественно частицами полистирола в пищеварительной системе дафний. В других органах дафний частицы микропластика визуалью не были заметны, что отмечается авторами исследования [25].

Заключение

Таким образом, наша гипотеза о том, что частицы микропластика полистирола могут влиять на морфофункциональные показатели *D. magna*, в целом нашла экспериментальное подтверждение. В ходе выполненных исследований показано значимое влияние частиц полистирола микроскопического размера на рассматриваемые показатели *D. magna* – выживаемость, двигательную и трофическую активность. Безусловно, лабораторные исследования биологического воздействия микропластика на дафний не позволяют в полной мере предсказать реакции в естественных условиях [26], однако могут позволить лучше понять возможные механизмы воздействия.

Учитывая важность оценки рисков широкого распространения частиц микропластика в пресноводных экосистемах для гидробионтов и здоровья человека, целесообразно включать в программу мониторинга поверхностных вод показатели содержания разных фракций пластика, а также продолжить экотоксикологические исследования по изучению механизмов

Таблица / Table

Данные эксперимента по оценке трофической активности (ТА) дафний в условиях отсутствия и наличия микропластика полистирола по показателю флуоресценции хлорофилла (*F*, отн. ед.)
Experimental data on the assessment of trophic activity (TA) of daphnia in the absence and presence of polystyrene microplastics by chlorophyll fluorescence (*F*, rel. units)

Вариант Variant	$F_{\text{сред.}}$ F_{mean}	$F_{\text{мин.}}$ F_{min}	$F_{\text{макс.}}$ F_{max}	Ст. откл. Std. err.	Ст. ош. Std. dev.	ТА, %
1. Хлорелла / Chlorella	400,0	357	440	35,4	17,7	–
2. Хлорелла+Дафнии Chlorella+Daphnia	14,3	1	23	10,0	5,0	96
3. Хлорелла+Дафнии+МП50 Chlorella+Daphnia+MP50	57,3	49	70	9,8	4,9	86
4. Хлорелла+Дафнии+МП200 Chlorella+Daphnia+MP200	324,5	277	434	73,4	36,7	19

Примечание. Варианты: 1 – среда с пищевым субстратом (суспензия водоросли хлорелла); 2–4 – внесение дафний в суспензию в отсутствие и в присутствии микропластика (МП) в концентрациях 50 и 200 мг/л в среде соответственно.

Note. Variants: 1 – medium with food substrate (suspension of chlorella algae); variants 2–4 – introduction of daphnia into suspension in the absence and in the presence of microplastics (MP) at concentrations of 50 and 200 mg/L in the medium respectively.

негативного воздействия частиц микропластика на гидробионты.

Работа выполнена за счёт средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, проект № FZSM-2022-0003.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физической химии к. х. н., старшему преподавателю Д.А. Корнилову и инженеру А.Ю. Киргизову (Химический институт КФУ) за помощь в определении фракционного состава микропластика.

References

1. Bohdan K. Estimating global marine surface microplastic abundance: systematic literature review // *Science of the Total Environment*. 2022. V. 832. Article No. 155064. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.155064
2. Pakhomova S., Berezina A., Lusher A.L., Zhdanov I., Silvestrova K., Zvialev P., van Bavel B., Yakushev E. Microplastic variability in subsurface water from the Arctic to Antarctica // *Environmental Pollution*. 2022. V. 298. Article No. 118808. doi: 10.1016/j.envpol.2022.118808
3. Nikitin O.V., Latypova V.Z., Ashikhmina T.Ya., Kuzmin R.S., Nasyrova E.I., Haripov I.I. Microscopic particles of synthetic polymers in freshwater ecosystems: review and the current state of the problem // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 216–222 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-216-222
4. Koelmans A.A., Mohamed Nor N.H., Hermsen E., Kooi M., Mintenig S.M., De France J. Microplastics in freshwaters and drinking water: critical review and assessment of data quality // *Water Research*. 2019. V. 155. P. 410–422. doi: 10.1016/j.watres.2019.02.054
5. Frank Y.A., Vorobiev E.D., Vorobiev D.S., Trifonov A.A., Antsiferov D.V., Hunter T.S., Wilson S.P., Strezov V. Preliminary screening for microplastic concentrations in the surface water of the Ob and Tom rivers in Siberia, Russia // *Sustainability (Switzerland)*. 2021. V. 13. No. 4. Article No. 80. doi: 10.3390/su13010080
6. Lisina A.A., Platonov M.M., Lomakov O.I., Sazonov A.A., Shishova T.V., Berkovich A.K., Frolova N.L. Microplastic abundance in Volga River: results of a pilot study in summer 2020 // *Geography, Environment, Sustainability*. 2021. V. 14. No. 3. P. 82–93. doi: 10.24057/2071-9388-2021-041
7. Wang Y., Zhou B., Chen H., Yuan R., Wang F. Distribution, biological effects and biofilms of microplastics in freshwater systems – a review // *Chemosphere*. 2022. V. 299. Article No. 134370. doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134370
8. da Costa J.P., Duarte A.C., Rocha-Santos T.A.P. Microplastics – occurrence, fate and behaviour in the environment // *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2017. V. 75. P. 1–24. doi: 10.1016/bs.coac.2016.10.004

9. Lazareva A.M., Ipatova V.I., Il'ina O.V., Todorenko D.A., Matorin D.N., Baizhumanov A.A. Toxic effects of microplastics on culture *Scenedesmus quadricauda*: interactions between microplastics and algae // *Moscow Univ. Biol. Sci. Bull.* 2021. V. 76. P. 202–209. doi: 10.3103/S0096392521040076
10. Liu Z., Yu P., Cai M., Wu D., Zhang M., Huang Y., Zhao Y. Polystyrene nanoplastic exposure induces immobilization, reproduction, and stress defense in the freshwater cladoceran *Daphnia pulex* // *Chemosphere*. 2019. V. 215. P. 74–81. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.176
11. Schwarzer M., Brehm J., Vollmer M., Scheibel T., Laforsch C. Shape, size, and polymer dependent effects of microplastics on *Daphnia magna* // *Journal of Hazardous Materials*. 2022. V. 426. Article No. 128136. doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.128136
12. Castro G.B., Bernegossi A.C., Pinheiro F.R., Corbi J.J. The silent harm of polyethylene microplastics: invertebrates growth inhibition as a warning of the microplastic pollution in continental waters // *Limnologia*. 2022. V. 93. Article No. 125964. doi: 10.1016/j.limno.2022.125964
13. Kaloyianni M., Bobori D.C., Xanthopoulou D., Malioufa G., Sampsonidis I., Kalogiannis S., Feidantsis K., Kastrinaki G., Dimitriadi A., Koumoundouros G., Lambropoulou D.A., Kyzas G.Z., Bikiaris D.N. Toxicity and functional tissue responses of two freshwater fish after exposure to polystyrene microplastics // *Toxics*. 2021. V. 9. No. 11. Article No. 289. doi: 10.3390/toxics9110289
14. Marana M.H., Poulsen R., Thormar E.A., Clausen C.G., Thit A., Mathiessen H., Jaafar R., Korbut R., Hansen A.M.B., Hansen M., Limborg M.T., Syberg K., von Gersdorff Jørgensen L. Plastic nanoparticles cause mild inflammation, disrupt metabolic pathways, change the gut microbiota and affect reproduction in zebrafish: A full generation multi-omics study // *Journal of Hazardous Materials*. 2022. V. 424. Article No. 127705. doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127705
15. Castro-Castellon A.T., Horton A.A., Hughes J.M.R., Rampley C., Jeffers E.S., Bussi G., Whitehead P. Ecotoxicity of microplastics to freshwater biota: considering exposure and hazard across trophic levels // *Science of the Total Environment*. 2022. V. 816. Article No. 151638. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151638
16. Chae Y., An Y.-J. Effects of micro- and nanoplastics on aquatic ecosystems: current research trends and perspectives // *Marine Pollution Bulletin*. 2017. V. 124. No. 2. P. 624–632. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.01.070
17. Olkova A. Control of suitability of the culture *Daphnia magna* Straus for bioassays of aquatic environments, taking into account demographic indicators of model populations // *Water (Switzerland)*. 2021. V. 13. No. 1. Article No. 47. doi: 10.3390/w13010047
18. Nikitin O., Latypova V. Behavioral response of *Daphnia magna* (Crustacea, Cladocera) to low concentration of microcystin // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*. 2014. V. 2. No. 5. P. 85–92.

19. Nikitin O.V., Petrova V.M., Latypova V.Z. Bioassay of pyrethroid insecticide esfenvalerate using fractal analysis of *Daphnia magna* motion // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2018. V. 6. No. 6. P. 1729–1736.
20. Shashkova T.L., Grigor'ev Y.S. Impact of heavy metals on the trophic activity of daphnia depending on feeding conditions and age of crustaceans // Contemporary Problems of Ecology. 2013. V. 6. No. 6. P. 662–666. doi: 10.1134/S1995425513060103
21. Frydkjær C.K., Iversen N., Roslev P. Ingestion and egestion of microplastics by the cladoceran *Daphnia magna*: effects of regular and irregular shaped plastic and sorbed phenanthrene // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2017. V. 99. P. 655–661. doi: 10.1007/s00128-017-2186-3
22. Eltemsah Y.S., Bøhn T. Acute and chronic effects of polystyrene microplastics on juvenile and adult *Daphnia magna* // Environmental Pollution. 2019. V. 254. Article No. 112919. doi: 10.1016/j.envpol.2019.07.087
23. Fabricant L., Edelstein O., Dispigno J., Weseley A. The effect of microplastics on the speed, mortality rate, and swimming patterns of *Daphnia magna* // Journal of Emerging Investigators. 2021. V. 4. P. 1–5.
24. Magester S., Barcelona A., Colomer J., Serra T. Vertical distribution of microplastics in water bodies causes sublethal effects and changes in *Daphnia magna* swimming behaviour // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2021. V. 228. Article No. 113001. doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.113001
25. Elizalde-Velázquez A., Carcano A.M., Crago J., Green M.J., Shah S.A., Cañas-Carrell J.E. Translocation, trophic transfer, accumulation and depuration of polystyrene microplastics in *Daphnia magna* and *Pimephales promelas* // Environmental Pollution. 2020. V. 259. Article No. 113937. doi: 10.1016/j.envpol.2020.113937
26. Aljaibachi R., Laird W.B., Stevens F., Callaghan A. Impacts of polystyrene microplastics on *Daphnia magna*: a laboratory and a mesocosm study // Science of the Total Environment. 2020. V. 705. Article No. 135800. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135800

Меланинсодержащие микромицеты в почвах и органических отходах

© 2022. В. А. Терехова^{1,2}, д. б. н., профессор,
Е. В. Федосеева², к. б. н., с. н. с., В. Д. Волкова¹, магистрант,
А. Е. Иванова^{1,2}, к. б. н., в. н. с., О. С. Якименко¹, к. б. н., в. н. с.,

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
119234, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12,

²Институт проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова Российской академии наук,
119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 33,
e-mail: vtterekhova@gmail.com

Меланинообразование у грибов, используемых для индикации химического и радиационного загрязнения почв, зависит от состава среды и условий питания. Актуальность данного исследования обусловлена оценкой индикаторной значимости меланинсодержащих грибов в разных условиях. Исследовали структуру микобиоты в образцах техногрунта из органических компостированных отходов и в натуральных почвах, различающихся по содержанию тяжёлых металлов (ТМ) и доступных источников углеродного питания ($C_{\text{орг}}$). Общую численность микромицетов, разнообразие, представленность меланинсодержащих грибов оценивали методами посева и с помощью высокопроизводительного секвенирования генома. Оба метода показали рост числа колониеобразующих единиц (КОЕ) меланинсодержащих грибов при повышении нагрузки ТМ в образцах дерново-подзолистых почв. Однако традиционным методом посева выявлено также заметное влияние содержания $C_{\text{орг}}$ на увеличение меланизированных форм в сформировавшейся микобиоте почв с ТМ. Так, в слабогумусированной почве ($C_{\text{орг}} = 1,3\%$) внесение ТМ привело к увеличению численности КОЕ меланизированных форм на 38%, в сильногумусированной ($C_{\text{орг}} = 3,9$) – лишь на 18%. Полученные данные подтверждают положение о том, что в обеднённых углеродным питанием субстратах меланинообразование способствует повышению резистентности к окислительным стрессам. В техногрунте из компостированных отходов, несмотря на значительное содержание ТМ, в частности, кадмия, доля меланизированных грибов невелика, что, вероятно, объясняется незрелостью грибных сообществ в отходах. Сделан вывод о большей биоиндикационной информативности метода микробиологического посева перед дорогостоящим метагеномным секвенированием и эффективности его применения в экомониторинге загрязнения почв.

Ключевые слова: микоиндикация, меланин, химическое загрязнение, почва, техногрунт, органический углерод, культивируемые микромицеты, метагеномный анализ.

Melanin-containing micromycetes in soils and organic waste

© 2022. V. A. Terekhova^{1,2}, ORCID: 0000-0001-9121-639X²

E. V. Fedoseeva², ORCID: 0000-0002-4229-7338², V. D. Volkova¹, ORCID: 0000-0002-0193-840X²
A. E. Ivanova^{1,2}, ORCID: 0000-0002-0840-4400², O. S. Yakimenko¹, ORCID: 0000-0003-0499-5482²

¹Lomonosov Moscow State University,

1, Leninskie Gory, Moscow, Russia, 119991,

²A. N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution of the Russian Academy of Sciences,
33, Leninsky Prospekt, Moscow, Russia, 119071,

e-mail: vtterekhova@gmail.com

Melanin formation in fungi used to indicate chemical and radiation contamination of soils depends on the composition of the environment and nutritional conditions. The relevance of this study is due to the assessment of the indicator significance of melanin-containing fungi under different conditions. The structure of mycobiota was studied in technosoil samples from organic composted wastes and in natural soils differing in the content of heavy metals (HMs) and available sources of carbon nutrition (C_{org}). The total number of micromycetes, diversity, and representation of melanin-containing fungi were assessed by inoculation method and using high-throughput genome sequencing. Both methods showed an increase in the number of colony-forming units (CFU) of melanin-containing fungi with an increase in the load of HMs in samples of soddy-podzolic soils. However, the traditional inoculation method also revealed a noticeable effect of the content of $C_{\text{орг}}$ on the increase in melanized forms in the formed mycobiota of soils with HMs. Thus, in slightly humus soil ($C_{\text{орг}} = 1.3\%$), the introduction of HMs led to an increase in the number of CFU for melanized forms by 38%,

in highly humus soil ($C_{org.} = 3.9$) only by 18%. The obtained data confirm the proposition that in substrates depleted of carbohydrate nutrition, melanin formation contributes to an increase in resistance to redox stress. In the techno-soil from composted waste, despite the significant content of HMs, in particular, cadmium, the proportion of melanized fungi is small, which is probably due to the immaturity of fungal communities in the waste. A conclusion was made about the greater bioindicative informativeness of the microbiological inoculation method before expensive metagenomic sequencing, and the effectiveness of its use in environmental monitoring of soil pollution.

Keywords: mycoindication, melanin, chemical pollution, soil, technosoil, organic carbon, cultivated micromycetes, metagenomic analysis.

Вклад почвенных микромицетов в формирование микробиомов, устойчивых к неблагоприятным факторам воздействия, как и в биоconversion органических отходов, хорошо известен [1–4]. Высокую адаптивность к стрессовым условиям грибам обеспечивают пигменты меланинового ряда. Присутствие биомолекул меланина определяет высокую сорбционную способность микромицетов по отношению к тяжёлым металлам (ТМ) [4], обеспечивая их высокую адаптацию к загрязнению. Грибной меланин обладает антиоксидантной активностью, защищает от негативных факторов физической и химической природы [5, 6].

Меланинпродуцирующие грибы нередко доминируют по встречаемости и биомассе в микробиомах с экстремальными условиями [7–10]: при повышенной инсоляции в высокогорных районах и в пустынях, при высоких концентрациях солей, низких температурах и влажности, в условиях техногенного загрязнения. На этом основании их относят к индикаторам неблагополучного состояния объектов окружающей среды (ОС) и разных типов негативных антропогенных воздействий [11, 12], в частности, техногенного химического, например, ТМ и неметаллами [12], или радиоактивного загрязнения [10, 13].

Меланиногенез и стрессоустойчивость грибов зависят от источников углеродного питания грибов. Так, у штаммов *Purpureocillium lilacinum* (Thom) Luangsa-Ard, Hou-Braken, Nywel-Jones & Samson (2011), резистентных к высоким концентрациям меди и другим ТМ, при низкой концентрации глюкозы устойчивость к окислительному стрессу выше [14, 15]. В целом у многих грибов-экстремофилов устойчивость к среде обитания сопряжена с ограниченным потреблением субстратов [16]. В этой связи для экологического мониторинга важно представлять индикаторную значимость меланинсинтезирующих грибов в разных почвенных условиях, а также то, влияет ли обеспеченность питанием на биоиндикационный потенциал этих грибов.

Цель нашей работы заключалась в изучении структуры микобиоты и распределения

меланинсодержащих грибов в субстратах с разным содержанием углерода органического вещества и разным уровнем загрязнения ТМ.

Объекты и методы исследования

Работу проводили на трёх видах субстратов:

– **техногрунт (Т)** – компост из твёрдых коммунальных отходов (предоставленный ООО «Эко-Граунд» с полигона в Ставропольском крае), тестируется в качестве субстрата для городского озеленения. В нашей работе исследованы исходный и 4 варианта образцов техногрунта с внесением полимерных добавок, рекомендованных для иммобилизации токсикантов [17, 18]. Модельные смеси техногрунт-полиэлектролиты содержали по 0,2% следующих полимерных составов: гидролизированный полиакрилонитрил (гипан, Г); лигногумат калия (Л); смесь Г и Л в соотношениях 1 : 1 и 1 : 2;

– **технозём (У)** – почва импактной зоны Среднеуральского медеплавильного завода (СУМЗ, Свердловская область, РФ), отобрана в 2 км от источника загрязнения;

– **агродерново-подзолистая почва (Ч1 и Ч2)**, образцы с двух полей учебно-опытного почвенно-экологического центра МГУ имени М.В. Ломоносова (Московская область, РФ), различающиеся по содержанию органического вещества: сильно (Ч1) и слабо гумусированные (Ч2), а также по степени загрязнённости ТМ. В незагрязнённые образцы агродерново-подзолистой почвы вносили смесь водных растворов трёх солей металлов для достижения концентрации Cu, Zn и Pb, равной 660, 1100 и 650 мг/кг почвы соответственно. Эти концентрации соответствовали пяти ориентировочно-допустимым концентрациям (ОДК) для каждого из этих элементов (СанПиН 1.2.3685-21). Схема внесения соответствовала применённой в работе [19].

Описание исследованных образцов экспериментальных почвенных субстратов, в которых анализировали структуру сообществ микромицетов, приведено в таблице 1.

Таблица 1 / Table 1

Характеристика исследуемых образцов / Characteristics of the studied samples

Шифр образца Sample code	Дополнительная обработка Additional processing	C _{опр.} , % C _{орг.} , %	Содержание тяжёлых металлов (ТМ), мг/кг* Content of heavy metals (HM), mg/kg*			
			Cu	Pb	Zn	Cd
Техногрунт – компостированные отходы с полигона, Ставропольский край Technosoil – composted waste from the landfill, Stavropol Krai						
Т	исходный образец (без обработки) initial sample (without processing)	3,50	3,5	7,1	85,32	0,70
ТГ TG	гипан 0,2% gipan 0.2%	3,50	3,9	7,4	85,32	0,66
ТЛ TL	лигногумат 0,2% lignohumate 0.2%	3,57	3,5	7,4	84,1	0,77
ТГЛ TGL	гипан 0,1%+ лигногумат 0,1% gipan 0.1% + lignohumate 0.1%	3,54	3,6	8,4	85,8	0,43
ТГ/2Л TG/2L	гипан 0,07% + лигногумата 0,13% gipan 0.07% + lignohumate 0.13%	3,55	3,65	6,7	84,9	0,26
Технозём – дерново-подзолистая глееватая почва, импактная зона Среднеуральского медеплавильного завода, Свердловская область / Technozem – soddy-podzolic gleyic soil, impact zone of Sredneuralsky copper smelter, Sverdlovsk Region						
У U	исходный образец (без обработки) initial sample (without processing)	5,79	1399	153,5	355,5	6,25
Почва агродерново-подзолистая, учебно-опытный почвенно-экологический центр «Чашниково», Московская область / Agro-soddy-podzolic soil, educational and experimental soil-ecological center “Chashnikovo”, Moscow Region						
Ч1 Ch1	исходный образец (без обработки) initial sample (without processing)	3,86	2,0	23,7	89,1	0,32
Ч1-ТМ Ch1-HM	добавка Cu, Pb, Zn additives Cu, Pb, Zn	3,96	485	515	1170	0,55
Ч2 Ch2	исходный образец (без обработки) initial sample (without processing)	1,30	9,3	10,1	32,0	0,19
Ч2-ТМ Ch-HM	добавка Cu, Pb, Zn additives Cu, Pb, Zn	1,40	596	712	1191	0,15

Примечание: *Подвижные формы ТМ.
Note: *Bioavailable forms of HMs.

Таким образом, экспериментальные почвенные субстраты отличались друг от друга степенью гумусированности (содержание C_{опр.}) и степенью загрязнённости (содержание ТМ).

Микологический анализ. Оценка структуры комплексов культивируемых видов грибов проведена методом посева почвенной суспензии на агаризованную среду Чапека стандартного состава. Для предотвращения роста бактерий добавляли антибиотик стрептомицин. Культивировали микромицеты в термостате при 23–24 °С.

Определяли число колониеобразующих единиц (КОЕ, тыс. / г почвы) и культурально-морфологических типов (КМТ) колоний на 10-е сутки роста согласно формуле [20]:

КОЕ = (количество колоний в чашке · разведение) / мл суспензии · k,

где k – коэффициент пересчёта на абсолютно-сухую массу почвы.

Для оценки разнообразия рассчитывали индекс Шеннона и Пиелу, а также долю меланинсодержащих (резистентных к ТМ) колоний микромицетов в процентах от всех выросших колоний.

Метод высокопроизводительного секвенирования генома. Анализ структуры и разнообразия микобиоты почв осуществляли также молекулярно-генетическим методом. Работы по метагеномному анализу проводили в сервисной лаборатории «Knomics-biota» (<https://biota.knomics.ru/>). Методом высокопроизводительного секвенирования ITS – последовательностей кластера генов рРНК – исследовали микобиоту четырёх образцов агродерново-подзолистой почвы до и

после загрязнения ТМ. К меланинсодержащим формам относили таксономические единицы грибов на основании описательных характеристик или иллюстративных материалов (www.indexfungorum.org, www.mycobank.org, mycolab.pp.nchu.edu.tw).

Статистическая обработка данных. Массив полученных данных был использован для проведения корреляционно-регрессионного и факторного анализов. Переменными выступали: доля меланизированных видов, уровень S_{opr} , концентрации Cu, Zn, Pb и Cd. Статистический анализ данных и их визуализацию выполняли с помощью программ Excel, XLStat и R-Statistics. Индекс Шеннона и Съёренсена рассчитывали в приложении Synecol.

Результаты и обсуждение

Анализ структуры сообществ культивируемых микромицетов

Общая численность грибов. Численность КОЕ микромицетов оказалась достаточно высокой в образцах натуральных почв, даже несмотря на высокое содержание в некоторых образцах ТМ. Среди этих образцов наименьшее значение 67,8 тыс. КОЕ/г определено в исходном образце слабо гумусированной почвы (Ч2), а наибольшее 106 тыс. КОЕ/г –

в образце сильно гумусированной агродерново-подзолистой почвы (Ч1) (рис. 1). Заметно выделялись по общей численности микромицетов образцы техногрунта: значения варьировали от 12,2 тыс. до 33,2 тыс. КОЕ/г для образцов ТГ/2Л и ТЛ соответственно.

Разнообразие. В образцах агродерново-подзолистых почв без и с ТМ индекс разнообразия, рассчитанный по КМТ, был в пределах 1,04–1,43 (табл. 2). Эти значения заметно выше, чем в других образцах, содержащих отходы. Преобладающими в посевах проб техногрунта были представители рр. *Penicillium*, *Mucor*, *Trichoderma*. На фоне невысокой численности грибов в образцах техногрунта наблюдались низкие показатели как разнообразия (индекс Шеннона), так и доминирования (индекс Пиелу).

Небольшое разнообразие грибных сообществ в субстратах, произведённых из органических отходов, как в самих отходах, связывают с незрелостью компоста [1]. Сообщества микромицетов с редуцированным видовым составом (4–6 видов) и доминированием таких видов, как *Aspergillus fumigatus*, *A. niger*, *Paecilomyces varioti*, *Penicillium funiculosum*, *P. chrysogenum*, *Scopulariopsis brevicaulus*, могут служить индикаторами непригодности компоста. Высокое видовое разнообразие микромицетов, напротив, свидетельствует о зрелости компоста, как и сни-

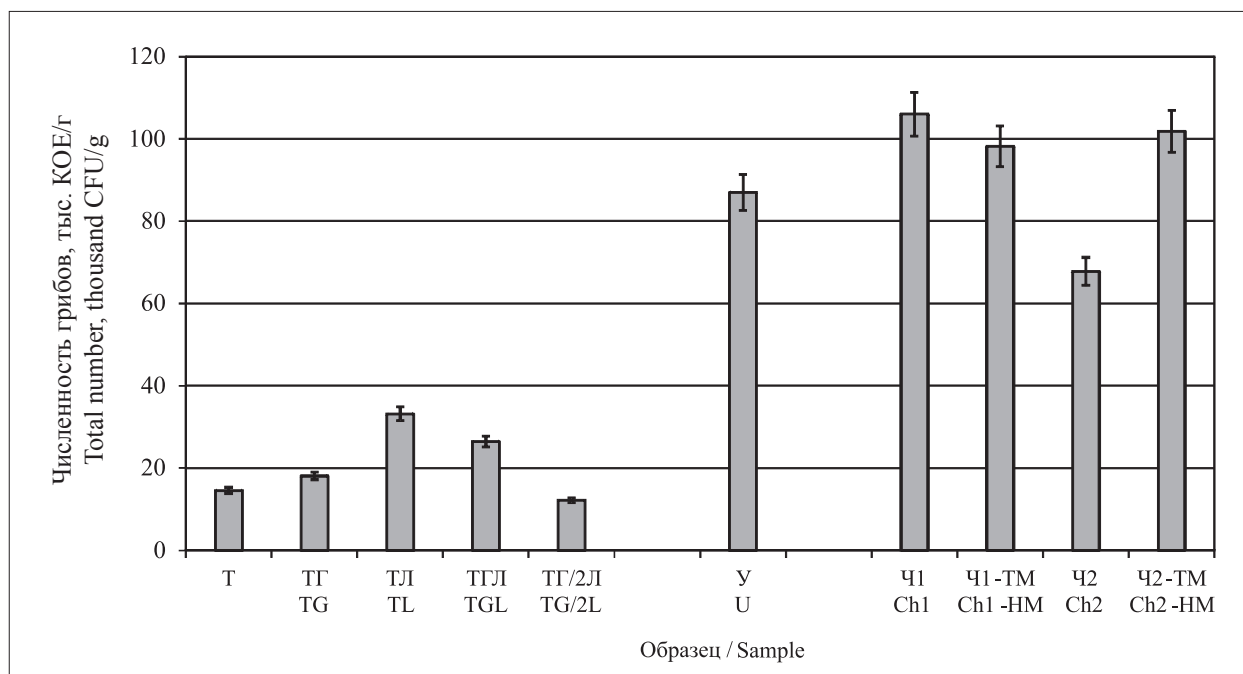


Рис. 1. Общая численность микроскопических грибов в субстратах, тыс. КОЕ/г.

Даны средние значения и планки стандартной погрешности (5%)

Fig. 1. Total number of microscopic fungi in substrates, thousand CFU/g
Average values and standard error bars are given (5%)

Таблица 2 / Table 2

Характеристика разнообразия культивируемых микромицетов в образцах
 Characterization of the diversity of cultivated micromycetes in samples

Образцы Samples	Индекс разнообразия по Шеннону Shannon diversity index		Индекс доминирования по Пielу Pielu dominance index	
	среднее average	стандартное отклонение standard deviation	среднее average	стандартное отклонение standard deviation
T	0,62	0,13	0,18	0,04
TГ / TG	0,83	0,36	0,24	0,10
TЛ / TL	0,42	0,29	0,12	0,08
TГЛ / TGL	0,52	0,17	0,15	0,05
TГ/2Л / TG/2L	0,95	0,75	0,27	0,22
У / U	0,27	–	–	–
Ч1 / Ch1	1,43	–	–	–
Ч1-ТМ / Ch1-HM	1,36	–	–	–
Ч2 / Ch2	1,04	–	–	–
Ч2-ТМ / Ch-HM	1,17	–	–	–

Примечание: / Note: «–» – не определяли / not determined.

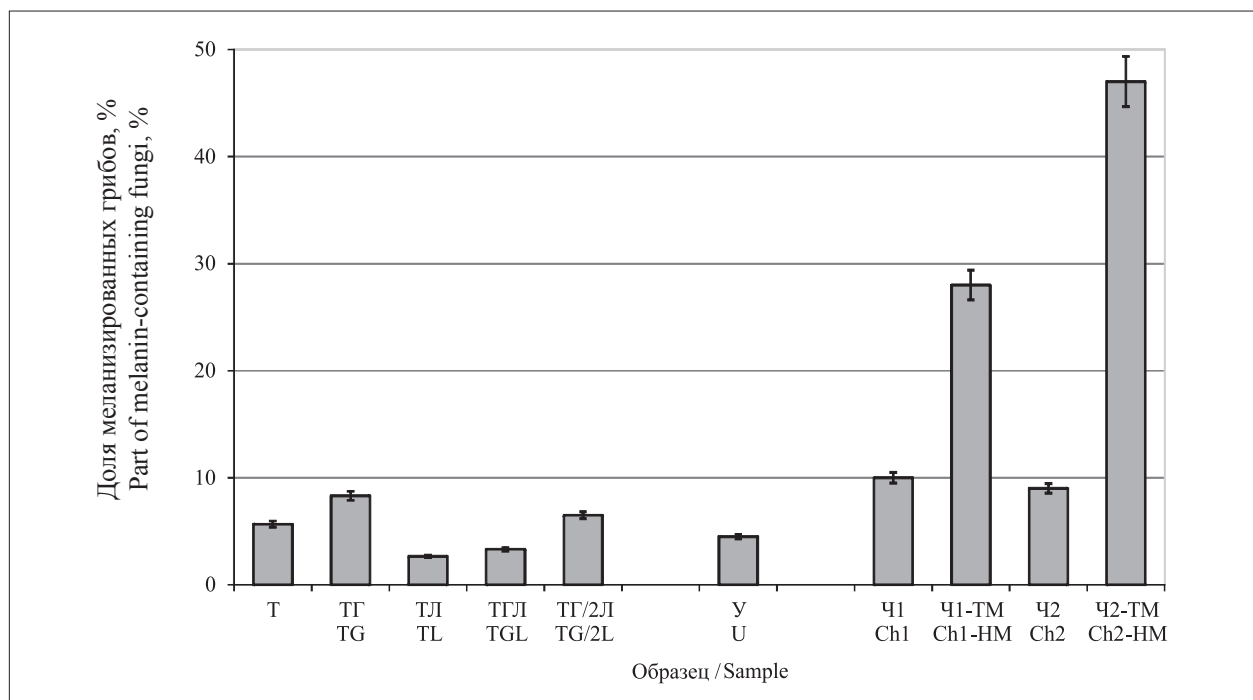


Рис. 2. Доля меланинизирующих грибов в исследуемых субстратах (КОЕ, %). Даны средние значения и планки стандартной погрешности (5%)
Fig. 2. Share of melanin-containing fungi in the studied substrates (CFU, %). Average values and standard error bars are given (5%)

жение активности продуцентов экзогенных целлюлаз. Перечисленные выше виды имеют большое функциональное значение в деградации отходов на промежуточных этапах компостирования, особенно на стадии термогенеза. Результаты анализа сообществ микромицетов, колонизирующих компосты, могут служить, по мнению некоторых авторов, показателями пригодности компоста [1].

Меланинизирующие грибы. В образцах произведённого из компостированных отходов техногрунта наблюдалась низкая численность КОЕ меланинизирующих грибов (от 2,66 до 8,33%) (рис. 2). Это вполне ожидаемо, поскольку уровень загрязнения этих образцов ТМ невысок и преобладали грибы с гиалиновым мицелием, унаследованные, скорее всего, из отходов. Одновременно, в технозёме

(У) из импактной зоны СУМЗ также выявлено низкое обилие меланинсодержащих форм, несмотря на высокое содержание ТМ. Это можно объяснить высоким содержанием $C_{орг.}$ (5,79%). Образцы агродерново-подзолистых почв до внесения ТМ по обилию меланинсодержащих грибов практически не различались – 10 и 9% в Ч1 и Ч2 соответственно. Следует обратить внимание, что в тех же образцах при полиметаллическом загрязнении доля меланинсодержащих форм в Ч1 возросла на 18; в Ч2 – на 38% (рис. 2).

При проведении корреляционно-регрессионного и факторного анализов переменными выступали: доля меланинсодержащих форм (в регрессионном анализе – зависимая переменная), уровень $C_{орг.}$, концентрация Cu, Zn, Pb (в регрессионном анализе – независимые переменные). Для количественной оценки степени согласованности переменных друг с другом были рассчитаны коэффициенты корреляции (с коэффициентами их детерминации) (табл. 3). Значимые коэффициенты корреляции обнаружены между долей меланинсодержащих видов и концентрациями Zn и Pb (табл. 3). Значимость этих коэффициентов подтверждается коэффициентами детерминации выше 0,7 (0,911 и 0,826 для данных по

доле меланинсодержащих видов и концентрациям Zn и Pb соответственно). Коэффициент детерминации для Cd и $C_{орг.}$ менее 0,7.

Регрессионный анализ позволил оценить связь между зависимой и независимыми переменными (табл. 4).

Расчёты F -показателя, отражающего функциональную зависимость доли меланинсодержащих форм от проанализированных факторов, показали, что наибольшая регрессионная зависимость прослеживается между долей меланинсодержащих форм и концентрацией Pb: наибольшее значение F и наименьшая вероятность Pr , что подтверждает результаты корреляционного анализа (табл. 4).

Анализ главных компонент (ГК) позволил обобщить и выявить закономерности в пространственном распределении почвенных образцов в зависимости от обилия меланизированных форм, содержания ТМ и $C_{орг.}$ (рис. 3). Первая главная компонента (ГК 1) отражает преимущественно градиент распределения меланизированных форм и содержание ТМ. Вдоль ГК 1 показана чёткая дифференциация почв с низким уровнем загрязнения ТМ (слева) и с высоким содержанием внесённых ТМ (справа). Распределение образцов вдоль второй главной компоненты (ГК 2) связано

Таблица 3 / Table 3

Коэффициенты корреляции между переменными
Correlation coefficients between variables

Переменные Variables	Доля меланизированных грибов, % Percentage of melanin-containing fungi	$C_{орг.}$, % $C_{орг.}$, %	Cu	Pb	Zn
$C_{орг.}$, % / $C_{орг.}$, %	-0,481				
Cu	0,285	0,457			
Pb	0,955	-0,262	0,494		
Zn	0,909	-0,159	0,501	0,984	
Cd	-0,249	0,709	0,851	-0,026	-0,005

Примечание: значения, выделенные жирным шрифтом, отличаются от 0 с уровнем значимости $\alpha = 0,05$.
Note: values in bold are different from 0 with a significance level of $\alpha = 0,05$.

Таблица 4 / Table 4

Результаты регрессионного анализа зависимости (показатель F) доли меланинсодержащих форм грибов от учтённых переменных
The results of regression analysis of the dependence (indicator F) of the proportion of melanin-containing fungi on the variables taken into account

Независимые переменные Independent variables	Показатель зависимости, F Dependence indicator, F	Вероятность, Pr Probability, Pr
$C_{орг.}$, % / $C_{орг.}$, %	0,006	0,093
Cu	0,061	0,081
Pb	3,759	0,001
Zn	0,679	0,029
Cd	–	–

Примечание: чем ниже вероятность (Pr), тем больше вклад переменной в модель.
Note: the lower the probability (Pr), the greater the contribution of the variable to the model.

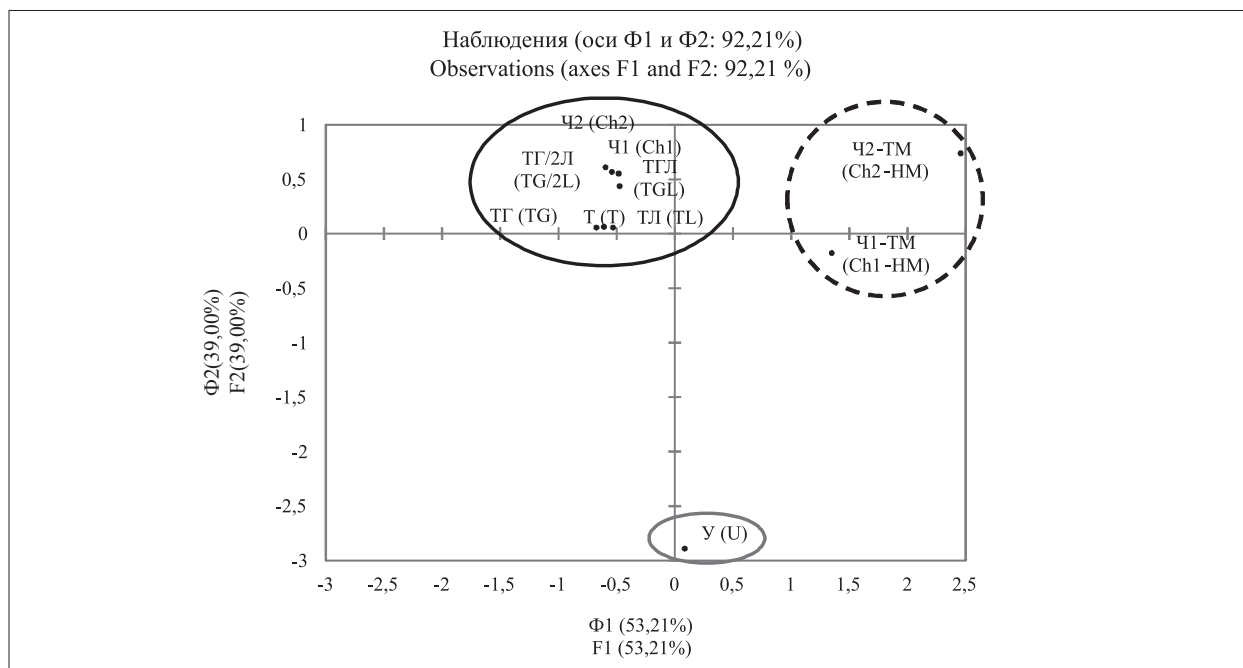


Рис. 3. Пространственное распределение образцов почв на основании факторного анализа
Fig. 3. Spatial distribution of soil samples based on factor analysis

преимущественно с содержанием $C_{орг.}$. Здесь чётко выделяется технозём, в котором наибольшее количество $C_{орг.}$.

Анализ структуры микобиоты методом высокопроизводительного секвенирования генома

В ходе молекулярно-генетического исследования микобиоты агродерново-подзолистых почв с разным содержанием $C_{орг.}$ была выявлена 181 таксономическая единица, 98 из них (54%) удалось определить до уровня вида.

Среди выявленных форм грибов большинство в обеих почвах относилось к отделу Ascomycota – 55 видов из 113 родов (рис. 4). В загрязнённых ТМ образцах доля аскомицетов немного увеличивалась.

Индекс Шеннона по данным генетического анализа был высоким: Ч1 – 4,59; Ч1-ТМ – 4,55; Ч2 – 4,62; Ч2-ТМ – 4,10. В слабо гумусированной почве (Ч2) внесение ТМ способствовало большему снижению разнообразия, чем в почве сильно гумусированной – Ч1.

Индекс Съёренсена при попарном сравнении был следующим: Ч1–Ч2 – 0,36; Ч1–Ч1-ТМ – 0,84; Ч2–Ч2-ТМ – 0,37; Ч1-ТМ–Ч2-ТМ – 0,28. Эти величины свидетельствуют об изначальном различии сообщества грибов в незагрязнённых образцах агродерново-подзолистой почвы. Внесение же ТМ приводило к более заметному изменению структуры

сообщества грибов в образцах почв с меньшим содержанием $C_{орг.}$ (0,37 для пары Ч2 и Ч2-ТМ), по сравнению с сильно гумусированными образцами (0,84 для пары Ч1 и Ч1-ТМ).

Факторный анализ и метод кластеризации показал, что отличие микобиоты Ч1 и Ч1-ТМ от второй пары образцов определяется присутствием рр. *Gibberella*, *Plectosphaerella* и *Acremonium*. Уникальность образца Ч2 определяется наличием представителей семейства Aspergillaceae, рр. *Tetracladium*, *Fusarium*, *Trichoderma* и других. А микобиоту Ч2-ТМ отличали представители семейств Didymellaceae и Clavicipitaceae, а именно р. *Metarrhizium*, включающего энтомопатогенные грибы. Заметную часть аскомицетной микобиоты составляют меланинпродуцирующие виды.

Сопоставление меланизированных форм грибов, выявленных методами посева и секвенирования генома

Увеличение доли меланинсодержащих грибов после внесения ТМ явно выражено по результатам анализа культивируемых форм: в сильно гумусированной почве (Ч1) на 18% и слабо гумусированной (Ч2) на 38%. По данным генетического анализа в Ч1 доля меланинсодержащих грибов после внесения ТМ также увеличилась на 7%, но в почве Ч2 снизилась на 9%, что может быть связано с

развитием более устойчивых видов с гиалиновым мицелием (рис. 5а).

При сравнении индексов разнообразия, полученных при анализе микобиоты двумя методами, видно (рис. 5b), что разнообразие по результатам метагеномного анализа для всех образцов значительно (в 4–6 раз) выше, чем по результатам посева. Такое расхождение в значениях ожидаемо и объясняется тем, что лишь небольшая часть (около 1%) почвенных микроорганизмов могут быть выделены на питательные среды с использованием традиционных микологических методов [21].

Заключение

В ходе анализа распределения меланизированных форм грибов в техногрунте из компостированных отходов и натуральных почвах с разным уровнем загрязнения ТМ и разным содержанием $C_{орг.}$ методом посева на питательную среду установлена значимая зависимость их содержания не только от присутствия ТМ, но и от уровня $C_{орг.}$. Показано, что ТМ в большей степени оказывают влияние на структуру микобиоты в почвах с низким содержанием $C_{орг.}$. Так, в слабогумусированной почве ($C_{орг.} = 1,3\%$) внесение ТМ привело к увеличению численности КОЕ меланизированных форм на 38%, в то время как в сильно гумусированной ($C_{орг.} = 3,9$) лишь на

18%. Полученные данные подтверждают положение о том, что в обеднённых углеродным питанием субстратах меланинообразование способствует повышению резистентности к окислительным стрессам.

В техногрунте из компостированных отходов, несмотря на значительное содержание ТМ, в частности, кадмия, доля меланизированных грибов невелика, что, вероятно, объясняется незрелостью грибных сообществ в отходах.

Метод высокопроизводительного секвенирования генома почвенных грибных сообществ показал изначальные различия сообщества грибов в незагрязнённых образцах агродерново-подзолистой почвы. Внесение ТМ приводило к более заметному изменению структуры сообщества грибов в образцах почв с меньшим содержанием $C_{орг.}$ (индекс Стьерсена 0,37 для пары Ч2 и Ч2-ТМ) по сравнению с сильно гумусированными образцами (0,84 для пары Ч1 и Ч1-ТМ).

Однако этот метод недостаточно информативен для решения задач экологического мониторинга на основе микоиндикации, он не показал заметных преимуществ перед методом посева по выявлению факторов влияния на представленность меланизированных форм в почвенных субстратах с разным содержанием $C_{орг.}$.

В данной работе была использована лишь одна традиционно рекомендуемая для выделе-

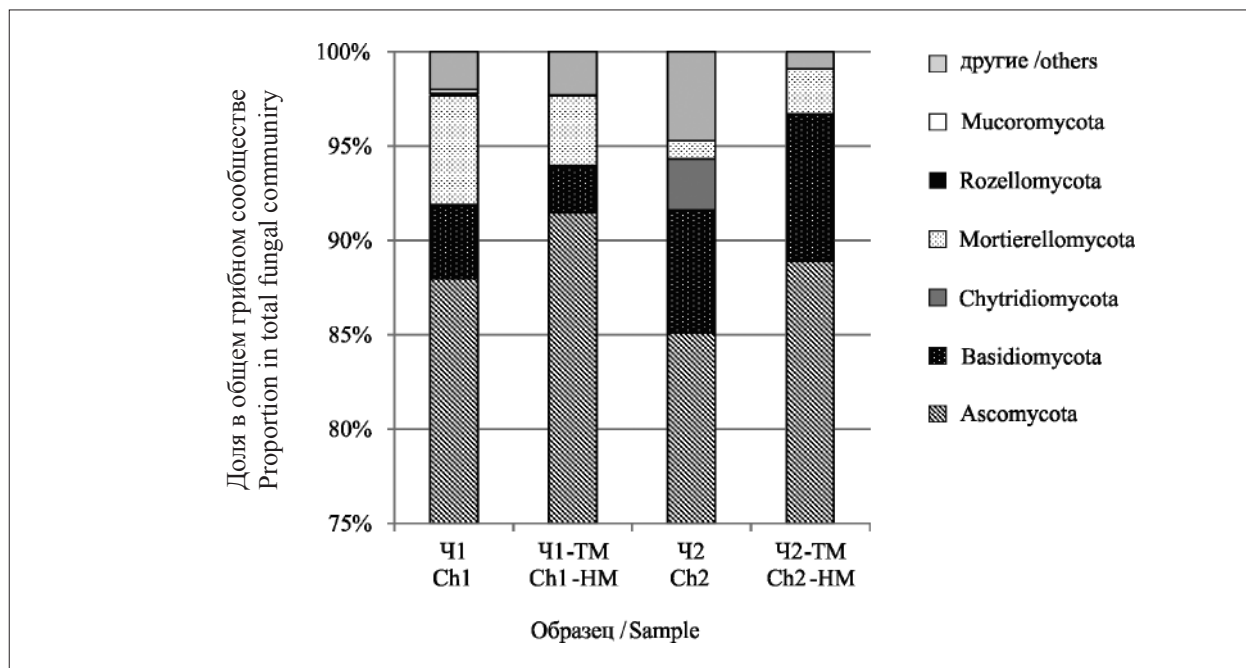


Рис. 4. Представители основных отделов грибов, выявленных в образцах агродерново-подзолистой почвы методом высокопроизводительного секвенирования генома
 Fig. 4. Representatives of the main divisions of fungi identified in samples of agro soddy podzolic soils by high-throughput genome sequencing

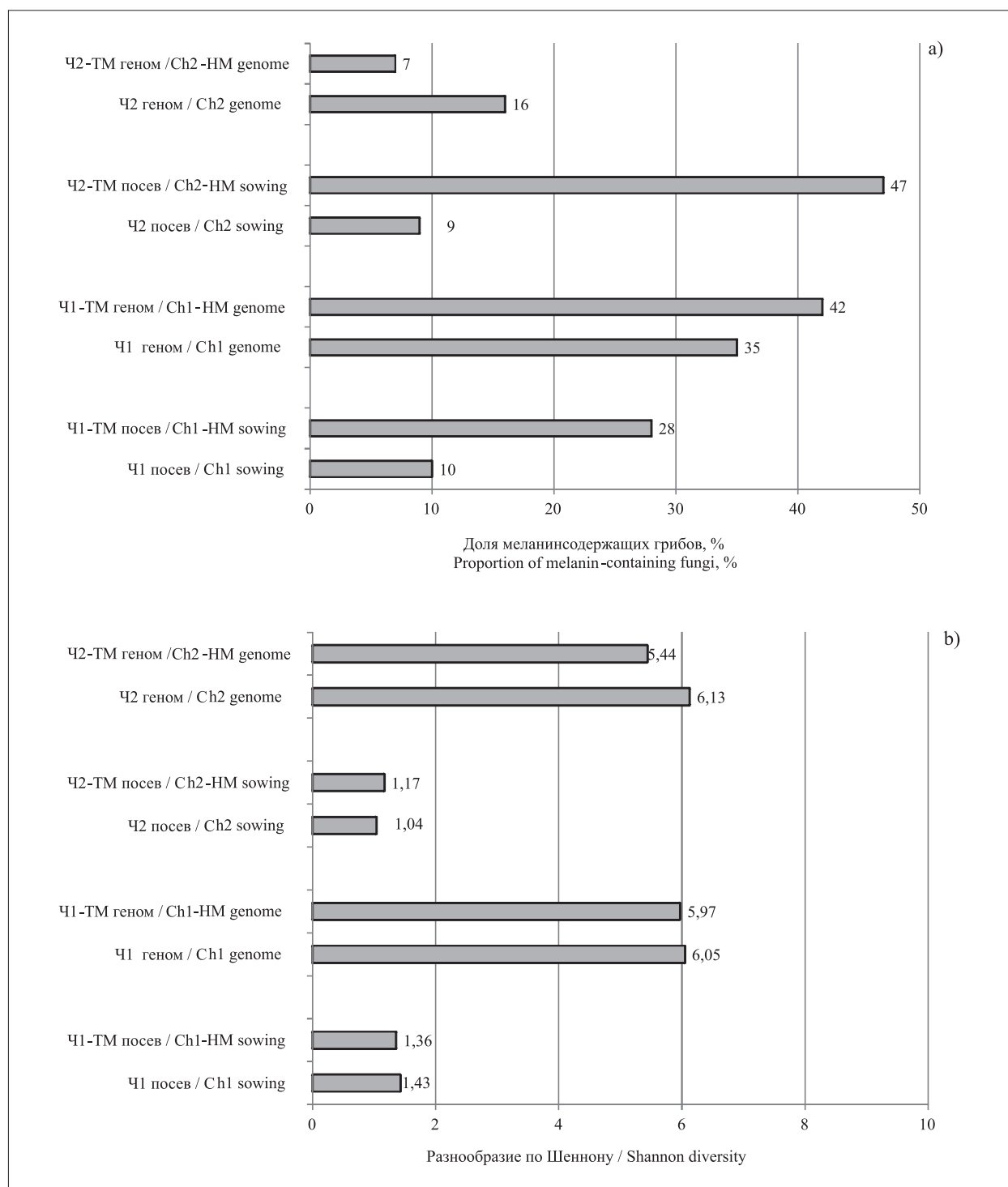


Рис. 5. Сравнение микромицетов сообществ, выявленных методами посева и метагеномного анализа: а) доля меланинсодержащих грибов (%), б) разнообразие по Шеннону
Fig. 5. Comparison of micromycetes of communities identified by inoculum method and metagenomic analysis: a) proportion of melanin-containing fungi (%), b) Shannon diversity

ния почвенного неспецифического сапротрофного комплекса питательная среда Чапека, на которой не выделяются микоризообразующие и паразитирующие грибы. Выявленное в сравнительных испытаниях с метагеномным анализом преимущество метода посева даже

в таком случае даёт основание рекомендовать его для мониторинга химического загрязнения почв. С помощью метода посева быстро и без значительных затрат можно характеризовать динамику меланизированных форм при разной техногенной нагрузке.

Работа финансируется грантом РФФ 22-24-00666 «Меланинсодержащие грибы техногенно нарушенных почв: индикация химического загрязнения и биотехнологический потенциал». Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды». Авторы благодарят к. б. н. М. М. Карпухина за химические количественные анализы исследуемых образцов.

References

- Vedeniapina E.G., Lebedeva E.V., Nugaeva N.D. Formation of micromycete communities and their succession during composting of urban waste // *Mikologiya i fitopatologiya*. 2006. V. 40. No. 6. P. 517–527 (in Russian).
- Vedeniapina E.G., Lebedeva E.V., Zachinyaeva A.V., Vorobyev N.I. Mycological characteristics of composts produced by bioconversion of municipal waste // *Mikologiya i fitopatologiya*. 2010. V. 44. No. 3. P. 205–216 (in Russian).
- Karimi S., Mahboobi Soofiani N., Mahboubi A., Taherzadeh M. Use of organic wastes and industrial by-products to produce filamentous fungi with potential as aqua-feed ingredients // *Sustainability*. 2018. V. 10. Article No. 3296. doi: 10.3390/su10093296
- Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I. Biosorption of heavy metals by micromycetes: process features, mechanisms, kinetics // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 2. P. 14–31 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-2-014-031
- Suwannarach N., Kumla J., Watanabe B., Matsui K., Lumyong S. Characterization of melanin and optimal conditions for pigment production by an endophytic fungus, *Spissiomycetes endophytica* SDBR-CMU319 // *PloS ONE*. 2019. V. 14. No. 9. Article No. e0222187. doi: 10.1371/journal.pone.0222187
- El-Naggar N.E.A., Saber W.E.I.A. Natural melanin: current trends, and future approaches, with especial reference to microbial source // *Polymers*. 2022. V. 14. No. 7. Article No. 1339. doi: 10.3390/polym14071339
- Zhdanova N.N., Zakharchenko V.A., Haselwandter K. The fungal community // *The fungal community – its organization and role in the ecosystem* / Eds. J. Dighton, J.F. White, P. Oudemans, J.W. Bennett, P.A. Lemke. Mycology Series. CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2005. P. 759–768.
- Dighton J., Tugay T., Zhdanova N. Fungi and ionizing radiation from radionuclides // *FEMS Microbiology Letters*. 2008. V. 281. No. 2. P. 109–120. doi: 10.1111/j.1574-6968.2008.01076.x
- Grishkan I. Ecological stress: melanization as a response in fungi to radiation // *Extremophiles handbook* / Ed. K. Horikoshi. Tokyo: Springer Verlag, 2011. P. 1135–1146.
- Gessler N.N., Egorova A.S., Belozerskaya T.A. Melanin pigments of fungi under extreme conditions of existence // *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*. 2014. V. 50. No. 2. P. 125–134 (in Russian).
- Marfenina O.E. Anthropogenic ecology of soil fungi. *Mikologiya segodnya Moskva: Natsionalnaya akademiya mikologii*, 2005. 195 p. (in Russian).
- Terekhova V.A. Micromycetes in ecological assessment of aquatic and terrestrial ecosystems. *Moskva: Nauka*, 2007. 215 p. (in Russian).
- Zhdanova N.N., Zakharchenko V.A., Vasilevskaya A.I., Shkolny A.T., Kuchma N.D., Artyshkova L.V., Sadovnikov Yu.S., Vember V.V., Nakonechnaya L.T., Kupchenko I.N., Sokolova E.V., Orlov A.A., Redchits T.I., Zheltonozhsky V.A., Sadovnikov L.V., Lashko T.N., Zheltonozhskaya M.V., Grodzinskaya A.A., Syrchin S.A., Vasser S.P., Karpenko Yu.V., Pavlichenko A.K., Olishevskaya S.V., Tugai T.I. Mycobiota of Ukrainian Polesye: consequences of the chernobyl catastrophe. *Kyiv: Naukova Dumka*, 2013. 383 p. (in Russian).
- Aslanidi K.B., Ivanova A.E., Gessler N.N., Egorova A.S., Belozerskaya T.A. Comparative study of adaptation to oxidative stress factors in strain of mycelial fungus *Paecilomyces lilacinus* from Chernobyl Exclusion Zone and strains of the same species inhabiting areas with background level of radioactive contamination // *Radiats Biol Radioecol*. 2009. V. 49. No. 4. P. 425–431. doi: 10.1134/S0869803109040067
- Belozerskaya T.A., Gessler N.N. Mechanisms of adaptation of fungi of Chernobyl Zone to stressors // *Mikologiya segodnya. Natsionalnaya akademiya mikologii*. 2016. V. 3. P. 12–31 (in Russian).
- Gostincar C., Muggia L., Grube M. Polyextremotolerant black fungi: oligotrophism, adaptive potential, and a link to lichen symbioses // *Front Microbiol*. 2012. V. 3. Article No. 390. doi: 10.3389/fmicb.2012.00390
- Sikder A., Pearce A.K., Parkinson S.J., Napier R., O'Reilly R.K. Recent trends in advanced polymer materials in agriculture related applications // *ACS Applied Polymer Materials*. 2021. V. 3. No. 3. P. 1203–1217. doi: 10.1021/acsapm.0c00982
- Yakimenko O., Ziganshina A., Terekhova V., Panova I., Gladkova M., Timofeev M., Yaroslavov A. Ecotoxicity of polyelectrolyte formulations in water and soil matrices // *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. P. 1–11. doi: 10.1007/s11356-022-20449-x
- Terekhova V.A., Prudnikova E.V., Kulachkova S.A., Gorlenko M.V., Uchanov P.V., Sushko S.V., Ananyeva N.D. Microbiological indicators of heavy metals and carbon-containing preparations applied to agrosoddy-podzolic soils differing in humus content // *Eurasian Soil Science*. 2021. V. 54. No. 3. P. 448–458. doi: 10.1134/S1064229321030157
- Zvyagintsev D.G. Methods of soil microbiology and biochemistry. *Moskva: Izdatelstvo Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta*, 1991. 304 p. (in Russian).
- Torsvik V., Daae F.L., Sandaa R.A., Ovreas L. Novel techniques for analysing microbial diversity in natural and perturbed environments // *Journal of Biotechnology*. 1998. V. 64. No. 1. P. 53–62.
- Terekhova V.A. Fungal communities in monitoring of soil // *Functioning of soils in changing environmental conditions* / Eds. V.A. Terekhova, S.A. Shoba. *Moskva: GEOS*, 2015. P. 50–54 (in Russian).

Концептуальный подход к диагностике эколого-экономической безопасности региона

© 2022. Е. В. Каранина, д. э. н., профессор, зав. кафедрой,
В. М. Караулов, к. ф.-м. н., доцент, К. Е. Картавых, к. э. н., доцент,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: Karanina@vyatsu.ru

В статье рассматриваются проблемы регионов с позиции концепции эколого-экономической безопасности. Раскрыто понятие и сущность эколого-экономической безопасности, в том числе с позиции понимания экосистемы. В частности, сбалансированное функционирование региональной экосистемы предполагает сохранение биологического разнообразия и экологического равновесия, по крайней мере не должна возрастать интенсивность воздействия хозяйственной деятельности на природную экосистему. Предложена методика оценки такого воздействия на основе индекса экологического благополучия и результаты её апробации на примере субъектов Приволжского федерального округа в 2010–2020 гг. На примере Кировской области представлен анализ расходов на природоохранные мероприятия, динамика инвестиций в основной капитал, направленных на охрану окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов региона. Определены объём и структура поступления платежей за пользование природными ресурсами. С точки зрения эколого-экономической безопасности региона рассмотрен аспект налогообложения, учитывающий негативное воздействие на окружающую среду. Обосновывается необходимость формирования единой государственной политики, направленной на предотвращение внутренних и внешних угроз экологической и экономической безопасности. Также в статье доказывается важность формирования эколого-экономической стратегии, утверждённой на законодательном уровне, которая станет инструментом достижения устойчивого развития регионов России.

Ключевые слова: эколого-экономическая безопасность, экосистема региона, природные ресурсы, расходы на охрану окружающей среды, техногенное загрязнение, индекс экологического благополучия.

A conceptual approach to diagnosing the ecological and economic security of the region

© 2022. E. V. Karanina ORCID: 0000-0002-5439-5912
V. M. Karaulov ORCID: 0000-0002-9599-3740
K. E. Kartavykh ORCID: 0000-0002-4321-6974
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: Karanina@vyatsu.ru

The article deals with the problems of the regions from the standpoint of the concept of environmental and economic security. The concept and essence of ecological and economic security is disclosed, including from the standpoint of understanding the ecosystem. In particular, the balanced functioning of the regional ecosystem implies the preservation of biological diversity and ecological balance, at least the intensity of the impact of economic activity on the natural ecosystem should not increase. A methodology for assessing such an impact based on the index of environmental well-being and the results of its testing in the subjects of the Volga Federal District in 2010–2020 are proposed. On the example of the Kirov region, an analysis of the costs of environmental protection measures, the dynamics of investments in fixed assets aimed at protecting the environment and rational use of the region's natural resources is presented. The volume and structure of receipts of payments for the use of natural resources are determined. From the point of view of the ecological and economic security of the region, the aspect of taxation, which takes into account the negative impact on the environment, is considered. The necessity of forming a unified state policy aimed at preventing internal and external threats to environmental and economic security is substantiated. The article also proves the importance of forming an environmental and economic strategy approved at the legislative level, which will become a tool for achieving sustainable development of Russian regions.

Keywords: environmental and economic security, ecosystem of the region, natural resources, environmental protection costs, man-made pollution, index of environmental well-being.

В современных условиях актуальными остаются вопросы взаимодействия экономических и экологических факторов развития общества, а также вопросы совершенствования существующей системы национальной безопасности с позиции учёта и диагностики комплекса угроз. Приоритетным становится направление развития нового вида безопасности – эколого-экономической безопасности [1]. Одним из подходов к исследованию эколого-экономической безопасности может быть использование региональных и природных экосистем. Исследования в указанной области направлены не только на объединение экономической и экологической безопасности, но и на достижение устойчивого развития регионов России.

Цель исследования заключается в формировании теоретико-методологических положений и практических рекомендаций по диагностике и обеспечению эколого-экономической безопасности с позиции безопасности экосистемы региона.

Объекты и методы исследования

В последние десятилетия активно исследуются и тиражируются идеи природных экосистем (ЭС), в частности, в сфере экономики и бизнеса, обеспечения безопасности. Впервые это понятие было введено английским ботаником А. Тэнсли ещё в тридцатые годы прошлого века, как локальных биологических сообществ (систем), взаимодействующих друг с другом и окружающей средой (ОС).

Энциклопедические словари по биологии трактуют термин «Экосистема» следующим образом: «Экосистема (от греч. *oikos* – жилище, местопребывание) – единый природный комплекс, образованный живыми организмами и средой их обитания (атмосфера, почва, водоём и т. п.), в котором живые и косные компоненты связаны между собой обменом вещества и энергии» [2]. Позднее Л. Бергаланфи предложил теорию систем, что послужило дальнейшим толчком в методологических исследованиях социально-экономических систем [3].

Подходы распространения концепции ЭС в экономике встречаются в форме понятий «экосистема предпринимательства», «экосистема инноваций», «экосистема на основе высокотехнологичных платформ». «Концепция экосистемы позволяет описать современные объекты архитектуры бизнеса, закономерно расширяя границы исследова-

тельского интереса с отдельной фирмы на их совокупность и во многом заменяя отраслевую характеристику в экономико-управленческих исследованиях» [4].

«Под социально-экономической экосистемой понимается локализованный комплекс организаций, бизнес-процессов, инновационных проектов и инфраструктурных образований, способный к длительному самостоятельному функционированию за счёт кругооборота ресурсов, продуктов и систем... Такая экосистема играет роль естественного системного окружения предприятия, что позволяет перенести внимание с изучения рынка в целом на промежуточную структуру (между предприятием и рынком)» [5].

По примеру природных ЭС, например, симбиотических сообществ могут рассматриваться национальные и региональные ЭС. Они также могут не иметь чётких границ за счёт внешней интеграции бизнес-процессов, но разделяться внешними факторами – национальными, региональными или административными границами. Региональные границы таких ЭС могут рассматриваться двояко. Например, в Российской Федерации (РФ) они могут определяться административными границами субъектов РФ. С другой стороны, в качестве региональных границ могут быть приняты сообщества/содружества стран, имеющих общее экономическое пространство, например, Евразийский экономический союз [6].

Региональная естественная ЭС может быть: природной ЭС, не испытывающей техногенной нагрузки, и техногенной. Возникает задача осуществления сбалансированного функционирования региональной ЭС с сохранением естественного биологического разнообразия и экологического равновесия – устойчивого и долгосрочного функционирования природных ЭС, находящихся на той же территории.

Уровень воздействия техногенного воздействия на природные ЭС, находящиеся на той же территории, представляется возможным оценить с помощью «воздействия промышленных и сельскохозяйственных технологий, транспорта и коммуникаций, а также объектов военного назначения, способного вызвать нарушения нормальной жизнедеятельности населения, функционирования объектов экономики, систем государственного управления, неблагоприятное изменение состояния окружающей среды...» [7]. В качестве индикаторов интенсивности техногенного воз-

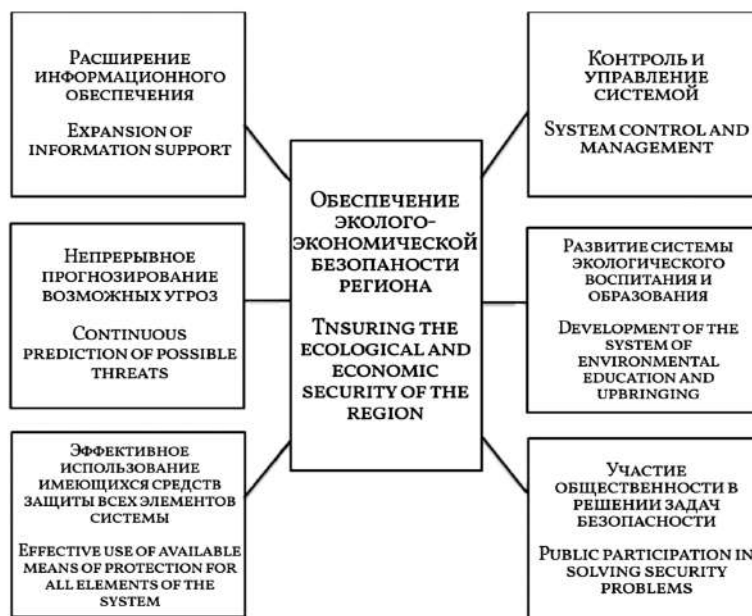


Рис. 1. Процесс обеспечения эколого-экономической безопасности региона
 Fig.1. The process of ensuring ecological and economic security of the region

действия региональных ЭС на природную ЭС можно рассматривать уровень потребления и загрязнения природных сред.

Основной целью эколого-экономической безопасности, при условии ответственного подхода к рациональному использованию природных ресурсов, является нивелирование негативного воздействия внешних и внутренних угроз и обеспечение сохранности ОС.

Достижение и поддержание надлежащего уровня эколого-экономической безопасности с позиции безопасности региональной экосистемы является целенаправленным процессом, подразумевающим совокупность взаимосвязанных и взаимодействующих видов деятельности (рис. 1).

Таким образом, эколого-экономическая безопасность (безопасность ЭС) региона учитывает экологические, экономические и социальные факторы и процессы, непосредственным образом влияющие не только на состояние ОС, но и на устойчивое развитие общества, так как сегодня по-прежнему остаётся актуальным вопрос сохранения природных ресурсов с одновременным экономическим ростом, как на уровне региона, так и всей РФ [8]. В концепции авторов исследования в сфере эколого-экономической безопасности могут стать существенной составляющей безопасности ЭС на региональном уровне.

Это, в свою очередь, становится вызовом перед экономической статистикой, так как возникает потребность в разработке новых

статистических показателей, характеризующих, наряду с состоянием ОС, темпы и уровень экономического развития [9]. Подобная параметрическая система будет способствовать переходу экзогенных параметров состояния ОС в разряд внутриэкономических характеристик, что неизбежно повлияет на совершенствование методов изучения техногенного влияния на ОС.

Сбалансированное развитие региональных ЭС предполагает, что длительное негативное воздействие на природную среду не превышает определённых уровней, например, научно обоснованных предельно допустимых норм. В простейшем случае уровень такого воздействия не должен повышаться. Это означает, что рост масштабов функционирования региональных ЭС должен сопровождаться снижением относительного уровня негативного воздействия на природный комплекс, т. е. совершенствованием технологий в предпринимательской деятельности, в частности, за счёт реализации инноваций в экологии.

Для оценки техногенного воздействия на природные экосистемы в субъектах Приволжского федерального округа (ПФО) в 2010–2020 гг. был применён индексный подход для расчёта индекса экологического благополучия (ИЭБ), в частности, при определении базового уровня и оценки техногенного воздействия на природные экосистемы за длительный период на основе средних показателей за пятилетний период. Для анализа динамики техногенного

Результаты и обсуждение

воздействия за последние пять лет были использованы методы регрессионного анализа: параметры экспоненциального тренда ИЭБ для оценки среднегодового уровня динамики и коэффициента детерминации R^2 для оценки статистической устойчивости динамики при 5% уровне значимости.

За исследуемый промежуток времени t предлагается оперировать такими показателями, как выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух $x_1(t)$ (тыс. т), потребление свежей воды в хозяйственных целях $x_2(t)$ (млн м³), сброс загрязнённых сточных вод в поверхностные водные объекты $x_3(t)$ (млн м³) [10].

В качестве источников информации использовали открытые данные Росстата. Методика оценки техногенного воздействия на природные экосистемы предполагает следующие шаги. Сначала определяются базовые уровни $x_i(t)$ $i = 1, 2, 3$, техногенного воздействия региональной ЭС на природную ЭС как среднее значение показателей $x_i(t)$ $i = 1, 2, 3$ за 2010–2014 гг., затем рассчитываются базисные индексы:

$$y_i(t) = \frac{x_i(t)}{x_i^0(t)}, \quad i = 1, 2, 3.$$

Индекс снижения техногенного воздействия или экологического благополучия (ИЭБ) $z(t)$ в год t вычисляется по формуле:

$$z(t) = \frac{100}{y_1(t) \cdot y_2(t) \cdot y_3(t)}. \quad (1)$$

Значение $z(t) > 100$ характеризует рост экологического благополучия, а значение $z(t) < 100$ – ухудшение экологической обстановки в регионе.

Сводная информация о динамике экологического благополучия за исследуемый период на основе ИЭБ вычисляется по формуле:

$$z = \frac{100}{y_1 \cdot y_2 \cdot y_3}, \quad (2)$$

где $y_i = \frac{x_i(2016) + x_i(2017) + x_i(2018) + x_i(2019) + x_i(2020)}{x_i(2010) + x_i(2011) + x_i(2012) + x_i(2013) + x_i(2014)} = \frac{x_i^1}{x_i^0}$

– отношение среднего (совокупного) показателя воздействия на природную среду в 2016–2020 гг. к среднему (совокупному) показателю воздействия на природную среду в 2010–2014 гг.

Оценка воздействия региональных ЭС ПФО на природные ЭС в течение 2010–2020 гг. на основе индекса ИЭБ представлена в таблице 1.

Сводный ИЭБ z с учётом одного стандартного отклонения (в последнем столбце таблицы 1) демонстрирует в целом снижение уровня экологического благополучия в трёх субъектах ПФО – в Республике Марий Эл, Саратовской области и Чувашской Республике, при этом в Чувашской Республике ИЭБ снизился в 2 раза. Статистически значимую динамику роста ИЭБ (при $p < 5\%$) за последние 5 лет показывают Республика Мордовия (в среднем 45% в год), Пермский край (29%) и Оренбургская область (18%). Наибольший рост экологического благополучия (более чем в 2 раза по сравнению с базовым уровнем – средним уровнем за 2010–2014 гг.) произошёл в Республике Мордовии, Пермском крае, Кировской и Оренбургской областях (рис. 2).

В изучении проблем эколого-экономической безопасности одним из приоритетных вопросов является необходимость смягчения системы налогообложения для регионов, находящихся в сложной экологической ситуации, несмотря на то, что налоги отлично мотивируют производство к модернизации технологических процессов с целью снижения негативной нагрузки на природную среду.

Заметим, что в 2020 г. затраты на природоохранные мероприятия в РФ и Кировской области составили 969965 и 4775 млн руб. [11] соответственно (табл. 2, рис. 3).

Объём инвестиций в основной капитал, направленных на охрану ОС и рациональное использование природных ресурсов, в 2020 г. в Кировской области, представлен в таблице 3.

В соответствии с информацией, предоставленной УФНС по Кировской области, Западноуральского межрегионального управления Росприроднадзора, Министерств лесного хозяйства и охраны окружающей среды региона в 2020 г. в бюджетную систему РФ поступило 2369004,8 тыс. руб. за эксплуатацию природных ресурсов Кировской области [5]. Тем не менее объём платежей, связанных с использованием природных ресурсов в 2020 г., в сравнении с 2019 г. сократился на 2,1% (табл. 3, рис. 4).

На рисунке 5 отражена динамика поступлений платежей за пользование ресурсами ОС региона за последние семь лет.

Таблица 1 / Table 1

Уровень экологического благополучия в субъектах ПФО
The level of environmental well-being in the subjects of the Volga Federal District

Субъекты / год Subjects / year	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2016–2020: среднее / динамика, R^2 average / dynamics, R^2
Россия / Russia	89	92	96	112	116	123	120	132	141	150	180	143 / 9,4%, 0,954
ПФО / Volga Federal District	96	91	91	104	124	134	144	169	169	188	223	176 / 9,9%, 0,929
Республика Башкортостан Republic of Bashkortostan	104	101	103	96	98	113	101	126	124	118	165	124 / 9,2%, 0,660
Республика Марий Эл Republic of Mari El	74	93	93	114	143	164	102	114	104	106	65	95 / -9,8%, 0,470
Республика Мордовия Republic of Mordovia	86	100	76	124	136	185	141	139	183	603	638	204 / 45%, 0,839
Республика Татарстан Republic of Tatarstan	112	107	96	89	99	114	113	146	120	172	162	139 / 8,8%, 0,574
Удмуртская Республика Udmurt Republic	153	121	83	90	85	84	104	149	108	97	193	123 / 7,9%, 0,186
Чувашская Республика Chuvash Republic	27	276	221	287	265	89	95	66	26	36	69	48 / -13%, 0,140
Пермский край Perm Krai	117	83	108	91	111	133	168	187	323	383	491	274 / 29%, 0,957
Кировская область Kirov Region	80	99	104	106	122	169	170	263	293	219	233	228 / 4,4%, 0,114
Нижегородская область Nizhny Novgorod Region	80	94	95	99	149	147	147	157	258	186	249	189 / 12%, 0,564
Оренбургская область Orenburg Region	100	75	66	135	176	177	188	255	238	317	406	268 / 18%, 0,902
Пензенская область Penza Region	111	66	129	116	105	101	87	92	140	148	112	111 / 9,8%, 0,414
Самарская область Samara Region	78	87	108	118	119	119	128	124	142	134	142	133 / 2,8%, 0,555
Саратовская область Saratov Region	232	281	38	71	293	375	449	510	55	48	50	82 / -68%, 0,755
Ульяновская область Ulyanovsk Region	84	88	107	106	122	129	129	161	193	223	213	179 / 13%, 0,872

Таблица 2 / Table 2

Расходы на охрану окружающей среды в 2020 г. / Environmental spending in 2020

Наименование расходов Expenditures	Расходы, млн руб. / Expenses, million rubles		
	РФ Russia	Приволжский федеральный округ Volga Federal District	Кировская область Kirov Region
Расходы на охрану окружающей среды Environmental expenses	969965	146564	4775
в том числе по направлениям природоохранной деятельности: including in the areas of environmental protection:			
охрана атмосферного воздуха, предотвращение изменений климата / protection of atmospheric air, prevention of climate change	129998	19992	853
сбор и очистка сточных вод wastewater collection and treatment	285091	43089	1403
обращение с отходами / waste management	115618	18070	579
защита и реабилитация земель, поверхностных и подземных вод / protection and rehabilitation of lands, surface and ground waters	39815	6016	296
иные направления / other directions	399443	59397	1644

Таблица 3 / Table 3

Инвестиции в основной капитал, направленные на охрану окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов в 2020 г. / Investments in fixed assets aimed at protecting the environment and rational use of natural resources in 2020

Наименование инвестиций Name of investment	Расходы, млн руб. / Expenses, million rubles		
	РФ Russia	Приволжский Федеральный округ Volga Federal District	Кировская область Kirov Region
Всего / Total	195963	2762	471,8
В том числе: / Including:			
охрана и рациональное использование водных ресурсов protection and rational use of water resources	91275	1587	302,0
охрана атмосферного воздуха / atmospheric air protection	69560	598	148,0
охрана и рациональное использование земель protection and rational use of land	15303	316	17,2
сбор, обезвреживание, размещение отходов collection, disposal, disposal of waste	19824	262	4,4

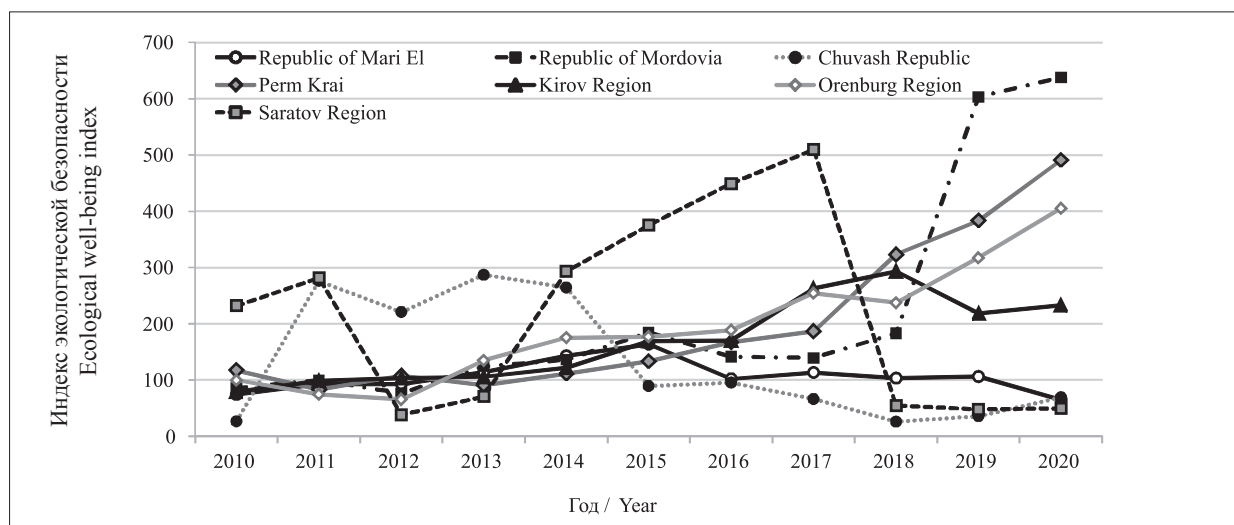


Рис. 2. Динамика экологического благополучия в субъектах ПФО
Fig.2. Dynamics of environmental well-being in the subjects of the Volga Federal District

Таблица 3 / Table 3

Объём и структура платежей за пользование ресурсами окружающей среды Кировской области в 2020 г., тыс. руб. / The volume and structure of payments for the use of natural resources of the Kirov Region in 2020, thousand rubles

Виды налогов и сборов Types of taxes and fees	Всего, 2019 год Total, 2019	Всего, 2020 год Total, 2020	В том числе в бюджет including the budget			В % к 2019 году In % to 2019
			федеральный federal	областной regional	местный municipal	
Лесной / Forest	1721209,0	1701365,7	765924,4	935441,3	–	98,85
Водный / Water	76 414,4	86 692,1	86 691,0	–	–	224,46
Земельный / Land	393002,0	377561,0	–	–	377561,0	100,2
За негативное воздействие на окружающую среду For the negative impact on the environment	58274,7	70713,3	–	28244,3	42367,0	121,97
На добычу полезных ископаемых Mineral extraction	108934,1	92757,3	29574,1	63183,2	–	85,14
За право на пользование недрами / For the right to use the subsoil	1215,0	1170,0	–	1170,0	–	95,13
За оказание услуг на проведение экспертизы (государственной экологической) For the provision of services for the examination (state environmental)	719,7	197,4	–	197,4	–	28,33
За пользование объектами животного мира For the use of wild life	6684,0	7117,0	3,1	7113,1	–	106,58
За разрешение на добычу объектов животного мира For permission to harvest wildlife	3224,3	3084,7	3084,7	–	–	95,67
За разрешение на заключение охотхозяйственных соглашений For permission to conclude hunting agreements	21298,9	2418,0	2418,0	–	–	11,35
За утилизацию товаров или упаковки For the disposal of goods or packaging	8736,8	17690,7	17690,7	–	–	202,48
За владение рыболовным участком / For the ownership of the fishing ground	–	351,0	351,0	–	–	–
Итого: / Total:	2419822,9	2369003,8	905726,8	1035347,0	427939,0	97,91

Примечание: «–» – нет данных.
Note: “–” – no data.

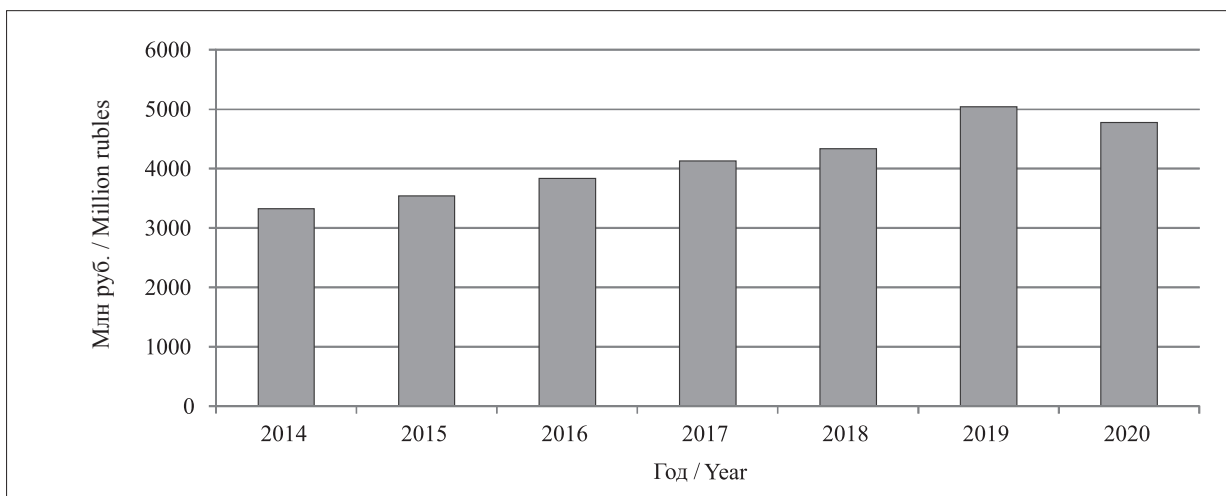


Рис. 3. Природоохранные расходы по Кировской области за период 2014–2020 гг., млн руб.
Fig. 3. Expenses for environmental protection in the Kirov Region for the period 2014–2020, million rubles

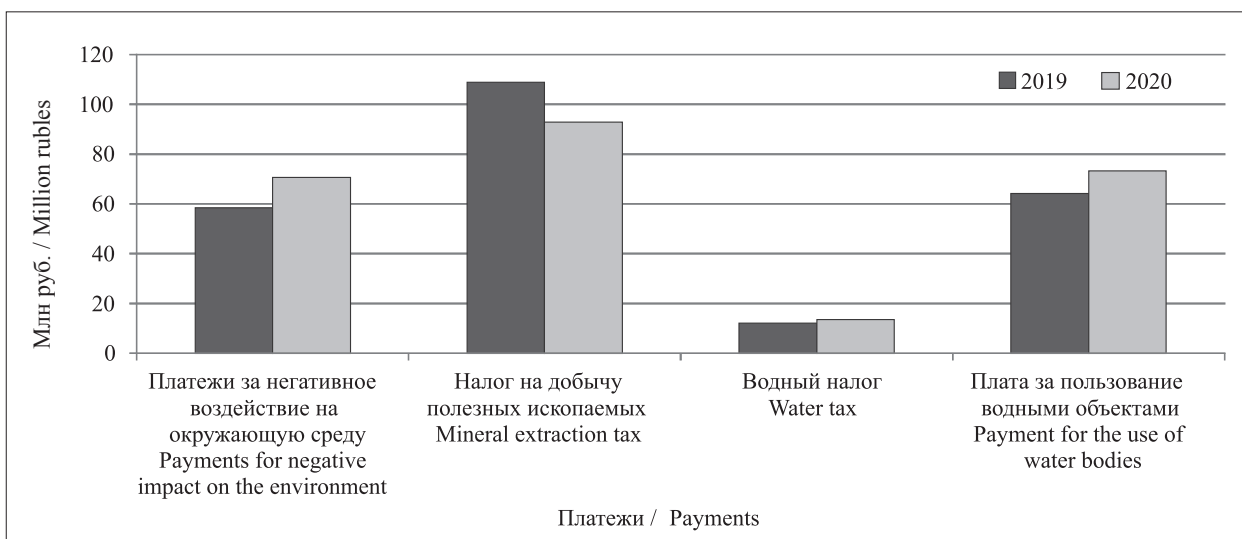


Рис. 4. Платежи за пользование ресурсами окружающей среды Кировской области за 2019–2020 годы, млн руб.

Fig. 4. Receipts of payments for the use of natural resources of the Kirov Region for 2019–2020, million rubles

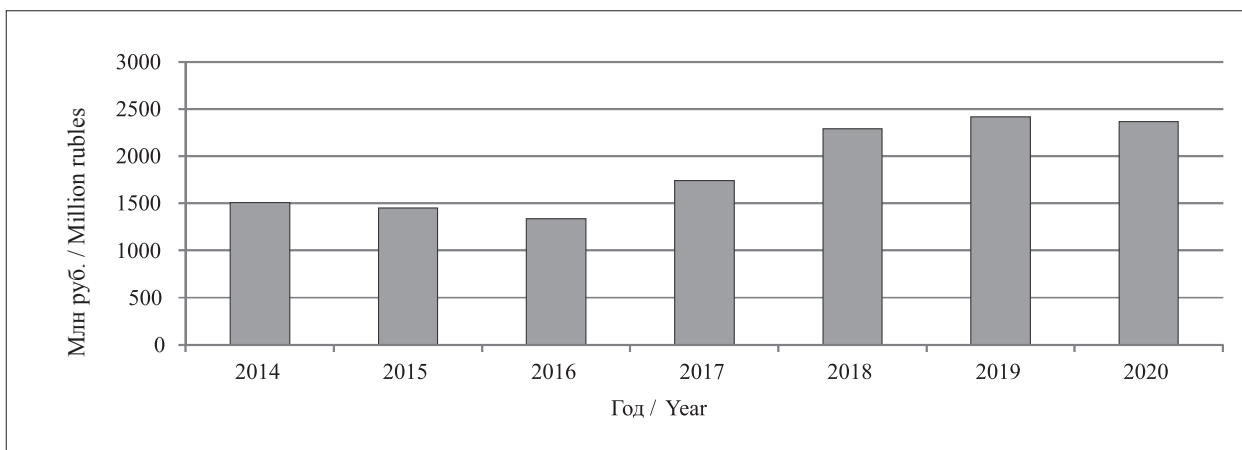


Рис. 5. Динамика поступления платежей за пользование ресурсами окружающей среды Кировской области в 2014–2020 гг., млн руб.

Fig. 5. Analysis of payments for the use of natural resources Kirov Region in 2014–2020, million rubles

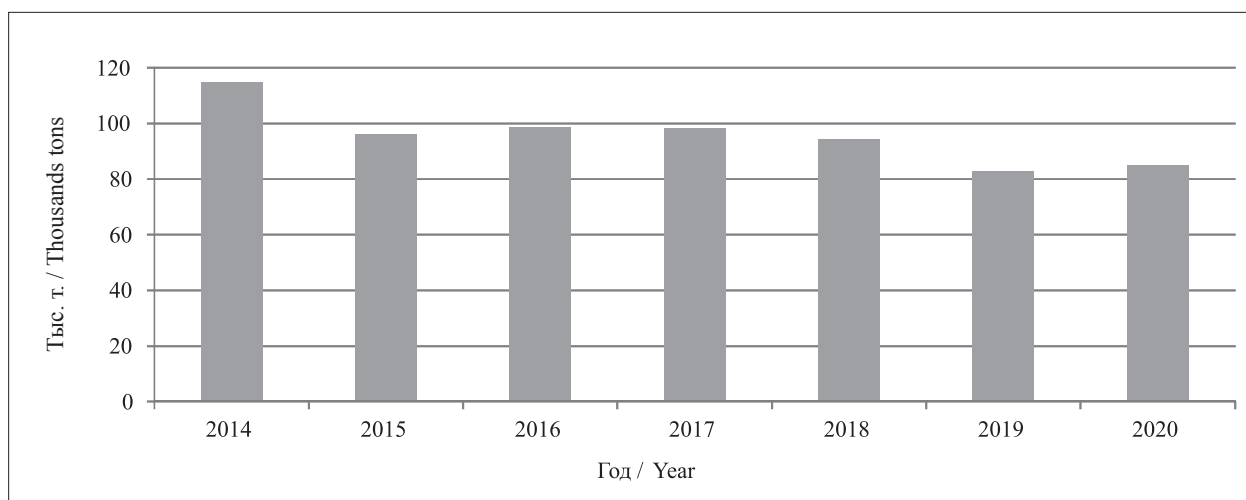


Рис. 6. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу Кировской области, тыс. т
Fig. 6. Dynamics of gross emissions of pollutants into the atmosphere in the Kirov Region, thousand tons

Стимулировать производство экологического оборудования, строительство и реконструкцию природоохранных объектов предлагается за счёт налоговых льгот природоохранной направленности (налоговые скидки, налоговый кредит, ускоренная амортизация). Применение налоговых льгот в процессе регулирования охраны ОС повысит финансовую привлекательность природоохранной деятельности, позволит создать условия для гармонизации развития экономики и охраны ОС [13, 14].

Экономическая основа эколого-экономических интересов региона, на наш взгляд, – это собственность на природные богатства, в то время как экологическая основа – это целостность ЭС субъекта РФ. С целью совершенствования инструментария обеспечения безопасности следует руководствоваться согласованием эколого-экономических интересов и нивелированием конфликтов между ними.

По данным Росприроднадзора в 2020 г. всего по Кировской области в атмосферу выброшено 85,1 тыс. т загрязняющих веществ, т. е. на 2,5 тыс. т больше по сравнению с предыдущим отчётным периодом (рис. 6). В свою очередь, на очистные сооружения поступило порядка 192,0 тыс. т загрязняющих веществ, при этом 77,8 тыс. т выбрасывается без очистки.

Данные рисунков 2 и 4 демонстрируют уменьшение загрязнения атмосферы и рост ИЭБ, что позволяет сделать вывод о повышении уровня экологической безопасности Кировской области при одновременном снижении объёмов денежных поступлений за негативное воздействие на окружающую среду в региональный бюджет.

Заключение

Совершенно очевидно, что только консолидация всех усилий государственных органов, связанных с обеспечением безопасности, направленных на создание единой системы эколого-экономической безопасности, позволит добиться устойчивого экономического развития. При этом достижение цели эколого-экономической безопасности должно осуществляться регионами с помощью единой государственной политики, направленной на предотвращение внутренних и внешних угроз экологической и экономической безопасности. С позиции обеспечения эколого-экономической безопасности важным является формирование определённой стратегии, утверждённой на законодательном уровне и включающей в себя инструменты и механизмы управления безопасностью, индикаторы угроз и критерии безопасности, меры предотвращения угроз эколого-экономической безопасности региона, при этом индикатором эколого-экономической безопасности может выступать рассмотренный в статье ИЭБ.

Таким образом, для РФ представляется уникальная возможность создания принципиально новой экономической системы, основанной на совокупности и использовании комплексных индикаторов региональных систем эколого-экономической безопасности (безопасности ЭС регионов).

Статья подготовлена при поддержке гранта Президента Российской Федерации НШ-5187.2022.2 для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации

в рамках темы исследования «Разработка и обоснование концепции, комплексной модели резилиенс-диагностики рисков и угроз безопасности региональных экосистем и технологии её применения на основе цифрового двойника».

References

1. On the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2020. State report. Moskva: Ministry of Natural Resources of Russia, Moscow Lomonosov State University, 2021. 864 p. (in Russian).
2. Zagirova S.V., Mikhailov O.A., Schneider Ju. Carbon dioxide, heat and water vapor exchange in the boreal spruce and peatland ecosystems // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 3. P. 12–20. doi: 10.25750/1995-4301-2019-3-012-020
3. Angelidaki I., Mogensen A., Ahring B. Degradation of organic contaminants found in organic waste // Biodegradation. 2000. V. 11. P. 377–383. doi: 10.1023/A:1011643014990
4. Kleiner G.B. Economics of ecosystems: a step into the future // Economic revival of Russia. 2019. No. 1 (59). P. 40–45 (in Russian).
5. Karpinskaya V.A. Ecosystem as a unit of economic analysis // Systemic problems of domestic mesoeconomics, microeconomics, economics of enterprises: materials of the Second Conference of the Department of Modeling of Production Facilities and Complexes of the CEMI RAS. 2018. V. 2. P. 125–141. doi: 10.33276/978-5-8211-0769-5-125-141
6. The Strategy of Environmental Safety of the Russian Federation for the period up to 2025 (approved by Decree of the President of the Russian Federation No. 176 dated 19.04.2017) // Sbranie zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 2017. No. 17. Section 2546 (in Russian).
7. Novikova E.V. On the practice of ecological and legal experiments // Ekologicheskoe pravo. 2021. No. 5. P. 34–40 (in Russian). doi: 10.18572/1812-3775-2021-5-34-40
8. Ilysheva N.N., Karanina E.V., Kyzuyurov M.S. Diagnostics of threats to regional fiscal security // Economy of Region this link is disabled. 2021. V. 17. No. 4. P. 1361–1375 (in Russian). doi: 10.17059/ekon.reg.2021-4-22
9. Karanina E.V., Selivanova M.A., Skudnova I.A. Diagnostics of economics security risks as a manifestation of management quality in the global financial markets: factors, threats, criteria and indicators of industrial and manufacturing engineering // International Journal for Quality Research this. 2021. V. 15. No. 3. P. 941–960 (in Russian). doi: 10.24874/IJQR15.03-16
10. Syrchina N.V., Kantor G.Ya., Pugach V.N., Ashikhmina T.Ya. Contribution of carbon dioxide and water to the greenhouse effect // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 4. P. 218–223 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-218-223
11. Gordeeva E.M., Pugach V.N. The Paris Agreement and “Climate neutrality”: the role for “Agriculture, forestry and other land use” sector // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 3. P. 219–227 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-219-227
12. Dubovik O.L., Averina K.N. The importance of the Paris Agreement for climate protection: large-scale plans and problems with their implementation // Mezhdunarodnoe pravo i mezhdunarodnye organizatsii. 2018. No. 4. P. 18–27 (in Russian). doi: 10.7256/2454-0633.2018.4.27597
13. Matveev L.G. Atmospheric physics. Sankt-Peterburg: Gidrometeoizdat, 2000. 778 p. (in Russian).
14. Peshcherov Yu.G., Peshcherov G.I. Climatic anomalies in the modern world: causes and consequences // Administrativnoe pravo i protsess. 2020. No. 9. P. 68–71 (in Russian). doi: 10.18572/2071-1166-2020-9-68-71

The entrepreneurial method as a way to solve the problems of processing wood waste in a circular economy

© 2022. O. V. Baykova ORCID: 0000-0002-4859-8553¹

V. N. Pugach ORCID: 0000-0003-1220-4062²

A. V. Kazakov ORCID: 0000-0001-5522-4624³

Vyatka State University,

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

e-mail: olga-baykova@yandex.ru, kazakov.andrey.nauka@gmail.com

Millions of tons of agricultural, agro-industrial waste and forestry waste are generated annually as by-products of the forest industry. Due to ineffective utilization and increase in the amount of waste from agroforestry, the environment, including soil and water, is negatively affected. These wood residues, husks, shells, stumps and dry trees are considered as agroforestry waste due to their low market value; however, they can be used as a source of energy. In the case they are of no use, these materials are destroyed by burning in the open air, which leads not only to a waste of potential energy, but also to problems with emissions into the atmosphere. All this requires alternative management strategies. Reducing the amount of forest and wood waste can be achieved either by reducing the size of wood processing waste or by introducing an entrepreneurial method as a new algorithm for better use of wood waste. The entrepreneurial method fits into the economy of a closed cycle, effectively using waste resources to solve commercial and social problems, namely, for the public through opportunities for employment, sales of waste-based products, and reduction of waste incineration or disposal.

The purpose of the study is to review international studies of the Australian forestry sector, which illustrate how, based on the application of the entrepreneurial method, it is possible to profitably use wood waste as raw materials or resources for the production of new products. To achieve this goal, a review-analytical method was used. When considering the entrepreneurial method, two examples have been analyzed in the work, in which it is shown that the entrepreneurial method depends on the suitability and accessibility of the entrepreneur's environment to ensure a successful and sustainable result, and also illustrated the similarities, differences and alternative approaches to waste management. Re-use of post-production or recycled materials is a modern trend applied in many industries, for example, in the production of chipboards, car tires and plastics. Current work includes a compilation of case studies from the Australian forestry sector on successful efforts to convert wood waste into other products.

Keywords: waste disposal, agricultural waste, forestry waste, agroforestry, circular economy, entrepreneurial method.

УДК 658.477

Предпринимательский метод как способ решения проблем переработки древесных отходов в экономике замкнутого цикла

© 2022. О. В. Байкова, д. ф. н., доцент, зав. кафедрой,

В. Н. Пугач, к. э. н., ректор, А. В. Казаков, к. ф. н., доцент,

Вятский государственный университет,

610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

e-mail: olga-baykova@yandex.ru, kazakov.andrey.bonus@yandex.ru

Миллионы тонн сельскохозяйственных, агропромышленных отходов и отходов лесного хозяйства ежегодно образуются в качестве побочных продуктов лесной промышленности. Из-за неэффективной утилизации и увеличения количества отходов агролесомелиорации среда обитания, включающая в себя почву, водные объекты, подвергается негативному воздействию. Древесные остатки, шелуха, скорлупа, пни и сухие деревья считаются отходами агролесомелиорации из-за их низкой товарной стоимости; однако они могут быть использованы в качестве источника энергии. В случае неиспользования эти материалы уничтожаются путём сжигания на открытом воздухе, что приводит не только к пустой трате потенциальной энергии, но и к проблемам, связанным с выбросами в атмосферу. Всё это требует альтернативных стратегий управления. Сокращение количества лесных и древесных отходов может быть достигнуто или за счёт уменьшения размера отходов переработки древесины или внедрения предпринимательского метода как нового алгоритма лучшего использования отходов древесины. Предпринимательский метод вписывается в экономику замкнутого цикла, эффективно используя ресурсы отходов для решения коммерческих и социальных

проблем, а именно, для общества за счёт возможностей трудоустройства, продажи продуктов на основе отходов и сокращения сжигания или захоронения отходов.

В статье представлен обзор международных исследований лесного сектора Австралии, которые иллюстрируют, как на основе применения предпринимательского метода можно выгодно использовать древесные отходы в качестве сырья или ресурсов для производства новых продуктов. Для достижения поставленной цели применялся обзорно-аналитический метод. Авторами работы были проанализированы три примера, в которых показано как предпринимательский метод зависит от соответствия и доступности среды предпринимателя для обеспечения успешного и устойчивого результата, а также проиллюстрированы сходства, различия и альтернативные подходы к обращению с отходами. Повторное использование постпроизводственных или переработанных материалов – это современная тенденция, применяемая во многих отраслях промышленности, например, при производстве древесностружечных плит, автомобильных шин и пластика. В рамках проводимой в настоящее время работы обеспечивается обобщение данных о тематических исследованиях лесного сектора Австралии, касающихся успешных мероприятий по перепрофилированию древесных отходов для производства других продуктов.

Ключевые слова: утилизация отходов, сельскохозяйственные отходы, агропромышленные отходы, отходы лесного хозяйства, агролесомелиорация, экономика замкнутого цикла, предпринимательский метод.

The term “Agroforestry” is defined as a land use system in which crops are grown and cultivated along with trees [1]. At the same time, traditional agroforestry lags somewhat behind integrated farming technology, since agricultural crops grow faster than trees, and the resulting waste is defined as agroforestry waste [2–4]. Waste generated can be divided into agricultural waste (peanut shells, rice straw, cane litter, corn leaves, etc.), agro-industrial waste (residue from the processing of rice hulls, peanut shells, coffee husks, etc.) and forestry waste (remaining stumps and foliage after wood extraction) [5]. Due to inefficient disposal, agroforestry waste is currently becoming a serious environmental problem worldwide. Due to their increasing amount, the environment, including soil, water bodies, is negatively affected, which subsequently leads to soil infertility and eutrophication of water [6]. Traditional waste disposal methods include thermal treatment, the creation of municipal solid waste landfills, however, this waste disposal is accompanied by adverse consequences, such as emissions of CO_2 , CO , C_nH_m , SO_x , NO_x , unpleasant odors and groundwater pollution [7–9]. As the amount of waste increases, the cost of disposal eventually increases as well, highlighting the undoubted importance of entrepreneurial methods of converting waste into useful products.

New global policy initiatives promoting the development of the circular economy provide an opportunity to reduce and reuse industrial waste. The timber industry complex is becoming more and more effective in organizing and solving these problems.

In the Russian Federation, in particular, in the Kirov Region, 63% of the territory is covered with forests, and the total timber reserve is more than 1,1 billion m^3 . In terms of timber harvesting, the region occupies a leading position in the

Volga Federal District and is one of the largest producers in the European part of Russia. Nevertheless, the region enterprises process wood waste inefficiently, entrepreneurship being poorly developed within the framework of the circular economy. In this paper, we analyze case studies from the Australian timber industry to illustrate how Australian businesses use leftover woodworking to scale up entrepreneurial initiative. We have found that the potential social and economic benefits extend far beyond the mainland where this entrepreneurial activity takes place. Innovation often spurs other innovations, which leads to a virtuous cycle in the emerging circular economy of regional Australia. Thus, for the efficient use of wood waste, it is necessary, in our opinion, that the timber industry of the Kirov Region follow the example of the Australian agriculture which uses entrepreneurial initiative in solving the problems of further waste processing.

The purpose of the study is to review international studies of the Australian forestry sector that illustrate how wood waste is actively and profitably used to manufacture new products. An entrepreneurial approach based on the effective assessment of commercial and social problems fits well into the circular economy of the forestry sector in Australia, rationally using waste resources to create additional opportunities for society through employment, the sale of products based on recycled waste and the reduction of incineration or landfilling of this waste.

The paper examines in detail the use of the entrepreneurial method of the above-mentioned country to explore the possibilities of enterprises, which range from sustainable sources of resources to consumption and investments focused on environmental conservation and social development. This method allows you to keep the value of things, materials and resources in the economy for as long as possible.

Objects and methods of research

To achieve this goal, a survey-analytical method has been used. Keywords in the bibliographic databases of scientific citation Web of Science Core Collection (Clarivate Analytics) have been used to select information for the study. The search for information sources took place in the search engines Yandex and Google. The review of the entrepreneurial method and approaches to its use includes sources published from 2001 to the present. The search for information has been carried out in international, interdisciplinary, scientific, peer-reviewed open access journals on environmental and economic issues using the keywords: waste management, agricultural waste, agro-industrial waste, forestry waste, agroforestry, circular economy, entrepreneurial method.

Research results

While wood waste recycling is beneficial to forestry firms, on the bases of the sources analyzed, we believe that the social and economic benefits go well beyond the region in which this activity takes place.

The authors of [10] have developed a technology and innovation roadmap that is used to support strategic and long-term planning in identifying opportunities to reduce the impact of forest waste on the environment and public health in Australia.

The search for the relationship between the entrepreneur and the environment lies in the adoption of an entrepreneurial perspective, in which environmental pollution, which is a global problem, can be seen as an opportunity for further development [11].

Reuse of post-manufactured or recycled materials is a modern trend applied in many industries, for example, in the production of particle boards [12], car tires [13] and plastics [14]. The roadmap [10] takes a detailed look at the challenges facing the Australian paper industry and sets out the necessary conditions to reduce, recycle and repurpose paper waste to create new products and new markets in Australia's emerging circular economy. The goals of the circular economy require entrepreneurship to develop and exploit new market opportunities [11].

External factors arising from forest management, including the impact of climate change, waste disposal, the landfill problems, water and food safety, are forcing forestry enterprises to reconsider their attitude to the natural and so-

cial environment. 3M Company (is an American multinational conglomerate operating in the fields of industry, worker safety, U.S. health care, and consumer goods) has recognized that commercial waste streams consist mainly of unused manufacturing resources, and pollution levels from manufacturing indicate inefficient processes [14]. As a legal remedy, 3M Company has developed a set of effective methods for waste disposal "Pollution, Prevention, Pay" [15]. Unfortunately, not all waste can be eliminated, which further leads to the search for new technologies and business models for the profitable repurposing of commercial waste, which currently form a circular economy [16], i. e. a production and consumption model that includes sharing, renting, reusing, repairing, upgrading and recycling existing materials and products for as long as possible.

The authors of [17] note that the circular economy is a process that includes the reduction, repurposing, recovery and recycling of waste. Earlier studies in the field of circular economy gave focused on the forest industry and the production of wood products [18, 19], for example, on the application of new technologies, such as the process of processing forest and wood waste into a bio-product, which is then processed into fuel and chemicals. However, at present, enterprises participating in the circular economy must, first of all, think about how they will process a huge amount of waste into commercially viable products for already existing or new markets [20, 21].

Reducing the amount of forest and wood waste can be achieved by reducing the size of wood considered as waste in production processes, reducing the size of wood processing waste [22] or introducing new algorithms for better use of wood cutting lines [23].

The entrepreneurial approach [24–26] as a tool for the circular economy is a method based on the effective assessment of the implementation of commercial and social problems, including the problems of waste and climate change as potential commercial opportunities. The implementation of entrepreneurial opportunities consists of the following processes [26, 27]: 1) recognizing one's and organization's potential strength and resources; 2) use of unforeseen circumstances and accidents as a source of opportunities; 3) pooling partners' resources to achieve the goal. The entrepreneurial approach fits into a circular economy by leveraging waste resources to solve commercial and social problems, namely for society through employment

opportunities, selling waste-based products, and reducing waste incineration or landfilling.

As discussed above, the review of international studies includes the Australian forest industry as an illustrative example of how the forest industry uses the residues from wood waste collection to develop a sustainable entrepreneurial initiative [28]. Achieving this goal requires the Australian forestry sector to follow the example of Australian agriculture and to fully embrace entrepreneurship as a necessary capability for its survival (e. g. [29]).

The entrepreneurial method creates economic opportunities for sustainable management of environmental, social and economic development [30]. In their research, the authors of [31] show how forest entrepreneurship initiatives arise to solve the problems faced by forestry enterprises, namely, the forest industry acts in an entrepreneurial way, creating and using resources for the development of sustainable production. In order to have the right combination of skills to successfully manage a forest industry enterprise, it is necessary to develop entrepreneurial competencies in the education and training programs for future forest managers [32–34], increase their entrepreneurial potential to recognize, evaluate and, ultimately, use the attractive opportunities created by Australia's emerging closed economy.

Entrepreneurship in the forestry of the region under consideration is primarily focused on the conservation of the environment, as well as on the search for prospective opportunities to create future products and services for profit, where profit is broadly understood as economic and non-economic benefits for the economy and society as a whole [35]. This may include setting waste prices [36, 37] to better manage waste and comply with pricing requirements [38] to incentivize recycling organizations to behave appropriately or to find alternative ways to reduce waste. As the value of waste increases, more firms are innovating to capture the beneficial opportunities of waste management. Recognizing strategic entrepreneurship as a way to seize opportunities and solve problems can help to further develop the forest industry and make it more sustainable. Strategic entrepreneurship supports initiatives that bring together or integrate behaviors and resources that drive innovation [39].

In reviewing the entrepreneurial approach, the paper has analyzed three case studies that present how the entrepreneurial approach depends on the suitability and acces-

sibility of the entrepreneurial environment to ensure a successful and sustainable outcome, as well as illustrating similarities, differences and alternative approaches to waste management. Let's consider the factors of realizing the opportunities of each analyzed enterprise of the forest industry in Australia: 1) resources and use of forest waste biomass; 2) the weight of wood residues of logging enterprises.

Resources and use of forest waste biomass

Converting forest waste biomass into sustainable bioenergy is one of the innovative approaches to help minimize climate change and provide an additional source of energy. Australia has developed a 20% impact targets for renewable energy in gross energy consumption by 2030. Using forest waste biomass for sustainable bioenergy production is one way to achieve these renewable energy targets [40, 41]. Forest biomass can be obtained from conventional wood products, standing timber, logging waste, as well as materials and waste from industrial wood processing [42]. Due to the low energy density and long transport distance from remote forest resources, forest biomass is usually used locally. There are currently several programs in the country to combine wood waste with existing coal resources in New South Wales (NSW) and several pelleting plants, such as the one in Albany [43].

It should be noted that the main sources of forest biomass in Australia are wood residues from logging enterprises, special plantations for energy production, and wood residues from sawmills [44]. According to Australian Biomass for Bioenergy Assessment (ABBA) Project, the estimated weight of wood residues from logging enterprises is about 2.1 million tons of dry biomass per year [45–47].

Weight of wood residues of logging enterprises

The weight of wood residues depends on various parameters such as the harvesting system used, equipment, product type, forestry regime, appearance, site, age and quality of the stand. Scientists have conducted research on various aspects of the mass of wood residues: the quantity and quality of produced wood chips [48], species (including hardwoods and conifers) [49, 50], moisture content [51, 52], type of machine and its working units [53–55], the drive

mechanism of shredders, including machines of small and large power [56, 57], the wear of knife blades [58, 59] and the size of the sieves used in grinding operations [60–63]. Proper collection of wood residues can reduce fire risk by removing fuel from the forest floor, minimizing the risk of beetle attack, and preparing the site for tree planting [64, 65]. From an ecological point of view, properly harvested tree residues can improve soil structure [66], help resist soil compaction, provide a buffer against erosion, and improve water filtration [67].

A 31-year-old radiata pine (*Pinus radiata*) plantation near Mount Gambier was chosen as the first target for international study. It has been clear cut with the help of combine harvesters and forwarders. Hancock Victorian Plantations (HVP) sawmills used innovative technologies such as the Bruks mobile shredder to collect wood residue and chips while leaving enough wood residue on site to maintain soil fertility. The produced wood chips were then transported to the mill at Mount Gambier as raw material [68, 69]. This biomass supply chain created jobs at every stage of production, since a large amount of equipment was used (for example, the Bruks mobile crusher). The main factors that influenced Hancock Victorian Plantations (HVP) to initiate this project were the following: a) reducing the weight of wood waste to improve the efficiency of the site preparation and planting; b) creating additional income from wood resources; c) testing new biomass production technology in active partnership with forestry companies; d) reducing the risk of fire. The second international study selected was a plantation of radiata pine (Tumuta, New South Wales). The age of this plantation is 34 years [70]. The trees were cut down and processed by a mechanical harvester. The wood chips obtained from waste disposal were of high quality and were sent to a pulp and paper mill in New South Wales [71]. Assuming that more than 300,000 tons of wood waste will be collected in the region, this innovative biomass recovery has created an opportunity to create about 20 additional jobs. The main factors that have influenced forestry enterprise Forest Corp NSW to test forest biomass harvesting are the following: a) reducing the weight of wood waste to improve the efficiency of the site preparation and planting; b) creating additional income at the expense of its resources; c) reducing the risk of fires associated with wood resources; d) innovation in integrating biomass recovery with traditional wood waste collection operations.

The third international study is devoted to the integrated collection of biomass on a plantation of radiata pine, located in the southwest of Western Australia. This plantation is 32 years old. The area was cleared with a combine and forwarder where the trees were felled and processed into lumber and pulpwood using innovative technology. A comprehensive biomass case study provided an opportunity to create 15 additional jobs. The Washington State Forest Products Commission (FPC) in Western Australia tested wood residues and noted the following factors: a) great success in the use of integrated harvesting of woody biomass; b) reduction of wood waste to improve the efficiency of site preparation and planting; c) creating additional income at the expense of its resources; d) reducing the risk of fires associated with wood resources.

Thus, the presented examples illustrate potential ways for further development of forestry. It should be noted that various combinations of entrepreneurial activity and the environment lead to successful approaches and strategies for the problems of wood waste processing [70]. It is very important to find the right balance between the business environment and its capabilities to solve these problems.

Conclusion

A review of published sources on the problems of processing wood waste indicates that there is significant experience in forming a scientific base that allows to develop a general methodology and a set of specific measures aimed at protecting the environment. The experience of Australian forestry illustrates potential ways for further development of forestry, in particular for the forest sector of the Kirov Region, namely, the use of business in the field of wood waste processing as a necessary side of its development.

It should be noted that various combinations of business activities and the environment lead to successful approaches and strategies for wood waste problems [70]. In this regard, it becomes possible to create positive cycles in the economy and the ecosystem, which, thanks to the protection of the environment, are necessary for the development of a sustainable economic system.

The examples analyzed in this article show that there are various organizational goals of sustainable development in forestry, which include profit and social sphere, which leads to effective joint efforts to ensure economic (costs and profit), social (employment, safety and working conditions) and environmental (impact on waste

and long-term effects) balance. Thus, a clearly articulated overall goal helps to pool resources through innovative entrepreneurial strategies to address the challenges of wood waste recycling.

References

- Nair P.R., Kumar B.M., Kumar S.N. Climate change, carbon sequestration, and coconut-based ecosystems // *The coconut palm (Cocos nucifera L.) – research and development perspectives* / Eds. V. Krishnakumar, P. Thampan, M. Nair. Springer, Singapore, 2018. P. 779–799. doi: 10.1007/978-981-13-2754-4_16
- Nunes L.J., Loureiro L.M., Sá L.C., Silva H.F. Waste recovery through thermochemical conversion technologies: a case study with several Portuguese agroforestry by-products // *Cleanroom Technol.* 2020. V. 2. No. 3. P. 377–391. doi: 10.9734/CSJI/2019/v26i330096
- Nunes L.J.R., Causer T.P., Ciolkosz D. Biomass for energy: a review on supply chain management models. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 120. Article No. 109658. doi: 10.1016/j.rser.2019.109658
- Bolzonella D., Gottardo M., Fatone F., Frison N. Nutrients recovery from anaerobic digestate of agro-waste: techno-economic assessment of full-scale applications // *J. Environ. Manag.* 2017. V. 216. P. 111–119. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.08.026
- Torres F.G., Rodriguez S., Saavedra A.C. Green composite materials from biopolymers reinforced with agroforestry waste // *J. Polym. Environ.* 2019. V. 27. P. 2651–2673.
- More people, more food, worse water? A global review of water pollution from agriculture / Eds. J. Mateo-Sagasta, S.M. Zadeh, H. Turrall. *Sustainable Energy Ireland*, Dublin, 2018, 224 p.
- Ferronato N., Torretta V. Waste mismanagement in developing countries: a review of global issues // *Int. J. Environ. Res. Publ. Health.* 2019. V. 16. No. 6. Article No. 1060. doi: 10.3390/ijerph16061060
- Ntuli V., Hapazari I. Sustainable waste management by production of activated carbon from agroforestry residues // *South Afr. J. Sci.* 2013. V. 109. No. 1–2. P. 1–6. doi: 10.1590/sajs.2013/107.7
- Tripathi N., Hills C.D., Singh R.S., Atkinson C.J. Biomass waste utilization in low-carbon products: harnessing a major potential resource // *NPJ Clim. Atmos. Sci.* 2019. V. 2. Article No. 35. doi: 10.1038/s41612-019-0093-5
- Schandl H., King S., Walton A., Kaksonen A.H., Tapsuwan S., Baynes T.M. *National circular economy roadmap for plastics, glass, paper, and tyres*. CSIRO: Canberra, Australia, 2020. 4 p.
- York J.G., Venkataraman S. The entrepreneur–environment nexus: Uncertainty, innovation, and allocation // *J. Bus. Ventur.* 2010, 25, P. 449–463. doi: 10.1016/j.jbusvent.2009.07.007
- Warguła Ł., Kukla M. Determination of maximum torque during carpentry waste comminution // *Wood Res.* 2020. V. 65. P. 771–784. doi: 10.37763/wr.1336-4561/65.5.771784
- Stevenson K., Stallwood B., Hart A.G. Tire rubber recycling and bioremediation: a review // *Bioremediation J.* 2008. V. 12. P. 1–11. doi: 10.1080/10889860701866263
- Royston M.G. *Pollution prevention pays*. Pergamon Press: New York, NY, USA, 1979. 197 p.
- Ochsner M., Chess C., Greenberg M. Pollution prevention at the 3M corporation: Case study insights into organisational incentives, resources, and strategies // *Waste Manag.* 1995. V. 15. P. 663–672. doi: 10.1016/0956-053X(96)00047-5
- Romero-Hernández O., Romero S. Maximising the value of waste: From waste management to the circular economy // *Thunderbird Int. Bus. Rev.* 2018. V. 60. P. 757–764. doi: 10.1002/tie.21968
- Urbinati A., Chiaroni D., Chiesa V. Towards a new taxonomy of circular economy business models // *J. Clean. Prod.* 2017. V. 168. P. 487–498. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.047
- Hosseinian A., Ylä-Mella J., Pongrácz E. Current status of circular economy research in Finland // *Resources.* 2021. V. 10. Article No. 40. doi: 10.3390/resources10050040
- Lazaridou D., Michailidis A., Trigkas M. Exploring environmental and economic costs and benefits of a forest-based circular economy: a literature review // *Forests.* 2021. V. 12. Article No. 436. doi: 10.3390/f12040436
- Miles M., Covin J.G. Environmental marketing: a source of reputational, competitive, and financial advantage // *J. Bus. Ethic.* 2000. V. 23. P. 299–311. doi: 10.1023/A:1006214509281
- Miles M.P., Munilla L.S., Darroch J. Sustainable corporate entrepreneurship // *Int. Entrep. Manag. J.* 2008. V. 5. P. 65–76. doi: 10.1007/s11365-008-0074-3
- Ihnat V., Lübke H., Balberčák J., Kuňa V. Size reduction downcycling of waste wood: review // *Wood Res.* 2020. V. 65. P. 205–220. doi: 10.37763/wr.1336-4561/65.2.205220
- Tang M., Liu Y., Ding F., Wang Z. Solution to solid wood board cutting stock problem // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. P. 77–90. doi: 10.3390/app11177790
- Veleva V., Bodkin G. Corporate-entrepreneur collaborations to advance a circular economy // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 188. P. 20–37. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.03.196
- Shane S., Venkataraman S. The promise of entrepreneurship as a field of research // *Acad. Manag. Rev.* 2000. V. 25. P. 217–226. doi: 10.5465/amr.2000.2791611
- Sarasvathy S.D. Causation and effectuation: Toward a theoretical shift from economic inevitability to entrepreneurial contingency // *Acad. Manag. Rev.* 2001. V. 26. P. 243–263. doi: 10.5465/amr.2001.4378020
- Sarasvathy S.D., Venkataraman S. Entrepreneurship as method: open questions for an entrepreneurial future // *Entrep. Theory Pr.* 2011. V. 35. P. 113–135. doi: 10.1111/j.1540-6520.2010.00425.x

28. Garud R., Gehman J., Kumaraswamy A. Complexity arrangements for sustained innovation: lessons from 3M corporation // *Organ. Stud.* 2011. V. 32. P. 737–767. doi: 10.1177/01708406114140810
29. Mehlhorn J.E., Bonney L., Fraser N., Miles M. Benchmarking entrepreneurship education in U.S., Australian, and New Zealand university agriculture programs // *J. Dev. Entrep.* 2015. V. 20. Article No. 1550017. doi: 10.1142/S108494671550017X
30. Illia L., Zamparini A. Legitimate distinctiveness, historical bricolage, and the fortune of the commons // *J. Manag. Inq.* 2016. V. 25. P. 397–414. doi: 10.1177/1056492616637917
31. Mourao P.R., Martinho V.D. Forest entrepreneurship: A bibliometric analysis and a discussion about the co-authorship networks of an emerging scientific field // *J. Clean. Prod.* 2020. V. 256. Article No. 120413. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120413
32. Bolte A., Ammer C., Löf M., Nabuurs G.-J., Schall P., Spathelf P. Adaptive forest management: A prerequisite for sustainable forestry in the face of climate change // *Sustainable forest management in a changing world.* Springer: Dordrecht, the Netherlands, 2009. P. 115–139. doi: 10.1007/978-90-481-3301-7_8
33. Boiral O., Heras-Saizarbitoria I. Managing biodiversity through stakeholder involvement: why, who, and for what initiatives? // *J. Bus. Ethic.* 2015. V. 140. P. 403–421. doi: 10.1007/s10551-015-2668-3
34. Husgafvel R., Linkosalmi L., Hughes M., Kanerva J., Dahl O. Forest sector circular economy development in Finland: A regional study on sustainability driven competitive advantage and an assessment of the potential for cascading recovered solid wood // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 181. P. 483–497. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.12.176
35. Patzelt H., Shepherd D.A. Recognizing opportunities for sustainable development // *Entrep. Theory Pr.* 2011. V. 35. P. 631–652. doi: 10.1111/j.1540-6520.2010.00386.x
36. Dunning R.D., Johnson L.K., Boys K.A. Putting dollars to waste // *Choices.* 2019. V. 34. P. 1–9.
37. Stephan G. Putting a price tag on emissions and resources: An economist's view on policy interventions for intergenerational fairness and sustainability // *GAIA – Ecol. Perspect. Sci. Soc.* 2020. V. 29. P. 215–217. doi: 10.14512/gaia.29.4.3
38. Palm J., McBain-Charles L., Meyers W. Putting a price on compliance // *ReSource.* 2019. V. 21. P. 14–17.
39. Mazzei M.J. Strategic entrepreneurship: content, process, context, and outcomes // *Int. Entrep. Manag. J.* 2018. V. 14. P. 657–670. doi: 10.1007/s11365-018-0512-9
40. Scarlet N., Dallemard J., Taylor N., Banja M. Brief on biomass for energy in the European Union / Eds. J. Sanchez Lopez, M. Avraamides. Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2019. 8 p. doi: 10.2760/49052
41. Ericson K., Nilsson L. Assessment of the potential biomass supply in Europe using a resource-focused approach // *Biomass Bioenergy.* 2006. V. 30. P. 1–15. doi: 10.1016/j.biombioe.2005.09.001
42. Smith T., Lattimore B., Atkin E. Mobilizing sustainable bioenergy supply chains: Inter-task project synthesis report. IEA Bioenergy: Berlin, Germany, 2015. 170 p.
43. Ghaffariyan M.R., Brown M., Acuna M., Sessions J., Kumar M., Wiedemann J. Biomass harvesting in Eucalyptus plantations in Western Australia // *South. For.* 2011. V. 73. P. 149–154. doi: 10.2989/20702620.2011.639491
44. Ghaffariyan M.R. Short review on overview of forest biomass harvesting case studies in Australia // *Silva Balc.* 2019. V. 20. P. 89–96. doi: 10.6084/m9.figshare.8235401
45. Maktoubian J., Taskhiri M.S., Turner P. Intelligent predictive maintenance (IPdM) in forestry: a review of challenges and opportunities // *Forests.* 2021. V. 12. Article No. 1495. doi: 10.3390/f12111495
46. Ghaffariyan M.R., Dupuis E. Analysing the impact of harvesting methods on the quantity of harvesting residues: an Australian case study // *Forests.* 2021. V. 12. Article No. 1212. doi: 10.3390/f12091212
47. Brack D. Woody biomass for power and heat impacts on the global climate. Chatham House: Minneapolis, MN, USA, 2017. 69 p.
48. Warguła Ł., Kukla M., Krawiec P., Wieczorek B. Impact of number of operators and distance to branch piles on woodchipper operation // *Forest.* 2020. V. 11. Article No. 598. doi: 10.3390/f11050598
49. Warguła Ł., Kukla M., Wieczorek B., Krawiec P. Energy consumption of the wood size reduction processes with employment of a low-power machines with various cutting mechanisms // *Renew. Energy.* 2022. V. 181. P. 630–639. doi: 10.1016/j.renene.2021.09.039
50. Spinelli R., Magagnotti N., Paletto G., Preti C. Determining the impact of some wood characteristics on the performance of a mobile chipper // *Silva Fenn.* 2011. V. 45. P. 85–95. doi: 10.14214/sf.33
51. Nati C., Spinelli R., Fabbri P. Wood chips size distribution in relation to blade wear and screen use // *Biomass Bioenergy.* 2010. V. 34. P. 583–587. doi: 10.1016/j.biombioe.2010.01.005
52. Pochi D., Civitarese V., Fanigliulo R., Spinelli R., Pari L. Effect of poplar fuel wood storage on chipping performance // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 134. P. 116–121. doi: 10.1016/j.fuproc.2015.01.023
53. Manzone M., Balsari P. Productivity and woodchip quality of different chippers during poplar plantation harvesting // *Biomass Bioenergy.* 2015. V. 83. P. 278–283. doi: 10.1016/j.biombioe.2015.10.010
54. Manzone M. Energy consumption and CO₂ analysis of different types of chippers used in wood biomass plantations // *Appl. Energy.* 2015. V. 156. P. 686–692. doi: 10.1016/j.apenergy.2015.07.049
55. Nati C., Eliasson L., Spinelli R. Effect of chipper type, biomass type and blade wear on productivity, fuel

consumption, and product quality // *Croat. J. For. Eng.* 2014. V. 35. P. 1–7.

56. Warguła Ł., Kukl M., Lijewski P., Dobrzyński M., Markiewicz F. Influence of innovative woodchipper speed control systems on exhaust gas emissions and fuel consumption in urban areas // *Energies*. 2020. V. 13. Article No. 3330. doi: 10.3390/en13133330

57. Spinelli R., Magagnotti N. Determining long-term chipper usage, productivity and fuel consumption // *Biomass Bioenergy*. 2014. V. 66. P. 442–449. doi: 10.1016/j.biombioe.2014.04.016

58. Spinelli R., Glushkov S., Markov I. Managing chipper knife wear to increase chip quality and reduce chipping cost // *Biomass Bioenergy*. 2014. V. 62. P. 117–122. doi: 10.1016/j.biombioe.2014.01.007

59. Han S.-K., Han H.-S., Bisson J.A. Effects of grate size on grinding productivity, fuel consumption, and particle size distribution // *For. Prod. J.* 2015. V. 65. P. 209–216. doi: 10.13073/FPJ-D-14-00072

60. Laitila J., Routa J. Performance of a small and a medium sized professional chippers and the impact of storage time on Scots pine (*Pinus sylvestris*) stem wood chips characteristics // *Silva Fenn.* 2015. V. 49. P. 1–19. doi: 10.14214/sf.1382

61. Ximenes F., Stephens M., Brown M., Law B., Mylek M., Schirmer J., Sullivan A., McGuffog T. Mechanical fuel load reduction in Australia: A potential tool for bushfire mitigation // *Aust. For.* 2017. V. 80. P. 1–11. doi: 10.1080/00049158.2017.1311200

62. Walsh D., Strandgard M. Productivity and cost of harvesting a stemwood biomass product from integrated cut-to-length harvest operations in Australian *Pinus radiata* plantations // *Biomass Bioenergy*. 2014. V. 66. P. 93–102. doi: 10.1016/j.biombioe.2014.01.017

63. Ghaffariyan M.R., Apolit R. Harvest residues assessment in pine plantations harvested by whole tree and cut-to-length harvesting methods (A case study in Queensland, Australia) // *Silva Balc.* 2015. V. 16. P. 113–122.

64. Berry M. Plantation residue assessment for bioenergy supply – HQP plantations toolara southern pine plantation. Sunshine Coast, QLD, Australia, 2018. 5 p.

65. Schnepf C., Graham R.T., Kegley S., Jain T.B. Managing organic debris for forest health: reconciling fire hazard, bark beetles, wildlife, and forest nutrition needs. Moskva: University of Idaho, Pacific Northwest Extension, 2019. 60 p.

66. Thiffault E., Bécharde A., Paré D., Allen D. Recovery rate of harvest residues for bioenergy in boreal and temperate forests: a review // *WIREs Energy and Environment*. 2015. V. 4. No. 5. P. 429–451. doi: 10.1002/wene.157

67. Ghaffariyan M.R., Sessions J., Brown M. Evaluating productivity, cost, chip quality and biomass recovery for a mobile chipper in Australian road side chipping operations // *J. For. Sci.* 2012. V. 58. P. 530–535. doi: 10.17221/51/2012-JFS

68. Ghaffariyan M.R., Sessions J., Brown M. Collecting harvesting residues in pine plantations using a mobile chipper in Victoria (Australia) // *Silva Balc.* 2014. V. 15. P. 81–95.

69. Schirmer J., Mylek M., Magnusson A., Yabsley B., Morison J. Socio-economic impacts of the forest industry, green triangle [Internet resource] https://www.fwpa.com.au/images/Green_Triangle_Report_8Dec2017_published.pdf (Accessed: 16 December 2021).

70. Walsh D., Wiedemann J., Strandgard M., Ghaffariyan M.R., Skinnell J. FibrePlus' study: Harvesting stemwood waste pieces in pine clearfall // *CRC For. Bull.* July 2011. V. 18. P. 1–3.

71. Morrish S.C., Miles M.P., Polonsky M.J. An exploratory study of sustainability as a stimulus for corporate entrepreneurship // *Corp. Soc. Responsib. Environ. Manag.* 2011. V. 18. No. 3. P. 162–171. doi: 10.1002/csr.271

72. Read S., Dew N., Sarasvathy S.D., Song M., Wiltbank R. Marketing under uncertainty: The logic of an effectual approach // *J. Mark.* 2009. V. 73. P. 1–18. doi: 10.1509/jmkg.73.3.001

73. York J.G., O'Neil I., Sarasvathy S.D. Exploring environmental entrepreneurship: identity coupling, venture goals, and stake holder incentives // *J. Manag. Stud.* 2016. V. 53. P. 695–737. doi: 10.1111/joms.12198

Influence of radioecological pollution on heart rate variability in young men of different somatotypes

© 2022. O. V. Kalabin¹ ORCID: 0000-0002-5383-5007, F. B. Litvin² ORCID: 0000-0002-2281-8757,
T. M. Bruk² ORCID: 0000-0003-1023-6642, I. V. Bykova³ ORCID: 0000-0001-8332-1827,
E. V. Udovenko³ ORCID: 0000-0002-6021-2481

¹Vyatka State University,

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

²Smolensk State University of Sports,

23, Gagarina Avenue, Smolensk, Russia, 214018,

³Bryansk State Technical University,

7, Boulevard 50 let Oktyabrya, Bryansk, Russia, 241035,

e-mail: bf-litvin@yandex.ru

Monitoring of the influence of radioactive contamination as a result of the accident at the Chernobyl nuclear power plant was carried out using morphophysiological and statistical research methods. The sources of the data are our own research, the data of Bryanskstat, Rostekhnadzor, Rosпотребнадзор. Groups of normosthenics, asthenics and hypersthenics were raced and identified among young men permanently residing in the areas with different levels of radioactive contamination. Different frequency of somatotypes occurrence, depending on the area of residence, was stated. Normally clean territories are dominated by normosthenics. In the areas with an increased level of radioactive contamination the number of asthenics and hypersthenics is growing. As for normosthenics, moderate autonomic and moderate central mechanisms of heart rate regulation dominate. Asthenics are characterized by increase in the pronounced central mechanism of regulation. As for hypersthenics, the influence of a pronounced autonomous mechanism of regulation of the heart rate prevails. The pronounced dominance of the central circuit of heart rate regulation in asthenics and the autonomous circuit of heart rate regulation in hypersthenics is a consequence of tension, and in some representatives of depletion of the reserve capabilities of the systems under study in conditions of prolonged exposure to low doses of radiation. The identified variants of autonomic regulation of the heart rate are largely genetically determined, but at the same time, they are finally formed under the influence of external (radiation load on the environment) and internal (constitutional) factors. The data obtained make it possible to identify groups of persons susceptible to maladjustment phenomena and to use the heart rate variability results for physical rehabilitation of young people in extreme living conditions.

Keywords: age, radiation, somatotype, heart rate, type of regulation.

УДК 574.24

Влияние радиоэкологического загрязнения на вариабельность сердечного ритма у юношей разных соматотипов

© 2022. О. В. Калабин¹, к. б. н., доцент, Ф. Б. Литвин², д. б. н., профессор,
Т. М. Брук², д. б. н., зав. кафедрой, И. В. Быкова³, к. б. н., доцент,
Е. В. Удовенко³, к. б. н., доцент,

¹Вятский государственный университет,

610000, г. Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

²Смоленский государственный университет спорта,

214018, Россия, г. Смоленск, проспект Гагарина, д. 23,

³Брянский государственный технический университет,

241035, Россия, г. Брянск, бульвар 50 лет Октября, д. 7,

e-mail: bf-litvin@yandex.ru

постоянно проживающих в районах с разным уровнем радиоактивного загрязнения. Обнаружена разная частота встречаемости соматотипов в зависимости от территории проживания. На условно чистых территориях преобладают нормостеники. В районах с повышенным уровнем радиоактивного загрязнения растёт представительство астеников и гиперстеников. У нормостеников доминирует умеренный автономный и умеренный центральный механизмы регуляции сердечного ритма. Для астеников характерно усиление выраженного центрального механизма регуляции, а в группах гиперстеников преобладает влияние выраженного автономного механизма регуляции сердечного ритма. Выраженное доминирование центрального у астеников и автономного контура регуляции сердечного ритма у гиперстеников является следствием напряжения, а у отдельных представителей – истощения резервных возможностей исследуемых систем в условиях длительного воздействия на организм малых доз радиации. Полученные данные позволяют осуществлять выделение групп лиц, подверженных явлениям дезадаптации и использовать результаты вариабельности сердечного ритма для физической реабилитации молодых людей в экстремальных условиях среды проживания.

Ключевые слова: возраст, радиация, соматотип, сердечный ритм, тип регуляции.

The population of radiation-polluted territories in south-western districts (SWD) of the Bryansk region which were to suffer the most as a result of an accident at the Chernobyl nuclear power plant (CNPP) is 316 thousand people living in 749 settlements [1]. Radio-ecological monitoring showed that density of soil contamination with ^{137}Cs and ^{90}Sr in SWD dozens of times exceeds the set limits (to 2116 kBq/m² for ^{137}Cs and to 60 kBq/m² for ^{90}Sr) [1, 2]; average accumulated effective radiation doses, to which the population is exposed to, vary from just a few to hundreds mSv [2–4]. ^{137}Cs и ^{90}Sr contained in the fertile soil layer are included in the biosphere matter cycle and have a radiation effect on man. Up to the present moment polymorphism of post-radiation reactions in case of low-dose exposure has been a matter of debate [5]. Sustainability of an organism to damaging factors of the environment is determined by one's somatotype and genetics, as well as by the original functional status of an organism, mostly, of its regulator systems, such as: CNS, hypothalamic-pituitary-adrenal system, and immune system [6–8]. Neurohumoral mechanisms of heart rate regulation have been recently researched both in ecology and physiology [9, 10]. Heart rate reflects the fundamental correlation in functioning not only of a cardio-vascular system, but also of a whole organism. Gradual decrease in adaptation abilities of an organism is one of the reasons of one's gradual shift from a healthy state to getting ill. A human somatotype, as well as peculiar features of a bodily structure, reflects the peculiarities of one's psychic activity, metabolism and functioning of the autonomic nervous system, one's adaptative, compensatory, and pathological reactions. Research of recent time has shown that certain somatotypes are firmly connected with parameters of the heart function, the respiratory system, and functional characteristics of the gastrointestinal tract, nervous system, etc. [11–13]. It is known that morphological features of the somatotype reflect

harmoniousness, physical fitness, and the state of health. Thus people of different somatotypes can have some physiological peculiarities of heart rate regulation, which is considered in our research paper.

The aim of our research is to investigate the peculiar features of heart rate autonomic regulation of young men aged 17–25 of different somatotypes residing in the ecologically polluted areas of the Bryansk region.

Objects and methods of research

The research was made in one of higher educational institutions of Bryansk from 2017 to 2020. We tested 380 male students from radio-ecologically polluted regions (REPR) and 812 male students from radio-ecologically appropriate regions (REAR) of the SWD of the Bryansk region aged 17–25. The REPR group includes students from Novozybkovskiy, Gordeyevskiy, Krasnoogorskiy, Klintsovskiy, Zlynkovskiy, and Klimovskiy districts, the level of pollution with ^{137}Cs there exceeded the regulated norm 4–11 times (129.4–427.1 kBq/m²). In 2017 the minimal doses of pollution were stated in Klimovskiy district: 129.4 ^{137}Cs and 5.9 ^{90}Sr , and maximal doses – in Novozybkovskiy district: 427.1 ^{137}Cs and 7.7 ^{90}Sr . The REAR group included students from Suzemskiy, Brasoskiy, Zhukovskiy, Navlinskiy, Komarichskiy, Dubrovskiy, Karachevskiy, Sevskiy, and Kletnyanskiy districts, the level of radioecological pollution varied from the maximum of 25.1 kBq/m², as for ^{137}Cs , and 0.9 kBq/m², as for ^{90}Sr in Komarichskiy district to the minimum of 5.0 kBq/m², as for ^{137}Cs , and 0.4 kBq/m², as for ^{90}Sr in Kletnyanskiy district [14]. Only the students who are accepted to lessons of Physical Training and who have no serious health problems took part in the experiment, it was the main criterion of the research. We used traditional ways of taking the basic somatometric indices, such as body weight, height, sitting height, and chest circumference.

The indices we used in calculating Pignet index (PI, relative units), it characterizes somatotype. Three somatotypes were indicated, according to Chernorutskiy scheme: asthenics ($26 < PI < 35$ and more), normosthenics ($10 < PI < 25$), and hypersthenics ($PI < 10$).

Cardiointervalogramm was made with the help of the special device "Varikard 2.51" OOO "IVNMT "Ramena" (Ryazan). The type of autonomic heart rate regulation was calculated according to the classification of N.I. Shlyk [15]. Such indices were taken into account: MxDMn – the difference between maximum and minimum RR intervals, or variation range, ms; TP – the total spectral power, the power of RR intervals temporal meaning range, ms^2 ; VLF – spectral power of very low frequency oscillations $0.04-0.015 ms^2$; SI – stress-index – the index of stress of regulatory systems, relative units. Four types of heart rate variability (HRV) are based on these indices: moderate (I type) and significant (II type) predominance of central regulation mechanism; predominance of moderate (III type) and significant (IV type) autonomic regulation mechanism. To interpret the data acquired we took into account other HRV indices as well: SDNN – standard deviation of full array of RR cardio-intervals, ms; RMSSD – a square root of the sum of differentials of RR intervals sequence, ms; Mo – mode, ms; AMo – amplitude mode, ms; spectrums of high frequency HF waves ($0.4-0.15 Hz$), of low frequency LF waves ($0.15-0.04 Hz$).

The data acquired are processed with the use of *t*-criterion of Student. In checking statistic hypotheses, the significance level was $p < 0.05$.

Results and discussion

Irrespective of their place of residence, the somatometric research showed that young men had three somatotypes, they were either normostenics, or asthenics, or hypersthenics. We noticed some connection between the somatotype and the place of residence. Asthenic somatotype was more characteristic for young men from the REPR (44%), normosthenic somatotype was less frequent (36%), as well as hypersthenic somatotype (20%). In the population of young men from REAR the shares of hypersthenics and normosthenics are almost equal (33% and 38% consequently), and the share of asthenics is lowered to 29%. Morphological research has shown sustainability of the normosthenic somatotype of young men from the areas which are different as for the degree of their radioecological safety. In the REPR the amount of asthenics in-

creases 1.6 times, and the amount of hypersthenics decreases 1.9 times ($p < 0.05$). Asthenics increase in number and normosthenics decrease in number in the populations residing in extreme environmental conditions [16].

We studied the distribution of types of autonomic heart rate regulation in different somatotypes, depending on the place of permanent residence. The hypothesis was that, as neurodynamic processes are closely connected with the somatotype, the features of one's physique are reflected in heart rate regulation mechanisms. Nowadays, irrespective of the research already made, the functional indices of somatotypes are still studied not enough, especially in the population of people who reside in the areas which are radiation-polluted due to the accident at the Chernobyl nuclear power plant. Normosthenic young men who have been living in the radiation-polluted areas are characterized by increased centralization of heart rate control, which means, according to some researchers, that, on the whole, stress in regulatory systems increases. Comparative analysis of frequency of occurrence of the types under research showed that, as for young men from the REPR, the frequency of occurrence of the I type of HRV (heart rate variability) increased 1.2 times, and that of the II type – 1.6 times.

Taking into account the functional antagonism principle, the growth of activity of the VNS sympathetic part sooted the work of the parasympathetic part of the VNS, and in the REPR the number of young men of the III type of VHR decreased 1.1 times, and of VHR with the IV type decreased by 1.3 times.

The dynamics of HRV types distribution of asthenics remains almost similar to that of normosthenics, it reflects growth of frequency of occurrence of moderate and significant central heart rate regulation mechanism, at the same time the activity of the autonomous regulation mechanism decreases.

The II type of HRV changed more than others, this type is 1.5 times more frequent in young men from the REPR, at the same time the number of young men with the I type of HRV decreased 1.2 times. It is also notable that in the REPR young men with the autonomous type the III type of regulation were met 1.2 times more seldom, and, on the contrary, young men with the IV type were met 1.3 times more often.

Comparative analysis of hypersthenics frequency in various regions of residence showed that the most considerable variability concerned young men with the autonomous mechanism of regulation. Among hypersthenics who constantly reside in the radiation polluted areas the number of young men with the VI type of HRV increased 3.2

times, and the number of those with the III type of HVR decreased 1.4 times. As for young men with the central mechanism of regulation residing in the REPR, the number of those with the I type of HRV increased by 1.1 times, and of those with the II type of HRV it decreased 1.3 times.

Thus it was stated that the III type of HRV prevailed in young men, irrespective of their region of residing and their somatotype; we consider this type the most favourable variant of vegetative regulation [17].

We assessed the markers serving as the ground for HRV typology according to the region of residence. Normosthenics from the REPR of the I and II type are characterized by statistically steady decrease in activity of the parasympathetic part of the autonomic nervous system (ANC), as compared with those from the REAR (Table 1).

In particular, as for young men with the I type, their indices of MxDMn, TP, and VLF decreased by 25, 29, 34% accordingly, and SI index grew by 43% (in all cases $p < 0.05$). Changing for the II type was accompanied by growth of tension of the central regulation mechanism, the indexes of MxDMn and TP lowered by 40 and 54% accordingly, SI grew by 88% ($p < 0.05$). Thus young men with

domination of the central regulation mechanism reacted to changes of the quality of the environment by growth of tension of the systems of heart rate control. Autonomous mechanism dominated in normosthenics from the REPR, the analysis of the indices under study showed tendency to their lowering, though there was no statistically significant difference with young men from the REAR. Quite different dynamics in indices was characteristic of the young residents of the REPR with the IV type of HRV. The research showed a spike in growth of the indices of MxDMn, TP, and VLF by 24, 81, and 97% accordingly, the index of SI lowered by 34% (in all cases $p < 0.05$).

“The paradox feature” of the IV type consisted in the fact that the average indices in question got way beyond the norm, 560 ms for MxDMn, < 10000 for TP, and < 500 for VLF: according to [15], it is considered to be a pathological type. Presumably, stress increase of the regulation systems of the II and IV type may be connected with the increased level of disease rate of the inhabitants of the radiation-contaminated areas [18, 19]. Thus, in 2008–2017 in the polluted areas of the SWR of the Bryansk region the primary disease incidence, as for all the disease classes, in the child population

Table 1

Heart rate variability indices in students with normosthenic physique ($M \pm m$)

Index	Region	Normosthenics			
		I	II	III	IV
MxDMn, ms	REAR	316.2±16.4	314.1±13.7	368.1±16.6	518.9±14.1
	REPR	238.0±11.7*	187.9±9.5*	394.7±14.0	644.9±36.1*
TP, ms ²	REAR	3791.0±216.8	2963.9±180.5	6781.1±454.8	9469.0±1080.1
	REPR	2704.1±162.1*	1366.0±145.2*	6489.3±478.9	17146.4±1419.2*
VLF, ms ²	REAR	780.6±102.5	212.9±40.8	904.1±177.8	2542.3±454.6
	REPR	512.6±79.7*	186.1±18.2	1079.2±204.0	4998.4±1106.8*
SI, n.u.	REAR	117.7±10.5	121.8±14.2	68.2±6.2	18.7±2.5
	REPR	168.3±17.0*	228.6±44.6*	57.0±5.5	12.3±1.2*

Note: I, II, III, IV – types of HRV; MxDMn – variation range, TP – total spectral power, VLF – spectral power of very low frequency oscillations, SI – stress index. Asterisk denotes statistically significant ($p < 0.05$) difference between REAR and REPR.

Table 2

HRV indices in students with asthenic physique ($M \pm m$)

Index	Region	Asthenics			
		I	II	III	IV
MxDMn, ms	REAR	182.2±13.0	149.2±8.1	414.0±27.1	490.8±29.1
	REPR	134.3±10.5*	111.2±10.3*	359.2±18.9	404.6±15.3*
TP, ms ²	REAR	2878.9±311.0	2603.9±261.5	5247.5±278.9	14255.4±2031.0
	REPR	1508.9±187.2*	1181.6±100.0*	3586.9±215.6*	10448.3±1192.3
VLF, ms ²	REAR	597.3±52.5	218.1±29.2	747.5±140.9	2658.1±354.0
	REPR	421.2±46.4*	152.4±13.3*	567.3±80.9	1055.0±159.8*
SI, n.u.	REAR	216.9±27.9	251.6±34.4	51.7±5.1	19.8±2.3
	REPR	344.2±41.7*	396.8±47.1*	76.9±7.8*	33.9±4.1*

Note: see Table 1.

Table 3

HRV indices in students with hypersthenic physique ($M \pm m$)

Index	Region	Hypersthenics			
		I	II	III	IV
MxDMn, ms	REAR	265.4±10.0	241.0±10.3	383.8±41.8	633.4±52.2
	REPR	228.0±8.6*	205.4±7.4*	380.8±26.0	483.2±23.5*
TP, ms ²	REAR	2344.8±179.8	1836.5±152.3	5666.8±389.0	10105.7±1402.9
	REPR	2261.2±260.9	1015.4±121.8*	5431.2±310.2	7921.0±450.1*
VLF, ms ²	REAR	585.1±68.1	207.5±33.6	762.3±100.5	1701.6±202.5
	REPR	408.3±52.1*	141.9±12.9*	833.5±87.2	1233.8±133.3*
SI, n.u.	REAR	128.5±13.0	144.0±20.4	63.7±7.8	15.6±2.0
	REPR	179.1±19.6	225.3±32.4*	48.6±4.3	20.7±1.5*

Note: see Table 1.

varied from 1370 to 1885 (average 1501) per 10000. On the whole, the level of primary disease incidence of the child population in ecologically clean, acceptable territories was less by 62% ($p = 0.001$), as compared with the radiation polluted areas [14].

Change from the REAR to the REPR caused total decrease of all the indices under study of asthenics with all the HRV types. Young men from the REPR with the I and II regulation type were characterized by decrease of the indices within about the same interest interval of change (Table 2).

As for the I type, the indices MxDMn, TP, and VLF lowered by 26, 48 and 30% (in all cases $p < 0.05$), in the II type the indices of MxDMn, TP and VLF lowered by 25, 55, and 30% accordingly (in all cases $p < 0.05$). Stress index of the I type grew by 59%, of the II type – by 58% ($p < 0.05$). It was stated that there was a tendency to increasing central heart rate control by the autonomic homeostasis, the sympathetic system got more active, and the influence of the ANS parasympathetic system on the sinoatrial node decreased. Decrease of the indices MxDMn, TP, and VLF was conditioned by stress of the regulatory systems at different location levels, including the level of control. As for young men from the REPR with the III type of HRV and with predomination of the autonomous mechanism of regulation, the index of TP decreased by 32% and SI grew by 48% ($p < 0.05$). As for the IV type, the index of MxDMn decreased by 18%, VLF – by 60%, and SI grew by 70% (in all cases $p < 0.05$).

MxDMn of hypersthenics with the I type from the REPR decreased by 14% ($p < 0.05$). Increase of the number of isochronous cardiac cycles is connected with growth of activity of the sympathetic part of the ANS. In these conditions energy potential of an organism lowered, as the index of VLF decreased by 30% ($p < 0.05$) (Table 3). Centralization of heart rate control increased in young men from the REPR with the II type, according to certain markers, it changed firmly. In particular,

the average index of MxDMn, TP, and VLF lowered by 15, 45, and 32 % accordingly (in all cases $p < 0.05$). Sudden increase in activity of the central heart rate control in the young men from the REPR shows decline in the functional state of the regulatory systems.

According to Table 3, the index SI increased by 56% ($p < 0.05$). Hypersthenics with the III type of regulation were characterized by increased “resistance” to small doses of radiation. The level of changes of the average numbers of HRV markers was not beyond random fluctuations. This fact reflected autonomic balance in mechanisms of heart rate regulation. In the group of hypersthenics with the IV type of HRV the indices of MxDMn, TP, and VLF lowered by 24, 22, and 27% (in all cases $p < 0.05$), at the same time the index SI grew by 33%, which means increase of activity of the sympathetic system. It is a negative prognostic sign and it suggests that young men from the REPR are apparently starting to get some health problems. The research results acquired by us correspond with the results of other researchers [19].

Conclusion

The unity of somatic, physiological, and biochemical compartments forms the body type, each of the compartments takes part in forming the biological individuality of a human being, Unity and interpenetration of the somatic and the physiological in a human body type, human physique, help the organism to keep together in conditions of the changing environment. The variants of vegetative heart rate regulation which were found out are to a large extent determined genetically. But at the same time they get finally formed under the influence of external (radiation load on the environment) and internal somatotype factors, as this research shows. The data acquired reflect strengthening of central mechanisms of heart rate

regulation in conditions of lessening of activity of the autonomus heart rate regulation mechanism. The data allow distinguishing certain groups of people who are exposed to misadaptation and using the results of heart rate variability analysis in the process of physical rehabilitation of young men in extreme living conditions.

References

1. Bruk G.Ya., Shutov V.N., Balonov M.I., Basalava L.N., Kislov M.V. Dynamics of ^{137}Cs content in agricultural food products produced in regions of Russia contaminated after the Chernobyl accident // *Radiat. Prot. Dosimetry*. 1998. V. 76. No. 3. P. 169–178 (in Russian).
2. Burlakova E.B., Goloshchapov A.N., Gorbunova N.V., Gurevich S.M., Zhizhina G.P., Kozachenko A.I., Konradov A.A., Korman D.B., Molochkina E.M., Nagler L.G., Ozerova I.B., Skalatskaya S.I., Smotryaeva M.A., Tarasenko O.A., Treshchenkova Yu.A., Shevchenko V.A. Research activities about the radiological consequences of the Chernobyl NPS accident and social activities to assist the sufferers by the accident / Ed. T. Imanaka. Research Reactor Institute. Japan: Kyoto University, 1998. P. 223–234.
3. Brechignac F., Oughton D., Mays C., Barnhouse L., Beasley J.C., Bonisoli-Alquati A., Bradshaw C., Brown J., Dray S., Geras'kin S., Glenn T., Higley K., Ishida K., Kapustka L., Kautsky U., Kuhne W., Lynch M., Mappes T., Mihok S., Moller A.P., Mothersill C., Mousseau T.A., Otaki J., Pryakhin E., Rhodes O.E., Salbu B., Strand P., Tsukada H. Addressing ecological effects of radiation on populations and ecosystems to improve protection of the environment against radiation: Agreed statements from a Consensus Symposium // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2016. V. 158. P. 21–29. doi: 10.1016/j.jenvrad.2016.03.021
4. Data on radioactive contamination of the territory of settlements of the Russian Federation with cesium-137, strontium-90 and plutonium-239+240 / Ed. C.M. Vakulovskiy. Obninsk: Federal state budgetary institution research and production association "Typhoon", 2015. 225 p. (in Russian).
5. Torre L.A., Siegel R.L., Ward E.M., Jemal A. Global cancer incidence and mortality rates and trends—an update // *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*. 2016. V. 25. No. 1. P. 16–27. doi: 10.1158/1055-9965.EPI-15-0578
6. Volodin V.V., Vetosheva V.I., Volodina S.O. Correction of adaptive reactions of the cardiovascular system using the ecdysteroid-containing remedy Adasten during intensive physical work in the North // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 1. P. 227–234 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-1-227-234
7. Cohen L.E. Endocrine late effects of cancer treatment // *Endocrinol Metab Clin North Am*. 2005. V. 34. No. 3. P. 769–789. doi: 10.1016/j.ecl.2005.04.008
8. Tuschl H., Steger F., Kovac R. Occupational exposure and its effect on some immune parameters // *Health Physics*. 1995. V. 68. No. 1. P. 59–66. doi: 10.1097/00004032-199501000-00007
9. Averyanova I.V., Maksimov A.L. Indicators of the cardiovascular system and cardiac rhythm in young men from Magadan with different types of constitution // *Bulletin of the Mordovian University*. 2017. V. 27. No. 3. P. 397–409 (in Russian). doi: 10.15507/0236-2910.027.201703.397-409
10. Baevsky R.M., Ivanov G.G. Heart rate variability: theoretical aspects and possibilities of clinical application // *New methods of electrocardiography* / Eds. S.V. Gracheva, A.L. Syrkin. Moskva: Technosphere, 2007. P. 474–496 (in Russian).
11. Schmitt L., Regnard J., Desmarests M., Schmitt L., Regnard J., Desmarests M., Mauny F., Mourot L., Fouillot J.P., Coulmy N., Millet G. Fatigue shifts and scatters heart rate variability in elite endurance athletes // *PLoS One*. 2012. V. 8. No. 8. Article No. e71588. doi: 10.1371/journal.pone.0071588
12. Britton D.M., Kavanagh E.J., Polman R.C. Validating a self-report measure of student athletes' perceived stress reactivity: associations with heart-rate variability and stress appraisals // *J Front Psychol*. 2019. V. 10. Article No. 1083. doi: 10.3389/fpsyg.2019.01083
13. Shankin A.A., Shankina G.I. Ecological, morpho-functional and medical-pedagogical aspects of the evolutionary constitution of a person: monograph. Saransk: Mordovian State Pedagogical Institute, 2014. 310 p. (in Russian).
14. Korsakov A.V., Geger E.V., Lagerev D.G., Pugach L.I., Mousseau T.A. *De novo* congenital malformation frequencies in children from the Bryansk region following the Chernobyl disaster (2000–2017) // *Heliyon*. 2020. V. 6. No. 8. Article No. e04616. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04616
15. Shlyk N.I. Standards of heart rate variability indices at rest and orthostasis at different ranges of MxDMn values and their change in biathletes in the training process // *Chelovek. Sport. The medicine*. 2020. V. 20. No. 4. P. 5–24 (in Russian). doi: 10.14529/hsm200401
16. Maksimov A.L., Sukhanova I.V., Vdovenko S.I. Features of the functional state of young men of the city of Magadan, depending on the type of constitution // *Human Ecology*. 2012. No. 12. P. 25–30 (in Russian).
17. Mylnikova I.V., Efimova N.V. Informative value of heart rate variability indicators for revealing the unfavorable influence of environmental factors on the health of girls // *Hygiene and Sanitation*. 2015. No. 1. P. 121–124 (in Russian).
18. Yablokov A.V. On the concept of "population cargo" (review) // *Hygiene and sanitation*. 2015. No. 6. P. 11–15 (in Russian).
19. Konstantinova D.E., Maslakova T.A., Shalaumova Yu.V., Varaksin A.N., Zhivoderov A.A. Radiation contamination of the territory and the adaptive response of the human body // *Human Ecology*. 2019. No. 2. P. 4–11 (in Russian). doi: 10.33396/1728-0869-2019-2-4-11

Развитие подготовки кадров и научных исследований для решения проблемы обезвреживания техногенных отходов I и II классов опасности

В РХТУ им. Д.И. Менделеева в 2020 г. создана магистерская программа «Технологии обезвреживания жидких техногенных отходов и водоподготовка» по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология, а в 2022 г. были выпущены первые магистры. Среди наиболее интересных выпускных квалификационных работ магистров первого выпуска можно отметить следующие:

1. Разработка технологий повышения эффективности электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений железа из различных фоновых электролитов (студент Зацепина Ю.А., руководитель Колесников А.В.).

2. Получение монокальцийфосфата в технологии с рециклом маточного раствора (студент Сибирякова И.Б., руководитель Почиталкина И.А.).

3. Исследование процесса фотокаталитической деструкции фенола в жидкой среде (студент Смольянинов А.А., руководитель Морозов А.Н.).

Создаваемые новые учебно-методические работы и подходы транслируются профильным специалистам промышленных предприятий в рамках программ повышения квалификации и профессиональной переподготовки: «Гальванотехника», «Современные методы очистки сточных вод промышленных предприятий», «Современные методы водоподготовки», «Химия в авиационном материаловедении».

Результаты технологических работ заявителей стали базисом создания программы профессиональной переподготовки сотрудников в части водного хозяйства (водоочистка, водоподготовка) для ЧОУ ДПО «Корпоративный университет «Норильский никель», запускаемой в ноябре 2022 г.

В настоящее время Экспертным советом междисциплинарного конкурса, проведенного Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) в 2018–2022 гг., по теме: «Фундаментальные основы энергоресурсоэффективной экологически безопасной переработки техногенных отходов» (код темы 26-824) подводятся итоги реализации проектов. Благодаря этим проектам будет возможно уменьшить количество направляемых

на захоронение отходов, повысить глубину переработки сырьевых ресурсов, существенно увеличить степень переработки отходов в конечные полезные продукты и в энергию, обеспечить ликвидацию полигонов техногенных отходов, снизив негативное воздействие на окружающую среду и повысив качество жизни населения Российской Федерации.

Экспертным советом РФФИ были отобраны 9 из 31 проекта для финансирования по федеральным округам. Проекты, получившие высшую оценку экспертного совета:

1. Создание фундаментальных основ энергоресурсоэффективной экологически безопасной электрофлотомембранной технологии переработки низкоконцентрированных жидких техногенных отходов, содержащих Ti и Sc (проект № 18-29-24010, руководитель до сентября 2021 г. – Колесников В.А., с сентября 2021 г. по настоящее время – Колесников А.В.).

2. Физико-химические основы энергоресурсоэффективной экологически безопасной технологии производства тетрахлорида титана на основе глубокой переработки флотационных кварц-лейкоксовых концентратов – отходов нефтедобычи (проект № 18-29-24187, руководитель – Занавескин К.П.).

3. Разработка бестермического бессточного способа обезвреживания ртутьсодержащих отходов (проект № 18-29-24212, руководитель – Винокуров Е.Г.).

4. Теоретические основы физико-химических процессов и разработки конструкций магнитно-электрических активаторов сжигания промышленных отходящих газов для генерации теплоты и повышения экологической безопасности продуктов горения (проект № 18-29-24220, руководитель – Макаренков Д.А.).

5. Закономерности селективного извлечения полезных компонентов из шлаков цветной металлургии во взаимосвязи восстановительных процессов с гидродинамикой в барботируемом расплаве (проект № 18-29-24093, руководитель – Вусихис А.С.).

6. Фундаментальные основы переработки хлорированных отходов в ликвидные продукты действием низковольтных импульсных раз-

рядов в жидких средах (проект № 18-29-24008, руководитель – Бодриков И.В.).

7. Селективное экстракционное извлечение Sc из отходов алюминиевого производства (проект № 18-29-24134, руководитель – Жиллов В.И.).

8. Комплексный подход к разработке энергосберегающих экологически чистых методов удаления сернистых отходов из нефтепродуктов и получения практически полезных соединений серы (проект № 18-29-24001, руководитель – Берберова Н.Т.).

9. Разработка фундаментальных основ комплексной, энерго- и ресурсоэффективной, безопасной для окружающей среды технологии производства стратегически важных коррозионностойких хромистых сталей, основанной на экономном легировании, использовании и переработке техногенных отходов предприятий металлургической индустрии (проект № 18-29-24146, руководитель – Григоревич К.В.).

Важный вклад в создание новой отрасли переработки отходов производства и потребления с получением товарных продуктов вносит Бюро наилучших доступных технологий, которое 22 сентября 2022 г. завершило формирование справочника «Обращение с отходами I и II классов опасности», в разработке которого принимали участие авторы статьи.

Для успешной реализации основных целей развития химической технологии предлагается особое внимание уделять проведению фундаментальных, поисковых и прикладных научно-исследовательских работ в области инжиниринга высокоинтенсивных энергоресурсоэффективных химических технологий и экологически безопасных химико-технологических систем по приоритетным направлениям, которые были приняты решением XXI Менделеевского съезда в 2019 г. в г. Санкт-Петербурге.

Таким образом, развитие подготовки кадров и научных исследований в Российской Федерации, направленное как на создание фундаментальных заделов, так и на прикладное внедрение передовых отечественных разработок, позволяет с высокой долей вероятности говорить об успешных первых шагах в части реализации новой концепции обращения с отходами производства и потребления.

*Академик РАН, д. т. н., профессор
В. П. Мешалкин,
к. т. н., доцент Д. О. Лемешев,
к. х. н., доцент В. А. Бродский,
к. т. н., доцент А. В. Колесников
Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева*

«Менделеевская экологическая экспедиция»: исследуем Финский залив

В сентябре 2022 г. в России во второй раз была реализована научно-исследовательская программа, в рамках которой проведена «Менделеевская экологическая экспедиция». Главной целью проведения экспедиции является формирование экологического мышления у студентов и школьников через понимание ценности и взаимосвязи всех элементов экосистем. Программа экспедиции включала в себя научно-исследовательскую работу, экскурсии и научно-популярные ток-шоу. Проект вошёл в программу мероприятий «Престиж работы в промышленной экологии» в составе национального проекта «Экология».

С 11 по 16 сентября 2022 г. учащиеся «Менделеевских классов» и студенты вузов научно-образовательного консорциума «Передовые ЭкоТехнологии» из шести регионов страны проводили собственные исследования по гидрогеологии и биоразнообразию вокруг акватории Финского залива и на территории полигона токсичных отходов «Красный Бор».

Участниками экспедиции стало более 80 человек: учащиеся, студенты, учителя, преподаватели вузов и организаторы экспедиции – сотрудники АНО Информационных центров атомной энергии из Иркутской, Кировской, Курганской, Нижегородской, Саратовской областей и Республики Удмуртия (см. цв. вкладку V).

Участники отбирали пробы воды из реки Невы, Финского залива, из пруда на территории природного заказника, сбросного и магистрального каналов полигона «Красный Бор», сбросного канала Ленинградской атомной электростанции. Затем оценивали степень загрязнения воды по физическим, химическим свойствам, по состоянию растительных индикаторов, биотическому индексу, анализу донных отложений, по плотности популяций видов-биоиндикаторов состояния водоёмов с оценкой обилия в баллах. Определяли жёсткость, щёлочность, кислотность, наличие сульфитов и сульфатов – исследовали пробы воды по одному и тому же набору показателей для последующего сравнения полученных результатов (см. цв. вкладку VI).

При проведении лабораторных исследований в экспедиции использовали набор химических реактивов и посуды «Лаборатория

для определения показателей качества воды НКВ-2Ф», что позволило выполнять экспресс-контроль природной и очищенной сточной воды на основе действующей нормативно-технической документации.

Работа проходила в составе трёх исследовательских групп под руководством научных кураторов из числа сотрудников Консорциума вузов «Передовые ЭкоТехнологии»: профессора Вятского государственного университета, доктора технических наук Т.Я. Ашихминой, заведующего лаборатории кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева С.В. Азопкова, доцента Института гражданской защиты и экологии Удмуртского государственного университета А.Н. Журавлева.

Одним из важнейших инструментов экспедиции стал специально разработанный «Дневник исследований». Для удобства использования дневник был разделён по дням экспедиции и включал три части: исследовательскую, личную и познавательную.

В первый день экспедиции участники познакомились с деятельностью «Балтийского завода», побывали на корпусообработывающем и сборочно-сварочном производстве атомных ледоколов, увидели строительство ледоколов «Ямала» и «Чукотки» (см. цв. вкладку VII). Для того, чтобы снизить воздействие на окружающую среду, на предприятии применяют разные экологические решения, в их числе – локальные очистные сооружения. В этот день менделеевцы провели отбор проб воды из р. Невы.

Во второй день участники посетили природный заказник «Западный Котлин» (см. цв. вкладку VIII). Знакомство с территорией прошло под руководством сотрудников сектора экологического просвещения ГКУ «Дирекция особо охраняемых природных территорий Санкт-Петербурга». Менделеевцы подготовили комплексное описание пруда на территории заказника, определили качество его воды с использованием методов биоиндикации, провели экспресс-оценку воды по биохимическим показателям, познакомились с методикой мониторинга флоры и растительности, которая осуществляется на закреплённых на местности постоянных пробных площадях.

Природный заказник «Западный Котлин» был интересен участникам экспедиции местной флорой и фауной, а островные экосистемы, в свою очередь, уникальны и неповторимы, но при этом биоразнообразие их сильно ограничено.

Третий день экспедиции прошёл на территории полигона токсичных отходов «Красный Бор». Полигон был открыт в 1969 г. Его деятельность планировалась на три года, но фактически он принимал опасные отходы до 2014 г. За всё время на полигон поступило 1,7 млн т токсичных отходов. Рядом с полигоном находится разветвлённая сеть рек и речек, являющихся притоками р. Невы.

Участники экспедиции познакомились со всеми ключевыми объектами полигона. Главной точкой маршрута стали карты – пять котлованов, заполненных органическими (отходы производства фенола, ацетона, нефтепродуктов, бытовой химии, лакокрасочной продукции и химико-фармацевтической промышленности) и неорганическими (кислотные и щелочные) отходами. Карты вырыты в непроницаемых кембрийских глинах (они и определили место строительства полигона), толщина слоя которых достигает 100 м. Две крупнейших карты с органическими отходами (глубиной с восьми- и с трёхэтажный дома) укрыты геомембранным покрытием, чтобы защитить их от атмосферных осадков, три карты являются открытыми.

Сейчас перед Федеральным экологическим оператором стоит задача рекультивации полигона. Предприятие планирует построить противofильтрационную завесу вокруг территории зоны складирования отходов для защиты от попадания вредных веществ за пределы полигона. Второй этап реализации проекта предполагает создание инфраструктуры по переработке содержимого открытых карт с жидкими и пастообразными отходами. Все отходы из открытых карт планируется переработать, а территорию – закрыть надёжным защитным рекультивационным экраном.

Участники экспедиции взяли пробы воды из сбросного и магистрального каналов полигона, исследовали биоразнообразие на близлежащей территории, а также познакомились с полевой методикой определения глин.

В четвёртый день участники обследовали Приморский парк г. Сосновый Бор. Будущим экологам провели экскурсию по музею Ленинградской атомной станции, рассказали об истории её строительства, познакомили с деятельностью лаборатории внешней дозиметрии, в фокусе внимания которой находятся

вопросы контроля влияния АЭС на окружающую среду.

Наряду с исследовательской работой участники экспедиции слушали лекции популяризаторов науки. О глобальном потеплении климата рассказал доцент кафедры физической географии и ландшафтного планирования Санкт-Петербургского государственного университета, ведущий научный сотрудник Лаборатории изменений климата и окружающей среды Арктического и антарктического НИИ, кандидат географических наук А.А. Екайкин. Учёный сообщил, что на Земле климат очень быстро теплеет: примерно на 1,5 °C за 100 лет. Кроме того, нет сценариев, при которых потепление на планете снижалось бы. Заместитель исполнительного директора неправительственного экологического фонда им. В.И. Вернадского Т.А. Евсеенкова рассказала о целях устойчивого развития.

Во время экспедиции молодые исследователи делали для себя не только научные открытия, но и туристические. Большинство впервые побывало в Санкт-Петербурге и Кронштадте.

По завершении проекта участники экспедиции в своих школах и вузах провели круглые столы и дискуссии по результатам исследований и поделились впечатлениями. Научные руководители программы планируют издать учебное пособие для учащихся старших классов по экологическому мониторингу природных и нарушенных территорий.

Участники менделеевской экологической экспедиции своими глазами увидели на примере полигона токсичных отходов «Красный Бор» как важно осознанно подходить к любым промышленным процессам, отдавая приоритет безопасности окружающей среды. Проводя исследования в акватории Финского залива, молодые исследователи почувствовали важность сохранения природных богатств и увидели перспективы, которые открывает им профессия промышленного эколога.

Организаторы экспедиции: ФГУП «Федеральный экологический оператор», сеть Информационных центров по атомной энергии, научно-образовательный консорциум «Передовые ЭкоТехнологии» при поддержке просветительского проекта HomoScience.

*Д. С. Ворончихина,
менеджер по развитию
Информационного центра
по атомной энергии, г. Киров*

II Менделеевская экологическая экспедиция (2022 г.)



Общая фотография участников экспедиции



Команда из г. Кирова



Команда из Удмуртской Республики



Команда из г. Саратова



Команда из г. Кургана



Команда из г. Дзержинска



Команда из г. Иркутска

II Менделеевская экологическая экспедиция (2022 г.)



Лекция об изменении климата и окружающей среды, к. г. н. А. А. Екайкин



Отбор проб воды из Финского залива



Химический и биологический анализ проб воды и растительности



II Менделеевская экологическая экспедиция (2022 г.)



Рефлексия участников экспедиции



Подготовка проекта к защите



Участники экспедиции на полигоне отходов
«Красный Бор»



«Дневник исследования» всегда нужен!



Экскурсия на Балтийский завод



Встреча участников менделеевской экспедиции у костра



II Менделеевская экологическая экспедиция (2022 г.)

Экскурсия в природный заказник «Западный Котлин»



Экологический форум в г. Кирове

29 ноября – 2 декабря 2022 г. в Вятском государственном университете (ВятГУ) прошёл IV Всероссийский научно-практический форум «Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии».

Организаторами форума выступили ВятГУ, ФГУП «ФЭО», Информационный центр по атомной энергии г. Кирова, Федеральный научно-образовательный Консорциум «Передовые ЭкоТехнологии» РХТУ им. Д.И. Менделеева, Институт биологии и Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН.

Работа форума началась 29 ноября с проведения очного этапа IV Всероссийского молодёжного конкурса научно-исследовательских проектов «Разработка методов и технологий обращения с отходами производства и потребления, организация экологического мониторинга». Конкурсной комиссии было представлено более 40 проектов, которые поступили из 10 регионов России. Молодые исследователи представляли свои проекты конкурсному жюри. Победители были награждены дипломами и памятным призами.

В первый день форума (29 ноября) состоялась интеллектуальная игра «Zero Waste», которая посвящена вопросам обращения с отходами производства, новым условиям работы с отходами I–II классов опасности и выстраиванию комплексной системы рециклинга в России. Участники игры – студенты из шести вузов, входящих в Консорциум «Передовые ЭкоТехнологии»: ВятГУ, Удмуртского государственного университета, Иркутского национального исследовательского технического университета, Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., Курганского филиала РАНХиГС, а также Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. «Zero Waste» проходила в формате телемоста и включала три тура: интеллектуально-азартную игру «Адреналин»; защиту кейсов и домашнее задание. Команды-победители награждены ценными призами и подарками.

30 ноября начала работу IV Всероссийская научно-практическая конференция «Технологии переработки отходов с получением новой продукции», в рамках которой состоялась пленарная сессия «Рециклинг промышленных отходов в России: проблемы и перспективы». В этом году конференция собрала 125 участников из 16 регионов России, 32 научных, образовательных и природоохранных организаций.

Конференцию открыл и поприветствовал её участников ректор ВятГУ В.Н. Пугач, с приветствием выступили члены Правительства Кировской области, представители ФГУП «ФЭО» и администрации г. Кирова. В рамках конференции под руководством И.В. Ерёмкина проректора по развитию образовательных программ и международной деятельности РХТУ им. Д.И. Менделеева состоялось заседание Научно-технического совета (НТС) Консорциума «Передовые ЭкоТехнологии» «Вузы и Менделеевские классы в подготовке эколоидеров для решения современных экологических вызовов». В работе НТС приняли участие представители 7 регионов, входящих в состав консорциума.

Юбилейная XX Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем» начала свою работу 1 декабря. География участников конференции традиционно очень широка, учёные из 22 регионов России и 2 иностранных государств представили результаты своих исследований. С пленарными докладами выступили: канд. биол. наук, доцент, зав. отделом почвоведения ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН Е.М. Лаптева, д-р биол. наук, доцент, зав. отделом лесобиологических проблем севера ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН С.В. Загирова, зав. НИЛ биомониторинга ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и ВятГУ Т.Я. Ашихмина.

В рамках форума с 29 ноября по 2 декабря, впервые на Вятской земле, состоялась XII Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ», которая в этом году проводилась Институтом химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН в рамках мероприятий, посвящённых Десятилетию науки и технологий, а также 300-летию РАН. Доклады представлены учёными из России, Республики Армения, Республики Беларусь, Кыргызской Республики, Республики Казахстан, Республики Молдовы, Узбекистана.

По итогам работы форума опубликованы сборники материалов конференций, которые размещены на сайте: biomonitoring.wixsite.com/forum2022.

*Т. Я. Ашихмина, зам. председателя форума,
д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
С. Ю. Огородникова, ответственный
секретарь форума, к. б. н., доцент, с. н. с.
НИЛ биомониторинга ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН*

IV ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ФОРУМ «УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ: ИННОВАЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ»



Индекс ПС248



ISSN 1995-4301



9 771995 430004