



**I Всероссийский форум «Утилизация и рециклинг
отходов производства и потребления»**

**Всероссийская научно-практическая конференция
с международным участием**

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ: ИННОВАЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ

4 декабря 2019 г.

Книга 1



Киров

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Вятский государственный университет»

Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук

ФГУП «РосРАО»

**I Всероссийский форум «Утилизация и рециклинг
отходов производства и потребления»**

**УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА
И ПОТРЕБЛЕНИЯ: ИННОВАЦИОННЫЕ
ПОДХОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

Материалы
Всероссийской научно-практической конференции
с международным участием
4 декабря 2019 г.

Книга 1

Киров 2019

УДК [628.39+502.1] (082)

У844

Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием
«Утилизация отходов производства и потребления:
инновационные подходы и технологии»

Печатается по рекомендации Научного совета ВятГУ

Ответственный редактор:

Т. Я. Ашихмина, д-р техн. наук, профессор, зав. НИЛ биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН и Вятского государственного университета

Редакционная коллегия:

С. В. Дёгтева, д-р биол. наук, **С. Г. Литвинец**, доцент, канд. с.-х. наук, **Л. И. Домрачева**, профессор, д-р биол. наук, **Л. В. Кондакова**, профессор, д-р биол. наук, **И. Г. Широких**, в. н. с., д-р биол. наук, **Т. А. Адамович**, доцент, канд. биол. наук, **Е. В. Дабах**, доцент, канд. биол. наук, **Е. А. Домнина**, доцент, канд. биол. наук, **Г. Я. Кантор**, с. н. с., канд. техн. наук, **Т. И. Кутявина**, с. н. с., канд. биол. наук, **С. Ю. Огородникова**, доцент, канд. биол. наук, **С. В. Пестов**, доцент, канд. биол. наук, **В. В. Рутман**, инженер, **С. Г. Скугорева**, доцент, канд. биол. наук, **Е. С. Соловьёва**, канд. биол. наук, **Н. В. Сырчина**, доцент, канд. хим. наук, **А. С. Тимонов**, н. с., **Е. В. Товстик**, канд. биол. наук, **А. И. Фокина**, доцент, канд. биол. наук, **С. В. Шабалкина**, доцент, канд. биол. наук.

У844 Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии: Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Книга 1. (г. Киров, 4 декабря 2019 г.). – Киров: ВятГУ, 2019. – 290 с.

ISBN 978-5-98228-205-7 (Книга 1)

ISBN 978-5-98228-207-1

В книгу вошли материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии», которые посвящены проблемам обращения с отходами, методам и технологиям утилизации и обезвреживания неорганических и органических отходов. Особое внимание уделено методам в области биотехнологии утилизации отходов производства и потребления. Кроме того, в материалах конференции рассматриваются вопросы химии и экологии почв и водных объектов.

Материалы конференции предназначены для научных работников, преподавателей, специалистов экологов предприятий, природоохранных служб и ведомств, аспирантов, студентов высших учебных заведений.

За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы.

Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов.

Конференция проводится в рамках Программы развития ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» и Программы развития ФГУП «РосРАО».

УДК [628.39+502.1] (082)

ISBN 978-5-98228-205-7 (Книга 1)

ISBN 978-5-98228-207-1

© ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» (ВятГУ), 2019

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1

МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА, РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ЭЛЕКТРОХИМИИ

Ольшанская Л. Н., Татаринцева Е. А., Лазарева Е. Н., Баканова Е. М., Чернова М. А. Инновационные способы утилизации никель-, цинк- и железосодержащих гальваношламов	9
Хитрин С. В., Фукс С. Л., Михалицына Ю. С. Применение зольных отходов теплоэлектростанций для получения композиционных электрохимических покрытий на основе никеля	15
Дьяченко С. А., Касаткина А. С., Фукс С. Л. Разработка условий использования золы утилизационного котла Кировского биохимического завода при получении композитов	19
Чугайнова А. А., Рудакова Л. В. Оценка возможности извлечения металлов из экранов мобильных телефонов.....	23
Шишкина С. В., Бервицкая О. С. Электродиализ растворов хлорида цинка	27
Манылов А. Ю., Лобанова Л. Л. Пути повышения эффективности работы очистных сооружений машиностроительного завода	32
Хранилов Ю. П., Лобанова Л. Л., Еремеева Т. В., Бобров М. Н. Утилизация никеля, хрома и меди из некоторых отходов гальванических производств	35
Богатырёва Н. Н., Сырчина Н. В. Состав и возможные варианты переработки хвостов обогащения фосфоритов Вятско-Камского месторождения	39
Кучин А. В., Рябков Ю. И. Использование техногенных отходов в производстве строительных материалов	42
Сырчина Н. В., Пилип Л. В. Использование отходной серной кислоты для снижения эмиссии аммиака из помещений для содержания свиней.....	45
Грищенко А. С., Петренко Д. Б., Свердлова Н. Д., Васильев Н. В. Разработка унифицированной экспрессной методики определения макрокомпонентного состава техногенных отходов и продуктов их переработки.....	49
Петров В. Г., Альес М. Ю., Шумилова М. А. Производственно-технический комплекс «Камбарка» по переработке промышленных отходов, как важный элемент устойчивого развития межрегионального индустриального комплекса	53
Бекузарова С. А., Хубаева Г. П., Луценко Г. В. Молибденошеелитовые отходы промышленности – ценное удобрение	57
Сырчина Н. В., Богатырёва Н. Н., Ашихмина Т. Я., Козвонин В. А., Малышева А. В., Потапова И. А., Мельникова А. Е. Глаукониты хвостов обогащения фосфоритов Вятско-Камского месторождения	59

Богатырёва Н. Н., Сырчина Н. В., Терентьев Ю. Н. К вопросу о возможности использования абгазной соляной кислоты в технологической схеме переработки эфелей Вятско-Камского фосфоритного рудника	63
Креницын Е. А., Ходырева О. О., Мусихина Т. А. Использование промышленных отходов в качестве изолирующего материала для пересыпки твердых коммунальных отходов. Анализ условий и расчет объемов	67
Бродский В. А., Колесников В. А., Малькова Ю. О., Гайдукова А. М. Переработка и обезвреживание жидких промышленных отходов I и II классов с использованием современных физико-химических методов	69

СЕКЦИЯ 2

ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ: НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ШЛАМОВ, ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ И ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Глушанкова И. С., Рудакова Л. В. Повышение эффективности технологии термической переработки нефтешламов нефтеперерабатывающих предприятий	76
Курченко А. Б., Печерская Л. Б. Системы сбора и обезвреживания нефтяных отходов, образующихся при ликвидации последствий аварийных разливов нефти	81
Анчугова Е. М., Некрасова В. Н., Щемелинина Т. Н. Биотехнология глубокой очистки щебеночного балласта железной дороги от нефтезагрязнений	84
Воронина Л. П., Липатов Д. Н., Кеслер К. Э., Юдин С. М. Снижение содержания органических токсикантов в нефтезагрязненных шламах при использовании технологий микробиологической деструкции	87
Алексеев В. А., Усольцев В. П., Юран С. И., Шульмин Д. Н., Буранов Д. Н. Контроль загрязнений в процессе рециклинга нефтезагрязненных отходов	92
Маркарова М. Ю., Анчугова Е. М., Щемелинина Т. Н., Надежкин С. М. Технологии переработки нефтеотходов и рекультивации нефтешламовых амбаров	96
Великоредчанин Д. С., Широкова Е. С. Возможности применения методов термического анализа в контроле качества сырья при производстве изделий из вторичных пластмасс	101
Дружакина О. П. Рециклинг отходов: эколого-экономические аспекты	104
Вохмянин М. А., Веснин Р. Л. Химический рециклинг отходов полиэтилентерефталата с получением нового пластификатора.....	107
Мансурова И. А., Солодянкин Е. А., Пислегина К. С., Земцова Е. А. Полимерный адсорбционный материал на основе пиролизного углерода и вторичных полимеров	111

Королев П. С., Пашкевич Е. Б. Возможность применения соевой мелассы, отхода производства соевого белка, в качестве органического удобрения	115
Рубцова С. А., Логинова И. В., Лезина О. М., Измestьев Е. С., Кучин А. В. Утилизация серосодержащих отходов целлюлозно-бумажного производства	117
Василевич М. И., Василевич Р. С., Груздев И. В., Елсаков В. В., Коковкин А. В., Кочанов С. К., Лаптева Е. М., Митюшева Т. П., Панюкова Е. В., Пыстина Т. Н., Силин В. И., Тихонова Т. В. Риски от размещения крупных полигонов твердых коммунальных отходов на слабовосстанавливающихся территориях Севера России (на примере ст. Шиес, Архангельская область)	120
Удоратина Е. В., Кувшинова Л. А., Щербакова Т. П. Инновационные подходы к утилизации макулатуры.....	125
Носова М. В., Середина В. П. Практические аспекты обезвреживания нефтезагрязненных аллювиальных почв	129
Елькин О. В., Бушуев А. Н., Толстобров И. В., Кряжевских В. А. Пиролиз отработанных автомобильных шин. Методика эксперимента. Состав твердой фракции.....	133
Бушуев А. Н., Елькин О. В., Толстобров И. В., Кряжевских В. А. Пиролиз отработанных автомобильных шин. Состав жидкой и газообразной фракций	137

СЕКЦИЯ 3 БИОТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ

Пименов Е. В. Экологическая биотехнология. Оценка возможности и эффективности биodeградации углеводов нефти	140
Четвериков С. П. Микроорганизмы для биотехнологии утилизации фторсодержащих стойких органических загрязнителей.....	141
Есикова Т. З. Бактериальное разложение олигомеров нейлона-6	144
Янишевская Е. С., Горячев А. А., Фокина Н. В. Переработка бедных сульфидных руд и отходов обогащения в условиях Кольского Севера с применением ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов	148
Щемелинина Т. Н., Анчугова Е. М., Маркарова М. Ю., Уфимцев К. Г. Утилизация нефтяных отходов с применением консорциума микроорганизмов в биомассу липидных метаболитов – перспективного источника биотоплива ...	151
Миндубаев А. З., Бабынин Э. В., Бадеева Е. К., Минзанова С. Т. Биodeградация соединений фосфора культурой <i>Aspergillus niger</i> AM1	156
Ястребова О. В., Юдин Д. С., Плотникова Е. Г. Выделение и характеристика смешанных культур и бактерий-деструкторов фталатов	160
Осокина А. С., Платунова Г. Р. Возможность биодеструкции синтетических полимеров с использованием личинок <i>Galleria mellonella</i> L. ..	162

Кучин А. В., Скрипова Н. Н., Никонова Н. Н., Ерофеевский Н. И., Хуришайнен Т. В. Комплексная переработка отходов лесозаготовок для получения ценных продуктов	167
Сазыкин И. С. Роль очистных сооружений сточных вод в распространении генов резистентности к антибиотикам	171
Карманова А. В., Кочева Л. С. Направления использования кородревесных отходов различного срока хранения	176
Скугорева С. Г., Кантор Г. Я., Домрачева Л. И., Шешегова Т. К. Сорбция тяжелых металлов различными видами микромицетов рода <i>Fusarium</i>	180
Соловьёва А. С., Сакаева Э. Х., Рудакова Л. В. Оценка микробиологического состава и ферментативной активности почвогрунтов урбанизированных территорий при их загрязнении смазочно-охлаждающими жидкостями	185
Петраш В. В., Ильина Л. В., Хазагеров С. М., Сухонин П. Н. Концептуальные направления интегрального эколого-гигиенического мониторинга	189
Лобанов А. Ю. Технологическая линия переработки животноводческих отходов с помощью электрогидроимпульсной обработки	193
Дабах Е. В. Формирование почв на техногенных отходах	196
Кондакова Л. В., Дабах Е. В. Развитие альгофлоры на техногенных грунтах	199
Зобнина Н. Л., Цапок П. И. Экспериментальное обоснование перспектив применения препарата на основе гидролизного лигнина в терапии сахарного диабета 2 типа	202
Колегова А. А., Комова Ю. В., Печерская Л. Б., Габова Е. В. Пути решения проблемы мусорных свалок	206
Мусихина Т. А., Бурков А. А., Загоскин М. А., Касаткина А. С. Альтернативные подходы к расчетам образующихся отходов потребления ...	208

СЕКЦИЯ 4

ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ ПОЧВ И ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Макарова Е. П. Диоксины в окружающей среде: к методологии мониторинга фоновых уровней содержания в почвах	212
Дремова А. А., Герцен М. М. Влияние химической модификации гуминовых кислот торфов на стабилизацию эмульсии углеводов нефти.....	215
Русских А. Э., Скугорева С. Г. Получение из торфа препарата, содержащего гуминовые вещества.....	220
Чепрасова А. С., Грищенко А. С., Новикова Н. Г., Зливко И. Ю., Петренко Д. Б. Оценка загрязненности почв фтором в зоне воздействия предприятия по производству минеральных удобрений (г. Воскресенск, Московская область)	223

Мелехина Е. Н., Маркарова М. Ю., Надежкин С. М., Канев В. А., Новаковский А. Б., Тарабукин Д. В., Таскаева А. А., Велегжанинов И. О., Расова Е. Е. Загрязненные нефтью экосистемы субарктики: мультидисциплинарный подход в мониторинге и оценке эффективности методов рекультивации.....	227
Носова М. В., Середина В. П. Морфологические признаки почв как природные индикаторы экологического состояния пойменных экосистем в условиях локального загрязнения нефтью (Западная Сибирь)	232
Карпенко А. Ф. Содержание бора в луговой и пахотной почвах	237
Уляшев Н. В., Старцев В. В., Дымов А. А. Запасы углерода и азота в почвах разных высотных поясов Приполярного Урала	241
Свистова И. Д., Корецкая И. И. Чувствительность методов определения фитотоксической активности почвы	245
Дабах Е. В., Кутявина Т. И. Особенности почв Медведского бора	248
Баранова В. В., Макаренко З. П., Точилина О. А., Краев Н. А. Исследования почв Кировской области по микробиологической активности.....	250
Широких И. Г. Оценка антибиотической резистентности в почвах ООПТ Кировской области.....	252
Домрачева Л. И., Трушников П. А., Вахмянина С. А., Коротких А. И. Оценка формирования биопленок цианобактерий, а также их эффективности в борьбе с микромицетом <i>Fusarium culmorum</i>	254
Товстик Е. В., Козвонин В. А., Сазанов А. В. Оценка устойчивости к антибиотикам актинобактерий, выделенных из почв различных участков.....	256
Глушук М. А., Морозова М. Д., Гаевский Е. Е. Оценка экологического качества естественных и антропогенных почв Центральной Беларуси с использованием микробиологических показателей	260
Пукальчик М. А., Терехова В. А. Эволюция подходов к измерению интегральных индексов благополучия почв: методы оценки биоиндикационных показателей	262
Груздев И. В., Кондратёнок Б. М. Определение гидрофильных органических токсикантов в водных средах методом ГХ-ДЭЗ/МС	265
Мусихина Т. А., Котряхова Е. В., Кожевникова А. С., Клиндухова А. Д. Анализ химических показателей р. Хлыновки в перспективных для организации ленточного парка створах	267
Мусихина Т. А., Трушников П. А., Гнусова И. В., Кузнецова Е. М., Кулаков В. Н., Иммамалиев Э. А. Исследование качества воды р. Хлыновки по химическим показателям.....	269
Кутявина Т. И., Рутман В. В., Ашихмина Т. Я. Применение интерполяции данных химического анализа воды для исследования крупных водоемов	272
Синцова И. В., Адамович Т. А. Изучение физико-химического состава прудов пгт Оричи	275
Гордиенко А. П., Ерохин В. Е. Морфологическая структура бактериопланктона открытых акваторий Средиземноморского бассейна	276

<i>Холмогорова Н. В.</i> Биоиндикация загрязнения реки Иж	280
<i>Топегина В. А., Ботязова О. А.</i> Микробиологический контроль водопроводной воды Заволжского и Фрунзенского районов г. Ярославля	282
<i>Чуйко Г. М.</i> Методы биодиагностики в комплексной оценке качества воды и экотоксикологического состояния водных объектов	285

СЕКЦИЯ 1

МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА, РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ЭЛЕКТРОХИМИИ

ИННОВАЦИОННЫЕ СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ НИКЕЛЬ-, ЦИНК- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

*Л. Н. Ольшанская, Е. А. Татаринцева,
Е. Н. Лазарева, Е. М. Баканова, М. А. Чернова
Саратовский государственный технический
университет имени Ю. А. Гагарина, ecos123@mail.ru*

Известно, что экономика многих стран базируется на использовании различных природных ресурсов, мировое потребление которых в настоящее время возросло настолько, что стало соизмеримо с их запасами. Численность населения в мире ежегодно увеличивается примерно на 80 млн человек, и при этом неуклонно растет потребление ресурсов. То, что создавалось природой на протяжении миллионов лет, расходуется в течение нескольких десятилетий, превращаясь в загрязняющие природную среду отходы. Отходы образуются в процессе добычи, переработки и материально-энергетического использования природных ресурсов, на стадии изготовления конечной продукции и ее использования. Продукция, производимая человеком для обеспечения жизнедеятельности, в конечном итоге переходит в категорию отходов, зачастую уже после разового использования (например, луженая консервная или алюминиевая тара, упаковка, макулатура и др.).

Давно подмечено: безотходные технологии чаще и быстрее создаются в странах, испытывающих острую нехватку в сырьевых ресурсах. К примеру, финская установка для горячего брикетирования металлической стружки дает возможность не только получать абсолютно чистое сырье, но и значительно повысить безопасность операций. Например, в Финляндии перерабатывается ежегодно около 40 тыс. т металлоотходов. В нашей стране счет может идти на миллионы тонн, особенно с учетом того, что в России огромное количество отходов подлежит захоронению (рис. 1) [1].

В настоящее время активно разрабатываются предложения к порядку налогообложения предприятий – производителей отходов (в т. ч. порядок предоставления налоговых льгот). В стадии разработки находятся «Инструкция о применении штрафных санкций за нарушения законодательства об отходах» и некоторые другие документы экономического характера. Таким образом, можно ожидать, что нарождающийся экономический механизм, действующий в сфере обращения отходов, по мере своего развития будет оказывать возрас-

тающее действие на производителей отходов, заставляя последних переходить на новые, ресурсосберегающие технологии.



Рис. 1. Основные направления утилизации ТБО по странам мира (в % к общему количеству ТБО)

Учитывая, что отходы являются, с одной стороны, главными загрязнителями биосферы, а с другой – зачастую представляют собой ценные продукты, потенциально пригодные для переработки и вторичного использования, одной из наиболее актуальных является проблема рационального управления отходами. Без внедрения мало- и безотходных технологий, применения инновационных способов переработки отходов, существует большая вероятность превращения планеты в громадную свалку.

В России в девяностых годах начали заниматься утилизацией гальваношламов (ГШ), которые ежегодно в больших количествах концентрируются на промышленных предприятиях и в шламонакопителях. Миллионы тонн гальваноотходов, уже имеющихся и постоянно образующихся, содержат до 30% ценных цветных металлов (Cr, Ni, Fe, Zn и др.) [1]. Учитывая особую экологическую опасность воздействия ГШ на окружающую среду, их необходимо утилизировать таким образом, чтобы происходило обезвреживание тяжелых металлов (ТМ) (перевод в слабо-растворимые или нерастворимые малотоксичные соединения) и их извлечение для последующего применения.

К сожалению, до сих пор доминирует взгляд на ГШ только как на экологически вредные отходы, что и определяет пути их ликвидации – использование как компонента строительных материалов, керамики, асфальтовых смесей и др. [2–5]. Это приводит к безвозвратным потерям в больших количествах дорогостоящих компонентов ГШ – тяжелых цветных металлов. Их суммарная годовая стоимость составляет десятки миллионов долларов США. Согласно котировке «СЕТТЛМЕНТ» цветных металлов на лондонской бирже металлов цены на них в течение последних лет неуклонно растут [6]. Таким образом, гальваноотходы могут служить источником получения ценных черных и цветных металлов, уменьшая скорость истощения природных ресурсов. Учитывая, что соединения ТМ в земной коре зачастую составляют десятые и даже тысячные доли процента, перспективно использование ГШ для получения чистых металлов, их оксидов или сплавов и их последующее применение в различных отраслях народного хозяйства [2, 7–10]. Для решения этих проблем планируется создание регио-

нальных центров по комплексной переработке ГШ, обслуживающих гальванические и другие производства отдельных регионов. Эта задача является актуальной, так как полностью избежать образования ГШ не удастся и в будущем. Экономически целесообразно организовывать центры мощностью от 10 т в сутки и выше. При этом одновременно решается социальная задача по созданию новых рабочих мест.

Саратовская область входит в десятку индустриально развитых регионов России, где имеются старейшие предприятия машиностроительного профиля (ОАО «Тролза», ОАО «Трансмаш», ООО «Сигнал-недвижимость», ОАО «Роберт-Бош-Саратов», Саратовский приборомеханический завод и др.) с крупными гальваническими цехами и участками, на территории которых накоплено и образуется большое количество гальваноотходов. В связи с этим проблема квалифицированной утилизации этих отходов весьма актуальна и своевременна.

В настоящей работе представлены данные по извлечению из никель-, железо- и цинксодержащих гальваношламов предприятий ОАО «Роберт-Бош-Саратов» и ООО «Сигнал-недвижимость» гидроксидов никеля, железа, цинка, металлического никеля, получение ферритов железа и использование этих продуктов в технологиях производства пигментов наполнителей для лакокрасочных материалов, при изготовлении электродов химических источников тока (никель-кадмиевые Ni-Cd и никель-железные Ni-Fe аккумуляторы) и изготовления композиционных магнитосорбентов для извлечения нефти и нефтепродуктов при очистке сточных и поверхностных вод.

Получение пигментов-наполнителей и изготовление красок. Исследования гальваношлама предприятия ООО «Сигнал-Недвижимость» (рентгенофазовый, дериватографический) показали наличие в его составе тонкодисперсных соединений в пересчете на металлы: 21% железа (II и III), 22% цинка, 7% никеля и 18% хрома (II и III). Методами последовательной кислотной и щелочной обработки (осаждение гидроксидов металлов из кислого раствора приведен в таблице 1 [10]) из ГШ были извлечены гидроксиды железа и цинка, которые после дегидратации (600 °С) были получены в виде оксидов (порошок смеси оксидов железа (II и III) магнетит имел желто-коричневую окраску, а оксида цинка – белую с оттенком бежевого цвета).

Таблица 1

**Последовательный ряд осаждения гидроксидов металлов
из кислого раствора [10]**

Ион	Fe (III)	Cr (III)	Cu (II)	Zn (II)	Fe (II)	Ni (II)	Mn (II)	Mg(II)
pH*	1,5* – 4,1**	4,0–6,8	5,3–6,2	5,4–8,0	6,5–9,7	7,2–9,5	7,8–10,4	9,4–12,4

Примечание: * первая цифра – начало осаждения; вторая ** – полное осаждение гидроксида.

Средний размер частиц пигментов-наполнителей по данным седиментационного анализа составил 10–40 мкм, что характеризует данный материал как имеющий высокую степень монодисперсности, поэтому в предварительном помолу не было необходимости. Микроструктурные исследования показали,

что основная часть частиц (> 60%) представляет непористые структуры размером от 5 до 30 мкм. Это свидетельствует о низкой маслосемкости материалов, и является важной характеристикой для пигментов-наполнителей. Оксид цинка и гидроксид железа полученные из ГШ были исследованы согласно ГОСТ 10503-71 «Краски масляные, готовые к применению» на плотность частиц, маслосемкость и рН водных вытяжек и показали их соответствие традиционно используемым в промышленности пигментам-наполнителям таким, как каолин и мел (табл. 2). Изготовленные краски цинковые белила и железный сурик на основе пигментов по содержанию летучих и нелетучих веществ, укрывистости, времени высыхания, вязкости отвечали требованиям ГОСТ 10503-71 (табл. 3).

Таблица 2

Свойства пигментов-наполнителей

Наполнитель	Истинная плотность, кг/м ³	Маслосемкость	рН вытяжки
Каолин	2540–2600	13–20	5–8
Мел	2710–2715	10–14	9–10
Fe ₃ O ₄	4830–4910	23–25	8–9
ZnO	5380–5640	24–28	8–10

Таблица 3

Характеристики красок на основе пигментов-наполнителей

Характеристики	Содержание веществ, %		Вязкость с	Степень перетира, мкм	Укрывистость г/м ²	Время высыхания, час	Твердость
	летучих	твердых					
Fe ₃ O ₄	11,1	74,7	59,6	28,9	110,2	21,3	0,074
ZnO	4,9	79,6	61,4	30,3	59,26	22,8	0,062
ГОСТ	до 20	≥ 60,0	65–140	≤ 70	≤ 170	24,0	≥ 0,05

Полученные результаты позволили разработать технологическую схему по производству пигментов-наполнителей (рис. 2).

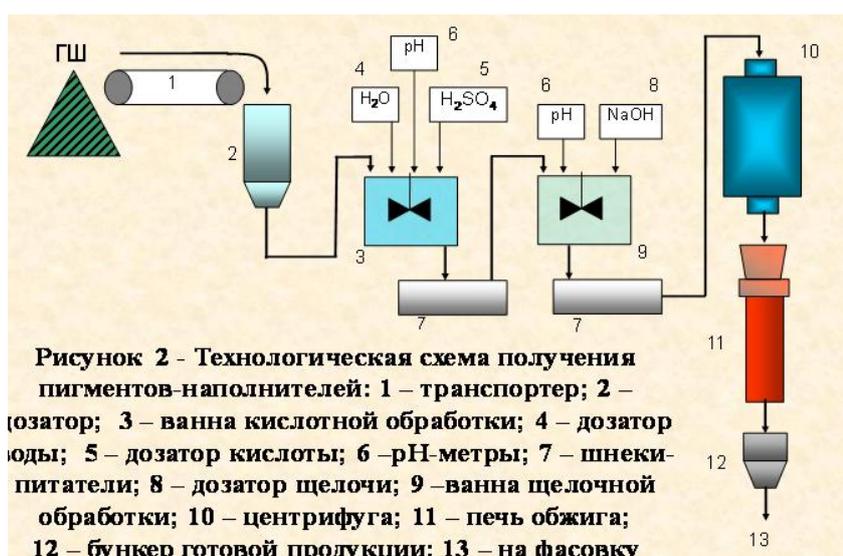


Рис. 2. Технологическая схема получения пигментов-наполнителей

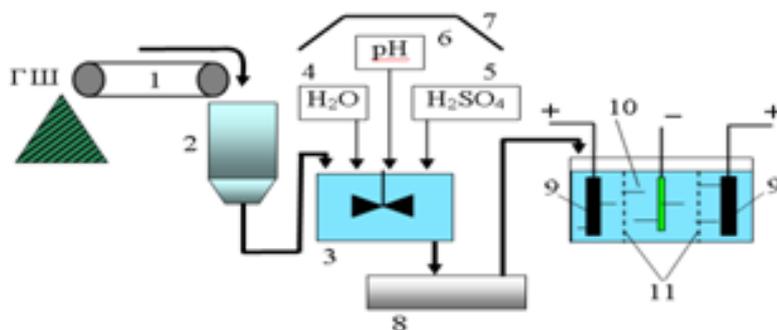


Рис. 3. Технологическая схема получения металлического никеля:

1 – транспортер; 2 – дозатор; 3 – смеситель с кислотой; 4 – дозатор воды; 5 – дозатор кислоты; 6 – контроль pH; 7 – вытяжной отсос; 8 – шнек-питатель; 9 – аноды; 10 – катод; 11 – диафрагмы

Эколого-экономическая оценка показала, что при производстве красок можно получить экономическую (расширение производства, увеличение ассортимента продукции, количества рабочих мест) и экологическую выгоду (уменьшение площадей для организации полигонов и свалок, снижение вредного воздействия отходов ГШ на окружающую среду).

Получение металлического никеля. Учитывая, что на ОАО «Роберт-Бош-Саратов» за год образуется в среднем 60 тонн ГШ с содержанием ионов Ni^{2+} порядка $60 \pm 10\%$, нами предложено извлекать из него металлический никель электрохимическим методом в соответствии с технологической схемой (рис. 3). Основные стадии: растворение никельсодержащего гальваношлама в воде для отделения нерастворимой минеральной части (песок, глина, карбонаты кальция, магния и др.) отстаиванием или фильтрованием; добавление в водную суспензию гальваношлама серной кислоты (до $pH = 2$) при тщательном перемешивании и охлаждении для получения сульфатов металлов; осаждение металлического никеля в гальванической ванне с нерастворимыми графитовыми анодами на стеклографитовом (стальном или медном) катоде в потенциостатическом режиме при $E_{кит} = -475 \pm 2$ мВ; обдир металла для вторичного применения. Подсчитанная ежегодная прибыль предприятия при извлечении и продаже металлического никеля составит более 1 миллиона рублей.

Получение гидроксида никеля для изготовления катода Ni-Cd, Ni-Fe аккумуляторов. Проводили растворение исходного ГШ ОАО «Роберт-Бош-Саратов» в концентрированной серной кислоте (до $pH = 3$). После отделения растворимых в кислоте сульфатов металлов от нерастворимых веществ (глинистые минералы, песок и др.), полученный маточный раствор обрабатывали 40% раствором щелочи NaOH. После удаления выпавших при $pH = 3,0-5,5$ гидроксидов цинка, железа и меди табл. 1) их отделяли от раствора фильтрованием, а при достижении $pH = 7,7$ происходило образование гидроксида никеля. Полученный осадок сушили при $155^\circ C$. Плотность выделенного вещества составила $3,96-4,12$ г/см³, что соответствует плотности товарного продукта ($4,09-4,10$ г/см³). Ситовой анализ показал, что 94,2% частиц имеют размер менее 15 мкм, что позволяет рекомендовать его для изготовления электродов $Ni(OH)_2$ без предварительного измельчения для изготовления катодов никель-кад-

миевых аккумуляторов. Исследование химического состава вещества после предварительной подготовки, изготовление опытных образцов электродов по заводской рецептуре, и макетные испытания Ni-Cd аккумуляторов проводили на испытательных стендах завода «Автономные источники тока» г. Саратова. Электролитом служил раствор KOH+10 г/л LiOH (плотность 1,19–1,21 г/см³). При формировке электродов фиксировали разрядную емкость (рис. 4 а) в течение 100 циклов производственным режимом: заряд 200 мА в течение 12 ч, разряд 140 мА – до напряжения 1,58 В. Коэффициенты использования никеля в положительной массе электродов типа КН, КЛ, изготовленных из гидроксида никеля, полученного из ГШ приведены на рисунке 4 б.

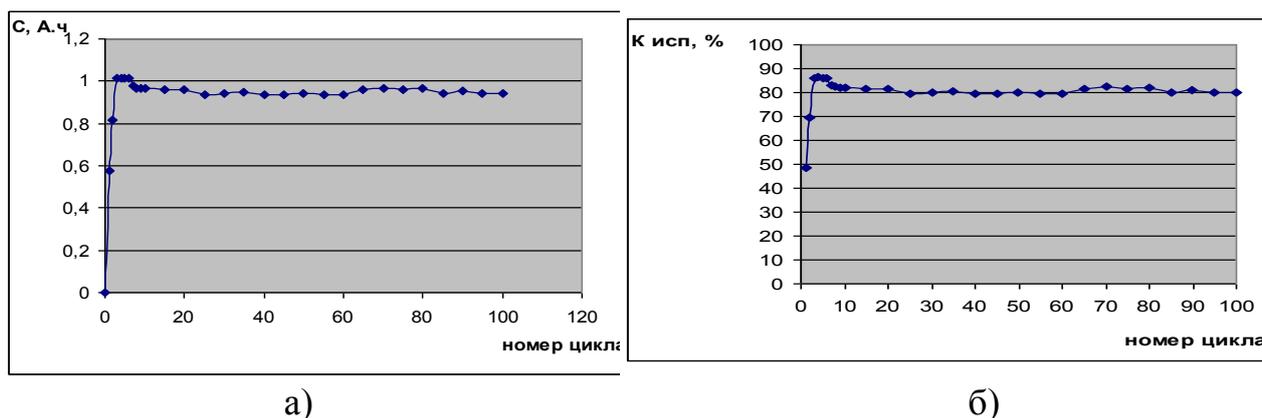


Рис. 4. Зависимость электрохимических характеристик: емкости (а) и коэффициента использования никеля (б) от длительности циклирования Ni-Cd аккумуляторов

Результаты проведенных макетных испытаний при формировке электродов показали, что емкость катодов постепенно увеличивалась с циклированием и на 3–10 циклах эффективность циклирования (рис. 4 б) составила 82,0–86,3%, что на ~ 3% выше в сравнении с заводскими аккумуляторами. Полученные результаты позволяют рекомендовать выделенный гидроксид никеля для изготовления катодов аккумуляторов. Для повышения удельных характеристик электрода можно модифицировать активную массу путем введения в ее состав добавок-активаторов.

Нами исследована возможность использования ферритизированного гальванического шлама (ФГШ $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) ОАО «Роберт-Бош_Саратов» в качестве сорбционного материала для очистки воды от ионов ТМ и в качестве магнитной составляющей композиционного магнитосорбента для очистки поверхности воды от разливов нефти и нефтепродуктов.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что отходы гальванических производств могут после переработки успешно использоваться в качестве товаров народного потребления: в качестве пигментов-наполнителей и красок на их основе: для изготовления активной массы электродов щелочных аккумуляторов, с высокими эксплуатационными характеристиками; выделения металлов и получения магнитосорбентов.

Литература

1. Когда Россия сможет перерабатывать мусор как в Европе? [Электронный ресурс] <https://www.factograph.info/a/29011375.html> (Дата обращения ноябрь 2019 г.).
2. Ремнева Т. А., Волков М. И. Утилизация гальваношламов // Экология и промышленность России. 2003. С. 16–17.
3. Технологические аспекты утилизации тяжелых металлов и их соединений из гальваношламов для вторичного применения: монография / Л. Н. Ольшанская, Е. Н. Лазарева, В. В. Егоров, А. В. Яковлев, Е. В. Яковлева. Саратов: СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2017. 127 с.
4. Свергузова С. В., Тарасова Г. И. Получение пигментов-наполнителей из хвостов обогащения железистых кварцитов // Строительные материалы. 2005. № 7. С. 13–15.
5. Марьин В. К., Кузнецов Ю. С., Новокрещенов С. Ю. Опыт утилизации промышленных отходов в Пензенской области // Экология и промышленность России. 2005. С. 28–33.
6. Magnetic Sorbent for Remediation of Petroleum and Petroleum–Product Spills Developed from Galvanic Sludge / I. V. Dolbnya, E. A. Tatarintseva, E. A. Bukharova, L. N. Ol'shanskaya // Chemical and Petroleum Engineering. 2018. V. 54. Is. 3–4. P. 273–277.
7. Ольшанская Л. Н., Татаринцева Е. А., Чернова М. А., Тареева А. А. Магнитосорбенты на основе отходов стальной окалины для удаления разливов нефтепродуктов // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. 2019. № 2. С. 92–105.
9. Татаринцева Е. А., Карпенко А. В., Ольшанская Л. Н. Свойства сорбционных материалов на основе модифицированных полимеров // Экология: синтез естественнонаучного технического и гуманитарного знания: Материалы II Всерос. науч.-практ. форума. Саратов: СГТУ, 2011. С. 299–302.
10. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 454 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬНЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

С. В. Хитрин, С. Л. Фукс, Ю. С. Михалицына
Вятский государственный университет, tzb_khitrin@vyatsu.ru

Получение композиционных покрытий на основе никеля и золы уноса дает существенный рост тех или иных эксплуатационных характеристик изделий [1, 2] в зависимости от состава используемой золы уноса, который, в свою очередь, зависит от состава топлива и от способа предварительной обработки золы.

Основными компонентами зол уноса являются оксиды кремния, алюминия, железа, кальция, магния, серы, калия и натрия. Золой уноса содержатся примеси редкоземельных и драгоценных металлов, а также частицы не сгоревшего угля [3, 4].

В золе уноса обнаруживаются самоорганизующиеся углеродсодержащие структуры [5, 6], в том числе комплексы фуллеренов с оксидами металлов [7–10]. Отмечалось наличие углерода на поверхности алюмосиликатных сфер золы уноса в виде нанопокрывания с сажеподобной и фуллереноподобной структурами, содержащими наноразмерные металлические включения, большинство из которых представлены железом [11, 12].

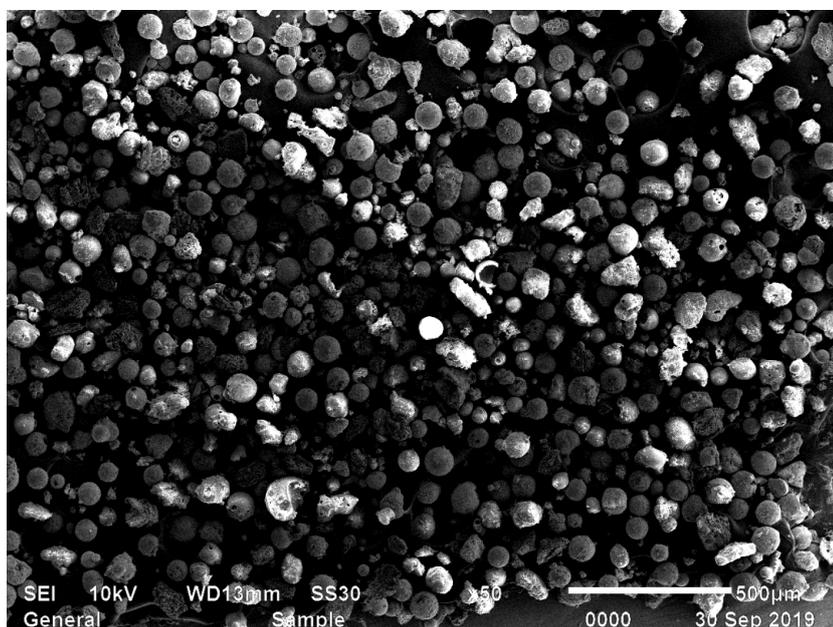
Целью настоящей работы являлась разработка нового направления использования золы уноса, образующейся при сжигании каменного угля кузнец-

кого угольного бассейна марки СС (слабоспекающийся) в котлах теплоэлектростанций (ТЭС), для получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе никеля.

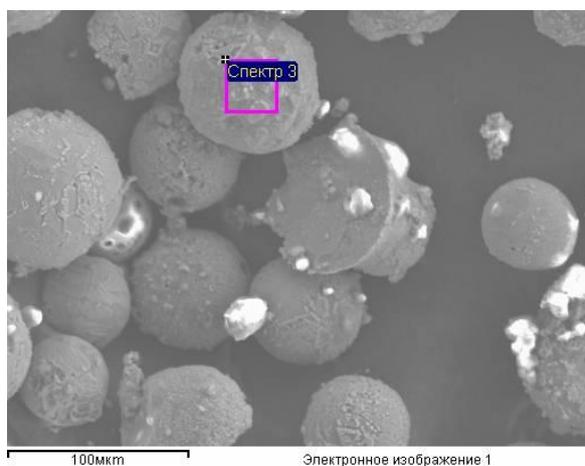
Зола уноса предварительно подвергалась фракционированию по размерам частиц, а затем магнитной обработке с целью выделения ее магнитной составляющей менее 90 мкм, наиболее подходящей для улучшения характеристик никелевого покрытия. Определялась структура и состав полученной фракции золы уноса с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), оснащенного системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ).

Структура отобранной фракции золы уноса представлена на рисунке 1. Частицы магнитной фракции золы уноса представляют собой в основном сферы, целые или полые (ценосферы).

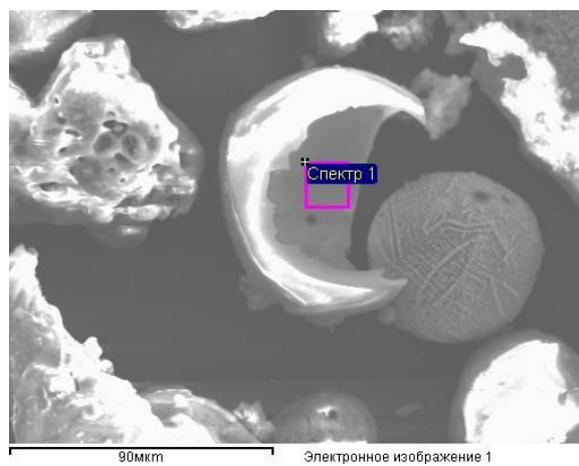
Состав внутренней и внешней поверхности сфер отобранной фракции золы уноса представлен в таблице 1.



а)



б)



в)

Рис. 1. Структура отобранной фракции золы уноса:
а) – увеличение 50^x, б) – увеличение 220^x, в) – увеличение 350^x

Таблица 1

**Элементный состав поверхности сфер
отобранной фракции золы уноса (ЭРМ-спектры)**

Содержание элемента в вес. %											
Элемент	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Внешняя поверхность сфер											
Среднее из 5 спектров	5,57	38,25	0,26	2,95	3,37	7,55	0,18	8,24	0,14	1,12	32,37
Стандартная ошибка	0,39	4,36	0,10	1,53	0,82	1,89	0,07	4,37	0,03	0,54	10,08
Внутренняя поверхность сфер											
Среднее из 5 спектров	9,60	38,13	0,70	0,47	6,41	11,41	1,25	3,35	0,49	1,40	26,80
Стандартная ошибка	3,73	6,40	0,33	0,18	2,35	3,16	0,55	0,80	0,19	0,93	11,96

Результаты показали, что отобранная фракция золы уноса содержит большое количество железа (более 30% вес.), представленного магнетитом и гематитом, кремний (более 11% вес.), кальций (более 8 % вес.), алюминий (более 6% вес.) и магний (около 3% вес.), входящие в состав алюмосиликатов. Также в частицах содержатся натрий и калий (каждый примерно по 1% вес.), марганец (примерно 1% вес.) и примесь титана (менее 1% вес.).

Магнитные сферы отобранной фракции золы уноса содержат заметное количество углерода: обнаружено более 5% вес. углерода на внешней поверхности сфер, на внутренней поверхности сфер – более 9% вес., что может свидетельствовать о наличии в них самоорганизующихся углеродсодержащих структур.

КЭП с никелевой матрицей, включающей частицы магнитной фракции золы уноса с размерами менее 90 мкм, получали из хлоридного и сульфатного электролитов никелирования со стандартными технологическими составами, представленными в таблице 2. Для сравнения характеристик получены никелевые покрытия при аналогичных условиях из электролитов тех же составов, но не содержащих золу уноса.

Таблица 2

Составы электролитов для нанесения КЭП никель – зола уноса

Электролит	Состав, г/л	Режим электролиза
Хлоридный	NiCl ₂ · 6 H ₂ O – 300, H ₃ BO ₃ – 20, NH ₄ Cl – 20, зола уноса – 20, pH 3,5–4,0	время – 20 мин., плотность тока – 2,5 А/дм ² , температура – 40– 50 °С
Сульфатный	NiSO ₄ · 7 H ₂ O – 280, NiCl ₂ · 6 H ₂ O – 45, H ₃ BO ₃ – 30, сахарин – 1, зола уноса – 20, pH 4,0–4,5	

Измерена микротвердость (HV) полученных покрытий по методу Виккерса (в кгс/см²). Оказалось, что при одинаковых условиях получения КЭП никель – зола уноса, обладают меньшей твердостью, чем никелевые покрытия:

1) HV никелевого покрытия и КЭП никель – зола уноса, полученных из хлоридного электролита, составляет 335 и 296 кгс/см² соответственно;

2) HV никелевого покрытия и КЭП никель – зола уноса, полученных из сульфатного электролита, составляет 230 и 150 кгс/см² соответственно.

Пониженная микротвердость КЭП объясняется неполным заращиванием включений частиц золы уноса, содержащих в большом количестве более мягкое, чем никель, железо. Расчетная толщина КЭП никель – зола уноса, полученных за 20 мин. электролиза, составляла 2–3 мкм. Для повышения микротвердости КЭП было увеличено время электролиза и толщина покрытия. При толщине осадка от 8 мкм, полученной за 110 мин. электролиза, микротвердость КЭП никель – зола уноса составила 410 кгс/см² вследствие полного заращивания частиц золы уноса слоем никеля.

Покрытия испытаны на коррозионную стойкость путем выдерживания образцов при температуре 18–20 °С в 3% NaCl и периодического определения изменения их массы. Коррозионная стойкость всех покрытий через 300 ч составляла более 99%.

Как известно, КЭП никель – зола уноса приобретают более высокую износостойкость, чем никелевые покрытия [2]. Обнаружение в составе отобранных частиц золы уноса в основном упорядоченных углеродсодержащих структур благоприятствует во всех рассмотренных случаях высокой стойкости к износу композиционных материалов, полученных с их применением.

Выводы. 1. Магнитная фракция золы уноса с размерами частиц менее 90 мкм, получаемая при сжигании каменного угля марки СС кузбасского угольного бассейна, может эффективно использоваться в новых КЭП никель – зола уноса с приданием им уникальных полезных свойств.

2. Обеспечиваются высокие износостойкость и коррозионная стойкость разработанных покрытий.

Литература

1. Nguyen Viet Hue, Ngo Thi Anh Tuyet, Pham Hong Hanh, Nguyen Ngoc Phong Nickel composite plating with fly ash as inert particle // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. V. 23. № 8. P. 2348–2353.

2. Ramesh C. S., Seshadri S. K. and Iyer K. J. L. Wear resistance of nickel-fly ash composite coatings // Wear. 1991. V. 145. № 1. P. 189–195.

3. Энтин З. Б., Нефедова Л. С., Стржалковская Н. В. Золой ТЭС – сырье для цемента и бетона // Цемент и его применение. 2012. № 2. С. 40–46.

4. Казакова Е. В., Фукс С. Л. Получение новых сорбентов из отходов различных производств // Успехи современной науки. 2016. Т. 5. С. 79–81.

5. Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Маликов Л. В., Турбин П. В. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: Учебное пособие. Х.: ХНУ им. В. Н. Каразина. 2009. 209 с.

6. Irle Stephan, Zheng Guishan, Wang Zhi, Morokuma Keiji The C60 Formation Puzzle «Solved»: QM/MD Simulations Reveal the Shrinking Hot Giant Road of the Dynamic Fullerene Self-Assembly Mechanism // The Journal of Physical Chemistry B. 2006. V. 110. № 30. P. 14531–14545.

7. Saikia Jyotilima, Narzary Bardwi, Roy Sonali, Bordoloi Manobjyoti, Saikia Binoy K. Nanominerals, fullerene aggregates, and hazardous elements in coal and coal combustion-generated aerosols: An environmental and toxicological assessment // Chemosphere. 2016. V. 164. P. 84–91.

8. Tiwari Andrea J., Ashraf-Khorassani Mehdi, Marr Linsey C. C60 fullerenes from combustion of common fuels // *Science of the Total Environment*. 2016. V. 547. P. 254–260.
9. Akinyemi Segun A., Gitari Wilson M., Petrik Leslie F., Nyakuma Bemgba B., Hower James C., Ward Colin R., Oliveira Marcos L. S., Silvahi Luis F. O. Environmental evaluation and nano-mineralogical study of fresh and unsaturated weathered coal fly ashes // *Science of The Total Environment*. 2019. V. 663. P. 177–188.
10. Saikia Binoy K., Saikia Jyotilima, Rabha Shahadev, Silva Luis F. O., Finkelman Robert. Ambient nanoparticles/nanominerals and hazardous elements from coal combustion activity: Implications on energy challenges and health hazards // *Geoscience Frontiers*. 2018. V. 9. № 3. P. 863–875.
11. Hower James C., Graham Uschi M., Dozier Alan, Tseng Michael T., Khatri Rajesh A. Association of the Sites of Heavy Metals with Nanoscale Carbon in a Kentucky Electrostatic Precipitator Fly Ash // *Environmental Science and Technology*. 2008. V. 42. № 22. P. 8471–8477.
12. Silva Luis S. O., DaBoit Katia, Serra Carmen, Mardon Sara M., Hower James C. Fullerenes and Metallofullerenes in Coal-Fired Stocked Fly Ash // *Coal Combustion and Gasification Products*. 2010. V. 2. P. 66–79.

РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОЛЫ УТИЛИЗАЦИОННОГО КОТЛА КИРОВСКОГО БИОХИМИЧЕСКОГО ЗАВОДА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИТОВ

*С. А. Дьяченко, А. С. Касаткина, С. Л. Фукс
Вятский государственный университет, lana.dyachenko.98@mail.ru*

В настоящее время в процессе извлечения целлюлозы из древесины применяется гидролизный способ, в результате которого образуется большое количество отходов лигнина, который хранится на территории шламоотвалов биохимических предприятий [1]. Эти отвалы занимают большие площади вблизи производств, располагающихся в городской черте, что ухудшает экологическую обстановку. Для снижения влияния отходов, в соответствии с их химическими свойствами, разработаны технологии утилизации. Одной из наиболее распространенных технологий является получение тепловой энергии при сжигании в утилизационных котлах гидролизного лигнина, являющегося низкокалорийным топливом [1]. Кроме того, лигнин используют при получении медицинских препаратов [2], соединений органической химии, в качестве наполнителя пластмасс и других процессах.

Зола и шлак лигнина после сжигания в утилизационном котле также являются загрязняющими веществами и хранятся на золошлакоотвале.

В связи с этим нами высказано предположение, что их целесообразно использовать для получения композитов на основе отходов пластмасс и их составляющих.

Целью данной работы являлась разработка технологии производства композиционных материалов различного состава по зольному остатку горения лигнина в утилизационном котле Кировского биохимического завода (зола УК КБХЗ).

При получении модельного композита использовалась смесь отходов в виде полиэтиленового воска (ПВ) и золы УК КБХЗ в различных пропорциях.

Для получения оптимального состава композита произведено разделение золы на фракции методом грохочения, с определением масс соответствующих фракций в интервале 90–1200 мкм. Фракции с размером частиц 0,450 мм и 0,125 мм были подвергнуты магнитной сепарации.

Кроме того, проведено морфологическое изучение частиц золы и их элементного состава с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Для определения содержания химических элементов использовался метод энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (ЭРМ, встроенный в СЭМ). Изображение на СЭМ получалось с помощью программного пакета Set main menu.

Литьё композита происходило при добавлении необходимого количества фракций золы в расплав ПВ200 с последующим охлаждением в предварительно смазанной силиконовым маслом керамической чаше. Масса ПВ200 была постоянной – 50 г, в то время как масса фракций постепенно увеличивалась от 2,5 до 10 г. При охлаждении расплавов были получены сферические композиционные изделия, которые были исследованы с помощью микроскопа МБС со встроенной веб-камерой.

Результаты исследований состава золы представлена в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика состава золы КБХЗ

Размер фракции, мм	Общая масса фракций, г	Масса, г	
		Немагнитная составляющая	Магнитная составляющая
1,200	25,44	0	0
0,450	135,86	126,35	8,62
0,315	72,14	0	0
0,125	221,12	213,95	5,90
0,090	16,04	0	0
< 0,090	11,26	0	0
Итого	481,86	340,30	14,52
Потери, %	0,36	0,61	

Из таблицы 1 видно, что масса фракций зависит от размера частиц. Наибольшими по массе оказались фракции с линейными размерами частиц 0,450 мм и 0,125 мм, поэтому они были взяты для создания композитов. Из таблицы видно также, что немагнитная составляющая по массе значительно превышает магнитную составляющую.

В таблице 2 приведен элементный состав магнитной и немагнитной фракций.

Из таблицы 2 видно, что элементный состав всех фракций одинаков. Однако количество элементов различно.

Так, например, в магнитной фракции размером частиц 0,450 мм только содержание углерода меньше, чем в немагнитной, а количество остальных элементов превышает их содержание в магнитной фракции. Магнитная фракция 0,125 мм содержит меньше кислорода и кремния, чем немагнитная.

Особенностью золы является наличие титана. Его присутствие можно объяснить взаимодействием серной кислоты, используемой в процессе гидро-

лиза целлюлозы с кислотоупорной эмалью гидролизного аппарата, содержащей диоксид титана.

Таблица 2

Элементный состав фракций золы

Фракция	Состав, в вес. %									
	C	O	Na+K	Mg+Ca	Al	Si	P	S+Cl	Ti	Fe
0,450 мм, магнитная	49,31	35,30	0,70	1,84	2,01	8,61	0,11	0,42	0,13	1,42
0,450 мм, немагнитная	68,13	29,80	0,24	1,18	0,04	0,23	0,01	0,15	0,02	0,22
0,125 мм, магнитная	41,07	41,08	0,73	1,19	1,48	12,00	0,08	0,54	0,11	1,80
0,125 мм, немагнитная	34,93	44,25	0,91	0,51	1,33	17,54	0,03	0,14	0,03	0,21

Следовательно, сравнение различных по размеру частиц магнитных и немагнитных фракций, показало, что количество магнитных частиц значительно превышает по содержанию железа, титана и алюминия и эти фракции могут быть использованы для получения композита в равной степени.

Морфологический состав золы утилизационного котла КБХЗ представлен на рисунке 1.

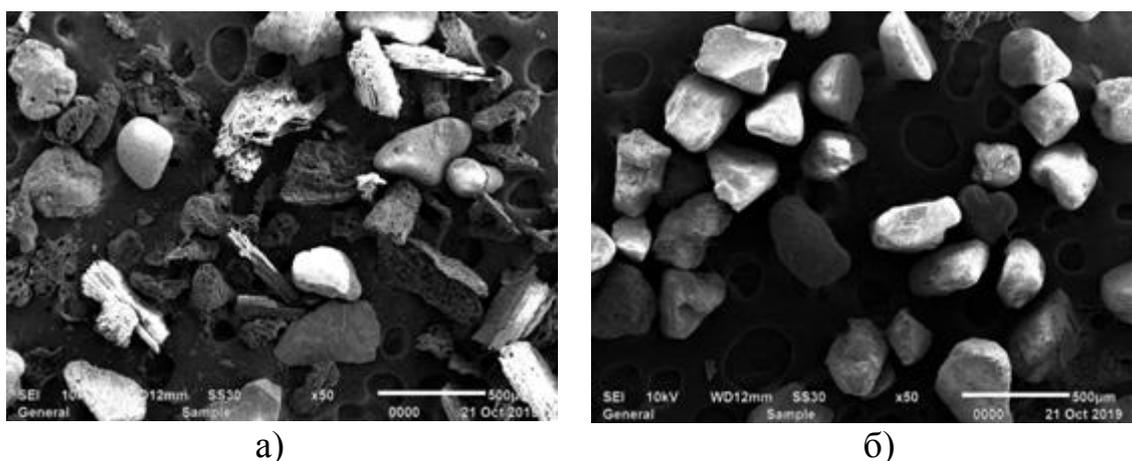


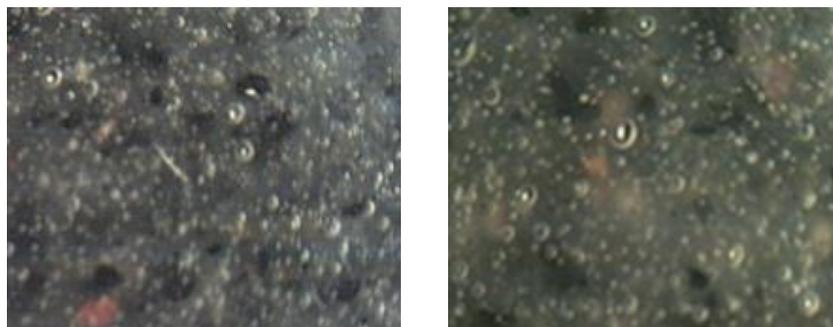
Рис. 1. Морфологический состав фракции золы размером 0,125 мм при увеличении 50^x: а) магнитная составляющая, б) немагнитная составляющая

Оказалось, что морфологически состав магнитной фракции (рис. 1а) разнороден и содержит некоторое количество сферических форм, плоских слоистых структур, углеродистых компонентов, сохранивших структуру древесины. Немагнитная фракция более однородна по размеру частиц и их форме (рис. 1б).

Внешний вид композитов, состоящих из ПВ200 с различным количеством золы утилизационного котла КБХЗ, представлен на рисунке 2 при увеличении в 10 раз и на рисунке 3 при увеличении в 15 раз.

Оказалось, что на поверхности композитов наблюдаются различные по размеру, количеству и цвету точки. По-видимому, присутствие точек обусловлено наличием достаточно крупных включений золы, в том числе кремнийсодержащих компонентов, углерода и оксидов различных металлов.

Результаты механических свойств композитов с разным содержанием зо-лы и постоянным содержанием ПВ200, полученные ударным методом, пред-ставлены в таблице 3. Масса груза – 0,1 кг, высота – 43,4 см.

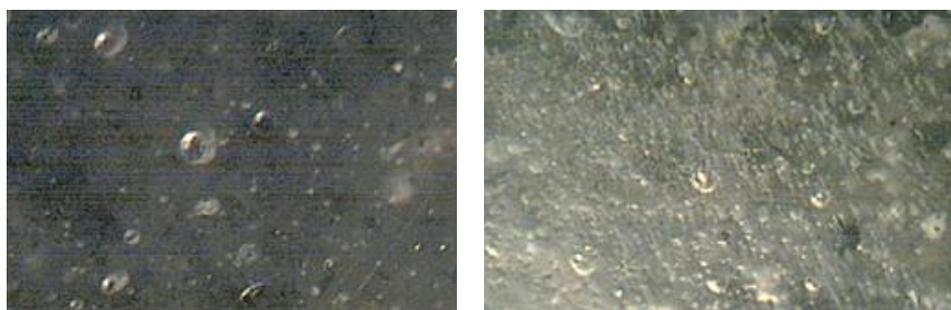


а)

б)

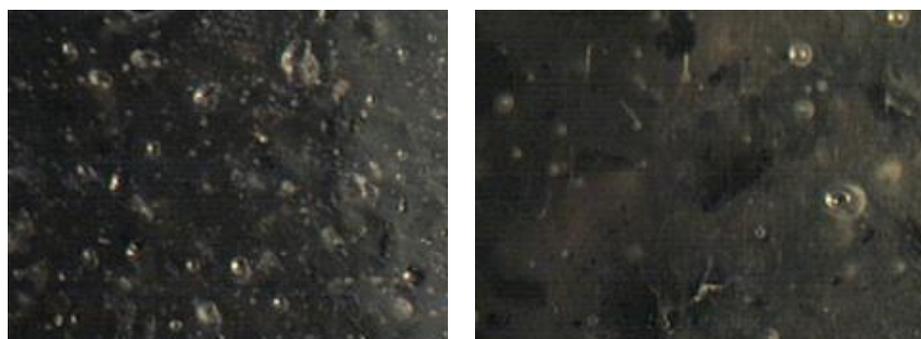
Рис. 2. Структура композита ПВ200 – зола 10 : 0,5 при 10^x:

а) магнитная, б) немагнитная



а)

б)



в)

г)

Рис. 3. Структура композита ПВ200 – зола 10 : 1,0 при 15^x: а) магнитная, б) немагнитная; 10 : 1,5 при 15^x: в) магнитная, г) немагнитная

Таблица 3

Результаты механических испытаний композитов

Соотношение ПВ200 : зола	Изменение внешнего вида композита	
	композит с магнитной фракцией	композит с немагнитной фракцией
10 : 0,5	следы в виде поверхностных пятен и царапины	следы в виде поверхностных пятен и царапины
10 : 1	следы в виде пятен и мелкие сколы	следы в виде пятен и мелкие сколы
10 : 1,5	охрупчивание, появление сколов	охрупчивание, появление царапин и мелких сколов

При изучении механических свойств ударным методом оказалось, что при увеличении количества золы в композите происходит уменьшение вязкости и увеличение хрупкости. Примеры визуального наблюдения результатов механических испытаний композита после 50 ударных воздействий, представлены на рисунке 4 (вид сверху).



Рис. 4. Внешний вид композитов с содержанием золы 7,5 г после механического испытания с применением: а) магнитной фракции, б) немагнитной фракции

1. В зависимости от количества золы в композите ПВ200 – зола УК КБХЗ, физические и механические свойства различны, что позволяет сделать выбор состава композита с учетом требований технологии изделия.

2. Показано, что данные составы композитов могут быть применены при получении литейных форм по выплавляемым изделиям.

Литература

1. Евилевич А. З., Евилевич М. А. Утилизация осадков сточных вод. Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1988. 248 с.
2. Халецкий Н. А., Савельев Д. Д. Способ получения пасты «Полифепан» из гидролизного лигнина // Патент РФ 2440125 С1. Заявка: 2010146374/15. 15.11.2010. Опубликовано: 20.01.2012. Бюл. 2.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЭКРАНОВ МОБИЛЬНЫХ ТЕЛЕФОНОВ

А. А. Чугайнова, Л. В. Рудакова

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
chugainova_a@mail.ru, larisa@eco.pstu.ac.ru*

К числу глобальных экологических проблем современности относится рост объемов образования твердых коммунальных отходов, значительная часть которых представлена электронными отходами. К 2016 г. в мире произведено 44,7 млн т электронных отходов и в соответствии с прогнозными оценками к 2021 г. их объем увеличится до 52,2 млн т. В РФ объем образования электронных отходов по данным 2016 г. составил 1,4 млн т, что соответствует 9,7 кг на

душу населения [1]. Несмотря на потенциально высокий ресурсный потенциал данного вида отходов, сбору и утилизации в настоящее время подлежат не более 20%, остальная часть (80%) размещается на полигонах захоронения отходов, либо в местах, не предусмотренных для хранения опасных отходов [1]. Захоронение электронных отходов в окружающей среде оказывает негативное воздействие на природные экосистемы, обусловленные миграцией и трансформацией химических компонентов, и, прежде всего металлов I, II классов опасности.

Поиск экологически безопасных методов обезвреживания и утилизации электронных отходов является актуальной задачей, решение которой позволит решить как проблему снижения экологической нагрузки отходов на объекты природной среды, так и проблему восполнения ресурсной базы редких металлов, присутствующих практически во всех видах электронных отходов.

Учитывая значимость и актуальность проблемы, цель настоящего исследования заключалась в оценке возможности извлечения металлов из экранов мобильных телефонов. Выбор данного вида отхода обусловлен тем, что большая часть электронных отходов представлена мобильными телефонами. На рисунке 1 приведены данные объема поставок мобильных телефонов в 2017 и 2018 гг. [2].

Как видно из графика, объем производства мобильных телефонов с каждым годом растет, что приводит к увеличению объемов образования электронных отходов, за счет потерявших потребительские свойства мобильных телефонов и, кроме того, росту спроса на редкие и дорогостоящие металлы, необходимые для их производства.

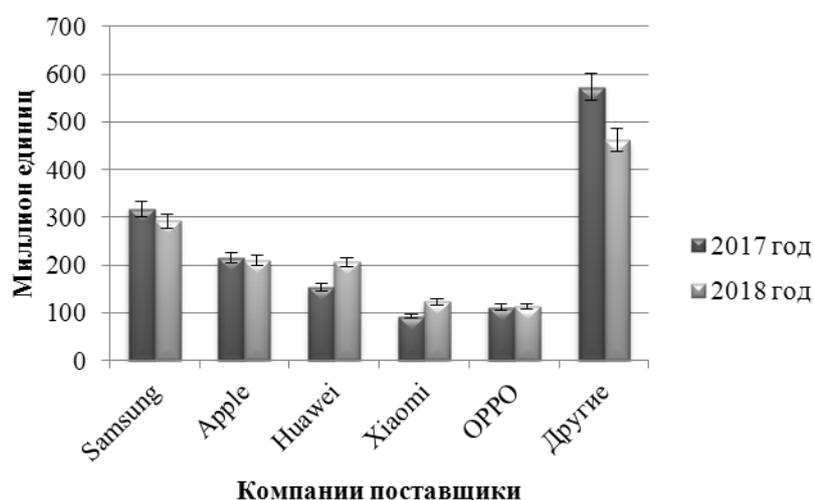


Рис. 1. Объем поставок мобильных телефонов в 2017 и 2018 гг.

Мобильные телефоны являются многокомпонентным отходом, так как в их состав входят пластик, металлические части, значительное количество редких и дорогостоящих металлов: индий, иттрий, галлий, гафний, неодим (табл. 1).

Наиболее интересным и менее изученным является извлечение металлов из экранов мобильных телефонов. Для оценки компонентного состава экранов мобильных телефонов проведены исследования, для которых подготовлена

проба массой 1 кг. Вес одного экрана составляет от 20 до 30 г. Визуальная оценка подготовленной пробы показала, что в состав экранов входят пластиковые рамы, пленки, металлические рамы, дисплеи и светодиоды (LED). 52% общей массы экранов представлена дисплеями, остальные 48% это второстепенные фракции.

Таблица 1

Металлы, используемые при производстве мобильных телефонов

Экраны мобильных телефонов	Батареи / аккумуляторы	Электроника	Микрочипы	Спикеры и микрофоны
– индий – олово – кремний – алюминий – калий – натрий – иттрий – лантан – гадолиний	– литий – кобальт – марганец	– медь – золото – серебро – никель	– кремний – мышьяк – галлий – гафний	– неодим – бор – железо

Компонентный состав исследуемой пробы представлен на рисунке 2.

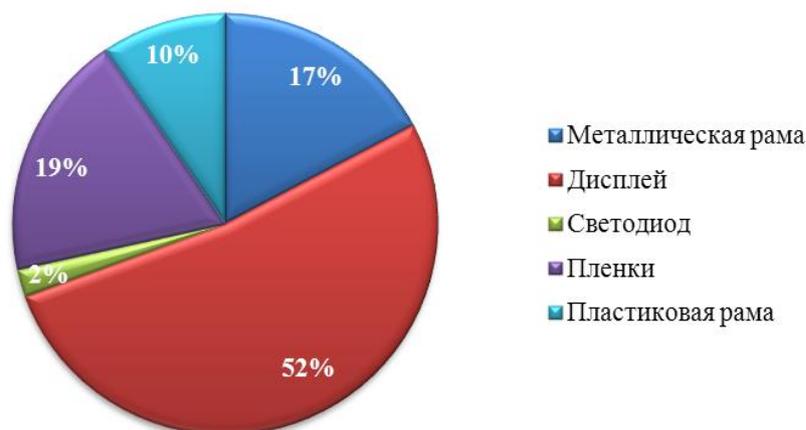


Рис. 2. Компонентный состав экранов мобильных телефонов

Дальнейшее исследование проводилось только с дисплеями, так как в них содержатся редкие и дорогостоящие металлы, такие как индий, эрбий и церий. На рисунке 3 представлен процесс подготовки дисплеев к определению содержания в них металлов.

Образцы дисплеев массой 520 г измельчали в шаровой мельнице при скорости измельчения 450 об / мин, степени измельчения менее 1 мм, времени обработки – 2 мин. После измельчения полученный образец просеивали на вибрационном сите с минимальным размером диаметра ячейки 0,6 мм. После просеивания получили две фракции: пластик (отсев) и порошок с размером частиц менее 1 мм. Масса порошка составила более 300 г и дальнейшие исследования проводились с данной фракцией. С целью определения содержания металлов в порошке его растворяли в различных кислотах (царская водка, серная, азотная и соляная кислоты) при температуре от 140 до 200 °С.

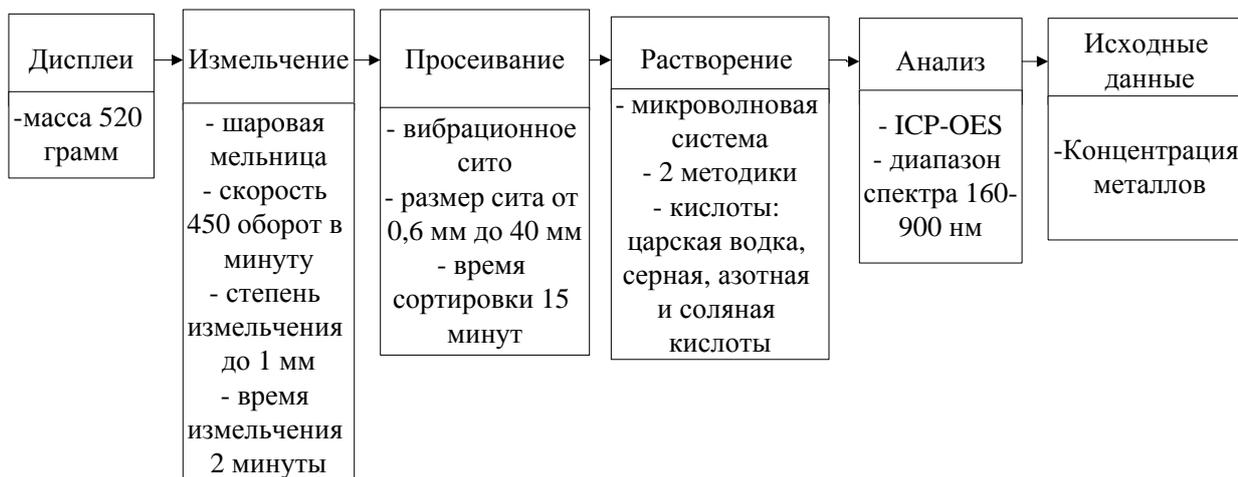


Рис. 3. Схема пробоподготовки экранов мобильных телефонов

Полученные растворы анализировались методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) в диапазоне волн 160–900 нм [3–5]. Параметры, используемые в ICP, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры ICP-OES

Параметр	Единица измерения	Значение
Мощность	Вт	1 500
Плазменный поток газа	л/мин	16
Расход распылителя газа	л/мин	0,6
Расход вспомогательного газа	л/мин	0,6
Скорость поглощения образца	мл/мин	1,5
Плазменный просмотр	–	осевой или радиальный
Точка измерения	балл/пик	4
Алгоритм пика	–	площадь пика

Результаты исследований показали, что анализируемый образец содержал различные металлы, в том числе редкие: индий – 800 мг/кг, церий – 203 мг/кг, эрбий – 80 мг/кг. Установлено высокое содержание алюминия – 8,43 г/кг и кальция – 5 г/кг.

Среди обнаруженных металлов, наибольший интерес представляет индий, поскольку по сравнению с другими редкими металлами присутствует в значительном количестве и, кроме того, востребован в различных отраслях промышленности. Индий относится к редким металлам, так как в природной среде не имеет собственных месторождений, входит в состав таких минералов, как патрукит, джалиндит и сакуринит. Индий относится к III классу опасности, ПДК составляет 4 мг/м³ [6]. Индий широко применяется в производстве дисплеев, солнечных батарей, используется в космических технологиях, в автомобилестроении для производства двигателей, зеркальных покрытий. Ежегодно спрос на данный металл увеличивается. Учитывая ограниченность природных месторождений индия, актуальным является извлечение данного металла из вторичных источников.

В настоящее время известен селективный способ извлечения металлов из электронных отходов с помощью микроскопических водорослей – биосорбция

[7], являющийся экологически безопасным и менее затратным, по сравнению с физико-химическими способами. Результаты оценки содержания металлов в экранах мобильных телефонов позволили предположить возможность использования биосорбционного метода для извлечения индия из экранов мобильных телефонов.

Эффективность селективного извлечения индия с использованием микроскопических водорослей зависит от многих факторов: вида используемых водорослей, плотности биомассы, времени контакта биомассы и подготовленного раствора экранов мобильных телефонов, химических свойств растворителя, величины pH. Выявление закономерностей процесса позволит получить исходные данные для разработки технологии извлечения индия из экранов мобильных телефонов.

Литература

1. Baldé C. P., Forti V., Gray V., Kuehr R., Stegmann P. The Global E-waste Monitor – 2017 // United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna.
2. Smartphone Woes Continue with Worldwide Shipments Down 4.9% in the Holiday Quarter Capping off the Worst Year Ever, According to Worldwide Quarterly Mobile Phone Tracker (IDC). [Электронный ресурс] 2019. Режим доступа: <https://www.idc.com/getdoc.jsp?containerId=prUS44826119>. (дата обращения: 08.11.2019)
3. Wen-Si Zhong, Ting Ren, Li-Jiao Zhao Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // Journal of food and drug analysis. 2016. 24 P. 46–55.
4. Fahad N. Assubaie Assessment of the levels of some heavy metals in water in Alahsa Oasis farms, Saudi Arabia, with analysis by atomic absorption spectrophotometry // Arabian Journal of Chemistry. 2015. 8 P. 240–245.
5. Fernanda C. Bressy, Geysa B. Brito, Isa S. Barbosa, Leonardo S.G. Teixeira, Maria Graças A. Korn Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion // Microchemical Journal. 2013. 109 P. 145–149.
6. ГН 2.2.5.3532-18 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
7. Mehmet Ali Kücükler, Jean-Baptiste Nadal, Kerstin Kuchta. Comparison between batch and continuous reactor systems for biosorption of neodymium (Nd) using microalgae // International journal of plant, animal and environmental sciences. 2016. P. 197–203.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА ЦИНКА

С. В. Шишкина, О. С. Бервицкая
Вятский государственный университет,
vgu_tep@mail.ru, usr20264@vyatsu.ru

Проблема очистки сточных вод гальванических производств, а также проблема повторного использования дорогостоящих солей переходных металлов в настоящее время достаточно актуальны [1–3]. Применение электродиализа для локальной очистки раствора ванны улавливания в гальваническом про-

изводстве является эффективным решением экологической проблемы и проблемы ресурсосбережения, так как позволяет вернуть в технологический процесс сконцентрированный раствор солей, а воду с пониженным солесодержанием – на промывные операции [4]. Исследование электродиализа растворов, содержащих ионы токсичных тяжелых металлов (ТТМ) (ПДК 0,02 мг/л), механизма транспорта этих ионов через гетерогенные ионообменные мембраны, а также проблема борьбы с осадкообразованием на поверхности мембран [5, 6] будет способствовать внедрению технологии электродиализа в практику гальванического производства.

Объектами исследования являются гетерогенные ионообменные мембраны производства фирмы «MEGA» (Чехия): катионообменная СМН-РР, основу которой составляет сильнокислый ионообменник dowex, и анионообменная АМН-РР, активным компонентом которой является сильноосновный ионообменник amberlite и мембраны МК-40, МА-41 (ООО «Щекиноазот», (Россия)), основу которых составляют сильнокислотная катионообменная смола КУ-2-8 и сильноосновная анионообменная смола АВ-17 соответственно. Мембраны МК-40, МА-41 содержат аналогичные ионогенные группы, но имеют меньшую степень дисперсности ионита по сравнению с мембранами производства Чехии вследствие различий в технологии изготовления.

Вольтамперные характеристики гетерогенных ионообменных мембран СМН-РР, АМН-РР и МК-40, МА-41 снимались в растворе хлорида цинка в проточной шестикамерной ячейке (рис. 1). Подготовленная исследуемая мембрана, помещалась в центр ячейки, между двумя поляризуемыми электродами. Падение напряжения на мембране определяли при помощи двух измерительных хлорсеребряных электродов, соединенных с капиллярами Луггина-Габера, которые подведены с обеих сторон к поверхности исследуемой мембраны. Постоянный электрический ток подается с заданной скоростью развертки на поляризуемые электроды с помощью потенциостата «Р-30 JM» производства ООО «Элинс». Сборка ячейки проводилась в соответствии с рисунком 1 в зависимости от исследуемого типа мембраны.

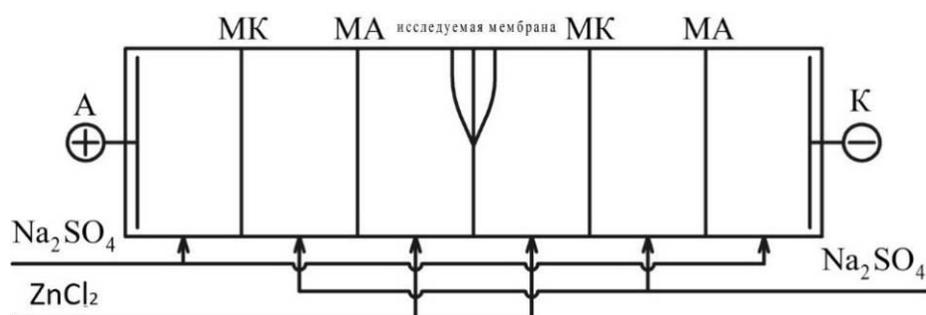


Рис. 1. Рабочая ячейка с исследуемой мембраной СМН и АМН в растворе $ZnCl_2$: МК – катионообменная мембрана, МА – анионообменная мембрана

Числа переноса ионов через анионообменные и катионообменные мембраны определяли методом избирательной поляризации [7]. Электродиализ растворов, содержащих ионы цинка, проводили в семисекционной электродиализной ячейке, которая представляет собой мембранный пакет, образованный

чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами который поляризуется плоскопараллельными катодом и анодом, вынесенными за пределы пакета.

Параметры вольтамперных характеристик мембран МК-40 и МА-41 и СМН-РР, АМН-РР представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры вольтамперных характеристик мембран МК-40, МА-41 и СМН-РР, АМН-РР в растворе $ZnCl_2$

Тип мембраны	$C (ZnCl_2), н$	$i_{пр}, мА/см^2$	$E_{пр}, мВ$	$E_{кд}, мВ$	$\Delta, мВ$
МА-41	0,005	0,5	1813	9062	7249
	0,01	1,97	325	1390	1065
	0,05	7,8	123	718	841
	0,1	11,6	166	555	388
АМН-РР Ralex	0,005	1,3	630	4140	3510
	0,01	1,5	280	3160	2880
	0,05	8,5	120	825	705
	0,1	14,9	168	996	828
МК-40	0,005	0,5	1853	7137	5284
	0,01	1,3	438	1418	980
	0,05	4	143	608	751
	0,1	7	185	500	315
СМН-РР Ralex	0,005	0,7	120	604	484
	0,01	1,1	28	514	486
	0,05	3,7	33	707	674
	0,1	7,6	86	757	671

Для катионообменной мембраны СМН-РР наблюдаются меньшие значения длины плато ВАХ, а также существенно большие значения предельных токов по сравнению с мембраной МК-40. Как показано в [8], это может быть связано с тем, что сближение зон неоднородностей на поверхности мембраны СМН-РР (частое чередование зерен ионообменника и полиэтилена) облегчает слияние соседних вихрей и усиливает электроконвективное перемешивание, которое растет с увеличением скачка потенциала на мембране. Для анионообменной мембраны АМН-РР длина плато несколько меньше для разбавленных растворов по сравнению с мембраной МА-41.

Мембраны Ralex обладают большими значениями предельной плотности тока по сравнению с мембранами МК-40 и МА-41. Это может быть связано с различием технологии изготовления мембран: различной дисперсностью ионита, большим количеством участков выхода ионообменных зерен на поверхность и связанной с этим большей шероховатостью поверхности, что создает более благоприятные условия для развития электроконвекции.

Числа переноса хлорид и гидроксид-ионов через анионообменную мембрану МА-41 имеют близкие значения по сравнению с мембраной АМН-РР до безразмерной плотности тока равной 2 (рис. 2).

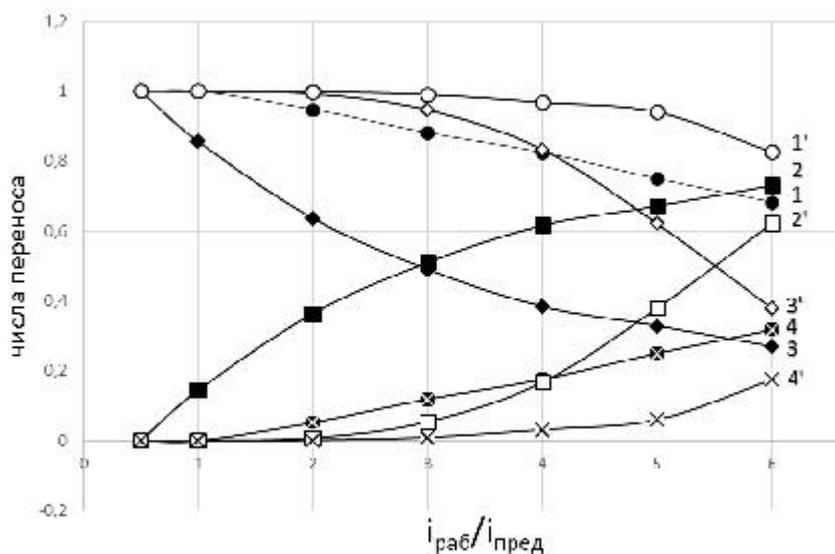


Рис. 2. Зависимость чисел переноса хлорид-ионов через мембрану МА-41 (1) и АМН-РР (1'), водородных ионов через мембраны МК-40 (2) и СМН-РР (2'), ионов цинка через мембрану МК-40 (3) и СМН-РР (3') и гидроксид-ионов через мембрану МА-41 (4) и АМН-РР (4'), от безразмерной плотности тока

Из рисунка 2 также видно, что значение чисел переноса ионов водорода растет и начинает превышать числа переноса ионов цинка при безразмерной плотности тока 3 для мембраны МК-40 и безразмерной плотности тока 5,5 для мембраны СМН-РР.

Также следует отметить, что диапазон рабочих плотностей тока, при которых электродиализное разделение можно считать эффективным, для мембран АМН-РР/СМН-РР шире, чем для мембранной пары МА-41/МК-40.

Наряду с генерацией ионов среды в анионообменной мембране имеет место комплексобразование с участием ионов цинка и хлорид-ионов в межгелевом пространстве мембраны. Возможно образование частиц с наибольшим количеством лигандов ($[ZnCl_3]^-$, $[ZnCl_4]^{2-}$). Это приводит к транспорту через анионообменную мембрану коионов (Zn^{2+}). Образование комплексов с наибольшим количеством лигандов приводит к образованию крупных и малоподвижных частиц. В комплексы связываются главным образом основные противоионы Cl^- , что снижает их подвижность и увеличивает сопротивление мембраны.

Сравнение структурных параметров катионообменных мембран МК-40 и СМН-РР (табл. 2) свидетельствует о том, что объемная доля межгелевого раствора в мембране СМН-РР несколько меньше, чем в МК-40. Возможно, этим обусловлено более медленное снижение чисел переноса ионов соли с ростом плотности тока (рис. 3) для мембран СМН-РР и АМН-РР.

Таблица 2

Объемные доли гелевой (f_1) и межгелевой (f_2) фаз в исследуемых растворах

Мембрана	ZnCl ₂	
	f_1	f_2
МК-40	0,18	0,82
СМН-РР	0.12	0.80

В ходе электродиализа, после повышения плотности тока до $2i_{пр}$, образуются белые, рыхлые осадки на анионообменных мембранах как чешского, так и российского производства (со стороны анода). Помимо ионов Cl^- и OH^- , через анионообменную мембрану в сторону анода транспортируются анионные комплексы $[ZnCl_3]^-$, $[ZnCl_4]^{2-}$. В камерах обессоливания у поверхности анионообменной мембраны, хлоридные комплексы вступают во взаимодействие с ионами OH^- с образованием более прочного соединения – гидроксида цинка.

Несмотря на образование осадков на мембранах в ходе электродиализа происходит увеличение концентрации в камере концентрирования и уменьшение ее в камерах обессоливания, т. е. имеет место разделение. Причем эффективность разделения увеличивается с ростом плотности тока (рис. 3).

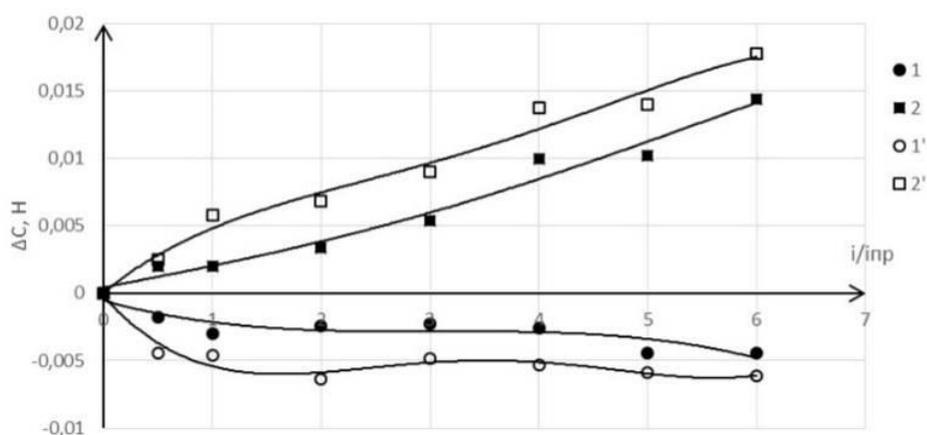


Рис. 3. Изменение концентрации хлорида цинка в зависимости от безразмерной плотности тока в камере обессоливания: 1 – мембранная пара МА-41/МК-40; 1' – мембранная пара АМН-РР/СМН-РР. В камере концентрирования: 2 – мембранная пара МА-41/МК-40; 2' – мембранная пара АМН-РР/СМН-РР

Мембранная пара АМН-РР/СМН-РР характеризуется большей производительностью по сравнению с парой МА-41/МК-40 в тех же условиях. Более эффективное обессоливание при работе мембранной пары АМН-РР/СМН-РР может быть обусловлено свойствами поверхности этих мембран.

Выводы: 1. Изучены вольтамперные характеристики исследуемых мембран для определения предельных токов в растворах хлорида цинка различной концентрации.

2. Методом избирательной поляризации определены числа переноса ионов соли и ионов среды. Показано, что область эффективного электродиализа в случае мембранной пары АМН-РР/СМН-РР шире, чем в случае пары МК-40/МА-41.

3. Предложен механизм образования осадков на поверхности анионообменных мембран, связанный с образованием хлоридных комплексов цинка и их транспортом в камеры обессоливания.

4. Уровни обессоливания и концентрирования растворов хлорида цинка свидетельствуют о более эффективной работе мембран Ralex.

Литература

1. Costa R. F., Klein C. W., Bernardes A. M., Ferreira J. Z. Evaluation of the Electrodialysis Process for the Treatment of Metal Finishing Wastewater // J. Braz. Chem. Soc. 2002. V. 13. № 4. P. 540.
2. Coman V., Robotin B., Plea P. Nickel recovery/removal from industrial wastes// Resources, Conservation and Recycling. 2013. № 73. P. 229.
3. Nataraj S. K., Hosamani K. M., Aminabhavi T. M. Electrodialytic Removal of Nitrates and Hardness from Simulated Mixtures Using Ion-Exchange Membranes //Desalination. 2007. V. 217. P. 181
4. Шишкина С. В., Кондратьев Д. А., Желонкина Е. А., Бервицкая О. С., Гараева К. А. Способ стабилизации концентрации солей токсичных металлов в ванне улавливания гальванической линии с применением электродиализа // Патент России № 2663161. 2018.
5. Желонкина Е. А., Шишкина С. В., Ананченко Б. А. Влияние гидроксидов меди и никеля на реакцию диссоциации воды при электродиализе в сверхпредельном токовом режиме // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 4. С. 674.
6. Желонкина Е. А., Шишкина С. В., Михайлова И. Ю., Ананченко Б. А. Исследование электродиализа растворов хлорида меди при сверхпредельных токах // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 5. С. 330–336.
7. Шапошник В.А., Козадерова О.А. Перенос водородных и гидроксильных ионов через ионообменные мембраны при сверхпредельных плотностях тока // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 8. С. 870.
8. Васильева В. И., Жильцова А. В., Акберова Э. М., Фатаева А. И. Влияние неоднородности поверхности на вольтамперные характеристики гетерогенных ионообменных мембран // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 3. С. 257–261.

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО ЗАВОДА

А. Ю. Манылов, Л. Л. Лобанова

*Вятский государственный университет,
anta.mana@yanedx.ru, ludoshkina@.ru*

Экологическая опасность гальванохимических предприятий определяется вредным воздействием их отходов на окружающую среду. Наибольшую опасность представляют жидкие отходы: отработанные технологические отходы и сточные воды после промывных операций. Жидкие отходы направляются на заводские очистные сооружения для нейтрализации и обезвреживания. При плохом качестве очистки жидких отходов вредные и токсичные соединения попадают в окружающую среду.

В связи с ужесточением норм предельно допустимых концентраций (ПДК) рыбохозяйственных водоемов и предельно допустимых норм для сброса в городской коллектор бытовых стоков машиностроительные предприятия платят большие штрафы за превышение этих норм.

В настоящее время на большинстве гальванохимических предприятиях основным и, часто, единственным методом обезвреживания жидких отходов остается реагентный метод. Главными недостатками реагентного метода являются трудность очистки до допустимых значений от токсичных соединений и высокое остаточное солесодержание.

Поэтому актуальной экологической задачей для большинства машиностроительных предприятий в настоящее время остается повышение качества очистки сточных вод, образующихся в результате работы гальванохимических цехов, на заводских очистных сооружениях. Существуют общие решения по снижению экологической опасности гальванохимического производства. Но в виду большого разнообразия жидких отходов по составу и концентрации эти пути носят рекомендательный характер.

Для каждого конкретного предприятия необходимо разрабатывать индивидуальные рекомендации и решения, которые будут учитывать специфику гальванического цеха и заводских очистных сооружений. Важным критерием очистки сточных вод является извлечение из стоков полезных компонентов и возврат их в технологический процесс производства.

В настоящей работе был проведен анализ работы очистных сооружений одного действующего предприятия г. Кирова и предложены пути повышения эффективности очистки сточных вод.

На предприятии в гальваническом цехе проводят следующие технологические операции: лужение щелочное; анодирование в серной и хромовой кислоте; никелирование; электрохимическое полирование; хромирование; фосфатирование; цинкование.

Соответственно на заводские очистные сооружения поступают следующие гальванические стоки:

– Промывные разбавленные кислотно-щелочные стоки, образующиеся после процессов обезжиривания, травления, осветления, хромирования, наполнения; эти стоки содержат натр едкий, соду кальцинированную, тринатрийфосфат, соляную и азотную кислоты, хромовый ангидрид, бихромат калия. Кислые и щелочные компоненты взаимно нейтрализуют друг друга, обезвреживания требуют соединения Cr(VI).

– Отработанные (залповые) щелочные концентраты, образующиеся после слива электролита с ванн обезжиривания, щелочного цинкования и щелочного лужения; в этих сливах содержится едкий натр, сода кальцинированная, тринатрийфосфат, оксид цинка, станнат натрия.

– Отработанные (залповые) кислые, хромсодержащие концентраты образуются после слива электролитов с ванн анодирования, никелирования, наполнения, травления, снятие шлама, фосфатирования, нейтрализации; эти сливы могут содержать серную, азотную, ортофосфорную, борную кислоты, ангидрид хромовый, сульфат никеля, хлорид натрия, фтористый натрий, калия бихромат, цинк фосфорнокислый, цинк азотнокислый, нитрит натрия.

Сущность метода очистки хромсодержащих разбавленных стоков заключается в том, что промывные стоки подвергают обработке гидроксидом железа, получаемого электрохимическим путем в специальных генераторах из отходов металлопроизводства. Генераторы гидроксида железа были спроектированы на предприятии. Гидроксид железа является и восстановителем, и коагулянтом, и сорбентом, благодаря чему он может эффективно восстанавливать Cr(VI) в Cr(III). Достоинством этого метода является широкий диапазон pH обезврежи-

вания Cr(VI), отпадает необходимость в сильном подкислении стоков по сравнению с сульфитным методом.

Процесс происходит в специальных ваннах, откуда после восстановления до Cr(III) стоки самотеком поступают в реактор, куда дозаторами подается раствор кальцинированной соды для доведения pH стоков до 8,5–9,5 с целью образования гидроксидов тяжелых металлов. Так же в стоки подается флокулянт полиакриламид для лучшего слипания частиц и ускорения седиментации осадка. Затем стоки переливаются по лоткам в трехсекционный горизонтальный отстойник. В отстойниках ил еженедельно откачивается в накопитель ила, из которого уплотненный ил подается на фильтр-пресс для обезвоживания. Далее очищенные сточные воды поступают через контрольный колодец в городской коллектор.

Залповые щелочные и кислые хромсодержащие стоки собираются в соответствующие накопители. Кислые хромсодержащие стоки обезвреживаются сульфитным методом при $\text{pH} = 2\text{--}3$. Далее щелочные и кислые стоки дозированно поступают в реактор, где смешиваются с разбавленными стоками и происходит очистка от солей токсичных металлов раствором кальцинированной соды.

Анализ сточных вод после очистки на заводских очистных сооружениях перед их сбросом в городской коллектор проводит аккредитованный филиал ЦЛАТИ по Кировской области. По результатам анализа содержание хрома (III) в очищенной сточной воде составляет меньше 0,01 мг/л, что значительно ниже установленных в г. Кирове предельно допустимых норм для сброса в городской коллектор по хрому (0,25 мг/л) [1].

Таким образом, использование свежегенерированного гидроксида железа является эффективным методом очистки от Cr(VI).

По ионам цинка, меди и никеля наблюдается периодически превышение предельно допустимых норм. Для повышения качества очистки сточных вод предложены две группы мероприятий.

Первая группа мероприятий направлена на уменьшение объема сточных вод. Это можно достигнуть совершенствованием и оптимизацией работы гальванического цеха:

1) Использование автоматизации процесса нанесения покрытий. Это позволит соблюдать нормы выстоя деталей над ваннами для наиболее полного стекания растворов и уменьшить вынос электролитов и унос токсичных компонентов в сточные воды.

2) Продление рока службы растворов и электролитов за счет совершенствования методов корректировки и очистки технологических растворов [2]. Это позволит уменьшить количество концентрированных залповых сбросов.

3) Сокращение расхода воды на промывочные операции за счет увеличения количества ступеней промывок и использования ванн улавливания [2]. Это позволит уменьшить объем сточных вод и нагрузку на очистные сооружения в два и более раз.

Вторая группа мероприятий направлена на повышение эффективности работы самих очистных сооружений и включает в себя:

- 1) Автоматизацию процесса очистки сточных вод.
- 2) Увеличение времени отстаивания очищенной сточной воды в отстойнике (в пробах наблюдается взвесь темно-коричневого цвета). Это легко будет осуществить при снижении общего объема сточных вод.
- 3) Дополнительную очистку от анионов с целью снижения общего солевого содержания.

Литература

1. Распоряжение Главы администрации г. Кирова от 25.02.2005 № 906 «О порядке приема сточных вод в систему муниципальной канализации муниципального образования «город Киров» (с изменениями на 22 января 2019 года).

2. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. / Под ред. проф. В. Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, перераб. и доп.; М.: «Глобус», 2002. 352 с.

УТИЛИЗАЦИЯ НИКЕЛЯ, ХРОМА И МЕДИ ИЗ НЕКОТОРЫХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Ю. П. Хранилов¹, Л. Л. Лобанова¹, Т. В. Еремеева¹, М. Н. Бобров²

¹ Вятский государственный университет, khran-yurij@yandex.ru

² НПО «Процесс», Санкт-Петербург, mikh-bobrov@yandex.ru

При работе гальванических производств образуются два вида жидких отходов, содержащих токсичные, но, в то же время, ценные цветные металлы. Это большой объем постоянно текущих промывных вод, которые нейтрализуются обычно реагентным методом с образованием гальванических шламов, содержащих смеси малорастворимых соединений цветных металлов и железа в виде гидроксидов, карбонатов и т. д. Периодически образуются также залповые сбросы отработанных технологических растворов (ОТР), содержащих часто большие количества одного ценного металла в виде его растворимых соединений и накопленные примеси, препятствующие дальнейшей эксплуатации раствора. Чаще всего ОТР нейтрализуют вместе с промывными водами, в результате чего цветные металлы безвозвратно переходят в шлам. Альтернативный подход предполагает регенерацию ОТР с восстановлением работоспособности либо утилизацию цветных металлов из ОТР в виде целевых продуктов. Большое количество разработанных технических решений по регенерации и утилизации описано [1]. Ниже представлены технические решения, разработанные на кафедре ТЭП ВятГУ.

Утилизация никеля из отработанных растворов химического никелирования. Распространенным видом залповых сбросов являются растворы химического никелирования (РХН), отработавшие из-за накопления в них фосфита натрия. При нормальной загрузке РХН их срок службы составляет около недели. При использовании раствора, содержащего 20–25 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, и при работе 5 типовых установок с рабочим объемом 170 л за год теряется 208 кг никеля. Это более чем в 5 раз превышает потери никеля с промывными водами. Из вышесказанного вытекает целесообразность отдельного сбора отработанных растворов в качестве сырьевой базы для утилизации никеля.

Особенностью эксплуатации РХН является корректировка рН раствора введением аммиака. Поэтому к концу срока службы содержание аммонийного азота составляет около 1 моль/л. Расчеты и подтвердившие их эксперименты показали, что из-за образования аммиачных комплексов никеля полнота осаждения никеля щелочным раствором достигается при доведении рН до 13 (в отличие от рН 9 для нейтрализации обычных гальванических стоков). С учетом этого разработана технология утилизации никеля из отработанных РХН [2], которая может быть реализована в центрах по сбору и переработке токсичных отходов.

Технология предусматривает следующую последовательность переработки отработанных РХН на никельсодержащий концентрат.

1. Сбор отработанных РХН с усреднением их состава.

2. Нейтрализация смеси отработанных РХН щелочным реагентом. В качестве нейтрализатора могут быть использованы раствор NaOH или отработанный раствор обезжиривания (ОРО). Нейтрализацию проводят введением щелочного реагента до достижения рН 13. Ориентировочный расход ОРО на нейтрализацию 1 м³ РХН около 3,7 м³. Удельный расход осадителя может быть определен предварительно путем потенциометрического титрования небольшой пробы РХН.

3. Термическая десорбция аммиака из никельсодержащей суспензии в течение 0,5–3 ч при 80–100 °С. Целью этой операции является значительное (до 0–0,34 г/л) снижение концентрации в сточных водах аммиачного азота, затрудняющего очистку от многих токсичных металлов. Выделяющийся при десорбции аммиак через зонт направляется в общую вытяжную вентиляцию, где концентрация NH₃ в воздухе снижается до ПДК в приземном слое.

4. Фильтрация и тщательная отмывка осадка от водорастворимых солей. Фильтрат имеет щелочную среду (рН 12–13), содержит никель в концентрации 1–5 мг/л, сульфат натрия до 20 г/л, а также остатки гипофосфита натрия, фосфит и ацетат натрия и может быть использован для реагентной очистки других стоков от токсичных металлов.

5. Сушка осадка в течение 12–16 ч при 90–120 °С проводится с целью его обезвоживания и увеличения содержания никеля в концентрате.

В результате переработки образуется никельсодержащий концентрат, представляющий смесь гидроксида, фосфата, карбоната и основного карбоната никеля с содержанием никеля не менее 23% и имеющий влажность до 30%.

Утилизация хрома из отработанных хромсодержащих растворов. В гальванотехнике большое применение находят разнообразные технологические растворы, содержащие соединения шестивалентного хрома (хромовый ангидрид, бихроматы натрия или калия). На одном из кировских предприятий используется 26 различных растворов с содержанием Cr(VI) от 2 до 150 г/л. Это растворы хромирования, пассивирования металлов, наполнения анодных пленок на алюминии, снятия медного покрытия и др.

Срок службы многих растворов составляет от 3 до 6 месяцев. На предприятиях отработанные хромсодержащие растворы (ОХР) нейтрализуют либо реагентным способом (введением восстановителей – сульфита натрия, сульфата

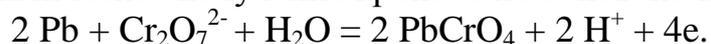
железа (II) и др.) либо методом электрокоагуляции. Принципиально возможен альтернативный вариант переработки ОХР с получением свинцового крона, одного из пигментов лакокрасочной промышленности. В качестве сырьевой базы по свинцу предполагается использование лома вышедших из строя свинцовых аккумуляторных батарей. В разработанную технологию получения свинцового крона из ОХР [3–6] входят следующие операции.

1. Сбор ОХР с усреднением состава в центре по переработке токсичных отходов.

2. Очистка ОХР от загрязнений. Сброс ОХР на очистные сооружения обусловлен накоплением в них катионных загрязнений, прежде всего Fe^{3+} и Cr^{3+} . Необходимость очистки ОХР от примесей обусловлена тем, что в определенных диапазонах pH образуются окрашенные гидроксиды указанных металлов, что может привести к загрязнению крона. Проведенные расчеты ионных равновесий с учетом образования гидроксокомплексов указанных металлов показали необходимость предварительной очистки ОХР раствором NaOH с доведением pH до 5–7.

3. Переработка аккумуляторного лома включает в себя разборку вышедших из строя аккумуляторов со сливом серной кислоты, переплавку токоведущих деталей и отливку анодов для электрохимического синтеза крона, дробление отрицательных пластин с просевом и растворение активной массы (для химического синтеза). Полученное экспериментальным путем соотношение между активной массой отрицательных электродов и токоведущих деталей показало, что 64% ОХР следует направить на электрохимический синтез крона, а около 36% – на химический синтез.

4. Электрохимическое получение крона. Оно основано на реакции:



Сущность разработанной технологии заключается в том, что в очищенный ОХР вводят активаторы анодного процесса (ацетат натрия, уксусная кислота) и проводят электролиз на 80–90%-ное истощение по Cr(VI). Определены допустимые концентрации Cr(VI) в растворе для электролиза (не более 0,1 моль/л) и диапазон плотностей тока (2,5–7,5 А/дм²) для осуществления технологического процесса с высокой эффективностью.

5. Химический синтез крона. Для осуществления химического синтеза хромата свинца подобраны растворители активной массы отрицательных электродов свинцовых аккумуляторов (3% NaOH и 10% CH_3COOH) и определены режимы, позволяющие утилизировать до 97 % активной массы. Установлено, что продукт, соответствующий маркам КЛ-1 и КЛ-2 по ГОСТ 478-80, получается при условии, что при осаждении продукта доля щелочного фильтрата в смеси не превышает 50%.

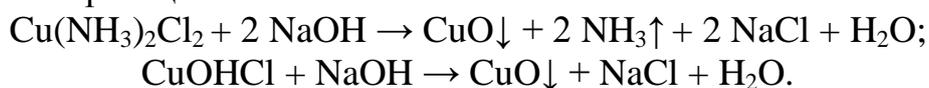
Стоимость полученного крона превосходит затраты на электроэнергию и химикаты. Пигмент на основе хромата свинца может быть использован при создании лакокрасочных покрытий для сельскохозяйственной и военной техники.

Извлечение меди из шламов медноаммиачных травильных растворов. При производстве печатных плат для удаления меди с пробельных мест широко

применяют медноаммиачные травильные растворы (МАТР), имеющие в своем составе CuCl_2 , NH_4Cl и аммиак. При эксплуатации МАТР быстро достигается их насыщение по меди, теплый раствор сливается и за счет испарения воды переходит в шлам, содержащий 40–47% меди, 10–12% аммонийного азота и 32–35% хлора.

Разработанная нами технология переработки шлама на компактную медь высокой чистоты [6, 7] состоит из следующих операций: термической обработки шлама, фильтрации и отмывки образующегося осадка оксида меди (II), его сушки, последующего растворения в серной кислоте и электролиза с нерастворимым свинцовым анодом

1. Термическая обработка шлама заключается в смешении водной суспензии шлама (Ж:Т около 30:1) с 5%-ным раствором NaOH , нагреве реакционной смеси до 75–80 °С и отгонке аммиака. Общее время обработки около 2 ч. При этом протекают реакции:



Практический расход твердого NaOH на 1 кг меди в шламе 1,15–1,38 кг.

2. Фильтрация, отмывка и сушка осадка. Фильтрат после отмывки осадка CuO предполагается направлять на смешение со сточными водами после реагентной очистки. Осадок с фильтра подвергается сушке при 50–70 °С в течение 10–12 ч.

3. Растворение CuO проводится в 15–20%-ной серной кислоте с получением электролита с концентрацией меди около 60 г/л.

4. При электролизе материалом анода служит свинец или его сплав с сурьмой. В качестве катода могут быть использованы: тонкая листовая медная фольга (или фольгированный диэлектрик), титан, нержавеющая сталь. Поскольку при электроэкстракции меди уменьшается ее концентрация в электролите, электролиз, во избежание образования порошковой меди на катоде, следует проводить при ступенчатом уменьшении плотности тока. Электролит при электролизе обогащается по серной кислоте и направляется на растворение новых порций оксида меди.

Процентное содержание меди (99,99%) в образцах после электролиза соответствует марке катодной меди М0к, полученной электролитическим способом, по ГОСТ 859-2001. Стоимость извлекаемой меди на 72% превосходит затраты на электроэнергию и химикаты.

Литература

1. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. Изд. 2-е. М.: «Глобус», 2002. 352 с.
2. Хранилов Ю. П., Лобанова Л. Л. Утилизация никеля из отработанных растворов химического никелирования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2002. Т. 10. № 1. С. 41–44.
3. Горева Т. В., Хранилов Ю. П. Теоретические основы и технология электрохимического способа получения свинцового крона из отходов гальванического производства // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. С. 63–66.

4. Горева Т. В., Хранилов Ю. П. Хромсодержащие отходы гальванических производств как сырьевая база для получения хромата свинца // Гальванотехника и обработка поверхности. 2006. Т. 14. № 4. С. 18–22.

5. Хранилов Ю. П., Горева Т. В., Бобров М. Н. Технологии получения свинцовых кронов и меди из промышленных отходов // Сотрудничество для решения проблемы отходов: Материалы V Междунар. конф. Харьков, 2008. С. 111–112.

6. Еремеева Т. В., Хранилов Ю. П., Бобров М. Н. Стабилизация качества продукта при электролизе на истощение в процессах утилизации концентрированных отходов гальванических производств // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. Т. 52. Вып. 12. 2009. С. 50–52.

7. Бобров М. Н., Хранилов Ю. П. Получение компактной меди из шламов, образующихся при травлении печатных плат // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. С. 1649–1652.

СОСТАВ И ВОЗМОЖНЫЕ ВАРИАНТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ ВЯТСКО-КАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Н. Н. Богатырёва, Н. В. Сырчина

Вятский государственный университет, nvms1956@mail.ru

Вятско-Камское месторождение фосфоритов (точнее Вятско-Камский фосфоритоносный бассейн) является одним из крупнейших в России и Европе. Протяженность бассейна с севера на юг – более 100 км, с запада на восток – около 25–30 км, общая площадь превышает 2300 км². Запасы фосфоритных руд (желваковых фосфоритов), сосредоточенных на территории бассейна, оцениваются в 2,5 млрд т. Мощность рудных горизонтов колеблется от 0,4 до 1,15 м, мощность вскрыши – от 2 до 40 и более метров. Содержание P₂O₅ в исходной руде варьирует в широких пределах и в среднем составляет 8–12% [1]. Вятско-Камская фосфоритовая руда состоит из фосфоритового концентрата (класс +0,5 мм) и вмещающих песков (класс –0,5 мм – хвосты, эфеля). Средний выход концентрата класса +0,5 мм по всем участкам месторождения составляет около 40% (диапазон колебаний соответствующего показателя обычно находится в пределах от 15 до 65%) [2]. Добыча и переработка руды на месторождении осуществляется на Верхне-Камском фосфоритном руднике.

Желваковые фосфоритовые руды представляют собой сложные образования, состоящие из аутигенных и обломочных материалов, среди которых преобладают фосфат кальция, глауконит, кварц, реже кальцит, сидерит, глинистые минералы и некоторые другие примеси. По содержанию фосфатного вещества и нефосфатных примесей выделяют 3 группы желваков: высокофосфатные, среднефосфатные и низкофосфатные [2]. Нефосфатные примеси снижают качество руды и существенно осложняют ее переработку в растворимые формы минеральных удобрений. Для повышения массовой доли фосфора добываемая на месторождении фосфоритная руда подвергается обогащению. Обогащение добываемой руды на протяжении длительного времени работы рудника базировалось на довольно простых методах промывки и грохочения, не позволяющих эффективно выделить мелкие фракции фосфоритов из руды.

Получаемый в результате обогащения концентрат в среднем содержит 23% P_2O_5 и в основном используется для производства фосфоритной муки (ФМ). Отходы обогащения фосфатных руд (хвосты обогащения, эфеля) направляются в хвостохранилище. В период с 1917 (начало промышленной добычи фосфоритов) по 1988 гг. на Верхнекамском фосфоритном руднике было добыто и переработано 37 млн т руды. Прогнозные ресурсы накопленных при обогащении руды эфелей оцениваются в 20,8 млн т [3]. Исследования показывают, что эфель может представлять большой интерес для вторичной переработки в товарную продукцию. Наибольшую ценность в составе этого отхода представляют глауконит и фосфаты. Содержание глауконита в эфелях варьирует в пределах от 48,8 до 77,5%; содержание P_2O_5 достигает 10% [1]. Выделение из эфелей глауконита может позволить получить вторичный фосфатсодержащий концентрат, пригодный для переработки в фосфоритную муку или другие формы фосфорсодержащих удобрений. Выделенный глауконит также является ценным минеральным сырьем, пригодным для производства пигментов зеленого и коричневого цвета, натуральных сорбентов, удобрений, кормовых добавок или почвенных мелиорантов.

Для глауконита характерно высокое содержание железа (до 26% Fe(III) в пересчете на Fe_2O_3 и до 8,6% Fe(II) в пересчете на FeO), благодаря чему этот минерал проявляет парамагнитные свойства и может быть выделен из эфеля методом магнитной сепарации [4, 5]. Следует отметить, что выделение из эфеля магнитной фракции (глауконита) возможно только при обработке на магнитном сепараторе хорошо высушенного материала. Необходимость предварительного обезвоживания приводит к существенному повышению энергоемкости процесса разделения эфеля на фракции.

Цель настоящего исследования состояла в изучении возможности и оценке целесообразности разделения верхнекамских эфелей на магнитную (глауконит) и немагнитную фракции, пригодные для использования в качестве товарных продуктов.

Исследования выполнялись в лабораторных условиях. Для проведения экспериментов применялись образцы эфеля, отобранные на территории хвостохранилища Верхнекамского фосфоритного рудника в сентябре 2019 г.

Эфель представлял собой тяжелый относительно однородный песок темно-серого цвета с зеленоватым оттенком. Для выделения глауконита из эфеля использовался метод магнитной сепарации. Образцы эфеля высушивались при температуре 50 °С до постоянной массы, затем с помощью неодимовых магнитов (остаточная магнитная индукция 1,22–1,25 Тл) из эфеля выделялась магнитная фракция (глауконит). Полнота разделения эфеля на магнитную (МФ) и немагнитную (НМФ) фракции контролировалась с помощью стереоскопического микроскопа МСП-1 вариант 22.

Результаты химического анализа отобранных образцов эфеля представлены в таблице.

Химический состав образцов эфеля, используемых для выполнения экспериментов

Показатели	Содержание	Методы анализа
Массовая доля глауконита (магнитная фракция эфеля), %	73,2±1,1	Разделение компонентов с помощью неодимового магнита
Массовая доля немагнитной фракции эфеля, %	26,8±1,1	Разделение компонентов с помощью неодимового магнита
Массовая доля фосфатов в пересчете на P ₂ O ₅ (в НМФ), %	26,7±0,5	ГОСТ 5716-74 Мука фосфоритная. Технические условия
Массовая доля Ca ₃ (PO ₄) ₂ в НМФ, %	59,87	Расчетный метод
Массовая доля CaCO ₃ в НМФ, %	18,0±2,0	ГОСТ 34467-2018 Грунты. Метод лабораторного определения содержания карбонатов
Массовая доля CO ₂ в НМФ, %	7,9±1,0	Расчетный метод (по содержанию CaCO ₃)
Массовая доля неразлагаемого соляной кислотой остатка (кремнезем, остаточные количества глауконита) в НМФ, %	22,0±2,0	Гравиметрический метод
Железо общее в НМФ, %	1,8±0,2	Фотометрический

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что по содержанию P₂O₅ немагнитная фракция эфеля не уступает концентрату, получаемому традиционным методом обогащения вятско-камской фосфоритной руды и может быть использована для производства фосфоритной муки марки Б. В качестве определенного преимущества фосфоритной муки из НМФ можно назвать относительно низкое содержание железа, оказывающего негативное влияние на подвижность фосфора в почвенных системах. Содержание карбонатов в НМФ на 70% превосходит содержание карбонатов в фосфоритной муке марки Б, выпускаемой в настоящее время на предприятии ООО «Верхнекамские удобрения». Можно предположить, что по раскисляющему действию на почвы фосфоритная мука, производимая из НМФ, будет превосходить фосфоритную муку марки Б, получаемую методом размола концентрата.

Известно, что в планы научных исследований ООО «Верхнекамские удобрения» включены работы по проектированию производства флотационной фосфоритной муки из эфелей, складированных в хвостохранилище [6]. Разделение эфелей флотационным методом предполагает использование соответствующих реагентов, которые приведут к неизбежному загрязнению получаемых продуктов и окружающей среды. В этом отношении метод магнитной сепарации имеет определенные преимущества и может рассматриваться в качестве альтернативного способа переработки хвостов обогащения. Затраты на подсушивание эфеля могут быть минимизированы за счет использования местных сырьевых ресурсов, например, торфа.

Отходы хвостов обогащения фосфоритной руды Верхнекамского фосфоритного рудника могут быть использованы в качестве ценных вторичных ресурсов для производства товарной продукции: глауконита и фосфорсодержаще-

го концентрата, пригодного для переработки в фосфоритную муку марки Б или в более ценные формы растворимых фосфорных удобрений.

Для разделения эфеля на глауконит и концентрат (фосфатная фракция) может быть использован метод магнитной сепарации. Данный метод является безотходным и экологически безопасным, т. е. полностью соответствующим принципам зеленой химии.

Для изучения возможности и целесообразности использования НМФ для кислотной переработки необходимы дальнейшие исследования.

Организация переработки хвостов обогащения в товарные продукты имеет не только большое экономическое, но и социальное значение, поскольку позволяет создать новые рабочие места и улучшить социально-экономическое положение жителей поселка Рудничный.

Литература

1. Тамайкин Ю. С., Суздалева Э. С., Бурцев Н. И. Отчет о разведке и переоценке запасов эксплуатируемых Прирудничных участков Вятско-Камского месторождения фосфоритов в Верхнекамском районе Кировской области, проведенных Кировской ГПП в 1982–1988 гг. 2141 с.

2. Рубцов Ю. С., Абрамычев Н. А. Отчет по работе «Изучение вещественного состава и технологических свойств конкреционных фосфоритовых руд Вятско-Камского месторождения Кировской области в связи с переориентацией их использования на кислотную переработку». 1981–1983 гг.

3. Материалы оценки прогнозных ресурсов хвостов обогащения (эфелей) Верхнекамского фосфоритного рудника. Пояснительная записка // Электронный каталог геологических документов. Российский Федеральный Геологический Фонд [Электронный ресурс] <https://rfgf.ru/catalog/docview.php?did=0005cbe81ce1a75164685f6525c7fe76> (Дата обращения: 31.10.2019).

4. Сырчина Н. В., Богатырёва Н. Н. Использование глауконитовых песков для стабилизации аммиачной селитры // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Сб. материалов XIV Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Киров: ВятГУ, 2016. Кн. 1. С. 387–390.

5. Левченко М. Л., Губайдуллина А. М., Лыгина Т. З. Оптимальные технологии получения сорбентов и пигментов из природных силикатов сложного состава // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 4. С. 45–49.

Группа компаний «ХимИнвест» [Электронный ресурс]. URL: <https://www.fosmuka-vk.com/about-us>. (Дата обращения: 31.10.2019).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Кучин, Ю. И. Рябков

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ryab20120@gmail.com

Поиск эффективных способов утилизации, захоронения, переработки техногенных отходов – разнообразных по природе и свойствам, по объемам и темпам накопления приобретает всё более чувствительную актуальность. Заметно растут площади безжизненных территорий, занятых шламохранилищами, терриконами обедненной породы, и т. д.

Практика показывает, что переработка многих видов техногенных отходов в ценные товарные продукты требует творческого подхода и успешно может быть реализована только при наличии квалифицированных кадров – химиков, технологов и развитой промышленной базы.

Наибольший интерес у бизнеса может вызвать использование техногенных отходов в производстве строительных материалов, темпы потребления которых в нашей стране проявляют завидную положительную динамику.

Авторы предлагают обратить внимание на побочный продукт нефте- и газопереработки – техническую серу. Сера один из самых распространенных в земной коре химических элементов. Большая часть выделяемой в виде отходов серы содержится в составе нефти и природного газа.

В настоящий момент предприятия нефтегазовой отрасли выделяют серы значительно больше, чем потребляется промышленностью для производства серной кислоты, удобрений и солей, изделий из сшитых каучуков, в сельском хозяйстве для борьбы с болезнями растений, при производстве красителей, пигментов и люминофоров, искусственного волокна, спичек и взрывчатых веществ, в медицине, при производстве других товарных продуктов.

Накопление сотен тысяч тонн отходов серы ежегодно является экологической угрозой для прилегающих территорий. Соединения серы по отрицательному воздействию на окружающую среду занимают одно из первых мест среди загрязняющих веществ. Помимо негативного экологического воздействия, элементарная сера в виде пыли раздражает органы дыхания, ПДК в воздухе составляет 0,07 мг/куб.м.

Многие свойства серы, а, следовательно, и области применения зависят от способа получения, физической формы серы, от содержания примесей и условий хранения.

На наш взгляд, требуется системная реализация инновационных разработок, связанных с утилизацией или переработкой серы в ценные товарные продукты.

Для северных территорий интерес представляют изделия из композитных материалов на основе серных вяжущих – серабетон и сераасфальт для строительства зданий, технических сооружений, дорог. Значительную долю в составе этих материалов кроме серы составляют инертные наполнители неорганической или органической природы – отходы переработки минерального сырья, автопокрышек, ряда химических производств.

Применение серы в качестве связующего требует соблюдения определенных условий при формировании серабетона и изделий из него. Известно, что под действием температурных перепадов, солнечной радиации и других атмосферных воздействий структурное состояние серы может изменяться за счет фазовых переходов.

С целью устранения недостатков, присущих чистой сере, для приготовления серного вяжущего подбирают различные добавки – модификаторы.

Все модифицирующие свойства серы добавки можно разделить на четыре группы: пластифицирующие, стабилизирующие, антипирены и антисептики.

Пластифицирующие добавки вводят в состав серного вяжущего с целью снижения хрупкости, увеличения прочности и замедления кристаллизации серы при охлаждении. К ним относятся: некоторые углеводороды, кумароновая смола, высокодисперсные формы углерода.

Стабилизирующие добавки предназначены для изменения структуры серы и повышения ее устойчивости к атмосферным условиям, химически агрессивным воздействиям. К ним относятся: ряд ненасыщенных и ароматических углеводородов, сераорганических соединений, элементарных неметаллов, др.

Антипирены применяют для снижения горючести серных композиций и, что особенно важно для снижения температуры вспышки серасодержащей массы при изготовлении сераасфальтовых смесей.

Антисептики используют для повышения биологической стойкости изделий на основе серных вяжущих.

Следует отметить, что состав модифицирующих добавок, их рецептурных соотношений и способы их введения в технологическую массу, как правило, являются результатом интеллектуальной деятельности и имеют охранные документы в виде патентов и/или ноу-хау.

Анализируя практические результаты применения композитов на основе серного вяжущего можно условно выделить ряд положительных и отрицательных качеств этих материалов. К достоинствам следует отнести высокую прочность, коррозионную стойкость, низкое водопоглощение, водонепроницаемость, морозостойкость и устойчивость к знакопеременным температурам, быстрый набор прочности, отверждение на морозе, незначительную усадку.

Существенным достоинством материалов на основе серного вяжущего является возможность многократной переработки брака, некондиционных изделий в товарную продукцию по той же технологической схеме.

Для преодоления оставшихся недостатков – низкая термостойкость и необходимость поиска и введения спецмодификаторов серы известны эффективные решения и подходы для их устранения или минимизации.

Существенным отличием технологии производства серного бетона от цементного аналога является отказ от использования воды в процессе изготовления.

Для производства товарной продукции могут быть задействованы мощности действующих асфальтобетонных заводов. Поэтому разработка новых и актуализация известных технологических схем производства строительных изделий из серных композитов с использованием техногенных отходов имеет хорошие перспективы.

По данным сайта Infomine.ru в России довольно много организаций, занимающихся вопросами утилизации серы (ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва, ООО «НИИЖБ», г. Москва, ОАО «Институт «Гинцветмет», г. Москва, Инновационный центр «Химтэк», г. Уфа, Республика Башкортостан, Норильский индустриальный институт, г. Норильск, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Республика Татарстан. В дополнение, известен ряд организаций, успешно внедривших технологию укладки сераасфальтобетонных дорожных покрытий, показавших перспективность и

рентабельность своих проектов (МАДИ, г. Москва, ООО «Инжиниринг», г. Астрахань, др.), ООО «Тиокомполит», Республика Татарстан.

С точки зрения утилизации отходов ТЭС (зола, шлаки), отвалы пустой породы, шламы и других подобных материалов вяжущее на основе серы формирует универсальную матрицу, связывающую токсичные, радиоактивные пылящие смеси. В этом несомненное преимущество серных композитов.

Таким образом, опираясь на успешный многолетний мировой опыт использования серы для развития дорожного и строительного производства и на собственные результаты авторы разработали конкретные предложения по использованию серы, накапливаемой в виде отходов при нефте- и газодобыче и переработке на месторождениях Усинского р-на, Республики Коми (ООО «Лукойл-Коми»).

Опираясь на проведенную подготовительную работу и уже реализованные в России и за рубежом проекты, уверенно можно констатировать, что увеличение использования модифицированной серы в промышленном и дорожном строительстве имеет хорошие перспективы.

Учитывая значительные преимущества серабетона и сераасфальта по сравнению с традиционными материалами (бетон, асфальт), изделия на их основе особенно будут востребованы при расширении освоения Арктических территорий Российской Федерации.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЭМИССИИ АММИАКА ИЗ ПОМЕЩЕНИЙ ДЛЯ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЕЙ

Н. В. Сырчина¹, Л. В. Пилип²

¹ *Вятский государственный университет, nvms1956@mail.ru*

² *Вятская государственная сельскохозяйственная академия,
pilip_larisa@mail.ru*

Аммиак (NH_3) относится к одной из химически активных форм азота. Экологические проблемы, связанные с поступлением химически активного азота в биосферу, обуславливают практическую значимость мер, направленных на контроль и снижение эмиссии NH_3 в окружающую среду. Важнейшим источником выделения NH_3 в атмосферный воздух являются отходы животноводческих предприятий, а именно навоз животных и помет птиц [1]. При хранении жидкого навоза в открытых хранилищах (без образования естественного плавающего слоя) в среднем в виде аммиака теряется около 15% азота. Поскольку доля аммонийного азота в общем азоте жидкого навоза свиней очень высока и достигает 60%, выбросы NH_3 представляют опасность не только для окружающей среды, но и существенно снижают ценность навоза как удобрения [2].

Аммиак выделяется как из свежего навоза, так и из навозных стоков, находящихся в состоянии анаэробного разложения. NH_3 образуется при разложении органических азотсодержащих соединений под действием уреазоактивных анаэробных бактерий, которые проявляют свою активность при pH 7,8–8,8. На

скорость выделения аммиака оказывают влияние различные факторы, однако, большинство проведенных исследований позволяют утверждать, что к самому значительному сокращению выбросов аммиака приводит сдвиг рН навозных стоков в кислую область [3, 4]. Подкисление навоза способствует снижению эмиссии аммиака в основном за счет перехода летучего NH_3 в нелетучую аммонийную форму, а также за счет снижения активности уреазы. При подкислении мочи газообразный аммиак переходит в раствор в форме иона аммония NH_4^+ , что ограничивает его выделение в атмосферу. Снижение рН до 5,0–5,5 приводит к инактивации уреазы, что резко сокращает выделение NH_3 из навоза. В диапазоне рН от 4,0 до 5,5 эмиссия аммиака сокращается соответственно на 95 и 82% [5]. Уменьшение активности уреазы наблюдается не только при рН < 5,0–5,5 но и при рН > 9. Однако, с повышением рН до 11 и выше, весь аммонийный азот переходит в форму NH_3 и выделяется в атмосферу. Прием подкисления навоза раствором серной кислоты для снижения эмиссии аммиака успешно используется на свинофермах Швеции, Дании и в других европейских странах. В РФ в этом направлении делаются только первые шаги.

Следует отметить, что для снижения рН навоза могут быть использованы и другие кислоты, например азотная, фосфорная, бензойная, молочная. Детальный анализ этого вопроса приведен в Рекомендациях Целевой группы по химически активному азоту ЕЭК ООН [6]. Недостаток органических кислот заключается в том, что они дороги, быстро разлагаются с выделением CO_2 ; кроме того, для достижения требуемого уровня рН органические кислоты необходимо добавлять в больших количествах, так как они являются слабыми кислотами и имеют низкую степень диссоциации. Определенные преимущества перед другими кислотами может проявлять азотная кислота, так как добавление этой кислоты в навоз способствует повышению содержания в нем азота. Вместе с тем азотная кислота имеет и существенные недостатки. В отличие от серной, азотная кислота является летучим соединением, что приводит к дополнительному загрязнению воздуха. HNO_3 разлагается на свету с образованием токсичных оксидов азота, проявляет выраженные окислительные свойства (что приводит к интенсивной коррозии оборудования), имеет более высокую стоимость, чем серная кислота. При использовании азотной кислоты уровень рН навоза должен доводиться до 4. Это необходимо для предотвращения развития процессов нитрификации и денитрификации, вызывающих потери нитратов и образование существенных объемов N_2O . При использовании фосфорной кислоты жидкий навоз «перегружается» фосфатами, что приводит к нарушению баланса азота, фосфора и калия, кроме того, стоимость ортофосфорной кислоты существенно превосходит стоимость серной кислоты.

Цель настоящей работы состояла в изучении возможности и целесообразности применения отходной серной кислоты для подкисления навозных стоков свиноводческих предприятий для снижения эмиссии аммиака.

Для выполнения исследований использовался свиной навоз, полученный из помещений, где содержатся свиньи 4–6 месячного возраста на откорме и серная кислота – отход производства хлора электрохимическим методом.

Массовая доля отходной кислоты составляла 86,99%. В качестве загрязняющих компонентов в отходной серной кислоте содержался хлор, массовая доля которого не превышала 0,01%. Наличие остаточного хлора позволяло обеспечить дополнительный дезинфицирующий эффект при обработке реагентом навозных стоков. Из концентрированной H_2SO_4 кислоты методом разбавления водой готовился рабочий раствор, который использовался для подкисления навоза.

Водородный показатель (рН) нативного свиного навоза составлял 7,6; влажность – 80%. рН навоза определялся потенциометрическим методом в солевой суспензии [7]. Влажность навоза определялась гравиметрическим методом (методом высушивания до постоянной массы при температуре 105° С) [8]. Содержание аммиака в пробах газа, выделяющегося из навоза, определялось методом поглощения NH_3 серной кислотой (концентрация поглощающего раствора H_2SO_4 – 0,005 моль/дм³). С учетом поправочного коэффициента и количества пропущенного через поглотители исследуемого воздуха, приведенного к нормальным условиям, устанавливали концентрацию аммиака (мг/л). Экспериментальные исследования выполнялись в лабораторных условиях в 3-х повторностях.

Исследования были направлены на решение двух основных задач: определение расхода серной кислоты для подкисления навоза до установленного уровня рН и получение количественных данных о степени снижения эмиссии аммиака из подкисленного серной кислотой навоза.

Данные о расходе H_2SO_4 на подкисление навоза необходимы для выполнения технологических и экономических расчетов. Свиной навоз является сложной многокомпонентной системой, обладающей выраженными буферными свойствами. Ионы водорода, образующиеся при диссоциации серной кислоты, могут связываться аммиаком с образованием ионов аммония, аминокруппами аминокислот и аминов, расходоваться на биохимические процессы, связываться фосфатами, карбонатами и др. В результате расход H_2SO_4 для обеспечения необходимого уровня рН повышается.

Буферные свойства навоза зависят от его состава и количества сухого вещества, поэтому расход H_2SO_4 будет существенно зависеть от влажности и состава отхода. Снижение доли сухого вещества в навозных стоках приведет к заметному уменьшению расхода реагента (H_2SO_4). Так, увеличение влажности с 80 до 98% эквивалентно уменьшению содержания сухого вещества в навозных стоках в 10 раз, а с 80 до 99% – в 20 раз. В опубликованных источниках данные о расходе кислот для подкисления навоза отсутствуют. Поэтому выполненные исследования представляют большой практический интерес.

Серная кислота добавлялась в пробу навоза порциями. После каждой добавки навоз перемешивался. Согласно полученным данным, для снижения рН одной тонны нативного свиного навоза (влажностью 80%) с 7,6 до 5,5 требуется 9,77 кг отходной серной кислоты (87% масс.).

Полученные результаты могут быть использованы только для ориентировочных (прикидочных) расчетов. Более точные данные, необходимые для тех-

нологических расчетов, можно получить в конкретных производственных условиях.

Данные о влиянии подкисления на эмиссию аммиака из свиного навоза представлены на рисунке.

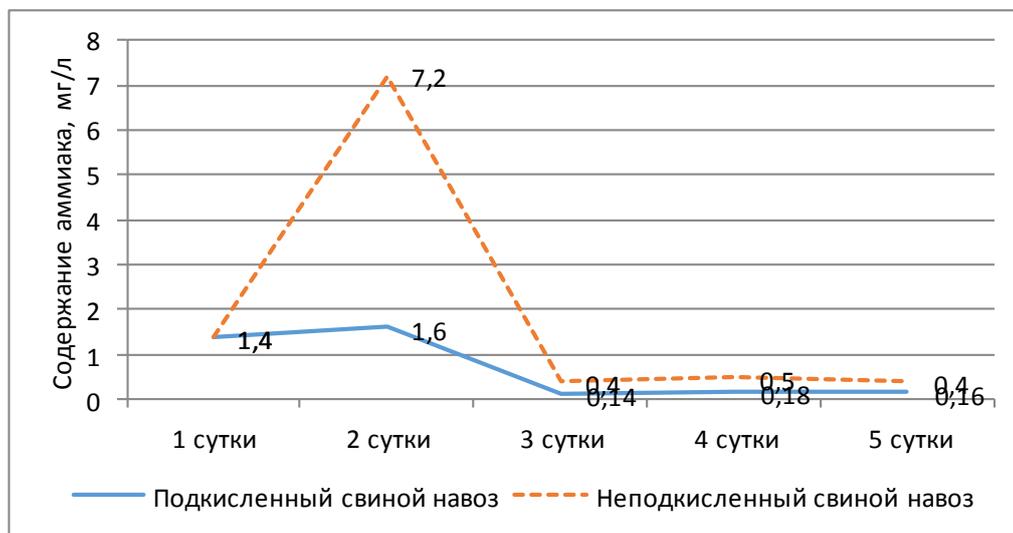


Рис. Зависимость содержания аммиака в выделяемых газах (мг/л) от pH навоза (pH подкисленного серной кислотой навоза: $5,5 \pm 0,2$; pH неподкисленного навоза: $7,4 \pm 0,1$)

Данные, представленные на рисунке, свидетельствуют о том, что наиболее активная эмиссия аммиака из свежих навозных стоков наблюдается в первые и вторые сутки; подкисление свиного навоза серной кислотой до pH 5,5 приводит к уменьшению выделения аммиака в 4,5 раза на вторые сутки эксперимента и в 2,5–2,7 раза в последующий период.

При содержании в свинарнике ~2000 животных средней массой 100 кг образование навозных стоков будет составлять примерно 575 кг/час. Влажность навозных стоков обычно находится в пределах 97%. В пересчете на влажность 80 % масса стоков составит 87 кг. При влажности (80%) на подкисление 87 кг навоза до pH 5,5 расход отходной серной кислоты ориентировочно составит 0,83 кг/час (при массовой доле H_2SO_4 87%), т. е. 0,96% от массы образующегося навоза.

Поросята на откорме выделяют в среднем $24 \cdot 10^{-6}$ – $26 \cdot 10^{-6}$ г/с аммиака на 100 кг живой массы (удельное выделение загрязняющих веществ непосредственно от животных). Величина удельного выделения аммиака в атмосферу из навозонакопителей составляет $500 \cdot 10^{-6}$ – $550 \cdot 10^{-6}$ г/с на 100 кг живой массы [9, 10]. За месяц из свинарника на 2000 голов ориентировочно выделится 2900 кг NH_3 (при содержании поросят на откорме со средней массой животных 100 кг). Если принять, что за счет подкисления серной кислотой эмиссия аммиака может снизиться на 70%, т. е. на 2030 кг, то максимальные расходы на снижение эмиссии 1 кг аммиака из навоза составят 6,2 рубля или 0,087 евро. Данные расчеты выполнены исходя из стоимости отходной серной кислоты, которая на порядок ниже, чем стоимость товарной H_2SO_4 .

Выводы. Результаты выполненных исследований свидетельствуют о том, что обработка свиного навоза раствором серной кислоты является эффективным, малозатратным и технологически простым приемом, приводящим к существенному снижению эмиссии аммиака в атмосферу и улучшению микроклимата в помещениях для содержания животных.

Внедрение технологии подкисления навозных стоков серной кислотой позволит не только снизить эмиссию аммиака, но и полностью решить проблему рациональной утилизации отходной серной кислоты, не содержащей опасных примесей, например, серной кислоты, образующейся в качестве отхода в процессе электрохимического производства хлора.

Литература

1. Хатчингс Н., Амон Б., Деммген У., Уэбб Д. Руководство по инвентаризации выбросов ЕМЕП/ЕАОС. 2009. 73 с.
2. Гриднев П. И., Гриднева Т. Т. Эмиссия парниковых газов и аммиака из навоза в процессе уборки и подготовки его к использованию // Вестник ВНИИМЖ. 2017. № 1 (25). С. 25–33.
3. Schneider F. Emissionspotenzial landwirtschaftlicher Tierhaltungen // Landtechnik. 2006. № 4. P. 218–219.
4. Тарасов С. Скандинавский опыт снижения экологических рисков при интенсивном применении органических удобрений // Международный сельскохозяйственный журнал. 2017. № 3. С. 32–37.
5. Терентьев Ю. Н., Сырчина Н. В., Ашихмина Т. Я., Пилип Л. В. Снижение эмиссии запахообразующих веществ в условиях промышленных свиноводческих предприятий // Теоретическая и прикладная экология. 2019. № 2. С. 113–120.
6. ГОСТ 27979-88 Удобрения органические. Методы определения рН.
7. ГОСТ 26713-85 Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка.
8. Bittman S., Dedina M., Howard C. M., Oenema O., Sutton M. A. Сокращение выбросов аммиака: меры и действия. Рекомендации Целевой группы по химически активному азоту ЕЭК ООН. Центр экологии и гидрологии. Эдинбург, Великобритания. 2014. 101 с.
9. Сборник показателей эмиссии (удельных выбросов) загрязняющих веществ в атмосферный воздух разными производствами. Т. 3. Донецк. 2004 [Электронный ресурс] http://online.budstandart.com/ru/catalog/doc-page.html?id_doc=53397 (Дата обращения: 25.10.2019).
10. Методика расчета выделений (выбросов) загрязняющих веществ в атмосферу от животноводческих комплексов и звероферм (по величинам удельных показателей). СПб., 1999.

РАЗРАБОТКА УНИФИЦИРОВАННОЙ ЭКСПРЕССНОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

А. С. Грищенко, Д. Б. Петренко, Н. Д. Свердлова, Н. В. Васильев
Московский государственный областной университет, kaf-obhim@mgou.ru

В последние годы приоритетным направлением разработки технологий переработки техногенных отходов является учет эколого-экономического аспекта, предполагающего минимизацию или полное исключение образования

вторичных отходов, с тем, чтобы не образовывать на месте одного склада другой. Это заставляет рассматривать в качестве приоритетных компонентов при разработке технологий переработки зол углей, пиритных огарков, шламов и других отходов добычи и обогащения полезных ископаемых порообразующие элементы, такие как SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO и P_2O_5 .

Создание технологий переработки техногенных отходов с вовлечением в нее макрокомпонентов не возможно без использования экспрессных и достоверных аналитических методик. В настоящее время для определения макрокомпонентного состава различных природных и промышленных объектов широкое применение нашел метод рентгенофлуоресцентного анализа, однако он достаточно дорог, не универсален и требует наличия значительного количества градуировочных образцов с матрицей, близкой к анализируемым пробам.

Разработанные в 1950-е – 1980-е годы методики анализа силикатных материалов [1–3] предполагают выполнение большого количества операций, сложны в исполнении и требуют очень высокой квалификации аналитика и малоприменимы в массовом анализе. В работах последних лет неоднократно предпринимались попытки разработки экспрессных методов анализа силикатных материалов [4–6] с применением систем микроволнового и автоклавного разложения. Однако применимость их в массовом анализе техногенных объектов со сложной матрицей не изучена, кроме того, автоклавная техника и микроволновые системы разложения все еще имеют достаточно высокую стоимость и не всегда коммерчески доступны производственным лабораториям.

В этой связи представляется актуальной разработка методики, позволяющей проводить экспрессный анализ техногенных отходов различного состава на содержание макрокомпонентов без использования дорогостоящего оборудования, реагентов и трудоемких операций.

Настоящая работа посвящена разработке методики определения SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO и P_2O_5 после перевода пробы в раствор методом сплавления, переводе полученного плава в солянокислотный раствор и определении элементов в нем методами спектрофотометрии (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5) и атомно-абсорбционной спектрометрии (CaO , MgO).

Для перевода образцов в раствор использовали достаточно универсальную схему, основанную на сплавлении навески пробы массой 90–110 мг со смесью гидроксида натрия (3,0 г) и пероксида натрия (0,7 г) в никелевом тигле при температуре 550 °С. Никелевые тигли удобны в работе, и являются хорошей альтернативой тиглям из дорогостоящих (платины, стеклоуглерода) и загрязняющих пробы определяемыми компонентами материалов (корунда, алунда, стали, фарфора и др.).

При сплавлении в никелевых тиглях при подобранной температуре в течение 30–40 мин. не происходит их существенной коррозии, в раствор переходит 10–15 мг никеля, что не мешает выполнению анализа. В отличие от классического сплавления со смесью соды и буры [1, 2], плав легко и в течение короткого времени переводится в раствор выщелачиванием горячей водой и последующим добавлением соляной кислоты до ее концентрации в растворе 0,5 моль/дм³. При применении описанного подхода удается перевести в раствор

железные руды и продукты их переработки, золы углей, руды редких металлов с высоким содержанием кварца, хромовые руды, горные породы и целый ряд других объектов.

Для определения породообразующих элементов готовят растворы, содержащие 90–110 мг исследуемого вещества в 0,5 дм³ раствора, из аликвотных частей которого определяют SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ и P₂O₅ спектрофотометрическими методами и при необходимости CaO и MgO – атомно-абсорбционными. Также возможно определение в полученном растворе и ряда микроэлементов – Be, Cr, F, Mn и др.

Для определения SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ в разработанной методике предлагается использовать известные реагенты – молибдат аммония в присутствии метола, антразохром, 2,2'-дипиридил, и диантипирилметан соответственно. Указанные реагенты применяются в составе объединенных растворов, содержащих сам реагент, буферный раствор и необходимые маскирующие компоненты, что позволяет сократить время выполнения анализа в 4–5 раз по сравнению с известными методиками. Для построения градуировочных графиков удобно использовать растворы стандартных образцов с близким к анализируемому пробам составом. В нашей практике для этой цели наибольшее применение нашли стандартные образцы ГСО 2125-81 (МК-1, Рыжик), ГСО 519-84П (СТ-1а), ГСО 9237-2008 (ЗУК-2).

Для определения алюминия нами применена реакция образования его комплексного соединения с антразохромом [7], поскольку развитие окраски с этим реагентом происходит достаточно быстро (20 мин), в отличие от обычно употребляемого алюминона, окраска с которым развивается 3–4 часа [1, 2, 4]. Для определения кальция и магния использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен-воздух с применением буферного раствора на основе хлорида лантана.

Методика апробирована на пробах различного состава (горных породах, продуктах переработки хромовых, железных руд, бокситов и др.) и показывает хорошую сходимость с паспортными значениями для стандартных образцов и данными, полученными методом рентгенофлуоресцентного анализа (табл.).

Таблица

Результаты определения породообразующих элементов в пробах техногенных отходов и продуктов их переработки ($n = 3$; $P = 0,95$)

Компонент	Значение, %	Образец				
		ГСО 2125-81 (гранодиорит)	хвосты переработки хромовой руды	зола сжигания каменного угля	промпродукт переработки железной руды	хвосты переработки бокситов
1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	Аттестов.	64,08±0,12	27,50	65,1	30,7	16,2
	Найдено	64,25±0,20	27,3±0,2	64,8±0,2	30,9±0,2	16,3±0,2
Al ₂ O ₃	Аттестов.	15,35±0,09	но	26,7	20,1	4,29
	Найдено	15,10±0,20	но	25,9±0,5	19,8±0,4	4,00±0,10

1	2	3	4	5	6	7
Fe ₂ O ₃	Аттестов.	5,23±0,07	10,28	3,2	26,20	18,7
	Найдено	5,20±0,20	10,18	3,2±0,2	26,5±0,5	19,2±0,4
TiO ₂	Аттестов.	0,51±0,01	но	1,15	0,31	2,92
	Найдено	0,52±0,04	но	1,10±0,05	0,25±0,05	2,86±0,10
CaO	Аттестов.	3,93±0,05	но	но	но	31,60
	Найдено	4,00±0,10	но	но	но	31,0±0,4
P ₂ O ₅	Аттестов.	0,23±0,01	но	но	но	0,12
	Найдено	0,26±0,03	но	но	но	0,10±0,01
MgO	Аттестов.	1,87±0,06	23,88	но	но	но
	Найдено	2,0±0,12	23,10±0,25	но	но	но

Примечание: но – не определяли.

Таким образом, предложен способ разложения проб методом сплавления в никелевых тиглях в сочетании с последующим определением порообразующих элементов методами спектрофотометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии. Общая продолжительность анализа по сравнению со стандартными методиками сокращена в несколько раз и составляет 2 рабочих дня 15 одновременно анализируемых проб на 7 компонентов.

Литература

1. Пономарев А. И. Методы химического анализа минералов и горных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 414 с.
2. Методика НСАМ 138-Х. Химические методы. Методика количественного химического анализа. Ускоренные методы определения порообразующих элементов в горных породах и рудах. М.: ВИМС, 1976. 58 с.
3. Джеффри П. Химические методы анализа горных пород. М.: Мир, 1983. 470 с.
4. Корсакова Н. В., Торопченкова Е. С., Кригман Л. В. и др. Анализ силикатных материалов с использованием микроволновой пробоподготовки // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 4. С. 23–27.
5. Karpov Yu. A., Orlova V. A. Modern methods of autoclave sample preparation in chemical analysis of substances and materials // Inorganic Materials. 2008. V. 44. № 14. P. 1501–1508.
6. Okina O. I. Lyapunov S. M., Dubensky A. S. Influence of sample treatment after bomb digestion on determination of trace elements in rock samples by ICP-MS // Microchemical Journal. 2018. V. 140. P. 123–128.
7. Басаргин Н. Н., Быкова В. С., Полупанова Л. И. Фотометрическое определение алюминия в силикатных породах с антразохромом // Теоретические и практические вопросы применения органических реагентов. М.: Наука, 1976. С. 119–124.

ПРОИЗВОДСТВЕННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС «КАМБАРКА» ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ, КАК ВАЖНЫЙ ЭЛЕМЕНТ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ МЕЖРЕГИОНАЛЬНОГО ИНДУСТРИАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА

В. Г. Петров, М. Ю. Альес, М. А. Шумилова
Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
petrov@udman.ru

Перепрофилирование 4-х объектов по уничтожению химического оружия в предприятия по обезвреживанию опасных промышленных отходов в рамках выполнения Постановления Правительства РФ № 540 от 30.04.19 «Об осуществлении бюджетных инвестиций за счет средств федерального бюджета в объекты капитального строительства в рамках Федерального проекта «Инфраструктура для обращения с отходами 1,2 класса опасности» создает благоприятные условия для решения острых экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды отходами производства, в наиболее промышленно-развитых регионах РФ: в бассейнах крупнейших рек европейской части р. Волги и р. Камы (Промышленно технологические комплексы (ПТК) «Горный», «Камбарка», «Марадыковский») и Уральском индустриальном районе (ПТК «Щучье»). Обезвреживание опасных промышленных отходов на этих ПТК создаст условия для устойчивого развития указанных регионов, снизив негативное воздействие производств на окружающую среду [1, 2].

ПТК «Камбарка» будет иметь важное значение для индустриального развития таких регионов, как Удмуртская Республика (УР), Республики Татарстан и Башкортостан, часть Кировской области и Пермского края. Далее приведено несколько проектов по обезвреживанию отходов, для которых специалисты УдмФИЦ УрО РАН могли бы предложить свои решения при создании ПТК «Камбарка» [3].

Обезвреживание отходов гальвано-химических производств. К такому виду отходов могут быть отнесены отработанные растворы и реагенты гальвано-химических производств, а также гальваношламы. При эксплуатации гальвано-химических растворов в них происходит накапливание тех или иных примесей и изменение состава, что приводит к изменению качества гальванических покрытий и утрачиваются необходимые производственные свойства. Вследствие этого такие растворы выводятся из технологических схем обработки металлов и производится их обезвреживание или регенерация, с частичным или полным восстановлением необходимых свойств. Такие растворы, как правило, имеют высокие концентрации токсичных веществ и, согласно [4], относятся к 1-му классу опасности. Шламы (осадки) гальвано-химических производств, как правило образуются на производственных очистных сооружениях предприятий, где одновременно происходит нейтрализация сточных вод с доведением значений $pH = 6-7$ и осаждение нерастворимых соединений тяжелых металлов. Существуют различные способы очистки сточных вод, включающие: физико-химические, био-химические методы. В соответствии с этим состав шламов

также может изменяться. Осадки, образующиеся на очистных производственных сооружениях представляют из себя, как правило, пастообразные отходы с содержанием влаги от 70% до 95–97%, в зависимости способа обезвреживания осадков, применяющегося на предприятии. Шламы гальвано-химических производств относятся, в зависимости от состава, к 1–3 классу опасности [4].

Для обслуживания гальвано-химических производств (ГХП) предприятий необходимо создать специализированные технологические линии на ПТК «Камбарка», как это предполагается в Технических решениях [5], однако перечень отходов для обезвреживания должен быть существенно расширен. На ПТК «Камбарка» отходы ГХП должны быть предварительно разделены, так как в этом случае их утилизация упрощается. Такое предприятие может иметь несколько гибких, перенастраиваемых, технологических линий по обработке отходов на основе Zn, Ni, Cr, Cu и др. металлов, с получением промышленной продукции: промышленных концентратов цветных металлов, пигментов, коагулянтов, катализаторов нефтехимического синтеза, строительных материалов и пр. [1–3, 6]. Такие гибкие технологические линии могут включать в себя технологические переделы, связанные с процессами растворения, окисления-восстановления, осаждения, фильтрации и др., с использованием различных методов разделения, сушки получаемых веществ и материалов. Для сбора и транспортировки отходов от предприятий, где они образуются, к ПТК «Камбарка» необходимо предусмотреть использование специальных транспортных средств, оснащенных различными устройствами и приспособлениями, облегчающими работу с жидкими, пастообразными токсичными отходами и агрессивными средами. Отходы не должны смешиваться, как было сказано выше, что упрощает их утилизацию. Для этого целесообразно использовать специальные транспортно-технологические контейнеры. Контейнеры, в зависимости от вида отходов, должны иметь свою маркировку, цвет, могут быть оснащены датчиками для контроля их перемещения через систему «ГЛЮНАСС». Контейнеры должны исключать попадание опасных отходов в окружающую среду при их транспортировке и возможных дорожно-транспортных происшествиях. Также в контейнерах можно производить первичное обезвреживание токсичных веществ.

Обезвреживание отработанных химических источников тока (ХИТ). На ПТК «Камбарка» может быть организована переработка отработанных химических источников тока – батареек. Исследования показали, что большинство батареек, относящихся к т. н. щелочным и солевым [7, 8], достаточно легко сортируются и утилизируются с получением различных ценных материалов. Сбор отработанных ХИТ также легко организовать. Места сбора могут быть максимально приближены к населению, находиться, например, в подъездах многоквартирных домов (рис. 1).



Рис. 1. Организация мест сбора использованных ХИТ и материалы, полученные при утилизации щелочных и солевых ХИТ

Термическое обезвреживание отходов при контроле образования диоксинов. На основании термодинамических и кинетических расчетов синтеза диоксинов разработаны рекомендации для соответствия выбросов установок по сжиганию отходов Европейскому Нормативу (ЕН) по содержанию диоксинов. На основании этих данных может быть осуществлен параметрический контроль образования диоксинов на ПТК «Камбарка» и других объектах при термическом обезвреживании отходов [9]. Схема организации процесса сжигания приведена на рисунке 2.

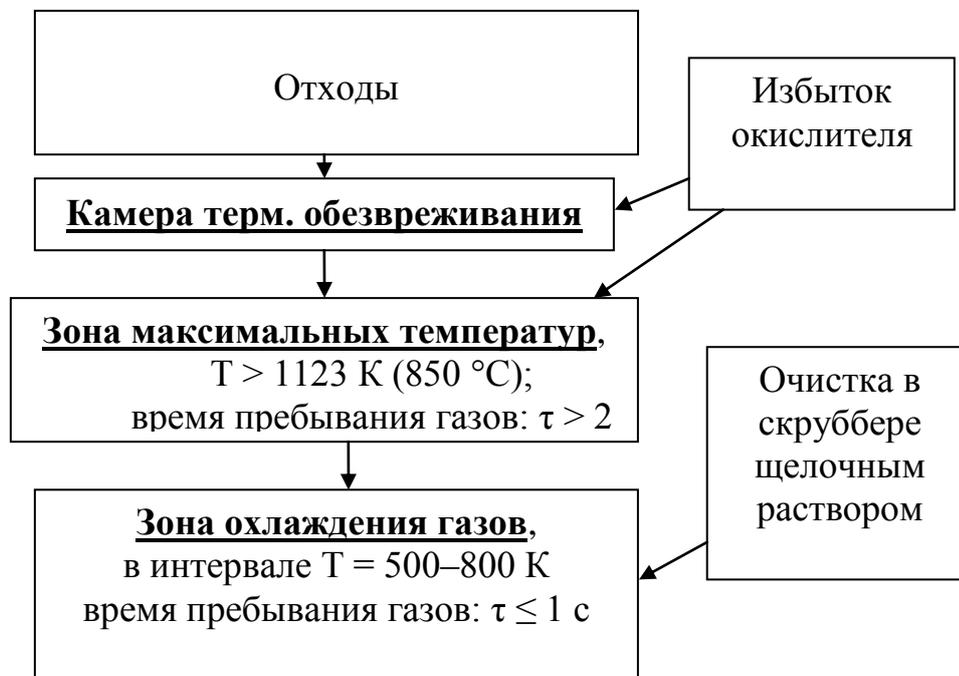


Рис. 2. Схема организации процесса сжигания для соответствия содержания диоксинов ЕН

Совершенствование системы экологического мониторинга. Нами предложен новый подход в организации объективного контроля поступления поллютантов в почву с использованием специальных устройств, т. н. «ловушек» [10]. Устройство представляет собой разборную колонку из полимерного материала, состоящую из двух частей, разделенных фильтрующей перегородкой. В верхнюю часть колонки с открытой фиксированной поверхностью засыпается инертный фильтрующий материал (промытый и высушенный песок) сверху фильтра в нижней части находится приемник для фильтрата. «Ловушка» устанавливается в пробуренные углубления в грунте, что снижает вероятность случайного ее повреждения, а также исключает потери легкорастворимых поллютантов под воздействием атмосферных осадков за счет вымывания их в расположенные ниже почвенные горизонты. Через определенные временные интервалы производится отбор фильтрата, определяется его объем и концентрация содержащихся в нем загрязняющих веществ.

Таким образом, ПТК «Камбарка» может стать важным элементом устойчивого развития как УР, так и соседних регионов, снизив воздействие на загрязнение природной среды промышленных отходов. При этом может быть возвращено значительное количество ценных компонентов в народное хозяйство, которые в настоящее время безвозвратно теряются с промышленными отходами.

Литература

1. Петров В. Г. О перспективах переработки и обезвреживания промышленных отходов в Удмуртской Республике // Вестник Удмуртского университета. Серия «Физика и Химия», 2013. Вып.2. С. 3–15.
2. Петров В. Г. Переработка и обезвреживание промышленных отходов в Удмуртской Республике // Наука Удмуртии. 2017. № 4 (82). С. 133–148.
3. Предложения по участию УдмФИЦ УрО РАН в НИР и ОКР, связанных с созданием объекта по обезвреживанию опасных отходов на перепрофилированном объекте в г. Камбарке. Ижевск: УдмФИЦ УрО РАН, 2019. 7 с.
4. Классификатор токсичных отходов производства и потребления Удмуртской Республики. Ижевск: Комитет по охране окружающей среды УР, 1996. 18 с.
5. Технологические решения по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов при проектировании производственно-технических комплексов. М.: «РосРАО», 2019. 105 с.
6. Петров В. Г., Меркушев Ю. Н. Опыт обезвреживания и утилизации промышленных отходов на АО «Ижевский радиозавод» // Наука Удмуртии. 2018. № 4 (86). С. 65–67.
7. Петров В. Г., Балицкий Я. А., Ханнанов Д. А., Шумилова М. А. Исследование загрязнения почвы использованными химическими источниками тока // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. 2017. № 4. С. 115–123.
8. Ханнанов Д. А., Балицкий Я. А., Петров В. Г. Переработка использованных химических источников тока // Наука Удмуртии. 2017. № 4 (82). С. 174–179.
9. Петров В. Г. Расчет количества образовавшихся диоксинов в дымовых газах установок по сжиганию отходов и оценка токсичности газовой смеси // Химическая физика и мезоскопия. 2016. Т. 18. № 3. С. 460–467.
10. Петров В. Г., Шумилова М. А. Устройство для мониторинга промышленного загрязнения почвы и грунтовых вод. Патент РФ на изобретение № 2595653, приоритет от 15.12.14.

МОЛИБДЕНОШЕЕЛИТОВЫЕ ОТХОДЫ ПРОМЫШЛЕННОСТИ – ЦЕННОЕ УДОБРЕНИЕ

С. А. Бекузарова¹, Г. П. Хубаева², Г. В. Луценко³

¹ Горский государственный аграрный университет,

² Северо-Кавказский горно-металлургический институт,

³ Северо-Кавказский НИИ горного и предгорного сельского хозяйства
ВНЦ РАН, bekos37@mail.ru

Главная причина снижения плодородия почвы – недостаточное применение органических удобрений.

Минимальная годовая потребность пахотных земель в России в этих удобрениях – свыше 900 млн т. [1]. В настоящее время вносится 8–10% от требуемого количества.

Из-за высоких цен сократилось и применение минеральных удобрений.

В сложившихся хозяйственно-экономических условиях для сохранения плодородия почвы и обеспечения стабильной урожайности кроме навоза необходимо использовать природные биологические средства. Среди них наиболее просты в применении и мало затратны сидераты, то есть зеленые удобрения.

В последние годы сокращается ассортимент выращиваемых культур, часто представляющих большую ценность для жизнедеятельности человека и сельскохозяйственных животных. Например, сильно сократились посевы однолетних кормовых культур, обеспечивающие не только высококачественными кормами животных, но и повышающие плодородие почв.

Помимо того, что сужается ассортимент выращиваемых сельскохозяйственных культур, сокращается число сортов, относящихся к разным культурам. Это касается таких однолетних кормовых культур, как пайза, могар.

Для производства семян этих культур применяют широкорядный посев, чередуя размещение злаковых и бобовых компонентов [2, 3], запахивая при этом пожнивные остатки бобовых в междурядья как сидерат.

Однако данный способ недостаточно эффективен, так как не обеспечивает растения злаковых просовидных культур необходимыми элементами питания.

С целью повышения продуктивности семян однолетних культур осенью высевали два вида однолетнего клевера: открытозевого (*Trifolium apertum* L.) и инкарнатного (*Trifolium incarnatum* L.). Посевы размещали широкорядно (ширина междурядий 50 см). Эти два вида клевера имеют короткий период вегетации. Норма посева семян в пределах 8–10 кг/га. Посеянные клевера до холодов (2–3 декада октября), к зиме образуют хорошую отаву. Весной возобновляют рост и к лету формируют мощную кормовую массу. Содержание белка у них колеблется по годам, достигая 16–19% на сухое вещество, содержание сахаров до 2%, каротина от 3 до 7 мг% на сырое вещество. Урожайность зеленой массы достаточно высокая и составляет 500–600 ц/га, а семян 3,5–4 ц/га [4].

Основное их достоинство – накопление биологического азота за счет клубеньковых бактерий на корневой системе.

Используя эти особенности, короткий период вегетации и интенсивное отрастание весной, клевера запахивали на сидерат.

Для повышения азотофиксирующей способности семена высевали в смеси с молибденсодержащими отходами промышленного производства в соотношении 1:1, а злаковые травы высевали весной, запахивая бобовый компонент в междурядьях на сидерат, оставляя злаковые растения на семена.

Молибденсодержащие отходы завода «Победит» г. Владикавказа, представляют собой отходы молибденового производства и содержат (%): – молибден 3–4; медь – 30–35, железо – 12–13, серу 15–16. Соотношение семян и отходов завода обеспечивает интенсивный рост бобовой культуры клевера, активизируя развитие клубеньковых азотофиксирующих бактерий, расположенных на корнях растений, обогащая почву биологическим азотом, необходимым для роста и созревания растений однолетних кормовых культур могоара и пайзы.

Опыты закладывали на экспериментальном участке Горского ГАУ (с. Фигдон) на высоте 1300 м над уровнем моря. При посеве использовали новые сорта злаковых трав селекции СКНИИГПСХ: могоар Кабир, пайза София. Клевер открытозевый Майкопец 12, клевер инкарнатный – интродуцент из Германии. Злаковые травы высевали весной в междурядья клевера из расчета 6 кг/га; пайзы и могоара по – 10 кг/га. Площадь каждой делянки составляла 10 м² в 3-х кратной повторности.

Заделка междурядий создает благоприятные условия для роста кормовых культур, очищает почву от сорных растений. Молибденсодержащие отходы, смешанные с мелкими семенами клевера открытозевского или инкарнатного, обеспечивают питание растения возделываемых культур.

В таблице приведены данные эксперимента, которые показывают что при запашке молибденсодержащих отходов, внесенных вместе с семенами клевера, количество биологического азота увеличивается до 162 кг/га. При этом возрастает урожай семян возделываемых культур на 62–92% в сравнении с контролем, а масса 1000 семян возрастает у пайзы с 2,4 до 3,8 г, могоара с 1,6 до 3,6 г.

Таблица

Урожай семян просовидных культур в зависимости от запашки на сидерат однолетних видов клевера

Вариант опыта	Содержание биологического азота в почве, кг/га	Урожай семян злаковых трав кг/га	
		пайза	могоар
Посев клевера в междурядьях однолетних злаковых культур – контроль	85	360	420
Внесение молибденсодержащих удобрений	126	410	480
Запашка клевера на сидерат + микроэлементы (Mo)	138	520	560
Запашка клевера на сидерат в междурядьях злаковых трав + молибденсодержащие отходы	162	600	680

К весне, к моменту посева злаковых трав, клевера имеют достаточно развитую систему корней с количеством клубеньков на каждом растении бо-

лее 200 шт. При запашке клеверов на сидерат междурядья злаковых обогащаются биологическим азотом, что способствует улучшению роста и развития семенных участков пайзы и могоара.

Утилизируя отходы промышленности, содержащие молибден, можно получить значительные прибавки урожая семян злаковых трав с одновременным улучшением плодородия почв.

Сидеральные культуры однолетних клеверов улучшают качественные показатели почвы, обеспечивая их биологическим азотом и достаточным количеством органических веществ.

Литература

1. Скорочкин Ю. П., Брюхова З. Я. Сидеральный пар и солома – элементы биологизации земледелия в условиях Северо-Восточной части ЦЧР // Земледелие. 2011. № 3. С. 20–21.
2. Бекузарова С. А., Юлдашев М. А., Абаев А. А., Биченова Л. З. Способ возделывания амаранта на семена. Патент на изобретение № 2294077. Опубликовано 27.02.2007 г.
3. Бекузарова С. А., Бадтиев А. А., Цагараева Э. А. и др. Способ возделывания тимopheевки на семена. Патент на изобретение № 2373688. Опубликовано 20.01. 2006 г.
4. Горковенко Л. Г., Сторожик Э. С., Осецкий С. И. и др. Клевер открытозевый Майкопец-12 – новая бобовая кормовая культура и источник антиоксидантных веществ // Нетрадиционное растениеводство. Симферополь, 2006. С. 196–198.

ГЛАУКОНИТЫ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ ВЯТСКО-КАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*Н. В. Сырчина¹, Н. Н. Богатырёва¹, Т. Я. Ашихмина^{1, 2},
В. А. Козвонин¹, А. В. Малышева¹, И. А. Потапова¹,
А. Е. Мельникова¹*

¹ *Вятский государственный университет, nvms1956@mail.ru*

² *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН*

К числу важнейших полезных ископаемых Кировской области относятся фосфоритовые руды Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна (Вятско-Камского месторождения фосфоритов). Фосфоритные руды данного месторождения, представляют собой конкреции (желваки) фосфоритов, сгруженные в кварцево-глауконитовых песках. Содержание глауконитов в руде варьирует в широких пределах и может достигать 70 и более процентов, причем данный минерал входит не только в состав вмещающих пород (кварцево-глауконитовых песков), но и в состав фосфоритовых конкреций (от 10 до 30, в отдельных случаях до 40%) [1, 2]. До последнего времени добыча руды на месторождении производилась только с целью выделения из нее фосфатного материала (фосфоритов), верхнекамские глаукониты не находили практического применения. Вместе с тем многочисленными исследованиями доказано, что глаукониты являются ценным минеральным сырьем, которое можно использовать для изготовления натуральных пигментов, сорбентов, фосфорно-калийных удобрений, почвенных мелиорантов, питательных грунтов, кормовых добавок, фармацевтических и косметологических препаратов.

В составе кварцево-глауконитовых песков и фосфоритовых конкреций преобладает зернистый глауконит. Форма зерен весьма разнообразна: сферическая, грушевидная, вытянутая, неправильная, оскольчатая с преобладанием округлой формы. На поверхности зерен хорошо видны рыхлые вкрапления соединений железа охристого цвета, а также белесые разводы и пятна других минералов (рис.).

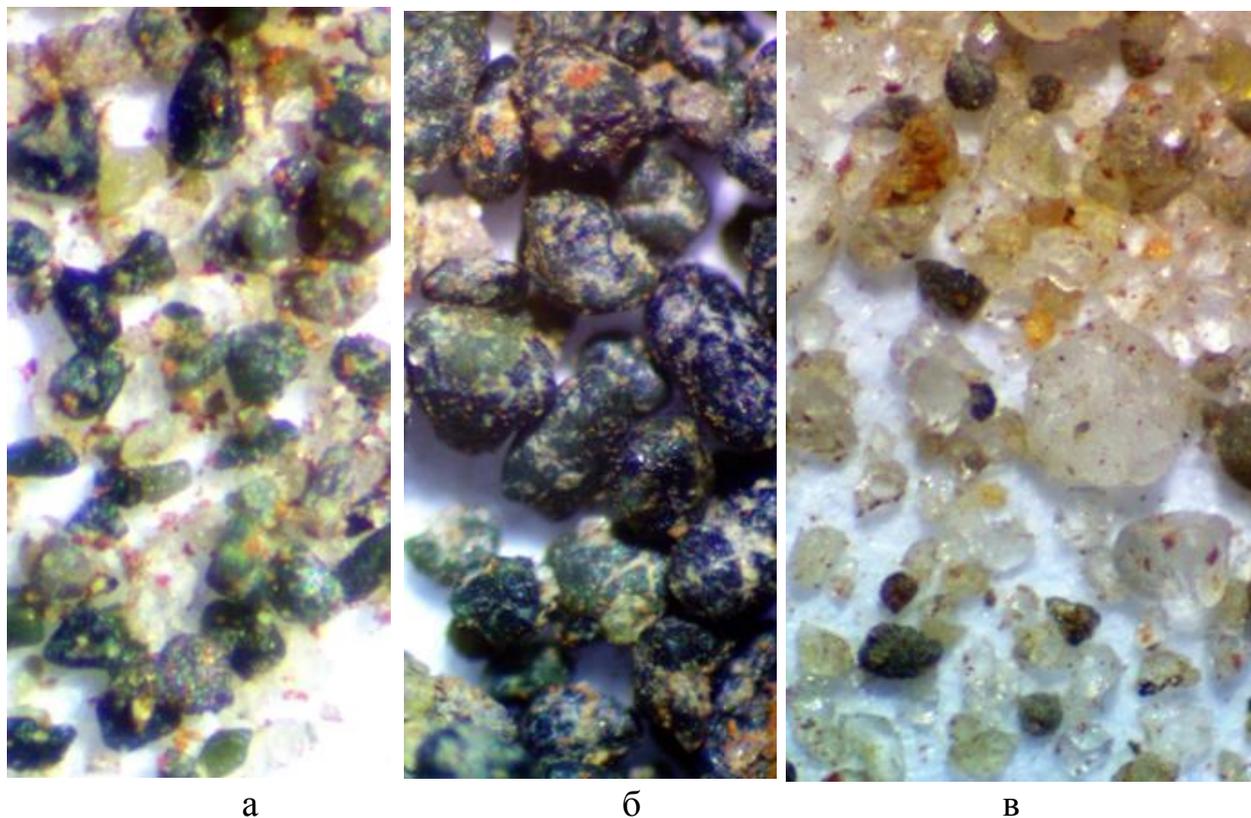


Рис. Фотографии образцов, сделанные с помощью стереоскопического микроскопа МСП-1 вариант 22: а) кварцево-глауконитовый песок; б) глауконит; в) немагнитная фракция

Цвет глауконита неоднородный. Цветовая гамма зерен варьирует от светло-зеленого, до темного сине-зеленого. Согласно данным химического анализа, глауконит соответствует алюмоферрисиликату калия с преобладающим содержанием Fe(III) по сравнению с Fe(II). Соотношение полуторных оксидов Fe(III):Al(III) в глауконите изменяется в пределах от 1,6 до 0,9 [1, 2]. В состав глауконита входит до 6 и более процентов P_2O_5 , до 6,5% K_2O , до 13% Fe_2O_3 , до 3,5% CaO , до 53% SiO_2 , а также ряд других элементов, включая токсичные (мышьяк, стронций, барий и др.). Возможные направления практического применения глауконита во многом определяются особенностями его химического состава, в частности, содержанием токсичных элементов. В связи с этим работы, направленные на детальное изучение элементного состава вятскокамских фосфоритов имеют большое практическое значение.

Цель настоящей работы заключалась в изучении особенностей химического состава глауконитов Вятско-Камского месторождения фосфоритов с це-

люю выявления наиболее перспективных направлений практического использования соответствующего минерала.

Образцы кварцево-глауконитовых песков для проведения исследований отбирались на территории хвостохранилища Вехнекамского фосфоритного рудника. Выделение глауконита из состава кварцево-глауконитовых песков выполнялось с помощью неодимовых магнитов. Следует отметить, что добиться полного разделения анализируемых образцов на магнитную и немагнитную фракции достаточно трудно, поскольку зерна глауконита образуют сростки с кристаллами других минералов. Чистота выделенного глауконита контролировалась с помощью стереоскопического микроскопа. На рисунке приведены микрофотографии кварцево-глауконитового песка, а также магнитной и немагнитной фракций, выделенных из соответствующих образцов.

Элементный анализ выделенного глауконита проводился масс-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой. Определение фосфора проводилось спектрофотометрическим методом.

Содержание глауконита в отобранных образцах составляло 71...74 %.

Данные о химическом составе выделенного глауконита приведены в таблице.

Таблица

Химический состав образцов глауконита Вятско-Камского месторождения

Компонент	Содержание, %	
P ₂ O ₅	6,2±0,9	
Al ₂ O ₃	7,6±1,1	
SiO ₂	35,8±5,4	
CaO	17,1±2,5	
K ₂ O	3,8±0,6	
Железо общее (в пересчете на Fe ₂ O ₃)	13,6±1,6	
Компонент	Содержание, мкг/г	Класс опасности по ГОСТ 17.4.1.02-83 [3]
Pb	17,3±1,7	1
Cd	0,3±0,08	1
As	56,7±8,5	1
Zn	117,4±8,2	1
Cu	9,13±0,9	2
Sr	673,1±67,3	3
Ba	426,5±55,4	3

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что верхнекамские глаукониты содержат значительные количества таких токсичных элементов, как мышьяк, барий и стронций, что может ограничить их применение в сельском хозяйстве, медицине, косметологии. Вместе с тем, следует отметить, что для фосфорных удобрений, получаемых при переработке фосфатных руд, характерно высокое содержание тяжелых металлов. Согласно результатам исследований, содержание мышьяка в фосфорных удобрениях может достигать 1200 мг/кг, кадмия – 170 мг/кг, меди – 300 мг/кг, свинца – 225 мг/кг, цинка – 1450 мг/кг [4]. По сравнению с приведенными цифрами, содержание мышьяка в

верхнекамском глауконите можно считать умеренным, а содержание кадмия, свинца, меди и цинка – низким.

Пригодность использования верхнекамских кварцево-глауконитовых песков в качестве удобрения отмечена государственной комиссией по запасам полезных ископаемых (ГКЗ) при Совете Министров СССР в 1988 г. [5]. В протоколе заседания соответствующей комиссии отмечено, что в контуре проектных карьеров прирудничных участков Вятско-Камского месторождения фосфоритов запасы кварцево-глауконитовых песков, пригодных в качестве удобрений, подсчитанных по категориям А+В+С₁ составляют 41,5 миллионов м³, при этом добыча кварцево-глауконитовых песков не представляет особых трудностей.

Результаты выполненных исследований свидетельствуют о том, что верхнекамские глаукониты требуют тщательного изучения с целью выявления перспектив их применения в сельском хозяйстве (в качестве удобрения), а также в технологии очистки сточных вод от токсичных соединений. Последнее направление может представлять особый интерес в связи с вводом в эксплуатацию производственно-технического комплекса по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности «Марадыковский». Для оценки сорбционных свойств вятскокамских глауконитов требуются дополнительные исследования.

Применение вятскокамских глауконитов в медицине, косметологии, а также в качестве кормовой добавки может оказаться проблематичным в связи с повышенным содержанием мышьяка, стронция, бария.

Применение глауконитов в качестве пигментов вполне возможно, однако соответствующие пигменты в настоящее время пользуются ограниченным спросом.

Литература

1. Тамайкин Ю. С., Суздалева Э. С., Бурцев Н. И. Отчет о разведке и переоценке запасов эксплуатируемых Прирудничных участков Вятско-Камского месторождения фосфоритов в Верхнекамском районе Кировской области, проведенных Кировской ГПП в 1982–1988 гг. 2141 с.
2. Рубцов Ю. С., Абрамычев Н. А. Отчет по работе «Изучение вещественного состава и технологических свойств конкреционных фосфоритовых руд Вятско-Камского месторождения Кировской области в связи с переориентацией их использования на кислотную переработку». 1981–1983 гг.
3. ГОСТ 17.4.1.02-83 Охрана природы (ССОП). Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.
4. Сатаров Г. А. Экологические аспекты применения агрохимикатов // Ульяновский медико-биологический журнал. 2013. № 1. С. 138–147.
5. Протокол № 10452 заседания государственной комиссии по запасам полезных ископаемых при Совете Министров СССР (ГКЗ СССР) от 29 июня 1988 г.

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АБГАЗНОЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЕ ПЕРЕРАБОТКИ ЭФЕЛЕЙ ВЯТСКО-КАМСКОГО ФОСФОРИТНОГО РУДНИКА

*Н. Н. Богатырёва, Н. В. Сырчина, Ю. Н. Терентьев
Вятский государственный университет, nvms1956@mail.ru*

Абгазная соляная кислота (от нем. Abgas, что означает отработанный газ) образуется в качестве побочного продукта многих химических производств, например, в качестве побочного продукта хлорирования углеводородов, получения винилхлорида по реакции дегидрохлорирования, при пиролизе, гидролизе, фторировании хлорпроизводных и пр. [1, 2]. Балансовые расчеты образования и потребления соляной кислоты показывают, что только 15% образующейся абгазной соляной кислоты (АСК) используется в дальнейшем производстве, 45% реализуется потребителям, 30% АСК не находит сбыта [3]. Нереализованную АСК приходится обрабатывать нейтрализующими реагентами (чаще всего известковыми материалами), что приводит к дополнительным материальным расходам и повышению себестоимости основной продукции.

Перспективным направлением переработки АСК в товарные продукты считается производство на ее основе технического хлорида кальция (CaCl_2), который находит применение в различных сферах производства (химической, нефтяной, лесной, деревообрабатывающей промышленности, в холодильной технике, в строительстве, цветной металлургии и др.). Следует отметить, что каждая отрасль производства, в которой применяется CaCl_2 , предъявляет к его качеству определенные требования. Хлорид кальция, полученный на основе АСК, не всегда соответствует предъявляемым требованиям, поскольку в абгазной соляной кислоте могут содержаться примеси, снижающие качество и безопасность CaCl_2 . В связи с этим, основной сферой практического применения технического CaCl_2 , получаемого на основе АСК, является изготовление антигололедных средств.

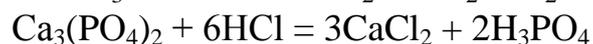
В число крупнейших производителей АСК входит ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», расположенное в Кировской области. Предприятие выпускает абгазную соляную кислоту хлорорганических производств. Кислота представляет собой прозрачную бесцветную или желтоватую жидкость без взвешенных или эмульгированных частиц, массовая доля HCl – не менее 27,5 %, массовые доли свободного хлора и железа – не более 0,02 %, массовые доли хлорорганических компонентов – не более 0,008 %. Качество кислоты соответствует ТУ 2122-020-13164401-95 [4]. Расширение рынка сбыта выпускаемой АСК может представлять для предприятия определенный экономический интерес.

Цель настоящей работы состояла в изучении возможности и целесообразности применения АСК ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк» в технологической схеме переработки эфелей (хвостов обогащения) Вятскокамского фосфоритного рудника с получением товарных продуктов.

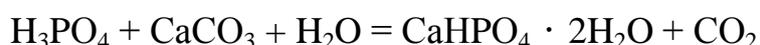
Исследования проводились в лабораторных условиях. Образцы эфеля (кварцево-глауконитового песка) для выполнения экспериментальных работ были отобраны на территории хвостохранилища Верхнекамского фосфоритного рудника.

Для переработки эфелей в товарные продукты предполагалось использовать следующую схему:

1. Разделение эфелей на магнитную (глауконит) и немагнитную (фосфатные и карбонатные компоненты) фракции методом магнитной сепарации;
2. Обработка немагнитной фракции (НМФ) раствором соляной кислоты с целью разложения карбонатов и перевода фосфата кальция в раствор:



3. Осаждение фосфатов из раствора известняком (получение преципитата):



4. Выделение хлорида кальция из раствора методом выпаривания.

В результате реализации предлагаемой схемы могут быть получены 3 товарные продукта: глауконит, преципитат и хлорид кальция.

Выделение глауконита из эфеля в лабораторных условиях проводилось с помощью неодимовых магнитов. Полнота разделения эфеля на фракции контролировалась с помощью стереоскопического микроскопа МСП-1 вариант 22.

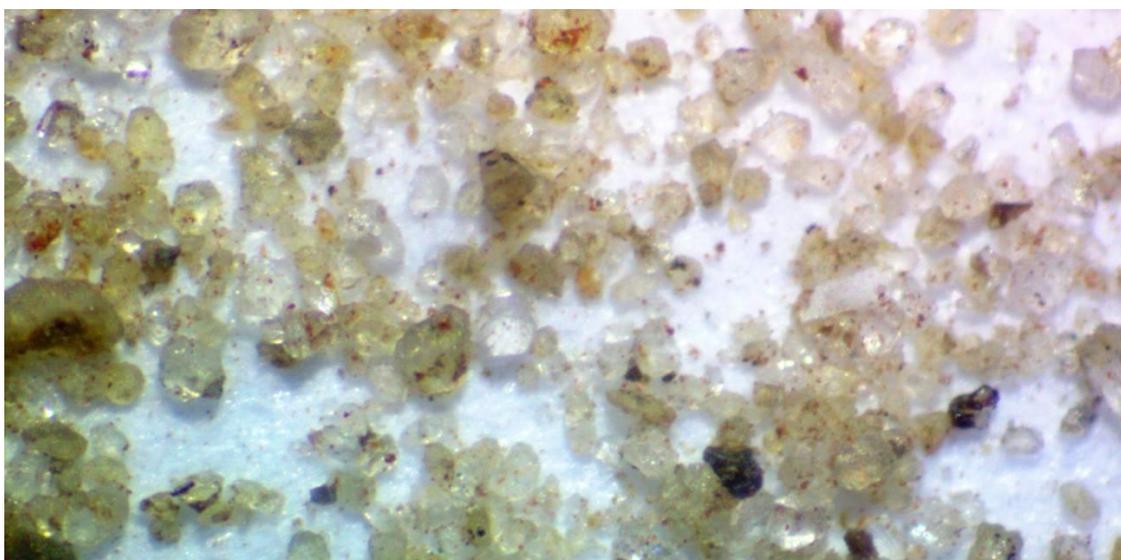


Рис. 1. Фотография немагнитной фракции глауконита, сделанная с помощью стереоскопического микроскопа МСП-1 вариант 22

Немагнитная фракция эфеля (НМФ) представляла собой сыпучий продукт серого цвета, в основном состоящий из прозрачных бесцветных или желтоватых кристаллов кварца, кальцита, апатита с небольшой примесью зерен глауконита темно-зеленого цвета и других минералов. На поверхности минералов, слагающих НМФ, хорошо заметны мелкие вкрапления соединений железа охристого цвета (рис. 1).

В таблице представлены сведения о химическом составе НМФ и химическом составе фосфата из желваков, выделенных из фосфоритной руды Вятско-Камского месторождения фосфоритов.

Таблица

**Химический состав немагнитной фракции эфелей
Вятско-Камского месторождения фосфоритов**

Показатель	Химический состав фосфата из желваков [5]	Химический состав НМФ эфелей
P ₂ O ₅ , %	30,52	28,0±2,0
CO ₂ , %	6,43	7,9±0,8
CaO, %	45,57	42,6±2,2
Fe ₂ O ₃ , %	1,81	1,8±0,2
Na ₂ O, %	0,41	1,2±0,2
K ₂ O, %	0,23	1,1±0,2

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что химический состав НМФ, выделенной методом магнитной сепарации их хвостов обогащения фосфоритной руды, напоминает химический состав фосфата из желваков. Причем, содержание наиболее ценного компонента – P₂O₅ в НМФ достигает 27...30%.

Обработка НМФ раствором соляной кислоты позволяет практически полностью разложить карбонаты и перевести фосфаты в раствор. В раствор также переходят соединения железа (в форме хлоридов). Доля нерастворимого остатка соляной кислотой составляет 25...28 %. В состав нерастворимого остатка входит невыделенный магнитами глауконит и кварц (рис. 2). Чем полнее отделяется глауконит, тем меньше массовая доля нерастворимого кислотой остатка и выше выход целевых продуктов (преципитата и хлорида кальция).

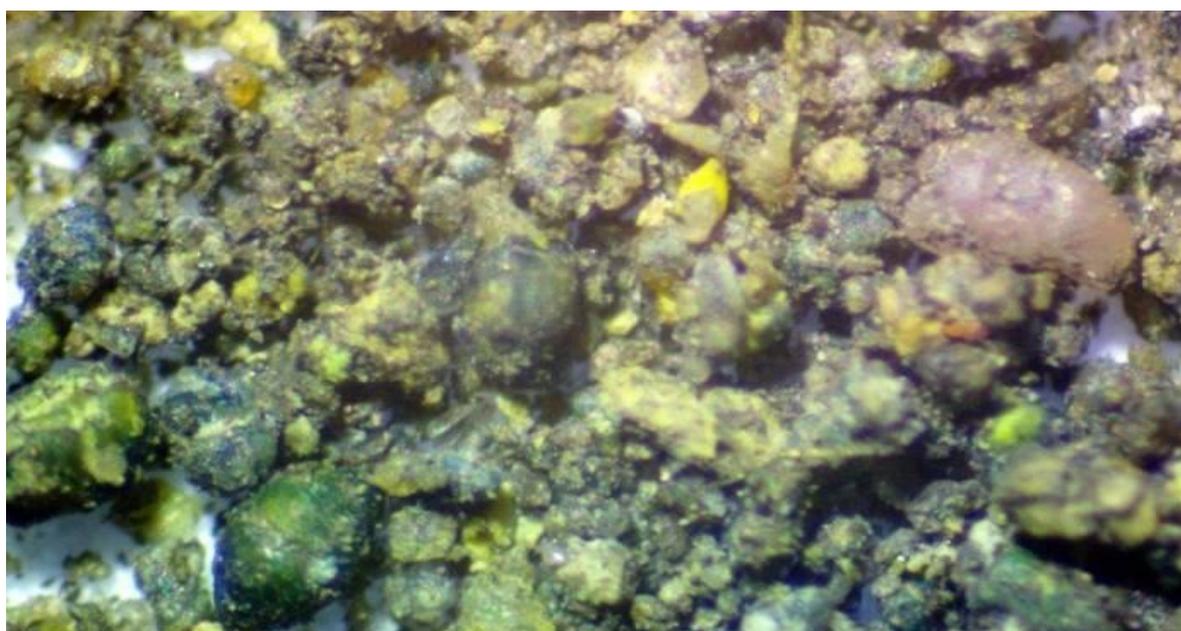


Рис. 2. Фотография нерастворимой соляной кислотой немагнитной фракции эфеля, сделанная с помощью стереоскопического микроскопа МСП-1 вариант 22

При обработке солянокислого раствора НМФ известковой суспензией происходит осаждение преципитата. Одновременно с преципитатом осаждаются железо, которое придает преципитату желтоватый оттенок. Примеси железа в преципитате крайне нежелательны, поскольку приводят к снижению растворимости $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ за счет образования малорастворимых фосфатов железа.

Согласно полученным в лабораторных условиях результатам, средний выход преципитата составляет 77% от массы переработанной НМФ. Расчетный выход хлорида кальция составляет 90% от массы НМФ. Практический выход CaCl_2 оказывается значительно выше, т. к. соляная кислота для растворения НМФ берется в избытке.

Выводы. Выполненные в лабораторных условиях исследования показывают, что применение абгазной соляной кислоты для переработки эфелей верхнекамского фосфоритного рудника с получением товарных продуктов возможно, однако получаемый по предлагаемой схеме преципитат оказывается загрязненным соединениями железа, что существенно снижает качество получаемого преципитата. Для получения более качественного продукта следует решить проблему очистки исходного сырья или готового продукта от примесей железа.

Получаемый по предлагаемой схеме хлорид кальция может быть использован в качестве компонента противогололедных реагентов.

Выделяемый методом магнитной сепарации глауконит может найти применение в качестве сорбента при очистке сточных вод, в качестве пигмента при производстве строительных материалов, а также в качестве натурального удобрения или компонента минеральных и органоминеральных удобрений.

Литература

1. Наркевич И. П., Печковский В. В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. М.: Химия, 1984. 240 с.
2. Мурадханлы Вида Газанфар Кызы Абгазный хлористый водород и методы его утилизации // Наука, техника и образование. 2017. №7 (37). С. 15–18.
3. Мухортова Л. И., Константинова Т. Г. Утилизация абгазной соляной кислоты в производстве хлорметанов // Технические науки. 2017. Вып. № 4 (58). Ч. 4. С. 78–79.
4. URL: <https://halopolymer.ru> (дата обращения: 2.11.2019)
5. Рубцов Ю. С., Абрамычев Н. А. Отчет по работе «Изучение вещественного состава и технологических свойств конкреционных фосфоритовых руд Вятско-Камского месторождения Кировской области в связи с переориентацией их использования на кислотную переработку» 1981–1983 гг.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ ИЗОЛИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПЕРЕСЫПКИ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ. АНАЛИЗ УСЛОВИЙ И РАСЧЕТ ОБЪЕМОВ

Е. А. Криницын, О. О. Ходырева, Т. А. Мусихина
Вятский государственный университет, usr04011@vyatsu.ru

В Кировской области более 300 га территории занято под шламохранилищами, золоотвалами и другими объектами такого рода. Утилизация размещенных в них производственных отходов практически отсутствует, поскольку их полезные свойства во многом не изучены. В работе рассмотрены общие подходы к проблеме утилизации промышленных отходов в качестве пересыпного изоляционного материала. Цель исследования – рассчитать объем применения отходов в качестве изолирующего материала для пересыпки твердых коммунальных отходов (ТКО) на полигоне ТБО.

В общем, основными видами антропогенного воздействия полигона на окружающую среду являются [1]:

- выброс биогаза с участка депонирования ТКО;
- выброс в атмосферный воздух газообразных веществ от технологических машин, которые обслуживают полигон;
- образование свалочного фильтрата, промливневых и хозяйственных сточных вод от хозяйственной зоны полигона;
- изъятие земельных ресурсов и загрязнение почв.
- эпидемиологическая опасность, поскольку полигон ТКО является потенциальным (при отсутствии специальных защитных мероприятий) источником бактериологического заражения местности. Перенос болезнетворных микроорганизмов может происходить через загрязненные стоки полигона, различные фракции отходов (ветром с рабочих карт или с подъезжающих мусоровозов), птиц, насекомых, грызунов;
- при воспламенении в теле свалки помимо оксида углерода угарного газа, образуются высокотоксичные продукты распада.

Общепринятый порядок складирования отходов на рабочей карте состоит из следующих этапов [2]:

- из мусоровоза выгружается ТКО непосредственно на рабочем теле полигона перед рабочей картой;
- отходы разравниваются и формируются в слой высотой 0,3–0,5 м (методом надвига или сталкивания).
- уплотнение слоя катком и формирование 12–20 таких слоев, вследствие чего образуется вал с пологим откосом высотой не более 2 м над уровнем площадки разгрузки мусоровозов.
- уплотненный слой ТКО изолируется слоем пересыпного изоляционного материала 0,25 м (при обеспечении уплотнения в 3,5 раза и более допускается изолирующий слой толщиной 0,15 м). Промежуточная изоляция в теплое время

года осуществляется ежедневно, в холодное время года – с интервалом не более трех суток.

Далее все повторяется вновь до заполнения рабочей карты. После закрытия одной рабочей карты переходят к другой.

Для исключения неблагоприятного воздействия полигона ТКО на окружающую среду предусматривается ряд инженерных сооружений и мероприятий. Одним из таких мероприятий является промежуточная изоляция уплотненного слоя ТКО пересыпным материалом. Материал для пересыпки ТКО должен: быть инертным по отношению к ТКО, надежно изолировать ТКО от контакта с насекомыми, препятствовать доступу птиц и грызунов к отходам, быть неудобным для устройства лазеек и нор, быть проницаемым для образующихся при разложении отходов газов, препятствовать появлению запахов от разложения отходов (обладать сорбционными свойствами, сводить к минимуму проникновение влаги в рабочее тело полигона [1], хорошо уплотняться [3].

Ни один из видов почвы или промышленных отходов в полной мере не отвечает всем этим требованиям.

Из нормативно-технической литературы и научных разработок зарубежных и российских ученых известно, что существуют следующие способы изоляции ТБО. В зимний период в качестве изолирующего материала разрешается использовать строительные отходы, отходы производства – отходы извести, мела, соды, гипса, графита и т. д. [3], а также отсортированный свалочный грунт [4].

В качестве материала для пересыпки ТКО можно также применить промышленные отходы (ПО) IV класса опасности, которые удовлетворяют следующим требованиям:

1. Содержание в водной вытяжке (1 л воды на 1 кг отходов) токсичных веществ в ПО на уровне фильтрата из твердых бытовых отходов.

2. Биохимическая потребность в кислороде (БПК₂₀) и химическая потребность в кислороде (ХПК) – не выше 300 мг/л.

3. Однородная структура с размером фракций менее 250 мм.

Для прогнозирования использования пересыпного материала проводим расчет его необходимого количества. За рассматриваемый участок прием участка пространства полигона, площадью, один гектар (1 Га):

– площадь участка 1 Га = 100 м * 100 м = 10000 м²;

– среднее количество формируемых слоев – 16.

Расчет объема пересыпного материала, необходимого для одного слоя:

1) при уплотнении в 3,5 раза:

$$0,15 \text{ м} * 3,5 * 10000 \text{ м}^2 = 5250 \text{ м}^3;$$

$$5250 \text{ м}^3 * 1140 \text{ кг/м}^3 = 5985000 \text{ кг} = 5985 \text{ т};$$

2) без уплотнения:

$$0,25 \text{ м} * 10000 \text{ м}^2 = 2500 \text{ м}^3;$$

$$2500 \text{ м}^3 * 1140 \text{ кг/м}^3 = 2850000 \text{ кг} = 2850 \text{ т}.$$

Таким образом, требуемый объем материала, необходимого для полной пересыпки одного га полигона за весь срок эксплуатации объекта составит:

1) уплотненным материалом – 5985 т; на 16 слоев – 95760 т;

2) не уплотненным материалом – 2850 т; 16 слоев – 45600 т.

Вывод: при пересыпке полигона с последующим уплотнением пересыпного материала в 3,5 раза на один га используется в 2,1 раз материала больше, чем при пересыпке без уплотнения. При этом уплотнение обеспечит более быструю утилизацию материала и увеличит прочность прослойки между слоями отходов.

Литература

1. Санитарная очистка и уборка населенных мест: Справочник / А. Н. Мирный и др. М.: Стройиздат, 1997. С. 253–254.
2. Управление отходами. Полигонные технологии захоронения твердых бытовых отходов. Рекультивация и постэксплуатационное обслуживание полигона: монография / Я. И. Вайсман и др. Пермь: Перм. нац. исслед. политехн. ун-т, 2012.
3. СанПиН 2.1.7.1038-01 «Гигиенические требования к устройству и содержанию полигонов для твердых бытовых отходов».

ПЕРЕРАБОТКА И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ЖИДКИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ I И II КЛАССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

*В. А. Бродский, В. А. Колесников, Ю. О. Малькова, А. М. Гайдукова
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», vladimir_brodsky@mail.ru*

Современная государственная политика в этом направлении осуществляется в соответствии с Основами государственной политики в области экологического развития Российской Федерации на период до 2030 года [1], Стратегией экологической безопасности Российской Федерацией на период до 2025 года [2], Стратегией сохранения редких и находящихся под угрозой исчезновения видов животных, растений и грибов в Российской Федерации на период до 2030 года [3] а также в соответствии с Указом Президента Российской Федерации от 07.05.2018 № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года»[4]. Указом 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» [5].

Для решения задачи переработки жидких отходов в Менделеевском университете разработана концепция обезвреживания техногенных неорганических отходов I–II класса опасности, основанная на современных высокоэффективных методах и включающая 2 основные задачи: перевод отходов в форму безопасных соединений и утилизацию полученных соединений с получением товарных продуктов.

Процесс переработки жидких отходов I–II класса должен включать следующие основные этапы:

1. Приёмка и накопление – усреднение и анализ состава;

2. Химическая обработка (нейтрализация, окисление, восстановление, экстракция, электролиз, цементация);
3. Отделение дисперсной фазы (осаждение, фильтрация, центрифугирование, электрофлотация, декантация) от солевого концентрата;
4. Сушка осадка, термическая обработка дисперсной фазы с получением материалов IV класса;
5. Мембранное извлечение солевого компонента после отделения дисперсной фазы (обратный осмос);
6. Кристаллизация солевого концентрата (выпаривание):
 - концентрация (70–80%);
 - твёрдый осадок (сумма солей);
7. Организация водооборота промышленного предприятия.

При переработке жидких отходов I–II классов предлагается разделить стоки и отработанные технологические растворы по природе и токсикологической опасности загрязняющих веществ на 5 основных категорий:

1. Кислотно-щелочные.
2. Хром-содержащие.
3. Циан-содержащие.
4. С высоким содержанием органики.
5. С содержанием комплексообразователей (малое содержание ионов металлов).

Для переработки кислотно-щелочных и хром-содержащих стоков предложена унифицированная схема, представленная на рисунке 1.

Отработанные кислотно-щелочные растворы и стоки, в том числе содержащие ионы тяжёлых металлов, поступают накопитель, где происходит их усреднение и разбавление. Усреднённый и разбавленный кислотно-щелочной сток направляется в реакторы, где происходит корректировка рН до значений образования нерастворимых гидроксидов (фосфатов, карбонатов) тяжёлых металлов либо, нейтрализация раствора с использованием в качестве реагентов поступающих на переработку кислот и щелочей, либо, в отсутствие их требуемого количества, растворов кислот и щелочей из реагентного хозяйства. В эти же реакторы при необходимости добавляются коагулянты или флокулянты, необходимые для укрупнения образующейся дисперсной фазы. Раствор с выделенной дисперсной фазой нерастворимых соединений тяжёлых металлов 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 веткам в реакторы, где происходит повторная корректировка рН растворов до нейтральных значений.

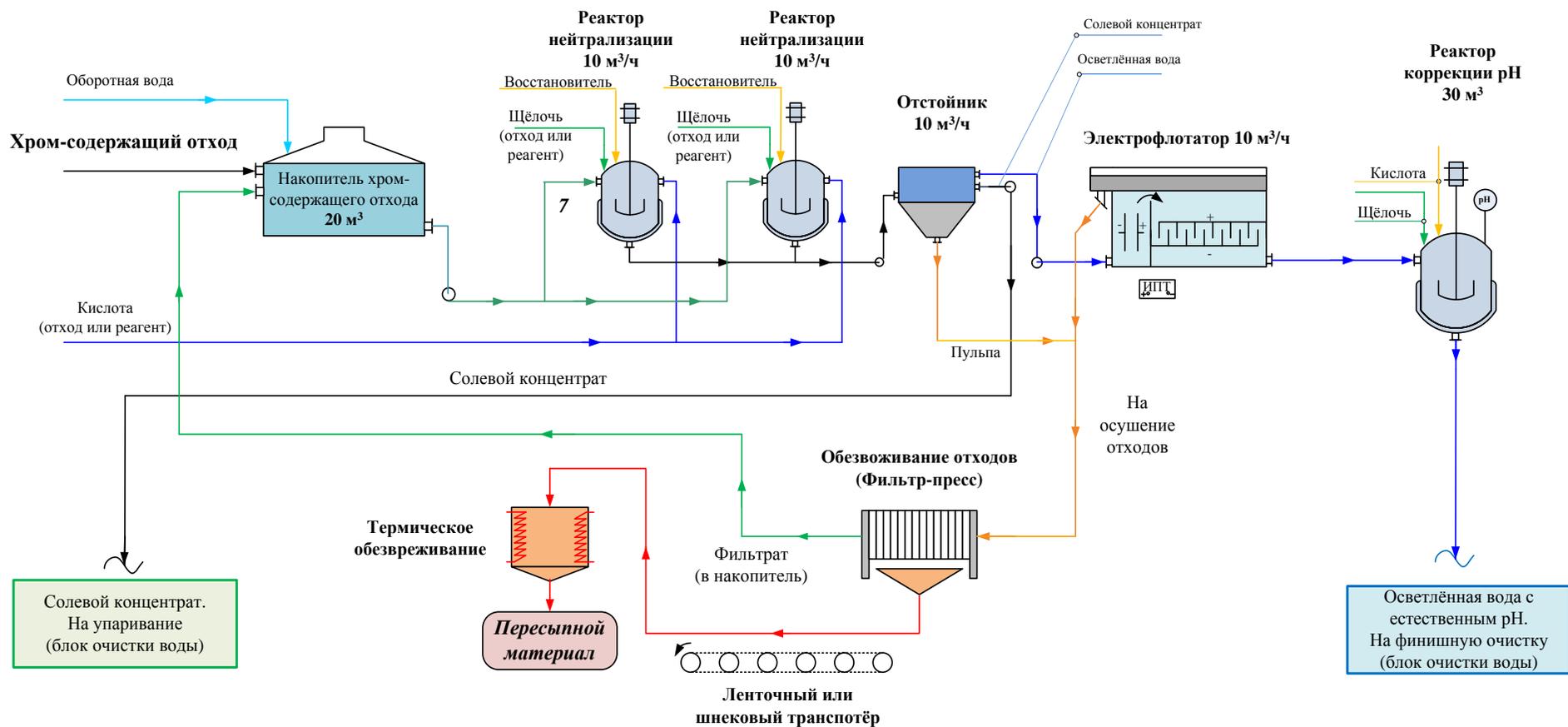
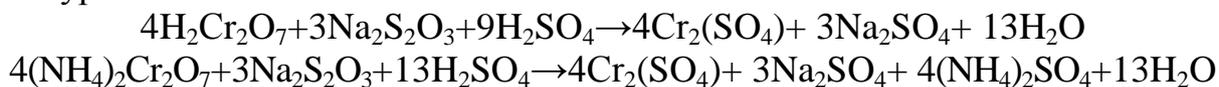


Рис. 1. Принципиальная схема переработки кислотно-щелочных и хром-содержащих стоков

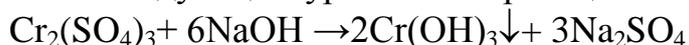
Очистка хромсодержащих растворов осуществляется реагентным способом в два этапа: восстановление (перевод) дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в ионы трёхвалентного хрома Cr^{3+} ; выделение ионов Cr^{3+} из водных растворов в виде труднорастворимых соединений (гидроксидов или фосфатов хрома). В реакторы сперва добавляется восстановитель. Восстановитель может поступать как из реагентного хозяйства, так и быть отработанным раствором.

В качестве реагентов восстановителей наибольшее применение имеют гипосульфит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, бисульфит NaHSO_3 , пиросульфит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ и дитионит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. При восстановлении ионов шестивалентного хрома образуется сульфат хрома (III), кроме того, происходит образование солей щелочных металлов и некоторых малорастворимых в воде соединений. Наибольшая скорость процесса восстановления наблюдается при $\text{pH} = 2,5-3$, поэтому в реакторы добавляется серная кислота из реагентного хозяйства, или её раствор, который сам по себе является отходом, нуждающимся в утилизации.

Реакции восстановления шестивалентного хрома протекают в соответствии с уравнениями:



На следующем этапе в реакторы добавляется едкий натр (гидроксид натрия) NaOH в виде рабочего раствора, приготовленного из реагентов, либо в виде жидкого щелочного стока (отхода) до значения $\text{pH} 8,5-10$. Процесс нейтрализации описывается следующим уравнением реакций:



После нейтрализации, раствор с дисперсной фазой нерастворимого гидроксида хрома (III) направляют 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 веткам в реакторы коррекция pH среды до нейтральных значений совместно с кислотно-щелочным раствором.

Унифицированная схема для переработки циан-содержащих отходов, отходов с органическими соединениями и комплексообразователями, представлена на рисунке 2.

Очистка циансодержащих сточных вод основана на окислении цианид-ионов CN^- в менее токсичные (приблизительно в 1000 раз) цианат-ионы CNO^- с их последующим окислением до элементарного азота N_2 и диоксида углерода CO_2 . Соответственно, в реакторы добавляется окислитель из реагентного хозяйства или в виде отработанных технологических растворов. Окисление гипохлоритами кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ и натрия NaOCl является наиболее надёжным и экономически целесообразным способом окисления цианидов. Суммарную химическую реакцию можно записать следующим образом:



Не допускается обработка циан-содержащего стока при pH меньше 10, т. к. в этом случае образуется крайне ядовитый газ - дициан. В связи с этим в реакторы сперва добавляется щёлочь (реагент или жидкий техногенный отход)

до требуемого значения рН, а затем раствор окислителя. В случае, если рН раствора превысит значение 11, его следует понизить до 10 порционным добавлением разбавленной кислоты. В реакторе происходит разрушение цианид-ионов и образование нерастворимых гидроксидов тяжёлых металлов, присутствующих в данном виде стоков. Сток с дисперсной фазой подаётся в отстойник, образуемая пульпа (обезвоживается с использованием центрифуг. Водная фаза после отстойника и центрифуг подвергается повторной корректировке рН растворов до нейтральных значений.

Отработанные растворы и стоки с высоким содержанием органики поступают сепаратор с целью отделения нерастворимой части органических загрязнений. Органическая фаза подаётся в печь на сжигание, в результате чего образуются не токсичные углекислый газ и пары воды. Водная фаза подаётся в реактор-нейтрализатор, куда добавляются коагулянты (растворы трёхвалентного железа или алюминия и др.), а так же производится корректировка рН кислотами или щелочами из реагентного хозяйства или в виде жидких отходов до значений образования нерастворимых гидроксидов железа (III) или алюминия (III), способных сорбировать не извлечённые с использованием сепаратора органические загрязнения. Сток с дисперсной фазой подаётся в отстойник образуемая пульпа обезвоживается с использованием центрифуг.

Отработанные растворы и стоки с высоким содержанием комплексообразователей требуют отдельной технологической линии очистки, т.к. комплексообразователи способны взаимодействовать с ионами тяжёлых металлов, находящимися в растворах с образованием растворимых комплексных соединений сложного состава, что затрудняет выделение тяжёлых металлов в виде нерастворимых соединений. Из накопителя данный вид стоков поступает в два параллельных реактора, куда добавляются реагенты, способные разрушать комплексные соединения. Реагенты (позволяющие разрушать комплексные соединения, подбираются индивидуально под каждый вид комплексообразователя и в зависимости от состава раствора. В этих же реакторах производится корректировка рН кислотами или щелочами из реагентного хозяйства или в виде жидких отходов до значений образования нерастворимых соединений металлов, которые присутствуют в данном виде жидкого отхода. Сток с дисперсной фазой подаётся в отстойник, образуемая пульпа обезвоживается.

Очищенные растворы, представляющие собой воду с нейтральным значением рН направляются на стадию финишной очистки (рис. 3).

Наиболее эффективный процесс очистки подразумевает использование колонн напорной фильтрации и микрофильтрации, где происходит отделение дисперсной фазы с размером частиц 0,02 – 25 мкм. После блоков напорной и микрофильтрации раствор направляется на сорбционную очистку, где происходит выделение растворимой части органические соединений, которые могут присутствовать в обрабатываемом стоке. Далее вода направляется на финишную очистку в каскад обратноосмотических колонн, предназначенных для извлечения из воды анионов и катионов (обессоливание). Полностью очищенная вода (пермеат) распределяется на технологические нужды и в линию оборотного водопровода.

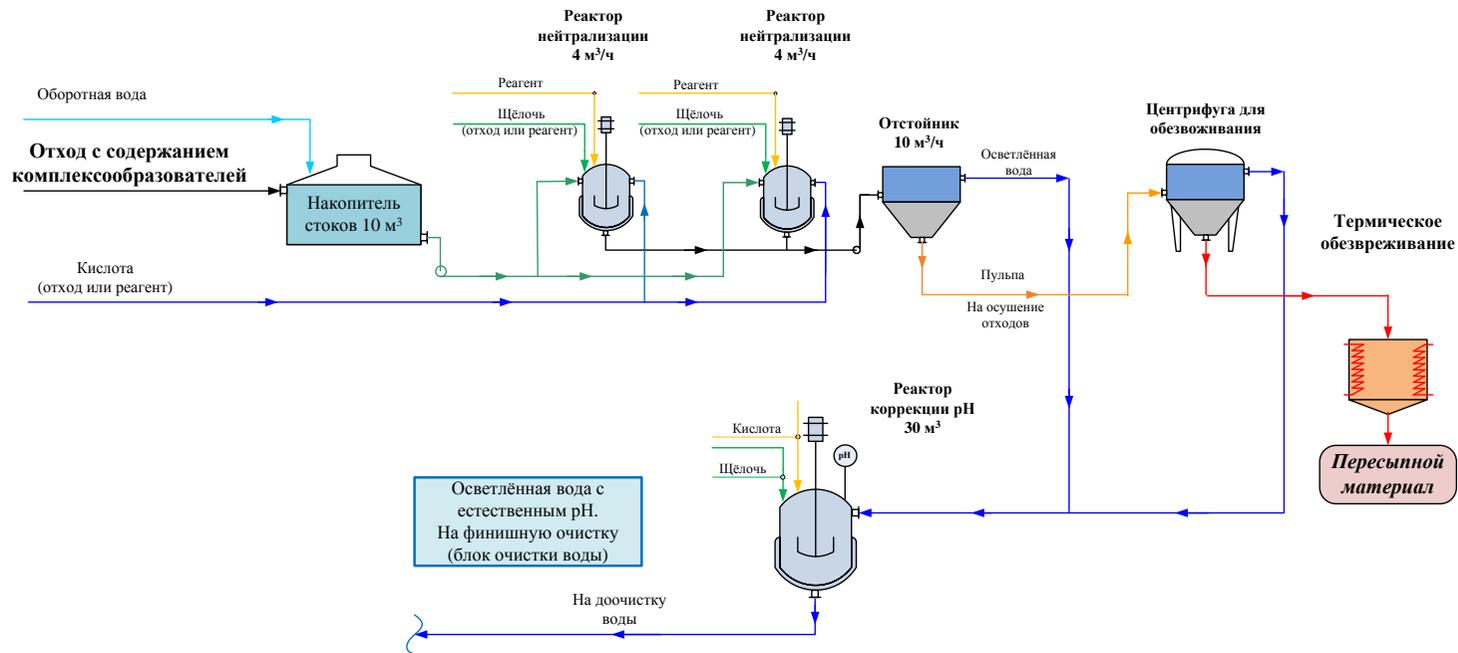


Рис. 2. Принципиальная схема переработки кислотно-щелочных и хром-содержащих стоков

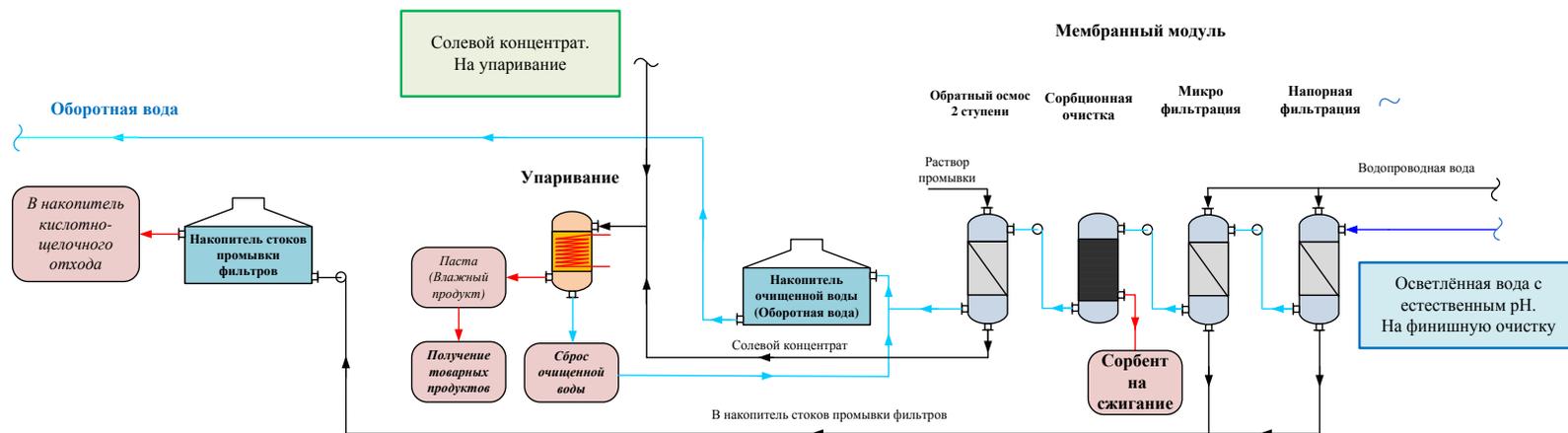


Рис. 3. Принципиальная схема процесса очистки сточных вод

Пульпа образовавшаяся в отстойнике и флотошлам, выделившийся в электрофлотаторе подвергаются обезвоживанию с использованием фильтр-пресса либо центрифуг. Обезвоженный осадок нерастворимых соединений металлов подвергается термообработке, в результате образуется твёрдый отход IV класса.

Солевой концентрат, образующийся в результате промывки обратноосмотических колонок, а так же солевой концентрат, образующийся в при обработке некоторых видов концентрированных жидких отходов целесообразно упаривать, с получением пасты из смеси солей. Солевой концентрат или пасту можно использовать для получения товарных продуктов - технических солей, минеральных удобрений, строительных материалов (гипса) по стандартизованным технологиям переработки

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 тяжелых металлов и их прокаливание до оксидных форм. Кроме этого предлагается использовать новые технологии, разработанные в РХТУ им. Д.И. Менделеева, а именно электрофлотационную очистку воды, мембранные методы обессоливания и сорбционной очистки.

Использование современных физико-химических методов предполагает:

- максимальное использование технологий, подразумевающих оборотное использование реагентов и воды с созданием замкнутых циклов;
- утилизацию отходов с получением товарных продуктов, в том числе с высокой добавочной стоимостью.
- отсутствие процессов, протекающих в условиях повышенного давления, отсутствие выбросов.

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.

Литература

1. Основы государственной политики в области экологического развития Российской Федерации на период до 2030 года (утверждены Президентом Российской Федерации 30.04.2012).
2. Стратегия экологической безопасности Российской Федерацией на период до 2025 года (утверждена Указом Президента Российской Федерации от 19.04.2017 № 176).
3. Стратегия сохранения редких и находящихся под угрозой исчезновения видов животных, растений и грибов в Российской Федерации на период до 2030 года (утверждены распоряжением Правительства Российской Федерации от 17.02.2014 № 212-р).
4. Указ Президента Российской Федерации от 07.05.2018 № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года».
5. Паспорт национального проекта «Экология» (утвержден президиумом Совета при президенте РФ по стратегическому развитию и национальным проектам от 24.12.2018 № 16).

СЕКЦИЯ 2

ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ: НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ШЛАМОВ, ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ И ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕШЛАМОВ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

И. С. Глушанкова, Л. В. Рудакова

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
irina_chem@mail.ru*

На предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтедобывающей промышленности РФ ежегодно образуется около 500 тыс. т нефтесодержащих отходов. В технологических амбарах и шламонакопителях содержится более 4 млн т.

В настоящее время одной из актуальных экологических и технологических проблем нефтеперерабатывающих предприятий является утилизация и обезвреживание твердых нефтесодержащих отходов (НСО), образующихся при переработке нефти, локальной и общезаводской очистке сточных вод механическими и биохимическими методами, очистке аппаратуры и резервуаров.

Нефтесодержащие отходы представляют собой многокомпонентные смеси переменного состава, содержащие органическую фракцию, состоящую из жидких и твердых нефтепродуктов с различной молярной массой и с широким диапазоном температур кипения и разложения, и неорганическую фракцию, состоящую из воды, серосодержащих соединений и механических примесей (песок, глина, оксиды металлов и т. п.).

Вследствие многокомпонентного и переменного состава НСО их утилизация и обезвреживание с минимизацией наносимого ущерба окружающей среде является сложной технологической задачей.

В настоящее время на ряде нефтеперерабатывающих предприятий РФ внедряются и эксплуатируются установки анаэробной термодесорбции твердых нефтесодержащих отходов. При температурах 400–600 °С протекают сложные физико-химические процессы, сопровождающиеся термодесорбцией и терморазложением углеводородов с образованием пиролизных технологических газов, часть которых подвергается конденсации и может вторично использоваться в качестве жидкого топлива или подвергаться переработке на НПЗ. Неконденсируемая фракция пиролизных газов представляет собой среднекалорийное газообразное топливо, которое используется быть для обогрева печи термодесорбера.

В ходе выполнения работы проведен анализ эксплуатации установки ATDU одного из НПЗ Пермского края. На установке перерабатываются следующие нефтесодержащие отходы:

- твердый остаток трехфазного центрифугирования жидких НСО, накопленных в шламонакопителях и прудах-отстойниках (кек);
- твердые и высоковязкие НСО, образующиеся при центрифугировании флото- и нефтешламов, формирующихся при очистке нефтесодержащих сточных вод в нефтеловушках и депураторах (флотопена);
- избыточный активный ил после обезвоживания и сушки, образующийся на сооружениях биологической очистки сточных вод нефтеперерабатывающего предприятия (ИАИ).

В лабораторных условиях были исследованы процессы сушки при температуре 105 °С и термодесорбции при температуре 500 °С (время обработки при заданной температуре 30 мин) образцов отходов. Полученные остатки после термодесорбции сжигались при температуре 600 °С с целью определения доли органической составляющей в образующемся продукте.

Для каждого образца отхода были определены следующие характеристики: влажность, масса остатка после термодесорбции, масса остатка при прокаливании, содержание летучих в остатках после термодесорбции. На основании полученных данных установлен материальный баланс процесса термообработки образцов, представленный на рисунке 1.

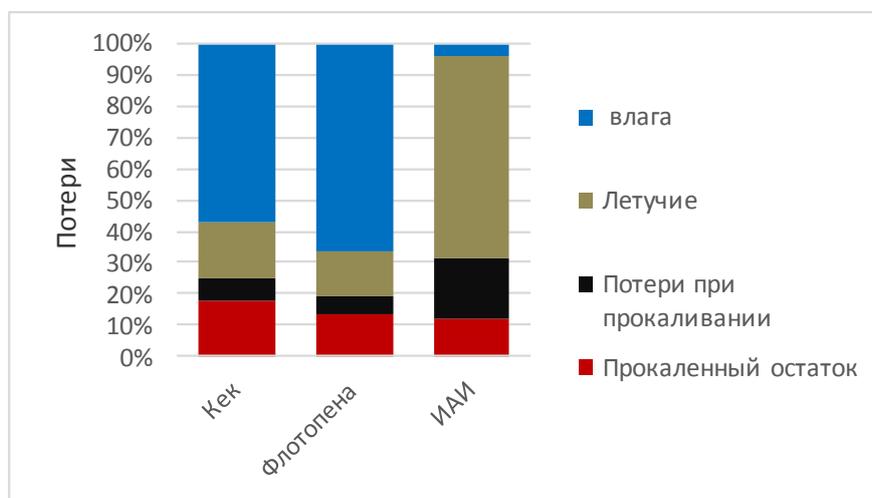


Рис. 1. Материальный баланс процесса термообработки образцов

Проведенный анализ эксплуатации установки позволил выявить ряд проблем, значительно снижающих технологическую и экологическую эффективность технологии переработки НСО:

- высокий выход пиролизных газов, зависящий от температурного режима процесса термодесорбции;
- применяемые способы переработки пиролизных газов не обеспечивают эффективное выделение из них продуктовой фракции и требуемое качество очистки выбросов от серосодержащих соединений.

Анализ эксплуатации установок термодесорбера показал, что выход пиролизных газов, в том числе неконденсируемой фракции, зависит от температурного режима работы установки и состава отходов.

Для обоснования выбора температурного режима процесса термодесорбции были проведены термогравиметрические исследования в среде аргона предварительно высушенных образцах ИАИ, кека и флотопены. Для образцов кека и флотопены характерно четыре температурных интервала разложения, для образца ИАИ – три. Результаты исследований и основной состав пиролизных газов в каждом температурном интервале разложения представлены в таблице 1. На основании проведенного термического исследования образцов установлен оптимальный интервал температур, при котором необходимо проводить процесс переработки отходов в установке анаэробной термодесорбции – 450–550 °С.

Для исследования влияния компонентного состава отходов на выход пиролизных газов и твердого остатка приготовлена серия лабораторных смесей, которые были подвергнуты пиролизу в лабораторной печи при температурах 400, 500 и 600 °С. Время обработки при заданной температуре – 30 мин.

Проведенные исследования позволили установить оптимальный состав смеси НСО: кек = 45%, флотопена = 45%, ИАИ = 10% и температуру проведения процесса – 450–550 °С и рассчитать материальный баланс процесса термодесорбции и термодеструкции образца в оптимальном температурном режиме, представленный в таблице 2.

Результаты расчетов показали, что при переработке 1 тонны нефтесодержащих отходов при установленном оптимальном соотношении компонентов (флотопена, кек, ИАИ) возможно получение 110 кг жидкого топлива (150–400 °С). Неконденсируемая фракция пиролизных газов (100 кг) может быть использована для поддержания температуры в барабанной печи пиролиза и сушке ИАИ.

Исследован состав неконденсируемых пиролизных технологических газов (табл. 3). Как видно из представленных данных, состав технологического газа характеризуется высоким содержанием сероводорода, что приводит к необходимости разработки и совершенствования технологий очистки газов от сероводорода. Проведенный анализ научно-технической информации по пиролизу нефтешламов; очистке газовых выбросов от сероводорода, состава и объема образующихся пиролизных газов позволил разработать два варианта технических решений для снижения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и повышения эффективности конденсации жидкой фазы пиролизных газов.

Первый вариант. Охлаждение и конденсацию фракции пиролизных газов, содержащей углеводороды с температурой кипения 100–400 °С, предлагается осуществлять моторным маслом.

Таблица 1

Термические характеристики образцов НСО при термодеструкции

Образец	1 эффект		2 эффект		3 эффект		4 эффект	
	интервал температуры, °С	потеря массы, %	интервал температуры, °С	потеря массы, %	интервал температуры, °С	потеря массы, %	интервал температуры, °С	потеря массы, %
ИАИ	140–273 пик – 164,7	13,33	273,2–430 пик – 327,1	24,46	430–500 пик – 453,8	33,9		
	испарение связанной воды, десорбция УВ		десорбция УВ С15-С19		карбонизация образца, частичная деструкция УВ			
Флотопена	103–270 пик – 109,6	18,45	270–339 пик – 297,1	10,97	339–552 пик – 459,2	13,49	552–776 пик – 733	8,5
	испарение связанной воды, десорбция УВ С8-С12		испарение алканов, УВ фракционного состава С17-С19		испарение алканов и ароматических УВ состава С29-С31, деструкция УВ с образованием газовой и жидкой фракции		разложение углеводородов, карбонизация образца	
Кек	90–219 пик – 96,6	7,13	219–401 пик – 338,1	24,1	401–654 пик – 449,2	7,54	654–780 пик – 736,3	4,85
	испарение связанной воды, УВ С6-С12		испарение алканов, нафтеновых и ароматический УВ фракционного состава С12-С18		испарение УВ С25-С30, деструкция УВ с образованием карбонизата, газовой и жидкой фракции		разложение углеводородов, карбонизация образца	

Таблица 2

Материальный баланс процесса термодесорбции образца

Показатель	Масса продуктов термодеструкции смеси НСО, кг	Объем газов, м ³ при н. у.	Объем газа после системы конденсации паров, м ³ при t = 35 °С
Масса исходного образца	1000	1000	1000
Масса удаленной влаги	545	–	–
Масса пиролизных газов, в т. ч.	210	–	–
Неконденсируемая фракция	100	131,6	148,47
Конденсируемая фракция	110	–	–
Масса твердого остатка после термодесорбции (ОПТ), в т. ч.:	245	–	–
масса прокаленного остатка	171	–	–

Таблица 3

Компонентный состав неконденсируемой фракции пиролизных технологических газов

Компонент	Содержание комп., % масс	Масса, кг/ч	Молярная масса, кг/кмоль	Количество молей, моль	Объем газа, м ³ /ч при н.у.
Водород	5,34	5,34	2	2,6700	59,81
Диоксид углерода	1,1	1,1	44	0,0227	0,51
Сероводород	2,5	2,5	34	0,0735	1,65
Этилен	4,92	4,92	28	0,1757	3,94
Этан	7,02	7,02	30	0,2340	5,24
Ацетилен	1,62	1,62	26	0,0623	1,40
Метан	19,23	19,23	16	1,2019	26,92
Оксид углерода	10,04	10,04	28	0,3586	8,03
Пропан	8,04	8,04	44	0,1827	4,09
Пропилен	7,47	7,47	42	0,1779	3,98
И-н-бутан	11,25	11,25	58	0,1940	4,34
Бутен	6,84	6,84	56	0,1221	2,74
1,3-бутадиен	3,24	3,24	54	0,0600	1,34
И-н-Пентан	7,11	7,11	72	0,0988	2,21
Вода	4,38	4,38	18	0,2433	5,45
итого	100	100	-	5,8775	131,66
Плотность газа, кг/м ³			0,76		
Молекулярная масса газа, кг/кмоль			17		

Неконденсированную часть пиролизных газов подвергать очистке от сероводорода перед выбросом их в атмосферу сорбционным методом с использованием в качестве сорбента – активного угля марки АР-3 или перед дожиганием для обогрева печи термодесорбера.

Второй вариант. Охлаждение и конденсацию фракции пиролизных газов, содержащей углеводороды с температурой кипения 100–400 °С, осуществлять раствором гидроксида натрия с целью очистки газов от сероводорода и меркаптанов. Неконденсированную часть пиролизных газов подвергать доочи-

стке от сероводорода перед выбросом их в атмосферу или перед дожиганием для обогрева печи термодесорбера в сорбционных фильтрах.

Проведены технологические расчеты процессов и осуществлен подбор стандартного оборудования.

Литература

1. Цгоев Т. Ф., Иликоев Г. В. Методы утилизации нефтесодержащих отходов // Труды молодых ученых. Владикавказ, 2011. № 3–4. С. 59–67.
2. Уэндлфнд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1979.
3. Янкова Д. С., Ладыгин К. В., Стомпель С. И., Уткина Н. Н. Новая технология утилизации нефтешламов // Экология производства. 2014. № 9. С. 47–51.
4. Бахонина Е. И. Современные технологии переработки и утилизации углеводородсодержащих отходов // Башкирский химический журнал. 2015. Т. 22. № 1. С. 20–29.

СИСТЕМЫ СБОРА И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ

А. Б. Курченко¹, Л. Б. Печерская²

¹ ООО СПАСФ «Природа», *priroda@usinsknet.ru*

² ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, *pecherskaya@list.ru*

В результате многолетней работы коллектива СПАСФ «Природа» по ликвидации последствий аварийных разливов нефти, специалистами предприятия приобретен огромный опыт и получены новые научные знания, которые позволили создать новую, эффективно действующую в условиях Республики Коми, систему сбора и обезвреживания нефтяных отходов, образующихся при ликвидации последствий аварийных разливов нефти. Для реализации системы созданы установки по переработке жидких и твердых нефтяных шламов, разработаны новые способы переработки и очистки, новые способы сбора разлитой нефти и загрязненного грунта. Технология позволяет при минимальном негативном воздействии на окружающую природную среду получить максимальный экологический эффект.

Одним из главных научно-технических достижений специалистов СПАСФ «Природа» явилось создание эффективных, соответствующих мировым стандартам, республиканских природоохранных систем, к которым относятся:

- 1) система реагирования на аварийные разливы нефти и нефтепродуктов;
- 2) система защиты водных акваторий от нефтяных разливов – двухуровневая система защиты рек Колва и Печора;
- 3) система сбора и обезвреживания собранных нефтяных отходов.

Основой этой системы является уникальная природосберегающая технология комплексной переработки нефтяных отходов, которая включает более 12 изобретений. Данная технология позволяет при минимальном негативном воздействии на окружающую природную среду получить максимальный экологический эффект. После переработки, считавшаяся потерянной, нефть возвраща-

ется в систему сбора нефтепромысла, а очищенный грунт используется при рекультивации нефтезагрязненных земель.

Для реализации системы были изготовлены установки по переработке жидких и твердых нефтяных шламов, разработаны новые способы переработки и очистки, новые способы сбора разлитой нефти и загрязненного грунта. Технология, применяемая в комплексных установках по переработке и обезвреживанию нефтяных отходов, прошла испытания временем, получены положительные заключения Ростехнадзора, установки успешно работают не только в Республике Коми, но и в других регионах России.

Схематично действующую систему можно отобразить следующим образом (рис. 1):



Рис. 1. Схема системы сбора и обезвреживания нефтяных отходов

Действующая система сбора и обезвреживания нефтяных отходов охватывает территорию Северной части Республики Коми, южной части НАО. В зимний период границы расширяются за счет зимних дорог («зимников») – на всю территорию НАО и Республики Коми.

Составляющими элементами, действующей системы сбора и обезвреживания нефтяных отходов являются:

- квалифицированный персонал СПАСФ «Природа»;
- технические средства сбора и доставки нефтяных отходов СПАСФ «Природа»;
- полигоны-шламонакопители ООО «ЛУКОЙЛ-Коми»;
- комплексные установки по переработке жидких и обезвреживанию твердых нефтяных отходов СПАСФ «Природа» (рис. 2–4);

– система сбора нефти ООО «ЛУКОЙЛ-Коми», с которой трубопроводами связаны установки по переработке нефтяных отходов ООО СПАСФ «Природа».



Рис 2. Работа установки по переработке жидких нефтяных отходов



Рис. 3. Работа установки по обезвреживанию твердых нефтяных отходов



Рис. 4. Комплексная установка по переработке жидких и обезвреживанию твердых нефтяных отходов

Работа комплексных установок по переработке нефтяных шламов включает следующие этапы:

1. Сбор аварийно разлитой нефти с помощью нефтесборщиков различного типа, в том числе и способом драгирования болотных непроходимых участков с помощью драги и транспортировка нефтяных шламов на переработку;

2. Переработка жидкого шлама с отделением механических примесей на установке СПАСФ «Природа», которая осуществляется в три этапа. На первом этапе с помощью вибросита отделяются крупные механические примеси размером более 0,15 мм. На втором этапе при помощи пескоотделителя (гидроциклона) происходит очистка от более мелких механических примесей размером от 0,05 мм. Третий этап – это окончательная очистка жидкого нефтешлама на центрифуге, при необходимости с добавлением деэмульгаторов и флокулянтов, в

результате которой происходит отделение мельчайших частиц механических примесей размером от 0,003 до 0,05 мм. Полученная в результате очистки рекуперированная нефть закачивается в систему сбора нефтепромысла, а механические примеси направляются на дополнительную очистку от нефтепродуктов на установке по переработке твердых шламов;

3. Переработка (очистка) нефтезагрязненных почв и грунтов на установке СПАСФ «Природа» до параметров остаточного содержания нефтепродуктов, установленных специальным регламентом, действующим в Республике Коми. Очистка (отмывка) осуществляется водным раствором поверхностно-активного вещества (ПАВ), образующего неустойчивую эмульсию с углеводородными загрязнениями. В процессе отмывки происходит отделение нефти из почвы (грунта), после чего нефть подается на технологическую линию по переработке жидких шламов. Осаждаемая почва (грунт) винтовым конвейером подается на вибросито, где осуществляется дополнительная отмывка струйной обработкой и обезвоживание уже отмытого грунта. В процессе отмывки при насыщении моющего раствора коллоидными частицами проводится его регенерация на центрифуге с применением коагулянтов и флокулянтов. Отмывка почвы (грунта) и/или механических примесей до требуемых параметров может осуществляться в несколько циклов. После отмывки почвы и грунты возвращают на место выемки;

4. Рекультивация участков земель, подвергшихся нефтяному загрязнению. На рекультивируемой площади осуществляется посадка многолетних саженцев, древесных растений, взятых из ближайших коренных фитоценозов, и посев многолетних местных почвозадерживающих трав с одновременным внесением минеральных удобрений.

Подводя итог, можно сделать вывод, что получившая своё становление и успешно действующая в Республике Коми система сбора и обезвреживания нефтяных отходов, с применением которой на объектах «ЛУКОЙЛ-Коми» установками СПАСФ «Природа» перерабатываются жидкие и твердые нефтяные отходы, доказала свою экологическую эффективность и может быть рекомендована для дальнейшего распространения в других регионах Российской Федерации. Это позволит решить проблему утилизации нефтяных отходов и существенно сократит негативное воздействие нефтедобывающего комплекса на окружающую природную среду России.

БИОТЕХНОЛОГИЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ЩЕБЕНОЧНОГО БАЛЛАСТА ЖЕЛЕЗНОЙ ДОРОГИ ОТ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЙ

Е. М. Анчугова¹, В. Н. Некрасова², Т. Н. Щемелинина¹
¹ *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, urosova@gmail.com*
² *ООО «ОРБИНОКС»*

Железнодорожный транспорт России – важнейшая составная часть экономической системы страны. На долю железнодорожного транспорта прихо-

дится почти 90% всех перевозимых грузов и более 30% пассажирских перевозок. Для повышения безопасности перевозок необходимо повышение качества элементов строения пути, в частности балластной призмы. Наибольшее распространение на железнодорожном пути получил щебеночный балласт. Однако, в связи со значительными аккумулялирующими свойствами, в процессе эксплуатации, наряду с засорением сыпучими материалами, он интенсивно загрязняется нефтепродуктами.

Для восстановления дренирующих и упругих свойств балластной призмы производят очистку. На сегодняшний день применяют два подхода в очистке щебеночного балласта, в зависимости от уровня загрязненности и места очистки – «на перегоне», т. е. непосредственно на железнодорожных (ж/д) путях во время технологических «окон» в расписании движения транспорта; и «вне перегона», на стационарных полигонах, куда вывозится загрязненный щебеночный балласт, замененный новым в процессе ремонтных работ. Для очистки «на перегоне» и в России, и за рубежом широко применяются специализированные щебнеочистительные машины и установки, входящие в состав ремонтных поездов, обеспечивающие механическую очистку грохотами, в некоторых случаях применяются работы с дополнительной промывкой балласта водой и/или моющими растворами. При способах очистки балласта «вне перегона» отход щебеночного балласта либо сгружается в отвал на край дорожной призмы, либо размещается на стационарных полигонах. Для очистки на полигонах может применяться путевая щебнеочистительная машина, где механический принцип очистки щебеночного балласта, основанный на просеивании засорителя. Однако не все балласты могут быть практически очищены. При очистке гравийного балласта путем пропускания его через грохот весь мелкий гравийный материал отсеивается вместе с загрязнителем. Наиболее целесообразно очищать только щебеночные балласты твердых пород (граниты, доменные шлаки и пр.). Очистить сильно загрязненный щебень из мягких известняков не возможно, в связи с тем, что продукты их выветривания обволакивают щебень плотной коркой, которую практически нельзя удалить. Очищенный с помощью щебнеочистительной машины щебеночный балласт возвращается на железнодорожное полотно, а загрязнители от него и щебень, не поддающийся очистке, сбрасываются по скатам полотна или, в лучшем случае, складировываются на полигонах. Применение такой технологии очистки создает вторичные отходы, для утилизации которых необходимо дополнительное оборудование и средства.

В настоящее время применение биотехнологий на основе активных штаммов бактерий и дрожжей-деструкторов, а также устойчивых к загрязнению микроводорослей интенсивно развивается во всем мире и играет особую роль в решении широкого круга вопросов экологической безопасности [1–5], однако, отсутствуют данные по проблеме биологической утилизации нефтезагрязненных отходов щебеночного балласта.

Целью исследования являлась разработка биотехнологии очистки отходов балласта, применяемого на железной дороге от нефтепродуктов с помощью консорциумов на основе аборигенных микроорганизмов-деструкторов с фотосинтезирующими организмами (биопрепаратов).

Для проведения лабораторного эксперимента по определению эффективности удаления загрязнений с поверхности щебня были сконструированы консорциумы биологических агентов (бактерий, дрожжей и микроводорослей) в разных вариациях. В сосуд помещали образцы загрязненного щебня и добавляли биопрепарат. Для ускорения процессов эмульгирования реакционную смесь аэрировали в течение 1 часа. В качестве контроля использовали воду. Содержание нефтепродуктов (НП) определяли гравиметрически [6] в эмульсии после аэрации (табл. 1).

Таблица 1

Содержание нефтепродуктов в эмульсии после эксперимента

Консорциум	НП, г/дм ³
Бактериально-дрожжевой	0,22 ± 0,03
Альго-бактериальный	0,21 ± 0,03
Альго-дрожжевой	0,181 ± 0,025
Альго-бактериально-дрожжевой	0,32 ± 0,04
Контроль	0,047 ± 0,006

Как видно из таблицы 1, очищающая способность биопрепаратов достоверно превышала таковую в контроле за счет эмульгирования нефтепродуктов микроорганизмами. Наибольшая эффективность была достигнута применением альго-бактериально-дрожжевого консорциума.

Далее нами были проведены эксперименты глубокой очистки щебеночного балласта в роторе с последующим определением содержания эмульгированных нефтепродуктов и остаточного содержания нефтепродуктов на самом щебне.

В ротор загружали сильнозагрязненный щебень (20 кг), затем вводили суспензию альго-бактериально-дрожжевого консорциума с титром клеток 10^{12} кл/см³ в массовом соотношении 1 : 1. Время экспозиции 1 час постоянного перемешивания и 36 часов с четырехкратным периодическим перемешиванием в течение часа для обеспечения максимально равномерного нанесения препарата на щебень и смывания загрязнения.

В образцах эмульсии определяли содержание нефтепродуктов. В краткосрочном эксперименте содержание НП в эмульсии составило $0,80 \pm 0,06$ г/дм³, тогда как в конце 36-часового эксперимента – $1,8 \pm 0,3$ г/дм³, что подтверждает высокую очищающую способность консорциума.

Таблица 2 иллюстрирует снижение содержания нефтепродуктов на щебне в сравнении с контролем (неочищенный щебень). Эффективность очистки загрязненного щебня с помощью биопрепарата составляет 97 – 98 %. Отсутствие значимых различий между результатами экспериментов с разным временем экспозиции свидетельствует о возможности быстрой очистки.

Таблица 2

Содержание нефтепродуктов на щебне

Биологический агент	Время экспозиции в роторе, ч	Содержание НП, г/кг
Контроль	0	24,0 ± 3,6
Альго-бактериально-дрожжевой консорциум	1	0,6 ± 0,1
	36	0,7 ± 0,1

По итогам исследования выявлено, что глубокая очистка как крупной фракции щебеночного балласта, так и фракции из мягких известняков, возможна с применением альго-бактериально-дрожжевого консорциума.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № АААА-А17-117121270025-1 «Разработка биокаталитических систем на основе ферментов, микроорганизмов и растительных клеток, их иммобилизованных форм и ассоциаций для переработки растительного сырья, получения биологически активных веществ, биотоплива, ремедиации загрязненных почв и очистки сточных вод» и финансовой поддержке Фонда содействия развитию инноваций (СТАРТ 19-1, договор 3214ГС1/48657 от 03.09.2019).

Литература

1. Chen T., Zhao Q., Wang L., Xu Y., Wei W. Comparative metabolomic analysis of the green microalga *Chlorella sorokiniana* cultivated in the single culture and a consortium with bacteria for wastewater remediation // Applied biochemistry and biotechnology. 2017. Vol. 183. Is. 3. P. 1062–1075.
2. Church J., Ryu H., Sadmani H. M. A., Randall A. A., Domingo J. S., Lee W. H. Multiscale investigation of a symbiotic microalgal-integrated fixed film activated sludge (MAIFAS) process for nutrient removal and photo-oxygenation // Bioresource technology. 2018. Vol. 268. P. 128–138.
3. Fouilland E., Galès A., Beaugelin I., Lanouguère E., Pringault O., Leboulanger C. // Influence of bacteria on the response of microalgae to contaminant mixtures // Chemosphere. 2018. Vol. 211. P. 449–455.
4. He Y., Wang R., Liviu G., Lu Q. An integrated algal-bacterial system for the bioconversion of wheat bran and treatment of rural domestic effluent // Journal of cleaner production. 2017. Vol. 165. P. 458–467.
5. Ismail M. M., Hassan M., Essam T. M. Biological testing and toxicity bioassays in biodegradation: toward better process control // Toxicity and biodegradation testing. 2017. P. 185–205.
6. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах вод методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием. ПНД Ф 14.1:2.116-97.

СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОКСИКАНТОВ В НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ШЛАМАХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕХНОЛОГИЙ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Л. П. Воронина^{1,2}, Д. Н. Липатов², К. Э. Кеслер^{1,2}, С. М. Юдин¹

*¹ ФГБУ «Центр стратегического планирования и управления
медико-биологическими рисками здоровью», LVoronina@csptz.ru*

*² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
dlip@soil.msu.ru*

Согласно Федеральному классификационному каталогу отходов (2017) большинство наименований буровых шламов, образующихся при добыче нефти, относятся к четвертому классу опасности для окружающей среды, а отходы производства нефтепродуктов – к третьему классу. Нефтезагрязненные шламы характеризуются сложным составом минеральных и органических соединений, многие из которых являются токсикантами, а также могут проявлять канцеро-

генные свойства. Взаимодействие нефтезагрязненных шламов с атмосферными, поверхностными, почвенными и подземными водами приводит к миграции нефтепродуктов в природных средах и негативному воздействию токсичных соединений на биоту и человека. Исследование состава органических соединений, содержащихся в нефтешламах, необходимо для определения токсичности этих отходов. Важной практической задачей является контроль уровней содержания токсикантов в нефтезагрязненных шламах при проведении рекультивационных и ремедиационных мероприятий.

Экспериментальные исследования технологий микробиологической деструкции нефтешламов выполнялись в полевых опытах. Процесс микробиологической деструкции твердого нефтешлама проводили с использованием коллекционных культур штаммов родококков, полученных в Региональной профилированной коллекции алканотрофных микроорганизмов Федерального государственного бюджетного учреждения Институт экологии и генетики микроорганизмов (ИЭГМ) Уральского отделения Российской академии наук. Нефтезагрязненный шлам был распределен равномерным слоем по технологическим площадкам 24 м². При деструкции нефтешлама закладывались варианты с использованием сухого и влажного сорбентов, в качестве которого использовался лигнин. Исследовались следующие варианты: № 1 – нефтешлам (4,16 тонны), размещенный непосредственно на площадке без обработок; № 2 – нефтешлам (4,16 тонны) + сорбент сухой (0,5 тонны) + биодеструктор на основе штаммов *R. ruber* ИЭГМ 470, *R. ruber* ИЭГМ 230, *R. erythropolis* ИЭГМ 767 в объеме 0,25 м³; № 3 – нефтешлам (4,16 тонны) + сорбент влажный (1 тонна) + биодеструктор на основе штаммов *R. erythropolis* ИЭГМ 767, *R. erythropolis* ИЭГМ 658, *R. ruber* ИЭГМ 230. Биодеструктор на основе штаммов родококков вносился в объемах 0,25 м³ через распылительную установку с равномерным распределением по площадкам, это мероприятие проводилось 3 раза (ежемесячно) в период наблюдений с 16 августа по 25 октября 2017 г. Глубина рекультивируемого слоя составляла 10–15 см. Пробы нефтешлама, отобранные 25 октября 2017 г. на всех исследованных вариантах, в лабораторных условиях анализировались на основе водных вытяжек (разведение нефтешлам–вода 1:10). Идентификация и количественный анализ органических соединений в полученных водных вытяжках нефтешламов проведен хромато-масс-спектрометрическим методом на хромато-масс-спектрометре Focus GC DSQII в соответствии с аттестованными методиками [1, 2].

В исследованных водных вытяжках нефтешлама для варианта №1 (без обработки) было идентифицировано 111 органических соединений, представленных насыщенными, циклическими неароматическими, ароматическими углеводородами, полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ), кислородсодержащими соединениями (спиртами, альдегидами, фенолами, кетонами, эфирами), выявлены фталаты и хлорсодержащие соединения (табл. 1, 2). Углеводороды, в основном, представлены насыщенными и ароматическими углеводородами, вклад кислородсодержащих соединений значительно ниже. В нефтешламе варианта № 1, который не подвергался рекультивации, отмечено превышение предельной допустимой концентрации (ПДК) бензола (к – канце-

рогенное воздействие), этилбензола, диэтилбензолов, нафталина и 2-этилгексанола. Полученные результаты показывают, что при миграции токсических органических веществ из необезвреженных нефтешламов превышение гигиенических нормативов в водных объектах может составлять 5–10 ПДК. Большинство веществ, идентифицированных в вытяжках из необезвреженных нефтешламов, не имеет гигиенических нормативов, но следует учитывать, что их токсическое и канцерогенное воздействие крайне опасно.

В исследованных водных вытяжках нефтешлама для варианта № 2 (сухой сорбент + внесение штаммов микроорганизмов) идентифицировано 53 органических соединения, для варианта № 3 (влажный сорбент + внесение штаммов микроорганизмов) – 43, т. е. спектр токсикантов значительно сокращается. Процессы микробиологической деструкции приводят к изменению состава и значительному уменьшению уровней содержания органических соединений в нефтезагрязненном шламе. Вследствие окисления и разложения углеводородов увеличивается доля кислородсодержащих соединений, которая оказалась наибольшей в вытяжке с площадки № 3, что, по-видимому, связано с влиянием влажного сорбента. Суммарное содержание загрязняющих органических соединений в процессе микробиологической деструкции с применением сухого и влажного сорбентов снизилось на 96% и 97% соответственно. Концентрация большинства токсикантов в нефтешламах, подвергнутых рекультивации на основе микробиологической деструкции, уменьшилась в 10–100 раз. В спектре органических соединений появляются продукты окисления и трансформации исходных углеводородов. Превышение ПДК в водных вытяжках обезвреженных нефтешламов не отмечено. Ряд опасных веществ, в частности, бензол, этилбензол, диэтилбензолы, фталаты и хлорсодержащие соединения после рекультивации нефтешлама в водных вытяжках не зафиксированы.

Таблица 1

Концентрация насыщенных, циклических неароматических и ароматических углеводородов в водных вытяжках нефтешлама, (мг/л)

Соединение	ПДК	Нефтешлам размещенный (вариант № 1)	Нефтешлам обезвреженный (вариант № 2)	Нефтешлам обезвреженный (вариант № 3)
1	2	3	4	5
Насыщенные углеводороды:	–	7,212	0,212	0,130
Гексан и изомеры	–	0,268	–	–
Гептан и изомеры	–	0,434	0,006	–
Октан и изомеры	–	2,476	0,010	0,005
Нонан и изомеры	–	0,754	0,009	–
Декан и изомеры	–	0,336	0,010	–
Ундекан и изомеры	–	0,501	0,002	0,002
Додекан и изомеры	–	0,847	–	–
Тридекан и изомеры	–	0,898	0,024	0,006
Тетрадекан и изомеры	–	0,201	0,028	0,006
Пентадекан и изомеры	–	0,415	0,027	0,004
Гексадекан и изомеры	–	0,082	0,033	0,013
Циклические неароматические:	–	2,319	0,171	0,055

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5
Метилциклопентан	–	0,044	–	–
Диметилциклопентаны	–	0,069	–	–
Метилэтилциклопентаны	–	0,058	0,004	–
Пропилциклопентан	–	0,038	–	–
Метилпропилциклопентан	–	0,040	–	–
Гексилциклопентан		0,057	–	–
Циклогексан	0,1	0,087	–	–
Метилциклогексан	–	0,196	0,002	–
Диметилциклогексаны	–	0,338	0,046	0,019
Этилциклогексан	–	0,114	–	–
Триметилциклогексан	–	0,207	0,036	–
Диэтилциклогексан	–	0,067	–	–
Метилэтилциклогексан	–	0,130	–	–
Пропенилциклогексан	–	0,136	–	–
Ароматические углеводороды:	–	5,515	0,111	0,027
Бензол	0,01(к)	0,054	–	–
Толуол		0,572	0,005	0,005
Этилбензол	0,01	0,146	–	–
м-, п-Ксилолы	–	0,425	0,003	0,003
о-Ксилол	–	0,544	–	–
Метилэтилбензолы	–	0,697	–	–
Триметилбензолы	–	0,702	0,014	–
Изопропилтолуолы	–	0,157	0,006	–
Диизопропилтолуол	–	–	0,009	–
Диэтилбензолы	0,04	0,132	–	–
Диметилэтилбензолы	–	0,642	0,004	–
Тетраметилбензолы	–	0,396	0,011	–
Метилдиэтилбензолы	–	0,055	0,013	–
Пентаметилбензол	–	0,106	0,008	–
Стирол	–	0,126	0,002	0,002
Диметилстирол	–	0,190	–	–

Примечание: «–» не обнаружено, для ПДК – не установлено.

Таблица 2

Концентрация полициклических ароматических углеводородов, кислородсодержащих, хлорсодержащих соединений и фталатов в водных вытяжках нефтешлама, (мг/л)

Соединение	ПДК	Нефтешлам размещенный (вариант № 1)	Нефтешлам обезвреженный (вариант № 2)	Нефтешлам обезвреженный (вариант № 3)
1	2	3	4	5
ПАУ:	–	0,493	0,075	0,020
Нафталин	0,01	0,095	–	0,002
Метилнафталин	–	0,027	0,010	0,004
Диметилнафталин	–	0,115	–	–
Тетралин(тетрагидронафталин)	–	0,103	–	–

1	2	3	4	5
Диметилтетралин	–	0,013	–	–
Декалин (декагидронафталин)	–	0,110	0,017	–
Метилдекалин	–	0,080	0,044	0,006
Спирты:	–	1,19	0,075	0,095
1-Бутанол	–	0,055	–	–
1-Пентанол	–	0,107	–	–
2-Этилгексанол	0,15	0,850	0,065	0,050
Метилинданол	–	0,178	–	–
Фенолы:	–	0,601	0,035	0,056
Фенол	–	0,601	0,035	0,056
Альдегиды:	–	0,265	–	–
Гексаналь	–	0,140	–	–
Ундеценаль	–	0,125	–	–
Этилгексаналь	–	–	0,023	0,027
Диметилоктеналь	–	–	0,020	–
Кетоны:	–	0,273	0,043	0,050
Ацетон	–	0,055	0,003	0,009
Метилгептанон	–	0,047	–	–
2-Октанон	–	0,051	–	–
Бутилциклопентанон	–	0,120	–	–
Тетраметилциклопентенон	–	–	0,021	–
Ментенон (пулидон)	–	–	0,012	0,006
Эфиры:	–	0,413	0,010	0,032
Диэтиловый эфир	–	0,046	0,003	0,004
Октилацетат	–	0,175	–	–
Октилбензоат	–	–	0,007	0,008
Фталаты:	–	0,041	–	–
Диэтилфталат	–	0,017	–	–
Дибутилфталат	–	0,024	–	–
Хлорсодержащие соединения:	–	0,033	–	–
Тетрахлорэтилен	–	0,033	–	–

Примечание: «←» не обнаружено, для ПДК – не установлено.

Таким образом, в водных вытяжках из необезвреженных нефтезагрязненных шламов идентифицировано 111 органических соединений, наибольшее превышение ПДК отмечено для этилбензола и нафталина.

При использовании технологий микробиологической деструкции спектр идентифицированных органических соединений значительно сокращается, а их концентрация в водных вытяжках снижается в 10–100 раз.

Литература

1. ФР.1.31.2016.23801 Методика определения содержания летучих органических соединений в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием. НДП 30.1:2:3.72-09.

2. ФР.1.31.2013.13903 Методика измерений массовых концентраций органических соединений в питьевых, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии. НДП 30.1:2:3.68-2009.

КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ РЕЦИКЛИНГА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ОТХОДОВ

В. А. Алексеев, В. П. Усольцев, С. И. Юран, Д. Н. Шульмин, Д. Н. Буранов
Ижевский государственный технический университет
имени М. Т. Калашникова, denis_buranov_04@mail.ru

Трудно переоценить роль воды в нашей жизни, улучшении здоровья людей, росте экономического благосостояния предприятий. К сожалению, природная вода в большинстве случаев загрязнена множеством соединений, концентрации которых превышают предельно допустимые нормы. Контроль качества воды затрагивает очень многие стороны жизни человеческого общества. В настоящее время контроль качества воды становится проблемой медицинской, географической, социальной, политической, а также инженерной и экономической.

Существенный вклад в загрязнение воды вносят сточные воды промышленных предприятий. Современное развитие добывающей промышленности, энергетики, коммунального хозяйства и других видов человеческой деятельности связано с необходимостью использования чистой воды и последующего сброса загрязненной воды. Учет рисков сверхнормативных сбросов, превышающих допустимый уровень загрязнений в десятки раз, практически не проводится в отраслях, связанных с интенсивным природопользованием (металлургия, горная, химическая, нефтехимическая промышленность и т.д.). От качества используемой в техпроцессе воды зависит качество выпускаемой продукции, надежность, исправность и долговечность технологического оборудования [1].

Повторное использование стоков значительно сокращает потребление чистой воды. Из-за налагаемых территориальных ограничений и непродуманной системы водоснабжения в ряде предприятий нефтегазовой промышленности на все технологические нужды тратится чистая природная вода. По факту же, некоторые технические потребности можно обеспечивать водой более низкого качества, получаемой рекуперацией из стоков используемой в техпроцессе воды.

Регенерация воды из стоков, возвращение очищенных сточных вод в технологические процессы промышленного производства позволяет размещать эти объекты в районах с ограниченными водными ресурсами, обладающими благоприятными экономико-географическими условиями. Такое инженерно-экологическое направление является наиболее прогрессивным и перспективным, позволяя одновременно решать проблемы водоотведения и охраны окружающей среды. После рециклинга использованная вода подается непосредственно в технологический процесс добычи углеводородов. Очистка состоит из нескольких этапов, разный качественный и количественный состав загрязнения стоков требует индивидуального подхода к их очистке и использованию.

Указанные проблемы выдвигают актуальную задачу разработки новых методов оценки и повышения эффективности санитарно-эпидемиологического

анализа сточных вод. Проведенные исследования показали, что нефтезагрязненные отходы образуют аварийный сброс в виде «сгустка» неоднородной жидкости, у которого в определенном спектре оптическая плотность на ограниченном интервале времени отличается от оптической плотности контролируемой среды. К аналогичному эффекту приводят процессы коагуляции и флокуляции, воздействующие на взвешенные в воде коллоидные частицы. Сгусток может состоять из разных составляющих, или содержать включения различной оптической плотности. Также сгусток может состоять из нескольких составляющих произвольной формы, разделенных небольшим количеством контролируемой среды [2, 3].

Такие сгустки возникают в аварийной ситуации, вызванной отказами, разгерметизацией технологического оборудования, авариями и разрушением хранилищ, авариями, возникающими при транспортировке нефти и газа, ошибками и техническими неполадками в процессе бурения и эксплуатации скважин, появлением несанкционированных свалок и т.д. Это приводит к попаданию загрязняющих веществ, содержащих углеводороды, в систему канализации (фильтрации или отстойников), как правило, не предназначенную для очистки воды от таких веществ. Предварительное удаление таких сгустков упрощает процесс рекуперации воды, сокращает количество этапов очистки.

Для повышения достоверности санитарно-эпидемиологического анализа сточных вод разработана схема автоматизации с использованием теории вероятности, математической статистики, теории массового обслуживания. Функционирование очистных сооружений математически представлено в виде реальной системы, исследование которой позволяет получать информацию о качестве контроля сточных вод, и, соответственно, повысить достоверность санитарно-эпидемиологического анализа сточных вод [4].

На основании обобщенной вероятностной математической модели поступления сточных вод на очистные сооружения при залповых сбросах разработана лабораторная установка контроля изменений оптической плотности жидких сред, позволяющая идентифицировать аварийные сбросы в системах фильтрации сточных вод в явно выраженных условиях многомерности и неопределенности [5].

В процессе работы лабораторной установки были получены результаты, представленные на рисунках 1 и 2. На рисунке 1 показан график изменения оптической плотности при штатном состоянии системы фильтрации (загрязнений нет). На рисунке 2 представлен график изменения оптической плотности при аварийной ситуации (есть загрязняющий сброс). Амплитуда сигнала соответствует уровню загрязнения.

Показатель оптической плотности в видимой (длина волны 0,4–0,72 мкм) областях спектра электромагнитного излучения является оригинальным специфическим оптическим параметром, характеризующим содержание примесей в сточных водах из-за наименьшей оптической плотности воды в этой области спектра. Чтобы корректно интерпретировать экспериментальные значения показателя оптической плотности, получаемые на каждой конкретной станции очистки, проведены теоретические и экспериментальные исследования, опре-

делены корреляционные зависимости, позволяющие установить уровни величин показателя оптической плотности, соответствующие различным видам, уровням и степени загрязнений сточных вод и наличия остаточных следов загрязнений.

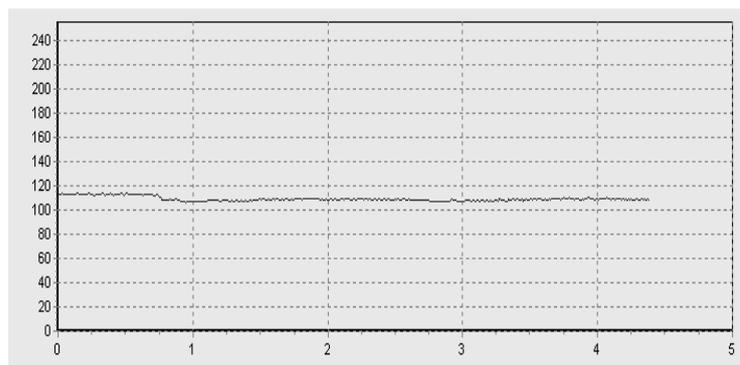


Рис. 1. Штатное состояние системы (отсутствие сброса)

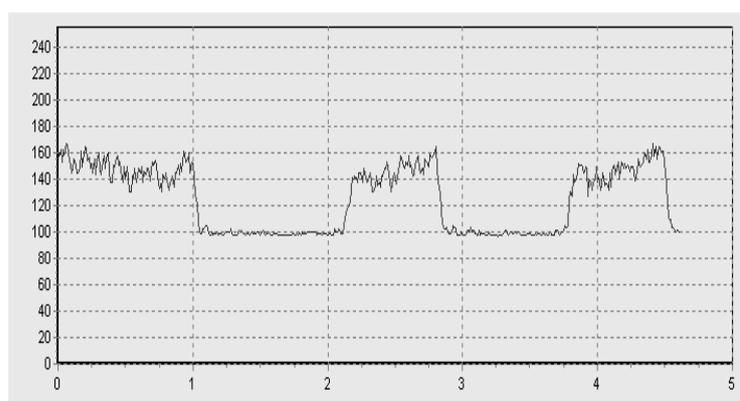


Рис. 2. Протекание загрязняющего сброса

Анализ априорных данных, полученных при анализе метода при различных видах загрязнений, свидетельствует о том, что показатель оптической плотности, так же, как и показатель уровня загрязнений, объективно характеризует качество очистки сточных вод. С уменьшением концентрации загрязнений, уменьшается, как правило, величина оптической плотности и, наоборот, большим значениям загрязнений соответствуют в целом, и более высокие значения оптической плотности.

На рисунке 3 представлена разработанная на базе патента [6] схема автоматизации анализа сточных вод с загрязнениями сложного состава определяющими направления использования очищенной воды, где 1 – виды загрязнений сточных вод различной концентрации, 2 – система канализации, 3 – универсальный оптоэлектронный датчик, 4 – специализированные оптоэлектронные датчики, 5 – главный процессор, 6 – специализированные контроллеры, 7 – отводы (ответвления) для выделения загрязнений различных видов, 8 – основные заслонки, 9 – дополнительные заслонки, 10 – основные устройства очистки, фильтры, 11 – дополнительные узлы очистки.

При сбросе загрязнения определенного вида (1) в систему канализации (2) универсальный оптоэлектронный датчик (3) вырабатывает сигнал, пропор-

циональный уровню загрязнения, поступающий на главный процессор (5). В главном процессоре (5) по соответствующей программе происходит сравнение уровня сигнала с предельно допустимым уровнем.

В случае достижения или превышения этого уровня, выдается команда на активизацию специализированных оптоэлектронных датчиков (4), каждый из которых имеет определенную частоту оптического излучения и приема, соответствующую конкретному виду загрязнения, а также специализированных контроллеров (6), переключающих основные заслонки (8). После выделения определенного вида загрязнения соответствующим специализированным оптоэлектронным датчиком (4), специализированный контроллер (6) посылает управляющий сигнал на одну из основных заслонок (8) и вода, имеющая повышенный уровень определенного вида загрязнения через дополнительные заслонки (9) поступает в дополнительные узлы очистки (11).

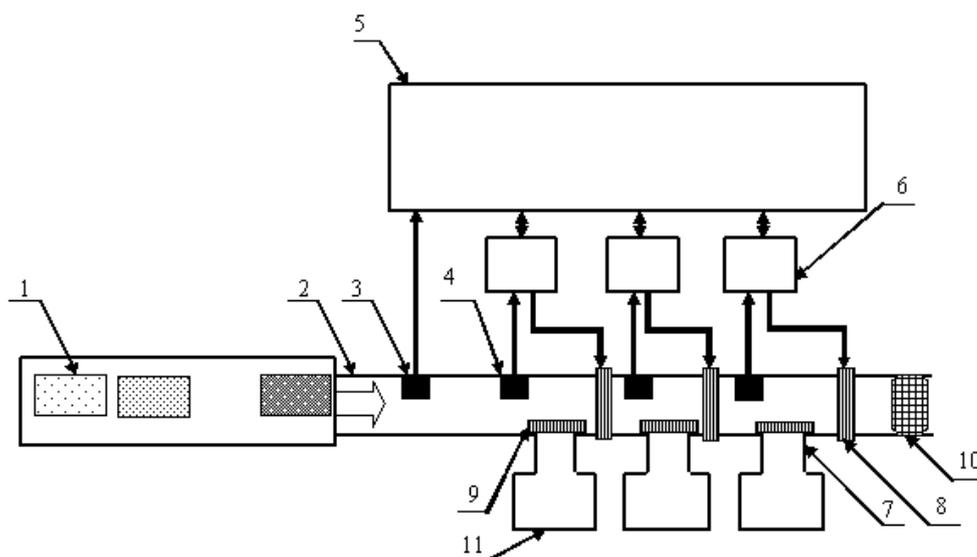


Рис. 3. Схема автоматизации устранения аварийных сбросов сложного состава

Загрязненная вода либо вновь поступает на специализированные этапы очистки, либо определенным образом утилизируется. После окончания протекания загрязнения универсальный оптоэлектронный датчик (3) направляет сигнал в главный процессор (5), управляющим сигналом возвращает специализированные оптоэлектронные датчики (4), основные заслонки (8), дополнительные заслонки (9) в исходное состояние и вода поступает на основные устройства очистки, фильтры (10) и далее в технологические процессы производства.

Введя дополнительный универсальный оптоэлектронный датчик, расположенный на заданном расстоянии от первого, можно определить скорость течения жидкости и, следовательно, скорость перемещения и время переключения заслонок. С учетом возможного загрязнения оптического тракта установки изначально заданный допустимый уровень загрязнения автоматически корректируется. При срабатывании нескольких специализированных оптоэлектронных датчиков (4), управляющий сигнал на одну из основных заслонок (8) блокируется. Таким образом, установка позволяет выделять сгустки загрязняющих веществ от различных аварий, имеющие различную заранее известную оптиче-

скую плотность, и своевременно направлять их на соответствующие фильтры очистки.

Литература

1. Алексеев В. А., Усольцев В. П., Юран С. И. Разработка теоретических и методических основ управления аварийными сбросами в технологическом процессе очистки сточных вод в контексте социо-эколого-экономической системы крупного предприятия // Приборостроение-2014: Материалы 7-й Междунар. науч.-техн. конф. (19–21 ноября 2014 года Минск, Республика Беларусь). Минск: Бел. Нац. Техн. ун-т, 2014. С. 20–22.
2. Алексеев В. А., Усольцев В. П., Юран С. И. Интерполяционный контроль сточных вод // Интеллектуальные системы в производстве. 2019. Т. 17. № 1. DOI 10.22213/2410-9304-2019-1-117-125
3. Алексеев В. А., Усольцев В. П., Юран С. И., Шульмин Д. Н. Комплекс контроля изменений оптической плотности сточных вод // Приборы и методы измерений. 2018. Т. 9. № 1. С. 7–16. DOI: <http://dx.doi.org/10.21122/2220-9506>
4. Алексеев В. А., Усольцев В. П., Юран С. И. Обобщенная вероятностная математическая модель поступления сточных вод на очистные сооружения при залповых сбросах // Интеллектуальные системы в производстве. Ижевск: Изд-во ИжГТУ, 2014. № 1 (23). С. 108–113.
5. Алексеев В. А., Усольцев В. П., Юран С. И. Идентификация аварийных выбросов в системах фильтрации сточных вод в явно выраженных условиях многомерности и неопределенности // Интеллектуальные системы в производстве. Ижевск: Изд-во ИжГТУ, 2013. № 2 (22). С. 173–177.
6. Патент № 153362 на полезную модель. Устройство устранения аварийного выброса / В. А. Алексеев, Н. А. Девятов, С. И. Юран, В. П. Усольцев. Заявка на полезную модель 2014141487, Дата подачи заявки: 14.10.2014. Зарегистрировано в Гос. реестре ПМ РФ 18.06.2015.

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕОТХОДОВ И РЕКУЛЬТИВАЦИИ НЕФТЕШЛАМОВЫХ АМБАРОВ

*М. Ю. Маркарова^{1,2}, Е. М. Анчугова¹, Т. Н. Щемелинина¹,
С. М. Надежкин²*

¹ *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, myriam@mail.ru*
² *Федеральный научный центр овощеводства, nadegs@yandex.ru*

Нефтеотходы (нефтешламы) – это производные вышедших из промышленного оборота нефти и нефтепродуктов, которые в основном образуются в результате аварийных ситуаций при эксплуатации трубопроводов. Главным источником нефтешламов является загрязненные почвы и грунты, подвижная нефть, которые удаляют с загрязненных участков при ликвидации чрезвычайных ситуаций и рекультивации земель. Кроме этого нефтешламы образуются при обслуживании скважин, подфакельных площадок и нефтепроводов. Долгое время вопрос о переработке нефтешламов оставался открытым. Участвовавшие в 90-х годах XX века аварии привели, с одной стороны, к развертыванию небывалых темпов рекультивации земель и развитию соответствующих технологий очистки почвенных и водных экосистем от нефти, нормативно-правовой базы рекультивации и оценки земель [1, 2]. С другой стороны, количество шламона-

копителей для размещения нефтезагрязненных грунтов с участков рекультивации увеличивалось, а развития технологий их ликвидации пришлось дожидаться очень долго. Вопрос был не только о том, как утилизировать нефтеотходы, но и как при достаточно жестких природоохранных требованиях предъявлять результат переработки и последующей рекультивации объектов накопленного экологического ущерба прошлых лет [3].

На примере Республики Коми мы проанализировали ряд технологических решений по переработке и утилизации нефтешламов и рекультивации земель в зонах их размещения.

В ходе проведенной работы оценивали состояние объектов хранения нефтешламов, участки переработки нефтешламов, рекультивации амбаров временного хранения нефтешламов, рекультивации земель после ликвидации шламонакопителей. Выбор объектов по хронологии позволил проследить последствие технологий, восстановление почвы и возобновление биоразнообразия растительности и почвенной микрофлоры, микро- и мезофауны. Задействованный временной интервал составил более 20 лет [4].

В ходе исследований были рассмотрены разные технологии хранения нефтешламов. Наиболее благополучными с экологической точки зрения являются специально оборудованные полигоны хранения нефтеотходов, разделенные на гидроизолированные карты, в которых происходит принудительное разделение на нефтяную, водную и грунтовую фазы. Такой способ хранения нефтешламов позволяет снизить затраты на последующую переработку: оптимизировать возврат в товарооборот нефти, очистить водную и почвенную фазы шлама.

Технологии отмыва грунта и комплексы по подготовке нефти довольно успешно работают на подобных объектах. Суть метода состоит в растеплении нефтесодержащей жидкости на специальных установках, сепарации нефти, воды и механических примесей на центрифугах разной мощности. Очистка грунтовой фазы осуществляется размывом горячей водой с введенными в нее ПАВ (поверхностно-активными веществами). Грунт отделяют от воды и нефти, высушивают и складывают в накопители для просушки и далее используют для рекультивации шламонакопителей, прилегающей территории, для технологических нужд. Показатели остаточного загрязнения не превышают установленные региональные нормативы (содержание нефти не более 1–3 г/кг). Метод успешен для своевременной ликвидации недавно накопленных нефтеотходов, сами полигоны после извлечения нефтешлама и технологического осмотра и возможно ремонта могут многократно эксплуатироваться в режиме накопления-переработки.

Побочным продуктом технологии является мелкодисперсный грунт после сепарации моющего раствора, который многократно применяют в замкнутом цикле отмыва. Концентрация загрязнения в мелкодисперсном грунте (МДГ) может достигать 70–80 г/кг. Нефтяная фаза представлена тяжелыми фракциями, не поддающимися отмывке. Для утилизации МДГ было предложено несколько решений. Сжигание (инсенерация), реагентное капсулирование с негашеной известью [5] не дали желаемого результата из-за специфического состава оста-

точной нефти (высокие температура плавления, горения, вязкость). А вот отсутствие в составе МДГ водорастворимых углеводородов и высокий процент мелкодисперсной глины определил его относительную нетоксичность для произрастания однолетних трав. Это позволило отработать методологию обогащения и доочистки МДГ с применением сидератов с последующим возвратом грунта в природную среду с улучшенными показателями плодородия.

Стихийные нефтешламные амбары, построенные более 20–30 лет назад, еще можно встретить на нефтяных месторождениях, где проводились работы по ликвидации крупных нефтеразливов. Как правило, они изолированы только грунтовой отсыпкой, разделение нефтешлама на фазы за прошедшие годы имеется, но проводить его переработку проблематично по ряду причин. Нефть из подобных амбаров уже сложно рассматривать, как потенциальный товарный ресурс из-за высокой степени ее окисления, грунт отличается значительной концентрацией загрязнения. Подобные объекты несут риски для сопредельных сред, поскольку отсыпка может разрушаться, нефтесодержащая жидкость выходит за пределы амбаров [4]. Для них было предложено несколько технологических решений, которые позволили бы очистить грунтовую и водную фазы от остаточного загрязнения.

Переработка нефтешлама может быть проведена путем разделения фаз с последующей биологической доочисткой нефтешламов на площадках биовосстановления. Предварительное извлечение избыточной нефти осуществляют пассивным разделением фаз, без использования специальных установок на месте: непосредственно в шламонакопителе обрабатывали шлам смесью воды и мочевины (карбамид может рассматриваться как альтернатива ПАВ, выступая при этом и в роли минерального азотного удобрения). Всплывающую на поверхность нефть откачивают и вывозят на переработку, грунт далее очищают на специально отведенных площадках биовосстановления с применением биопрепаратов нефтеокисляющего действия, агротехники (многократной пропашки почвы и внесения минеральных удобрений, посева многолетних злаков). При исходной концентрации загрязнения грунта от 200 до 450 г/кг доочистка на площадках биовосстановления позволяет довести параметры загрязнения до 25–60 г/кг за 2–3 года и обеспечить дальнейшее восстановление почвенно-растительного покрова.

Выделение отдельных зон для биологической доочистки нефтешламов большая проблема, особенно для северных территорий. В этой связи в ряде случаев может применяться метод круглогодичной очистки нефтезагрязненных грунтов. Метод основан на принципе послойного компостирования нефтезагрязненного грунта в присутствии факультативно-анаэробных углеводородокисляющих микроорганизмов, отвечающих за очистку субстрата от нефтяных углеводородов, и неразложившего органического удобрения, использование которого необходимо для поддержания биологически-оптимальной температуры субстрата. Начало закладки компостной массы должно совпасть с еще положительными температурами окружающей среды, для более быстрой разгонки процесса. Температура компостной смеси возрастает постепенно и достигает биологически оптимальных параметров за 10–15 дней. Средняя температура

компостирования составляет 35–45 °С. Показателем эффективности очистки при уровне исходного загрязнения нефтью 350–600 г/кг является снижение за время компостирования концентрации углеводородов до 15–50 г/кг.

Старые шламовые амбары встречаются довольно часто на участках рекультивации. Образование подобных амбаров было связано с нецелесообразностью вывоза нефтезагрязненных грунтов с далеко расположенных от объектов инфраструктуры участков рекультивации. Хранение в незначительных объемах допускалось в пределах тех участков, с которых данный грунт был изъят. Непосредственно на участке рекультивации делали углубление, в него закладывали срезанный загрязненный грунт и изолировали обваловкой от рекультивируемой территории. Такие участки способны оказывать длительное отрицательное воздействие на почву, грунтовые воды. В Усинском районе Республики Коми мы рассмотрели очистку нефтешлама на аналогичном фрагменте на примере опыта 25-ти летней давности. Шламовый амбар рекультивировали путем последовательной, трех-пяти летней обработки биопрепаратами, минеральными удобрениями, перекапывания и рыхления. Нефть отсюда не убирала, не откачивали, загрязненный грунт не вывозили. Концентрация загрязнения достигала

350–700 г/кг. Все работы были проведены на месте. Уже через 3 года работ отрицательное воздействия на сопредельные среды (поступление растворенных углеводородов в грунтовые воды) со стороны участка прекратилось. Динамика снижения загрязнения на данной территории была медленной, но постоянной. Через 10 лет участок полностью слился с прилегающей территорией, однако уровень загрязненности почвы оставался высоким на протяжении 15–20 лет и достигал 40–100 г/кг [6].

Если шлам удален и отправлен на переработку, шламонакопитель пуст, его требуется ликвидировать и территорию рекультивировать.

Была проведена оценка состояния более 10 амбаров после освобождения их от нефтешлама и рекультивации. Рекультивированный нефтешламонакопитель в районе участка 5 в зоне аварийного разлива нефти 1994 г. с 1995 по 2002 гг. функционировал в режиме участка размещения и переработки твердого нефтешлама), с 2002–2004 гг. – рекультивирован путем планировки поверхности, засеяли многолетними злаками, обработали минеральными удобрениями. Многолетним злакам впоследствии принадлежала главная роль в формировании плотной дернины и снижении эрозии почвы. Структура алкановой фракции остаточной нефти сильно изменилась, практически исчезли соединения с длинной цепью до 30 атомов, на поверхности почвы встречались нефтяные пятна, более напоминающие асфальт.

На заболоченных участках сформировался травостой из осоковой растительности, на глинистых почвах закрепились многолетние злаки, а при рекультивации бывших амбаров на песчаных почвах главная роль в восстановлении почвенного покрова принадлежала бобовыми культурам (клевер белый и красный).

Концентрация остаточного нефтяного загрязнения в зонах размещения нефтешламовых амбаров даже через 5–10 лет после их рекультивации может оставаться высокой, до 30–50 г/кг. Но следует обратить внимание на свойства

остаточной нефти. Ее воздействие на прилегающую территорию, как правило, очень незначительное и не сказывается на формировании растительного покрова на территории бывшего амбара. В этой связи параметры оценки не могут быть сведены только к анализу массовой доли нефтепродуктов в почве, необходимо учитывать состав нефти. Если этого не учитывать, вопрос о ликвидации объектов накопленного экологического ущерба прошлых лет будет «пробуксовывать». Опасность представляет то, что для удовлетворения формального принципа оценки земель при ликвидации нефтешламовых амбаров будут проводиться «маскировочные» работы, т. е. внешне все хорошо, а по факту риски отрицательного воздействия не устранены, через некоторое время обязательно проявится результат недоброкачественной рекультивации.

Накопление нефтеотходов приводит к кардинальному нарушению экологических условий на участках складирования и переработки нефтешламов, в процессе переработки основными факторами отрицательного воздействия на сопредельные среды является попадание сырой нефти, продуктов ее деградации на сопредельную территорию. Основой выбора переработки шламов и рекультивации земель в зонах их размещения является принцип минимизации экологических рисков.

Работа выполнена при поддержке Проекта фундаментальных исследований РАН №18-29-05028.

Литература

1. Маганов Р. У., Маркарова М. Ю., Муляк В. В., Загвоздкин В. К., Заикин И. А. Природоохранные работы на предприятиях нефтегазового комплекса. Ч. 1. Рекультивация загрязненных нефтью земель в Усинском районе Республики Коми. Сыктывкар, 2006. 208 с.
2. Маркарова М. Ю. Нурдинов А. Г. Переработка нефтяных и газоконденсатных шламов. Методология и результаты // Экологические работы на месторождениях Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Состояние и перспективы: Материалы 3-й науч.-практ. конф. Ухта, 2004. С. 76–87.
3. Технология переработки нефтезагрязненных отходов и почвогрунтов, образующихся в результате производственной деятельности предприятий магистральных нефтепроводов. Ухта, 2004. С. 18–22, 38–41.
4. Маркарова М. Ю., Надежкин С. М., Анчугова Е. М. Накопление, хранение, переработка нефтешламов в природных условиях Ненецкого автономного округа и республики Коми // Экологический вестник России. 2016. № 9. С. 20–28.
5. Гержберг Ю. М., Цхадия Н. Д., Овчар З. Н. и др. Реагентное обезвреживание отходов нефтегазовой промышленности // Строительные материалы, оборудование технологии XXI века. 2003. № 3. С. 30–31.
6. Оборин А. А., Хмурчик В. Т., Иларионов С. А., Маркарова М. Ю., Назаров А. В. Нефтезагрязненные биогеоценозы. Пермь, 2009. 511 с.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВТОРИЧНЫХ ПЛАСТМАСС

Д. С. Великородчанин, Е. С. Широкова
Вятский государственный университет,
dvelikored4anin@mail.ru, usr06779@vyatsu.ru

Рынок изделий из пластмасс относится к динамично развивающимся рынкам по восходящему тренду. В последние годы ввод новых мощностей привел к росту производства базовых полимеров. По сравнению с 2010 г., выпуск пяти основных видов полимеров (ПЭ, ПП, ПВХ, ПЭТ, ПС) вырос почти на 55% (рис. 1) и, по экспертной оценке, в 2017 г. превысил 5 млн т. [1].

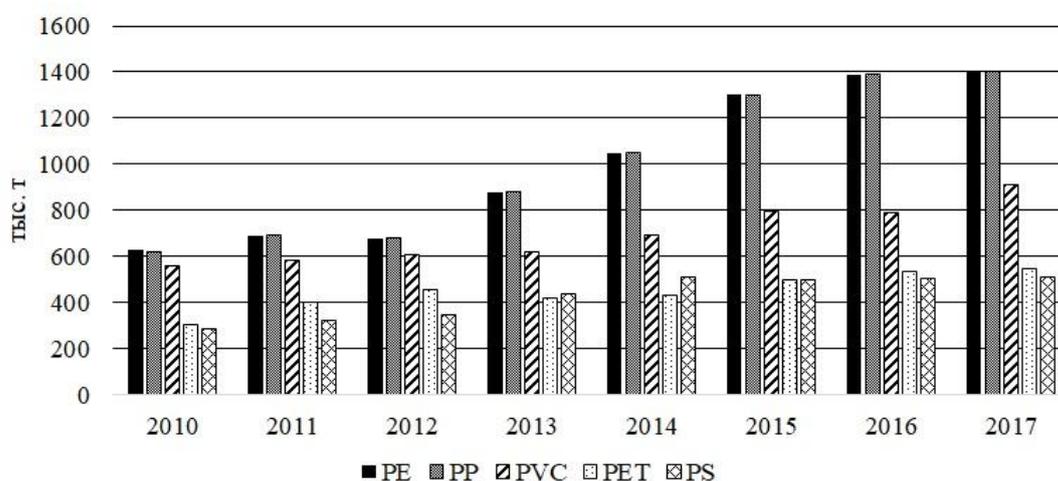


Рис. 1. Производство базовых пластмасс в России в период 2010–2017 гг.

С ростом производства и потребления пластмассовых изделий растет и количество отходов из них. По данным Росприроднадзора, всего в стране насчитывается более 14 тысяч крупных мусорных свалок, их площадь – более 4 млн га [2]. Территория, занятая мусором, увеличивается на 400 т га ежегодно.

Неуклонный рост отходов пластмасс является одной из глобальных проблем человечества, которая требует незамедлительных решений.

Основными вариантами решения данной проблемы на сегодняшний день являются введение ограничений на производство изделий из пластмасс, организация выпуска и переработки изделий из компостируемых пластиков и вторичная (механическая) переработка пластмасс.

Действия, направленные на ограничение производства изделий из пластмасс в России, пока только набирают свою силу: запрет на производство пластмассовых изделий в России только планируется. Так, например, готовится законопроект о поэтапном сокращении производства одноразовых пластиковых пакетов [3]. Однако, ограничительные меры сталкиваются с серьезным сопротивлением со стороны промышленных корпораций.

Производство изделий из компостируемых пластмасс требует значительных затрат на организацию их производства и рециклинг. Биоразлагаемость данных продуктов не означает возможность их простой утилизации в окружающую среду. Подобные материалы необходимо собирать отдельно от других типов пластмассовых отходов и подвергать промышленному компостированию. Кроме того заменить традиционные полимеры на биополимеры в настоящее время полностью невозможно (высокие температуры и требования высокой стойкости к воздействию определенных сред могут вносить ограничения или исключать использование этих материалов).

На сегодняшний день в России наиболее целесообразным вариантом решения проблемы пластмассовых отходов является их вторичная (механическая) переработка. Вторично переработанные полимерные материалы используются в производстве множества изделий: от бутылок для безалкогольных напитков до деталей автомобилей. Развитие производства на основе вторично переработанных пластмасс характеризуется значительным ростом, стимулированным потребностями снизить затраты, насытить рынок и соответствовать требованиям законодательства.

Однако, недобросовестность на этапе сортировки пластмассовых отходов приводит к тому, что свойства вторичного сырья от партии к партии могут значительно отличаться, т.к. получаемые продукты могут представлять собой не индивидуальные полимеры, а их смеси (например, смеси полиолефинов).

В связи с этим необходимо проводить тщательный качественный и количественный анализ вторичного сырья перед его пуском в производство. Удобным для этого является метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) [4]. Температуры плавления материала, определенные с помощью ДСК, могут позволить идентифицировать полимерный материал и не допустить попадания в производства несоответствующего сырья.

С целью подтвердить эффективность применения методов ДСК для контроля качества вторичного материала было исследовано 4 образца различных производителей вторичных пластмасс на основе полиолефинов.

Результаты испытания (оборудование DSC-60 ф. Shimadzu, скорость нагрева 10 °С/мин) представлены на графике (рис. 2) и обобщены в таблице.

Как видно, составы образцов 3 и 4 соответствуют данным, заявленным производителями. Образцы 1 и 2 представляют собой смесь полиолефинов (полипропилена и ПЭНД) и не соответствуют составу, заявленному производителем. Подобные несоответствия могут отрицательно сказаться на технологии переработки вторичного сырья. Так, согласно [7, 8], для смесей полиолефинов (полипропилен и полиэтилен) температура размягчения смещается в область более высоких температур (110–130 °С) по сравнению с температурами перехода в вязко-текучее состояние для индивидуального полиэтилена (90–95 °С).

Несоответствие составов исследованных образцов заявлениям производителей может быть связано с их желанием повысить физико-механические показатели, устойчивость к растрескиванию и т. д. Согласно [7, 8], при введении 5–15% масс. полипропилена в состав полиэтилена приводит к практически двух-

кратному повышению разрушающего напряжения образцов и снижению относительного удлинения на 20–30%.

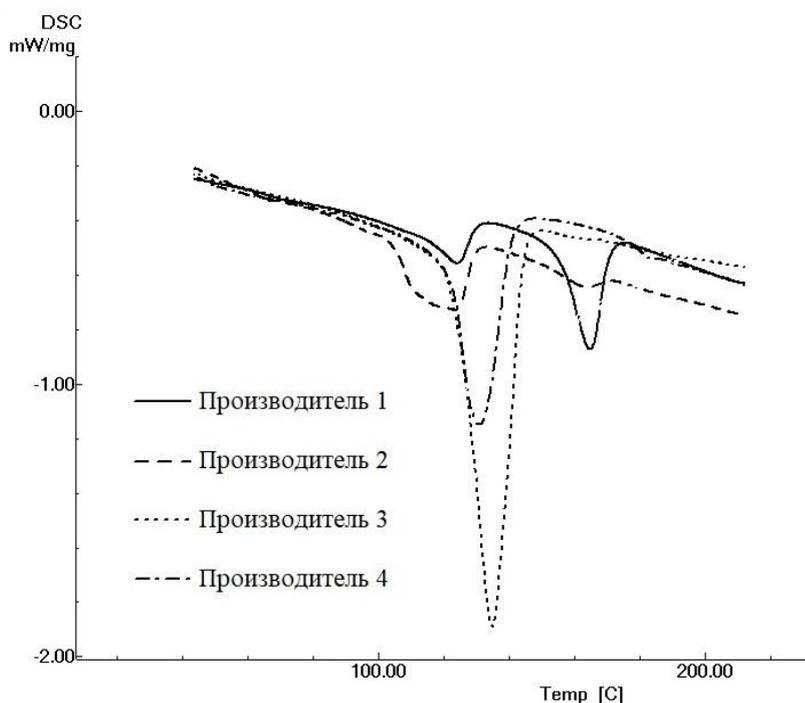


Рис. 2. Термограмма образцов вторичных пластмасс на основе полиолефинов

Таблица

Результаты анализа термограмм образцов вторичных пластмасс различных производителей

№	Состав, заявленный производителем	Температуры плавления согласно [5, 6], °С	Регистрируемые температуры плавления, °С
1	Полипропилен (ПП)	160–176	123,96 164,74
2	Полиэтилен высокого давления (ПЭВД)	103–113	123,14 163,68
3	Полиэтилен низкого давления (ПЭНД)	120–138	134,88
4	Полиэтилен низкого давления (ПЭНД)	120–138	130,87

Таким образом, ДСК может быть достаточно эффективным методом в контроле качества вторичного материала. Дальнейшую работу планируется направить на оценку возможности использования результатов ДСК для количественной оценки состава вторичного сырья (смесей полиолефинов), а также расширение объектов исследования. Планируется оценить применимость методов ДСК для качественного и количественного контроля вторичного полиэтилентерефталата.

Однако необходимо отчетливо понимать, что вторичная (механическая) переработка является только временной мерой в решении вопроса о накоплении пластмассовых отходов, т.к. повторная переработка пластмасс ограничена

3–4–5 циклами, впоследствии свойства материала катастрофически снижаются, что делает его непригодным для дальнейшего использования.

Литература

1. Производство и потребление полимеров в России. Основные показатели по итогам 2017 г [Электронный ресурс] unipack.ru URL: <https://article.unipack.ru/69211/> / (дата обращения: 25.08.2019)
2. Погрязли // Российская Газета rg.ru [Электронный ресурс] URL: <https://rg.ru/2018/06/28/chajka-nazval-regiony-s-nezakonnym-oborotom-othodov.html> (Дата обращения: 25.08.2019)
3. Пакетное сокращение: Роспотребнадзор хочет запретить пластиковые мешки // Известия iz [Электронный ресурс] URL: <https://iz.ru/933317/evgeniia-pertceva/paketnoe-sokrashchenie-rosпотреbnadzor-khochet-zapretit-plastikovye-meshki> (Дата обращения: 25.08.2019)
4. Шипина О. Т. Термический анализ в изучении полимеров: учебное пособие. Казань: КНИТУ, 2014. 99 с.
5. Кочнев А. М., Заикин А. Е., Галибеев С. С., Архиреев В. П. Физикохимия полимеров. Казань: Фэн, 2003. 512 с.
6. Макаров В. Г., Коптенармусов В. Б. Промышленные термопласты: справочное пособие. М.: Химия, 2003. 205 с.
7. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
8. Мэнсон Д., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты / пер. с англ. Ю. К. Годовского. М.: Химия, 1979. 412 с.

РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ: ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

О. П. Дружакина

Удмуртский государственный университет, druzhakina@mil.ru

В ходе работы рассмотрены полимерные отходы предприятия приборостроительной отрасли (г. Ижевск) – полиамида, АВС и полиэтилена, технологии их переработки с позиции получаемого вторичного сырья и направления их повторного включения в существующие на предприятии технологические процессы. Рассчитаны экономические показатели, обосновывающие внедрение технологии рециклинга полимерных отходов на самом предприятии с сокращением объемов отходов, вывозимых для депонирования на полигон, сокращением платы за негативное воздействие на окружающую среду, со снижением затрат на объемы закупаемого первичного сырья для производства продукции.

Актуальность вопросов переработки отходов, представляющих сырьевую ценность, возникшая еще более 20 лет назад, обусловлена как экологическими аспектами длительного разложения и накопления отдельных видов материалов в окружающей среде, так и возможностями получения большого спектра вторичных материалов и изделий на их основе.

С момента старта «мусорной» реформы ООО «Спецавтохозяйство» – официальный региональный оператор по обращению с отходами в Удмуртии, собрал 241 тыс. т отходов. Из них на сортировку отправил 13% или почти 32 тыс. т. Удмуртия сейчас превышает показатель по объемам отходов, которые

должны отправлять регионы на обработку: план 12% до конца 2019 г, прописанный в нацпроекте «Экология», республика перевыполняет на один процент [1].

Виды вторсырья, которые извлекли на сортировочной станции полигона «Чистый город»: стекло – 152,6 т, PET-бутылка – 91,5 т, макулатура – 95,3 т, картон – 31,98 т, металл – 6,2 т, пленка – 22,06 т, полиэтилен низкого давления – 12,93 т, тетрапак – 225,94 т, итого: 638 тонн.

По прогнозам экспертов предполагаемый ежегодный темп роста мировой полимерной продукции промышленности будет составлять 2,7% и к 2030 г. объем мирового рынка полимерной продукции достигнет величины 4391 млрд долл. Согласно прогнозу ООН, население мира будет ежегодно увеличиваться на 50–70 млн человек и к 2030 г. достигнет 8,2 млрд, следовательно, объем потребления продукции полимерной промышленности будет расти.

Образование пластиковых отходов в России составляет значительную величину – около 3,3 млн т в год, 34% которых составляют отходы из полиэтилена (ПЭ), 20,4% – из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), 17% – комбинированные материалы на основе бумаги и картона, 13,6% – из поливинилхлорида (ПВХ), 7,6% – из полистирола (ПС), 7,4% – из полипропилена (ПП). Объем полимеров в структуре ТБО в 2010 г. составил 3277,2 тыс. т, из которых лишь около 13% попали на переработку [2].

Экологическая ситуация усугубляется так же специфическими свойствами полимеров. Известно, что требуется более 100 лет на естественное разложение пластика. Разложение пластика опасно выделением химических веществ, нарушающих газообмен в почве и воде, негативно влияющих на организм человека и животных. Токсичность указанных материалов в первую очередь зависит от выделяющегося мономера (стирол, фенол, формальдегид, уретан и др.). Токсичными могут быть и вспомогательные компоненты (катализаторы, инициаторы, растворители, пластификаторы и т. п.), используемые при производстве полимерных материалов.

В Удмуртской Республике образуется около 8000 т полимерных отходов в год. На сегодняшний момент вторичной переработке подвергается не более 3% от общего количества полимерных отходов и резинотехнических изделий, 80–85% от общего объема образования пластиковых отходов составляют отходы потребления. Однако, переработка отсортированных отходов, имеющих инородные включения, осложняется необходимостью их подготовки к технологиям утилизации, что снижает рентабельность их вторичного применения и повышает стоимость вторсырья.

Производственные полимерные отходы состоят из: технологических отходов, образовавшихся в ходе наладки оборудования; брака в изделиях из полимеров; отходов тары и упаковки из-под сырья и материалов.

Еще одним параметром, по которому можно классифицировать пластиковые отходы, является сложность и цена утилизации. Выделяют:

– отходы, легко поддающиеся утилизации, чистые, рассортированные. При переработке возможно использование 70–90 % таких отходов;

– отходы, содержащие определенное количество загрязнений. Переработка этих отходов связана с издержками по сортировке, мойке и т. д., возможно использование 20–30% отходов;

– трудно утилизируемые (сильно загрязненные, смешанные отходы). Возможна переработка только 3% подобных отходов.

Выделяют три основных способа обращения с пластиковыми отходами: сжигание, захоронение, переработка. В российских условиях переработке подвергается всего 13% отходов.

Этапами рециклинга полимерных отходов являются: сбор, сортировка, отмывка, сушка и только потом собственно производство. Такие стадии, как сбор, сортировка и очистка отходов от инородных включений являются ресурсо- и энергоемкими, что сказывается на себестоимости конечной продукции.

Рециклинг отходов пластмасс был рассмотрен на примере одного из крупнейших приборостроительных предприятий города – ОАО «Ижевский радиозавод» (ОАО «ИРЗ»). При использовании образующихся на предприятии отходов полимеров на 100% и 20% (в зависимости от особенностей технологии) основные экономические факторы можно выразить следующим образом: 1) сокращение платы за вывоз отходов и их захоронение; 2) сокращение расходов на закупку исходного сырья; 3) возможность освоения нового рынка за счет производства новой (однотипной) продукции.

Рассмотренные и рассчитанные в денежном эквиваленте параметры внедрения рециклинга полимерных отходов на рассматриваемом предприятии показаны на рисунке ниже.



Рис. Сопоставление экономических факторов при внедрении рециклинга полимерных отходов (на примере ОАО «ИРЗ»)

Переработка твердых, жидких и газообразных отходов расширяет сырьевые ресурсы и уменьшает загрязнение окружающей среды. Интегральная экономическая оценка варианта переработки отходов должна учитывать расходы и ущерб от процесса переработки, снижение расходов и ущерб от получения и использования аналогичного природного сырья, расходы и ущерб от складирования или захоронения остатков переработки. При оценке должны учитываться и косвенные элементы изменения расходов. Например, длительное хранение отходов, образующихся при отливе полимерных изделий, должно производиться на специальных предприятиях и требует соответствующих издержек, но если отходы вывозить на полигоны, то фактически это означает изъятие из пользования вторичных материальных ресурсов [3].

Рециклинг полимерных производственных отходов экономически целесообразен, так как не имеет такого загрязнения как коммунальные полимерные отходы, и, следовательно, требует меньше затрат на подготовительном этапе.

Опыт ОАО «ИРЗ» и проведенные расчеты показывают, что существует реальная возможность использовать от 20 до 100% полимерных отходов могут в качестве вторсырья в тех же технологических процессах, что и исходные материалы. Восстановленные пластмассы могут поставляться как полимерные материалы, отвечающие заданным спецификациям. Вторичные пластмассы часто продают по цене, на 20–25% ниже цены за оригинальные аналоги, что снижает затраты на производства продукции.

Литература

1. Официальный сайт. Региональный оператор ООО «Спецавтохозяйство». [Электронный ресурс] <http://xn--80afebbua4aocifcc1afoc.xn--p1ai/> (Дата обращения: 12.11.2019).
2. Петов Н. А. Полимерные отходы: оценка образования и пути переработки // ТБО. 2008. № 7. С. 44–47.
3. Спица Е. А. Переработка пластмассовых отходов на ОАО «ИРЗ»: выпускная квалификационная работа по специальности 280201.65 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». НОУ ВПО «Камский институт гуманитарных и инженерных технологий». Ижевск, 2012. 108 с.

ХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ НОВОГО ПЛАСТИФИКАТОРА

М. А. Вохмянин, Р. Л. Веснин
Вятский государственный университет,
Vmisha7@gmail.com, vesninroman@mail.ru

Полиэтилентерефталата (ПЭТ) является одним из самых распространенных полимерных материалов в мире. Ежегодно образуется более 13 миллионов тонн отходов ПЭТ, что приводит к глобальным проблемам окружающей среды [1, 2].

Решение мировых экологических проблем связано с развитием эффективных и выгодных технологий переработки отходов пластмасс с получением

ценных компонентов. В дальнейшем полученные продукты переработки могут быть использованы как для повторного синтеза полимеров, либо в иных отраслях промышленности [1–4].

Одной из основных задач утилизации – связать постоянно растущий объем отходов с потребностями потребителей продуктов, получаемых из этих же отходов. Использование процесса деполимеризации принципиально изменяет ситуацию – отходы становятся сырьем для производства, порождающего эти отходы. Наиболее распространен процесс расщепления ПЭТ, сопровождающийся реакцией гидролиза, в результате которого образуются его исходные мономеры – терефталевая кислота (ТФК) и моноэтиленгликоль (МЭГ). Данный метод не нашел широкого распространения из-за больших трудо- и энергозатрат на очистку получаемых мономеров, а также необходимость регенерации некоторых компонентов реакции, в том числе катализатора [4–8].

В настоящее время существуют три больших направления переработки отходов ПЭТ: механический – измельчение и повторное использование в качестве добавки («вторички») к первичному ПЭТ, например, при изготовлении ПЭТ-тары, волокон, нитей; термический – сжигание с получением тепловой энергии или пиролиз для получения жидких и газообразных топлив; химический – получение исходного сырья, либо других полиэфиров и ценных компонентов [7, 9].

Наиболее интересное направление химической переработки отходов ПЭТ является деструкция при взаимодействии с аминспиртами [9], приводящее к получению амидов терефталевой кислоты.

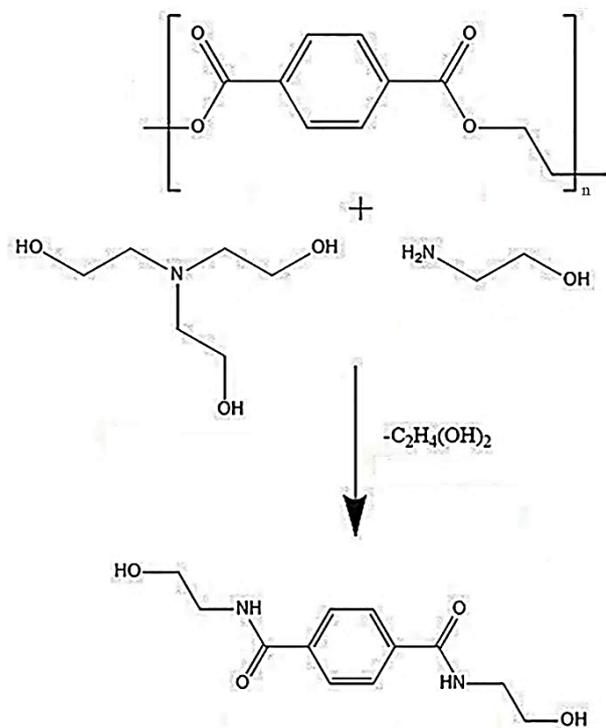


Рис. 1. Процесс аминализа полиэтилентерефталата

В данной работе рассматривается процесс аминализа ПЭТ с получением N, N'-бис(2-гидроксиэтил) терефталамид (БГЭТА), которые затем используется в качестве мономера для получения олигомера, применяемого в качестве пластификатора.

Реакция деполимеризации ПЭТ проводилась под действием аминспиртов – моноэтаноламин (МЭА) и триэтаноламин (ТЭА), взятых в оптимальных соотношениях. Температура деполимеризации 160 °С, время реакции 1,5–2 часа. Исходным материалами являлись отходы ПЭТ в виде отработанной пластиковой тары, измельченной до размера частиц 5x5 мм, при этом степень превращения ПЭТ достигает 85–90%. В ходе реакции (рис. 1) образуется БГЭТА.

Полученный продукт очищается от остатков аминоспиртов двухкратной перекристаллизацией из горячей воды. Полученные кристаллы имеют игольчатую форму и белый цвет.

После этого, данный продукт (БГЭТА) используется в качестве мономера в реакции поликонденсации (рис. 2).

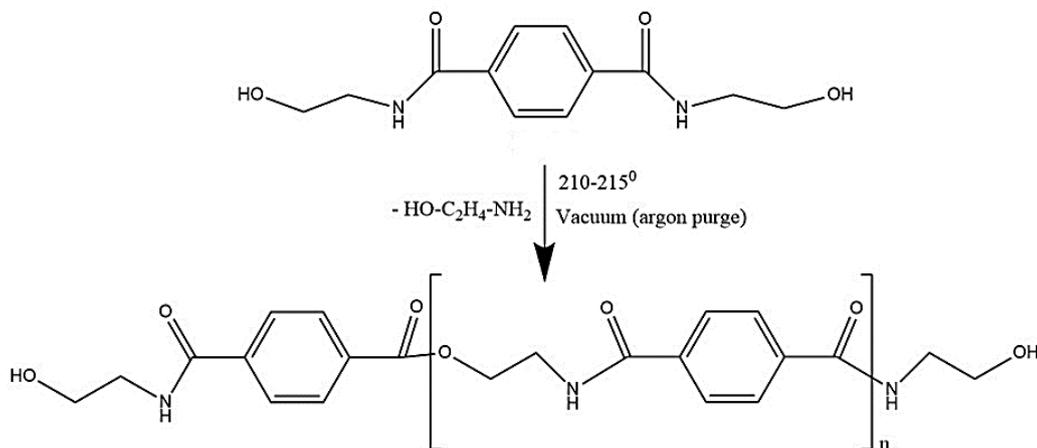


Рис. 2. Реакция поликонденсации с продуктом аминолита ПЭТ

В результате реакции получается смола карамельного цвета, которая вытягивается в тонкие нити (волокна) при выливании из колбы.

В дальнейшем проводились пробные эксперименты по введению полученного олигомера в полимерные композиции на основе этиленвинилацетата (ЭВА).

В таблице приведены рецептуры полимерных композиций на основе ЭВА. Во всех пяти образцах режимы получения (смешения) композиций одинаковы.

Таблица

Полимерные композиции на основе ЭВА

Образец	Смесь	Твердость (Шор А)	Прочность при разрыве (МПа)	Удлинение при разрыве, %
1	ЭВА	80,0	7,56	482,49
2	ЭВА + оБГЭТА* (76 + 4 г)	83,3	7,82	482,60
3	ЭВА+стеариновая кислота + оБГЭТА (75 + 3 + 3 г)	88,7	9,20	566,32
4	ЭВА+стеариновая кислота + оБГЭТА (75 + 4 + 4 г)	89,6	8,08	473,20
5	ЭВА+стеариновая кислота (75 + 3 г)	84,0	6,57	446,66

Примечание: *оБГЭТА – олигомерный продукт, полученный в реакции поликонденсации (рис. 2).

На диаграмме показаны некоторые механические характеристики полимерных композиций с использованием полученного олигомера.

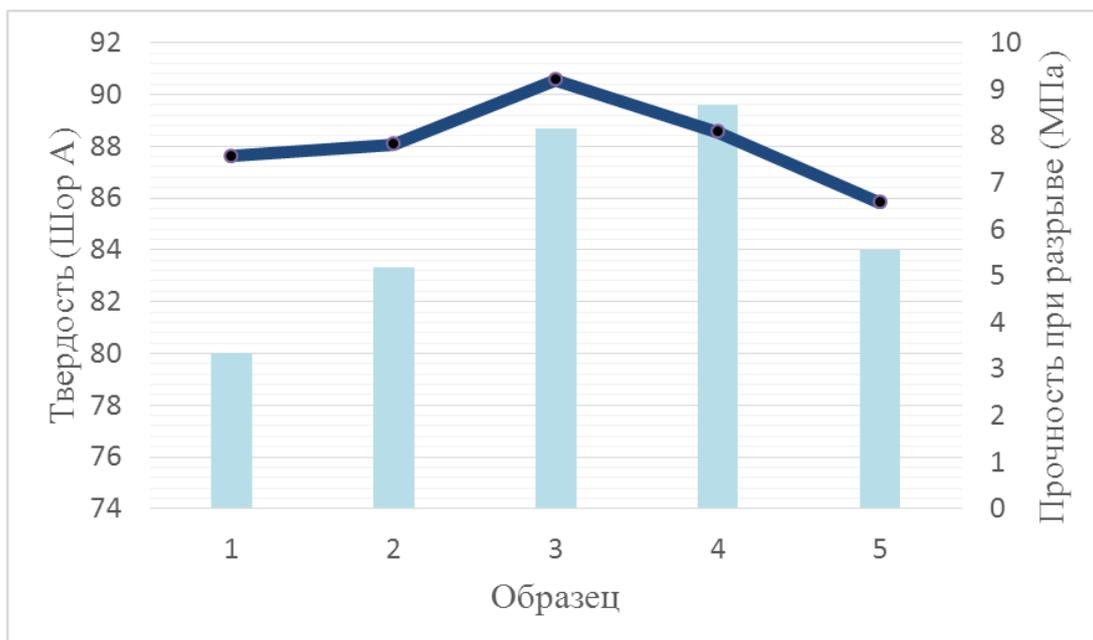


Рис. 3. Диаграмма исследования механических свойств полученных композиций

Из представленных выше данных можно заключить, что полученный олигомер можно использовать в качестве пластификатора для ЭВА в комбинации со стеариновой кислотой, что в свою очередь дает прирост прочности данного материала на 18%.

Литература

1. Van der Vegt A. K. From Polymers to Plastics. VSSD. 2005. 279 p.
2. George N., Kurian T. Recent developments in the chemical recycling of postconsumer poly (ethylene terephthalate) // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. V. 53. N 37. P. 14185–14198.
3. Зелке С., Кутлер Д., Хернандес Р. Пластиковая упаковка. СПб.: Профессия. 2011. 560 с.
4. Джайлз Д., Брукс Д., Сабсай О. Производство упаковки из ПЭТ. М.: Профессия. 2006. 368 с.
5. Soni R.K., Singh S. Synthesis and characterization of terephthalamides from poly (ethylene terephthalate) waste // *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. V. 96. No. 5. P. 1515–1528.
6. Shamsi R., Abdouss M., Sadeghi G.M.M., Taromi F.A. Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on aminolysis of poly (ethylene terephthalate) wastes, and evaluation of their thermal and mechanical properties // *Polymer International*. 2009. V. 58. No. 1. P. 22–30.
7. Tarannum N., Agrawal R., Soni R.K. Synthesis and molecular docking of terephthalic dihydrazide from poly (ethylene terephthalate) for antimicrobial activity and biochemical changes // *Der Pharma Chemica*. 2016. V. 8. No. 1. P. 137–145.
8. Митрофанов Р. Ю., Чистякова Ю. С., Севедин В. П. Переработка отходов полиэтилентерефталата // *Твердые бытовые отходы*. 2006. № 6. С. 12–13.
9. Rikhil V. S., Sanjeev R. S. Effective Aminolytic Depolymerization of Poly (ethylene terephthalate) Waste and Synthesis of Bisoxazoline Therefrom // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. V. 125. No. 5. P. 3666–3675.

ПОЛИМЕРНЫЙ АДСОРБЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗНОГО УГЛЕРОДА И ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

И. А. Мансурова, Е. А. Солодянкин, К. С. Пислегина, Е. А. Земцова
Вятский государственный университет, I.A.Mansurova@yandex.ru

В настоящее время проблема загрязнения окружающей среды отходами полимерных материалов стоит крайне остро. По данным [1] объемы образующихся в Кировской области промышленных и бытовых полимерных отходов составляют не менее 4,5–5,5 тыс. т и 23 тыс. т соответственно. Часть из них представляет собой ценное материальное сырье и пригодно к переработке.

Одновременно проблема очистки промышленных сточных вод и газов также стоит очень остро. Одним из основных типов материалов, используемых для поглощения органических веществ в процессах очистки и разделения жидкостей и газов (паров) являются углеродные сорбенты. Их получают пиролизом углеродсодержащих веществ (древесина, каменный уголь, кости животных, косточки плодов и др.) с последующей стадией активации, суть которой заключается в формировании в структуре материала большого количества пор различного размера. Например, уголь активируют путем парогазовой обработки при температурах 700–900 °С, окислением кислородом воздуха, обработкой горячими растворами солей (сульфатами, нитратами и др.) или неорганическими кислотами (серной, азотной и др.). Как правило традиционные сорбенты имеют гранулированную или порошкообразную форму, недостатком которых является истираемость, пыление, низкая механическая прочность. Поэтому в последние 10–15 лет в мировой практике наблюдается тенденция получения композиционных сорбционно-активных материалов, прежде всего полимерных. Полимерная матрица играет роль связующего компонента материала, определяющего его прочность, пластичность, формуемость, а наполнитель – роль сорбционно-активного материала [2].

В настоящей работе на роль сорбционно-активного материала исследуется твердый остаток пиролиза автомобильных шин, а на роль связующего – вспененные вторичные термопласты (ПЭВД, ПС).

Из литературы известно [3], что удельная поверхность твердого остатка низкотемпературного пиролиза автомобильных шин (250–400 °С) составляет порядка 32 м²/г. Сорбционная активность в отношении различных адсорбтивов (метиленовый голубой, метиленовый красный, фенол, иод) свидетельствует о возможности его использования для удаления органических загрязнений при очистке сточных вод.

Задачами настоящей работы является исследование химического состава и структуры твердого остатка пиролиза автомобильных шин (ПУ), применение низкотемпературных методов активация к материалу, оценка сорбционных свойств активированных образцов. Образцом сравнения является уголь активированный медицинский (АУ). Как известно, он обладает высокими сорбционными характеристиками в отношении загрязнителей различной природы благо-

даря развитой системе пор: макро-, мезо- и микропор. Поры образуются в материале в результате парогазовой активации.

В таблице 1 приведено описание способов и условий активации образцов ПУ, методы анализа их структуры и свойств.

Таблица 1

Способы и условия активации образцов ПУ, методы анализа их структуры и свойств

Способ активации	Длительность обработки, мин; шифр образцов	Схема исследования образцов
Механический; планетарная мельница Retsch PM100, скорость вращения реактора 450 об/мин; соотношение массы образца и мелющих тел 1:30, ускорение 33,3 g	15 (ПЛМ15) 30 (ПЛМ30) 40 (ПЛМ40) 60 (ПЛМ60)	1) Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия* (химический состав) 2) ИК спектроскопия** (наличие и интенсивность полос поглощения ФГ в материале) 3) Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия *** (структура материала)
Ультразвуковой; УЗД «Мелфиз» с частотой и интенсивностью воздействия 22 кГц и 250 Вт/см ² соответственно, растворитель – вода	10 (УЗ10) 20 (УЗ20) 30 (УЗ30)	4) Сорбционная емкость по йоду (%), адсорбция уксусной кислоты из ее водного раствора (ммоль/г) (сорбционные свойства активированного материала)
Химический; газообразный озон, озонатор «Озон 01П» с производительностью по озону 0,1 г/ч	60 (Оз60) 90 (Оз90) 120 (Оз120)	5) Термоанализ ТГА, ДТА**** (профиль убыли массы образцов, температуры экзо- и эндоэффектов)

Примечание: * Энергодисперсионный спектрометр Oxford Instruments INCA; ** ИК-Фурье спектрометр «Инфралюм ФТ-08» (техника МНПВО). Предварительно образцы высушивали по программе: 1 час при 60 °С и 1 час при 100 °С; *** Электронные микроскопы GSM 6510 LV и JEM2100 ф. «JEOL» соответственно; **** Термоанализатор DTG-60, ф. «Shimadzu» (скорость подъема температуры 10 °С/мин, воздух).

По данным ПЭМ массив ПУ состоит из частиц подобных техническому углероду, где графеновые плоскости объединены в ассоциаты, статистически ориентированные в объеме частицы. Кроме сферических частиц в материале присутствуют одиночные организованные графитоподобные кристаллиты (рис.).

Оценка сорбционных свойств по йоду, уксусной кислоте показала, что ПУ в сравнении с АУ обладает низкой сорбционной активностью (табл. 2). Таким образом, необходимо активировать материал, т. е. создать на поверхности и в объеме частиц поры, трещины, дефекты, увеличивая тем самым удельную поверхность и способствуя образованию функциональных групп (ФГ). При этом достаточной следует считать активацию, направленную на образование микро- и мезопор, т.к. наличие макропор будет обеспечиваться за счет вспененной полимерной матрицы.

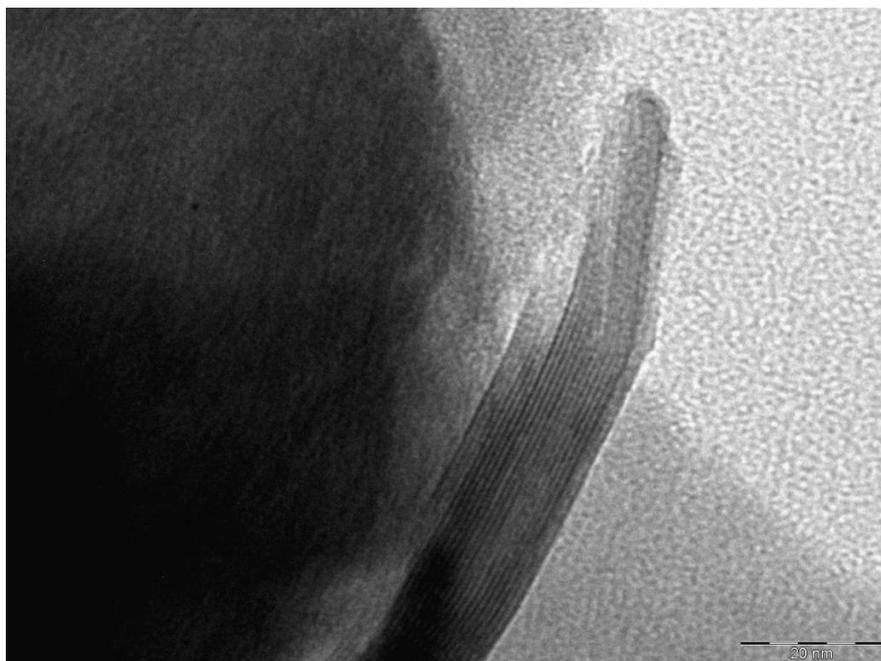


Рис. ПЭМ изображение ПУ, размер масштабной шкалы 20 нм

По литературным данным развитию микро- и мезопористости в углеродных материалах типа графита, в частицах технического углерода, в углеродных нанотрубках способствует:

- механическое воздействие в высокоэнергетической планетарной мельнице;
- ультразвуковая обработка в жидкой среде;
- окисление под действием различных окислительных агентов.

О структурных изменениях в активированных образцах наряду с электронной микроскопией можно судить по данным ИК спектроскопии, энергодисперсионного анализа (ЭДА), термоанализа.

По данным ЭДА установлено, что обработка образца ПУ в планетарной мельнице (30 минут) приводит к росту содержания кислорода: от 5,22 до 13,15 ат. %, что указывает на образование кислородсодержащих ФГ на поверхности или в области дефектов в процессе активации.

По данным ИК-спектроскопии оценивалось изменение спектральных линий в следующих областях:

- 3600–2700 см^{-1} , где лежат полосы поглощения валентных колебаний связей $\nu\text{O-H}$ и $\nu\text{C-H}$;
- 1800–660 см^{-1} , где лежат полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы $\nu\text{C=O}$, деформационных колебаний δOH , валентных колебаний $\nu\text{C-O}$, валентных колебаний $\nu\text{C=C}$, C-N в ароматических циклах;
- 2400–2300 см^{-1} , где лежат колебания CO_2 .

Установлено, что в процессе механической активации на углеродной поверхности образуются ФГ: лактонные, фенольные, карбоксильные. Кроме того, протекает деструкция углеродных поверхностей. Это подтверждается данными термоанализа, согласно которого убыль массы 1, 5% образцов фиксируется при более низких температурах.

Сравнительный анализ спектральных профилей образцов, активированных с помощью ультразвука или озона показал, что активация в планетарной мельнице в наибольшей степени изменяет исходную структуру ПУ.

В таблице 2 представлены результаты оценки сорбционной активности исходного ПУ, образца сравнения и активированных образцов.

Таблица 2

Сорбционная активность исходного ПУ, образца сравнения, активированных образцов ПУ

Образцы	Адсорбционная активность по йоду, %	Адсорбция уксусной кислоты, ммоль/г
Активированный уголь (образец сравнения)	82,45	1,4
Исходный ПУ	20,7	0,4
ПЛМ 15	27,4	0,9
ПЛМ 30	26,3	1,0
ПЛМ 40	28,1	1,6
ПЛМ 60	28,8	2,0
УЗ 10	21,7	1,3
УЗ 20	19,5	0,7
УЗ 30	20,2	2,4
О ₃ 60	19,9	0,8
О ₃ 90	17,6	1,2
О ₃ 120	18,6	1,6

По полученным данным (табл. 2) видно, что наибольшие изменения сорбционной активности зафиксированы в образцах ПУ, активированных в планетарной мельнице. Механическая активация в большей степени способствует как образованию ФГ (адсорбция уксусной кислоты), так и деструкции графеновых плоскостей (адсорбция йода). Ультразвуковая обработка ПУ в большей степени сопровождается образованием ФГ. Воздействие газообразного озона в указанных условиях эксперимента, вероятно, сопровождается присоединением молекул озона по активным центрам с последующей дезактивацией последних.

Литература

1. Петов Н. А. Оценка образования полимерных отходов в России и пути их переработки // Полимерные материалы. 2008. № 4. С. 4–7.
2. Ферапонтова Л. Л. Получение композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена для систем жизнеобеспечения человека и изучение их физико-химических свойств: Дис. ... канд. тех наук: 05.17.01. М., 2016. 148 с.
3. Борисова В. Ю., Завалюев В. Э., Кондакова Н. В., Хайсерова Л. Я. Анализ сорбционных свойств материалов природного и промышленного происхождения // Фундаментальные исследования. 2016. № 9–2. С. 233–237. [Электронный ресурс] URL: <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=40726> (Дата обращения: 28.10.2019).

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СОЕВОЙ МЕЛАССЫ, ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА СОЕВОГО БЕЛКА, В КАЧЕСТВЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УДОБРЕНИЯ

П. С. Королев, Е. Б. Паишевич

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,

petrkorole@googlemail.com

В настоящее время соя является одной из самых популярных растительных культур в мире. Так до 6% мировых посевных площадей приходится на долю посевов сои, и с 70-х годов прошлого столетия к началу XXI века они увеличились с 15 до 60 млн га. Подобный уровень производства способен обеспечивать до 35% мирового спроса на растительное масло и белковые продукты для более чем одного миллиарда человек. Сегодня площадь посевов сои составляет почти 90 млн га и продолжает увеличиваться на 3% каждый год. Соя выращивается в большинстве современных стран, но 90% посевных площадей располагается в США. Средняя урожайность культуры сои в среднем составляет 23 ц/га и не является максимальной, так как генетический потенциал этой культуры до конца не оценен учеными.

В Российской Федерации площадь посевов сои в 2018 г. достигла 2,92 млн га и находится на третьем месте после рапса и подсолнечника. Биологические особенности сортов сои в России используются на 55–65% и лимитирующим фактором служит грамотное использование удобрений и улучшение агрофизических характеристик почвы. В России технологии по переработке сои имеют большие перспективы, но их внедрение в практику осложняется негативным откликом общественного мнения и до конца не разработанным научным подтверждением пользы соевых продуктов, которые ссылаются на запрет выращивания генномодифицированной сои.

Увеличение объемов создания продукции на основе сои направлено на решение существующей в настоящее время проблемы обеспечения продовольственной безопасности, что, в свою очередь, приводит к возрастанию количества отходов, возникающих при образовании соевого белка. Наибольшее значение имеют белковые продукты из соевого шрота – изоляты, текстурированные белки и концентраты.

Главным недостатком технологии производства концентрированных белковых продуктов из сои служит большое количество отходов, которые требуют последующей переработки. При выделении безазотистых экстрактивных веществ из одной тонны обезжиренных соевых бобов на стадии получения концентратов белков сои в среднем образуется 260 кг соевой мелассы. Так же происходит формирование сточных вод, богатых низкомолекулярными белками и углеводами и твердый остаток, образующийся при экстракционном извлечении растворимой фракции соевого белка. Проблема образования большого количества отходов может быть решена с помощью переработки соевой мелассы в кормовые продукты или путем ее применения в качестве органического удобрения.

Цель работы – оценка возможности использования отхода производства соевого белка (соевая меласса) в качестве органического удобрения для выращивания основных сельскохозяйственных культур. Были поставлены следующие задачи: изучить влияние соевой мелассы на изменение вегетативной биомассы и развития генеративных органов. Для выполнения поставленных задач на территории вегетационного домика факультета почвоведения МГУ им. М. В. Ломоносова был заложен вегетационный опыт с использованием двух культур: гороха сорта Амброзия (*Pisum* sp.) и ячменя сорта Михайловский (*Hordeum* sp.). Растения выращивали в вегетационных сосудах объемом 1,2 литра на дерново-подзолистой хорошо окультуренной среднесуглинистой почве, отобранной на территории учебно-опытного полевого экологического центра Чашниково. Определение водорастворимого фосфора в соевой мелассе проводили фотометрически с окрашиванием по Дениже, определение водорастворимого калия осуществляли на пламенном фотометре. Содержание углерода определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Agilent 7700x ICP-MS.

Опыт состоял из пяти вариантов в трех повторностях: вариант 1 – контроль; вариант 2 – фолиарная обработка растений раствором соевой мелассы (1 г мелассы на 300 мл дистиллированной воды); вариант 3 – внесение в почву соевой мелассы в дозе, равной 0,1 г азота/кг почвы; вариант 4 – внесение аммиачной селитры в дозе 0,1 г/кг азота почвы; вариант 5 – внесение соевой мелассы и аммиачной селитры по 0,05 г азота/кг почвы.

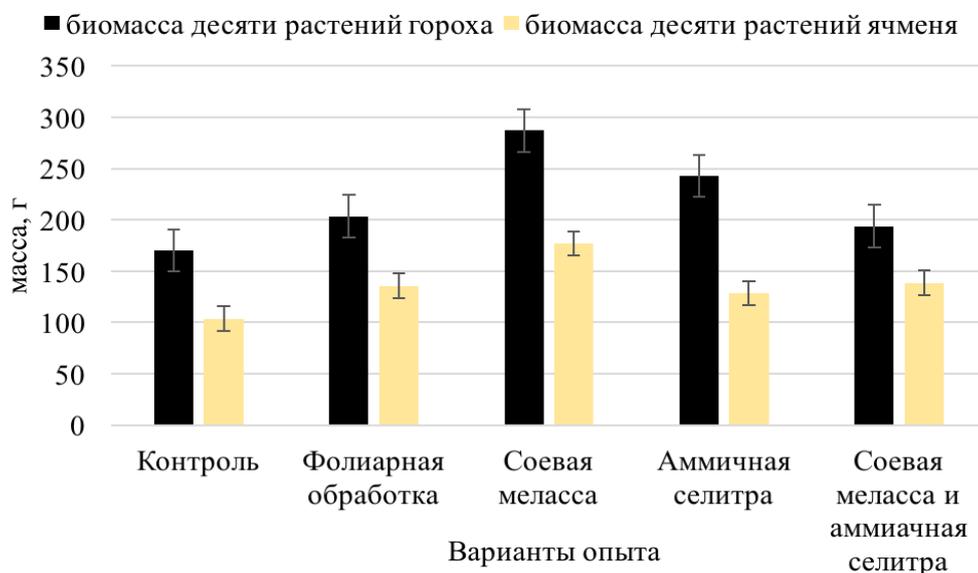


Рис. Биомасса десяти растений гороха и ячменя

Анализ сырой биомассы растений ячменя показал, что максимальный прирост (на 70,2%) по отношению к контрольному варианту происходил в варианте с внесением соевой мелассы в почву и в варианте с фолиарной обработкой соевой мелассой (на 30,8%). В вариантах опыта с горохом прирост биомассы при внесении соевой мелассы составил 68,5%, а при фолиарной обработке – 19,5% (рис.). Подобный эффект можно объяснить сбалансированным содержанием основных элементов и оптимальным соотношением C:N (11:1), согласно

проведенному химическому анализу. Остальные варианты, кроме варианта с внесением аммиачной селитры, статистически не отличались от результатов, полученных в контроле.

Влажность отхода переработки сои составляла 5%. Содержание водорастворимого калия – 14285,7 мг/кг мелассы, водорастворимого фосфора – 1297,5 мг/кг мелассы, соотношение C/N – 11,27 (содержание углерода – 41,24%, содержание азота – 3,66%).

Вегетационный опыт продемонстрировал, что внесение отхода соевой мелассы, образующегося при получении концентратов белков сои, в почву может рассматриваться, как органическое удобрение пролонгированного действия, которое приводит к увеличению биомассы выращиваемых сельскохозяйственных культур. Высокая отзывчивость растений обусловлена сбалансированным содержанием основных макроэлементов в исследуемом отходе.

Литература

1. Баурин Д. В. Исследование процесса биологической конверсии вторичных продуктов переработки семян подсолнечника // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 10 (139). С. 59–62.
2. Холина В. Н., Яковлев Т. А. Динамика мирового рынка сои в контексте региональной продовольственной безопасности: конец XX – начало XXI вв. // Вестник РУДН. Серия. Экономика. 2008. № 4. С. 37–44.
3. Jamtgard S., Nasholm T., Huss-Danell K. Nitrogen compounds in soil solutions of agricultural land // Soil Biol. Biochem. 2010. V. 42. P. 2325–2330.

УТИЛИЗАЦИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

С. А. Рубцова, И. В. Логинова, О. М. Лезина, Е. С. Изместьев, А. В. Кучин
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, rubtsova-sa@chemi.komisc.ru

Проблемы комплексной переработки и рационального использования растительного сырья особенно актуальны в настоящее время. Массовая вырубка и переработка лесных насаждений для производства древесной целлюлозы приводит к возникновению ряда экологических проблем, связанных с выделением побочного продукта целлюлозно-бумажного производства – сульфатного скипидара, большая часть которого не подвергается вторичной переработке, а попросту сжигается. Скипидар является побочным продуктом сульфатной варки целлюлозы из древесины хвойных пород, который выделяется при отгонке из варочных котлов при сдувах в количестве 8–15 кг на одну тонну целлюлозы [1]. Значительные объемы сульфатно-целлюлозного производства и возможность осуществления сероочистки сульфатного скипидара позволяют рассматривать его как крупный источник терпеновых соединений. В состав сульфатного скипидара в качестве основных входят терпены – α -пинен, β -пинен, 3-карен и др., применяемые в качестве растворителей; терпеновые спирты и сесквитерпеноиды, которые являются исходными соединениями для производства клеев,

флотореагентов, биологически активных соединений, инициаторов полимеризации, ароматических отдушек в парфюмерии [2, 3].

Содержащиеся в составе сульфатного скипидара сернистые соединения при горении образуют диоксид серы, который является одним из основных загрязнителей атмосферы, приводит к образованию кислотных дождей и оказывает негативное влияние на окружающую среду [3]. Среднее содержание серосодержащих компонентов в сульфатном скипидаре в пересчете на атомарную серу составляет 0,3 масс.%, в отдельных случаях может достигать 2–6% [4]. В процессе сульфатной варки в результате отщепления метоксильных групп лигнина и взаимодействия их с сульфидом натрия образуются побочные легколетучие сернистые соединения (метилмеркаптан и диметилсульфид), обладающие резким, неприятным запахом. В ходе переработки метилмеркаптан при контакте с кислородом воздуха частично димеризуется, образуя диметилдисульфид. Эти соединения являются высокотоксичными, их присутствие является основной причиной того, что сульфатный скипидар в сыром виде не применяется в промышленности без дополнительной очистки [5, 6]. Наличие в скипидаре серосодержащих веществ ограничивает области его синтетического применения из-за отравления катализаторов, используемых при превращениях терпеновых углеводов. В то же время, смесь сернистых соединений сульфатного скипидара применяется для получения одоранта сульфана – природного одоранта и сжиженного газа (добавляют в природный газ для придания ему характерного предупреждающего запаха) [7].

Метилмеркаптан, диметилсульфид и диметилдисульфид являются исходными веществами для получения важных продуктов. В результате окисления диметилсульфида получают диметилсульфоксид, универсальный растворитель, экстрагент ароматических углеводов из нефтепродуктов, лекарственный препарат «Димексид» с широким спектром физиологического действия, и диметилсульфон, обладающий противовоспалительным эффектом. Меркаптаны являются ценным сырьем для получения сульфохлоридов, которые применяются в производстве моющих средств, ионообменных смол, эластомеров, лекарственных средств, красителей, гербицидов; тиолсульфонатов, обладающих бактерицидной и фунгицидной активностями; сульфокислот, используемых для получения азокрасителей, лекарственных веществ, например, сульфаниламидных препаратов, а также ионообменных смол, гальванических добавок, катализаторов [8].

Разработка эффективных способов переработки сернистых соединений позволит решить экологические проблемы. Это имеет важнейшее значение не только для развития лесохимической отрасли промышленности, но и для развития лесного комплекса в целом, так как вносит значительный вклад в решение проблемы рационального использования лесных ресурсов Российской Федерации и защиты окружающей среды.

Для возможности квалифицированного использования сульфатного скипидара необходимо провести его очистку от серы, чтобы ее остаточное содержание не превышало 0,005 масс.% (ТУ 13-0281078-36-89). Известны способы очистки, заключающиеся в окислении сероорганических соединений кислоро-

дом воздуха, озоном, пероксидом водорода, обработке водными растворами щелочей и др. Также предприняты попытки десульфуризации скипидара на никель-палладиевых катализаторах [3, 9]. Однако приведенные методы малоэффективны и не позволяют снизить содержание общей серы менее 0,005 масс.% или требуют дополнительных производственных затрат на получение реагентов.

В Институте химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН разработаны способы очистки сульфатного скипидара от сернистых соединений [10–12]. Высокоэффективным является способ очистки сульфатного скипидара, в котором предлагается использовать для извлечения сероорганических соединений окислительный реагент диоксид хлора. Диоксид хлора – это промышленный продукт, широко применяемый в целлюлозно-бумажной промышленности для отбеливания целлюлозы и обеззараживания питьевой воды.

Нами подготовлен инновационный проект «Разработка технологии комплексной переработки сульфатного скипидара», который направлен на решение экологических проблем и получения полезных продуктов. Разработаны и запатентованы способы окисления тиолов в сульфохлориды и тиолсульфонаты [13–14]. Селективным окислением диметилсульфида диоксидом хлора предложены способы получения диметилсульфооксида и диметилсульфона [15–16].

Для контроля содержания скипидарных компонентов в сточных водах целлюлозно-бумажного производства разработан способ получения стандартного образца сульфатного скипидара и получено свидетельство об аттестации методики измерений массовых долей скипидара в пробах сточных вод сульфат-целлюлозного производства [17, 18].

Литература

1. Богомолов Б. Д., Сапотницкий С. А. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М.: Лесная промышленность, 1989.
2. Радбиль А. Б. Направления квалифицированного использования скипидара // Химия растительного сырья. 2005. № 1. С. 5–11.
3. Izmestev E. S., Rubtsova S. A., Kutchin A. V. Environmental aspects of sulfate turpentine refining (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 1. P. 12–22.
4. Козлов А. И., Беспалов А. В., Грунский В. Н., Козлов И. А., Новоселов А. С., Долинский Т. И. Очистка сульфатного скипидара от сероорганических соединений // Успехи в химии и химической технологии. 2009. № 2 (95). С. 71–74.
5. Богомолов Б. Д., Соколова А. А. Побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства. М.: Гослесбумиздат, 1962. С. 341–350.
6. Богомолов Б. Д., Сапотницкий С. А., Соколов О. М. и др. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М.: Лесная промышленность, 1989. 360 с.
7. Шарипов А. Х., Нигматуллин В. Р., Нигматуллин И. Р., Меджибовский А. С. Технология органических соединений серы. М: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2001. 76 с.
8. Рубцова С. А., Родыгин К. С., Кучин А. В. Полезная сероорганическая химия // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2010. № 3. С. 18–25.
9. Тюрмина Е. С., Ильичев И. С., Радбиль А. Б., Семенычева Л. Л., Лазарев М. А., Маврина Е. А., Шалашова А. А. Очистка сульфатного скипидара-сырца от серосодержащих соединений // Лесной журнал. 2017. № 1. С. 177–185.
10. Кучин А. В., Карманова Л. П., Рубцова С. А., Дорошева Р. И. Способ очистки сульфатного скипидара. Патент РФ № 2061722. 1996.

11. Кучин А. В., Карманова Л. П., Попова Г. Н., Рубцова С. А., Толстиков Г. А. Способ очистки высокосернистого скипидара. Патент РФ № 2126433. 1999.
12. Логинова И. В., Рубцова С. А., Кучин А. В. Способ очистки сульфатного скипидара. Патент РФ № 2574760. 2016.
13. Лезина О. М., Кучин А. В., Рубцова С. А. Способ получения сульфохлоридов. Патент РФ № 2289574. 2006
14. Лезина О. М., Рубцова С. А., Кучин А. В. Способ получения тиолсульфонатов. Патент № 2302407. 2007.
15. Кучин А. В., Логинова И. В., Рубцова С. А. Способ получения диметилсульфоксида. Патент № 2440336. 2012.
16. Судариков Д. В., Рубцова С. А., Кучин А. В. Способ получения диметилсульфона. Патент РФ № 2490254. 2012.
17. Логинова И. В., Рубцова С. А., Кучин А. В. Способ получения стандартного образца сульфатного скипидара. Патент РФ № 2610421. 2017.
18. Логинова И. В., Рубцова С. А., Белый В. А. Методика измерений массовых долей компонентов скипидара в пробах сточных вод сульфат-целлюлозного производства методом хромато-масс-спектрометрии. Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 88-17645-008-RA.RU.RU.310657-2019.

РИСКИ ОТ РАЗМЕЩЕНИЯ КРУПНЫХ ПОЛИГОНОВ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ НА СЛАБОВОСТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ТЕРРИТОРИЯХ СЕВЕРА РОССИИ (НА ПРИМЕРЕ ст. ШИЕС, АРХАНГЕЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ)

*М. И. Василевич¹, Р. С. Василевич¹, И. В. Груздев¹, В. В. Елсаков¹,
А. В. Коковкин², С. К. Кочанов¹, Е. М. Лаптева¹, Т. П. Митюшева³,
Е. В. Панюкова¹, Т. Н. Пыстина¹, В. И. Силин⁴, Т. В. Тихонова²*

¹ *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,*

² *Институт социально-экономических и энергетических проблем
Севера Коми НЦ УрО РАН,*

³ *Институт геологии Коми НЦ УрО РАН,*

⁴ *Институт языка, литературы и истории Коми НЦ УрО РАН*

Создание полигонов складирования и захоронения твердых коммунальных отходов (ТКО) остается 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 на современном этапе развития. Как показывает отечественный и зарубежный опыт, полигоны ТКО являются источниками серьезных экологических рисков для окружающей среды и здоровья населения. Происходит загрязнение практически всех компонентов природной среды (почв, поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха) органическими и неорганическими поллютантами, включая токсичные микроэлементы и канцерогены.

Согласно официальных источников [1] вблизи железнодорожной станции Шиес Ленского района Архангельской области запланировано размещение нового полигона ТКО. Однако, площадь используемой площадки в различных источниках варьирует от 15 до 3000 га. В условиях отсутствия материалов ОВОС,

результатов инженерно-гидрометеорологических и инженерно-экологических изысканий, а также из-за высоко общественного резонанса возникла необходимость исследований современного состояния природных условий данной территории для обсуждения возможности реализации строительства полигона. В июне 2019 г. сотрудниками Института биологии Коми НЦ УрО РАН выполнены полевые исследования участков.

Заболоченность территории окрестностей ст. Шиес хорошо выделена на спутниковых изображениях Sentinel (2019) и последующей классификации. 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 на месте заброшенного поселка (1,41%).

По результатам представленных Министерством природных ресурсов Республики Коми инженерно-геологических изысканий [2], проведенных ООО «Земли Поморья», были сделаны выводы: инженерно-геологические условия территории проектируемого строительства по совокупности факторов по СП 47.13330.2016) следует отнести к III категории – сложной, территорию по наличию процесса подтопления следует отнести к постоянно подтопленной в естественных условиях, требования действующих законодательных актов и нормативных документов не позволяют размещать на данном участке с особенностями геолого-гидрогеологических и гидрологических условий полигона ТКО (или ТБО).

Территория по проведенным инженерно-геологическим изысканиям характеризуется:

- избыточным увлажнением (годовое количество осадков более 680 мм);
- процессами заболачивания, выявлено подтопление территории;
- наличием специфических болотных грунтов (торф) мощностью до 1 м;
- наличием суглинков (предполагаемых в качестве несущего слоя) с коэффициентом фильтрации свыше $1 \cdot 10^{-6}$ см/сек ($>0,00087$ м/сут);
- близким залеганием грунтовых вод (0,2–2,0 м).

Территория возможного полигона находится в междуречье рек Шиес и Пелысь. Кроме этих относительно крупных рек территория изрезана большим количеством (около 140) ручьев, речек и рек, которые питаются в основном талыми водами (50–60% годового стока), меньшее значение имеют дождевые (20–25%) и подземные (15–20%) воды. Истоками рек служат в основном болота. В целом степень дренированности района гидрологической сетью вследствие слабой контрастности рельефа считается недостаточной.

С учетом специфики геологических и гидрологических условий окрестности ст. Шиес может быть сопряжено со значительными экологическими рисками. Высокий уровень опасности загрязнения природной среды обусловлен значительной заболоченностью территории, высоким уровнем грунтовых вод, наличием притоков второго-третьего порядка крупных речных систем Баренц-региона – рек Вычегда и Северная Двина, возможностью миграции поллютантов через систему поверхностные воды – подземные воды – речные воды – Баренцево море.

Полигоны захоронения ТКО являются серьезным источником загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу [3]. Данные по полученным за пятилетний период траекториям обратного переноса воздушных масс, рассчитанные с помощью модели HYSPLIT (<http://www.arl.noss.gov>), показали, что потенциальный перенос поллютантов от предполагаемого полигона преимущественно будет направлен в сторону территории Республики Коми (РК) (55,7%) (рис. 1), также на территорию Архангельской области (23,3%), в меньшей степени – Кировской области и Пермского края, что связано с преобладанием переноса воздушных масс с запада на восток. В зоне наибольшего потенциального воздействия будут находиться населенные пункты Усть-Вымского района РК. Меньшему воздействию возможной эмиссии могут быть подвержены Сыктывдинский район и юго-западная часть Княжпогостского района, а также столица Республики Коми г. Сыктывкар. В зависимости от сезона повторяемость направлений переноса воздушных масс меняется. Наибольшая доля переноса на территорию РК потенциально будет происходить в зимний период [4].

Оценка биоразнообразия показала уникальность исследованной территории и необходимость ее сохранения. На рассматриваемой территории и прилегающих участках выявлены места произрастания нескольких редких и охраняемых в Архангельской области видов растений, грибов и лишайников. Местобитания большинства редких видов – старовозрастные леса, сохраненные от вырубок и пожаров, вследствие высокой заболоченности. Именно здесь вдоль железной дороги расположены последние участки коренных ельников юго-

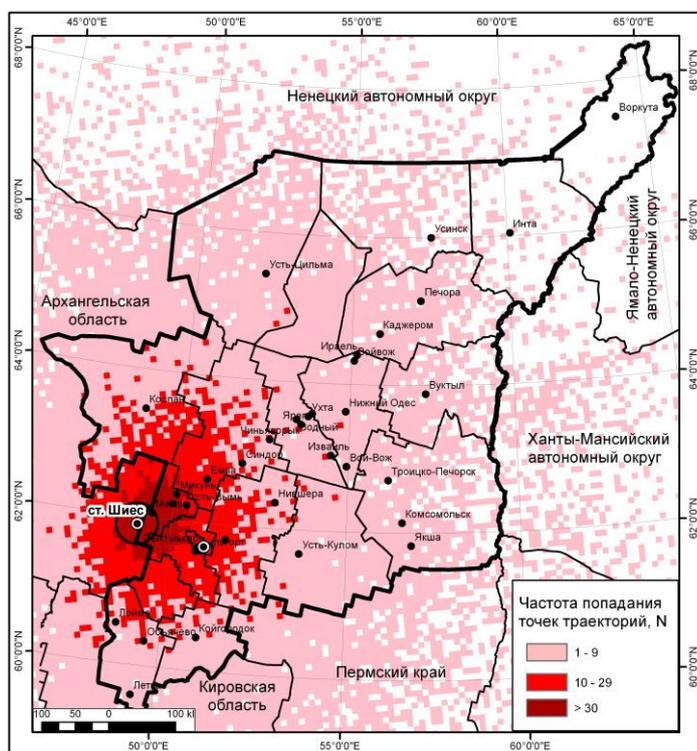


Рис. 1. Плотность поступления потоков воздушных масс от ст.Шиеес по данным HYSPLIT

востока Архангельской области. Участки старовозрастных лесов, которые являются непрерывными экологическими коридорами для перемещения и расселения типичных таежных видов, что особенно важно в связи с общей, крайне высокой трансформацией лесов в данном районе Архангельской области и в примыкающих районах Республики Коми (рис. 2). Темно-синий цвет на снимке – старовозрастные ельники, рыжий – березняки, сероголубой – вырубки на месте заболоченных ельников, ярко-голубой – осоковые болота и свежие вырубки (последние прямоугольной формы), серый – сосняки.

На данной территории и прилегающих участках возможно произрастание таких редких и охраняемых видов, как вяз гладкий, дремлик широколистный, липа сердцелист-

ная, лишайник лобария легочная, мох неккера перистая, гриб ежевик коралло-видный. Расположение полигона ТКО непосредственно вблизи железной дороги приведет к вырубке последних для данной территории участков старовозрастных ельников [5].

Загрязнение поверхностных вод обусловит их поступление в речные бассейны, между тем долины рек в этом районе – места произрастания редких в области древесных пород – вязов, липы сердцелистной, пихты.

В реке Вычегда и ее притоках водятся следующие виды рыб: лещ, окунь, щука, налим, язь, голавль, плотва, ерш, пескарь, нельма, хариус, реже - судак, стерлядь. В притоках Вычегды существуют нерестово-вырастные угодья атлантического лосося – семги. Реки Ленского района: р. Яренга с притоками, р. Верх.Лупья, р. Ленка, р. Виледь, входят в перечень семужьенерестовых и лососевых рек Архангельской области. К миграционным путям к местам нереста атлантического лосося (семги) относят реку Вычегду [6].

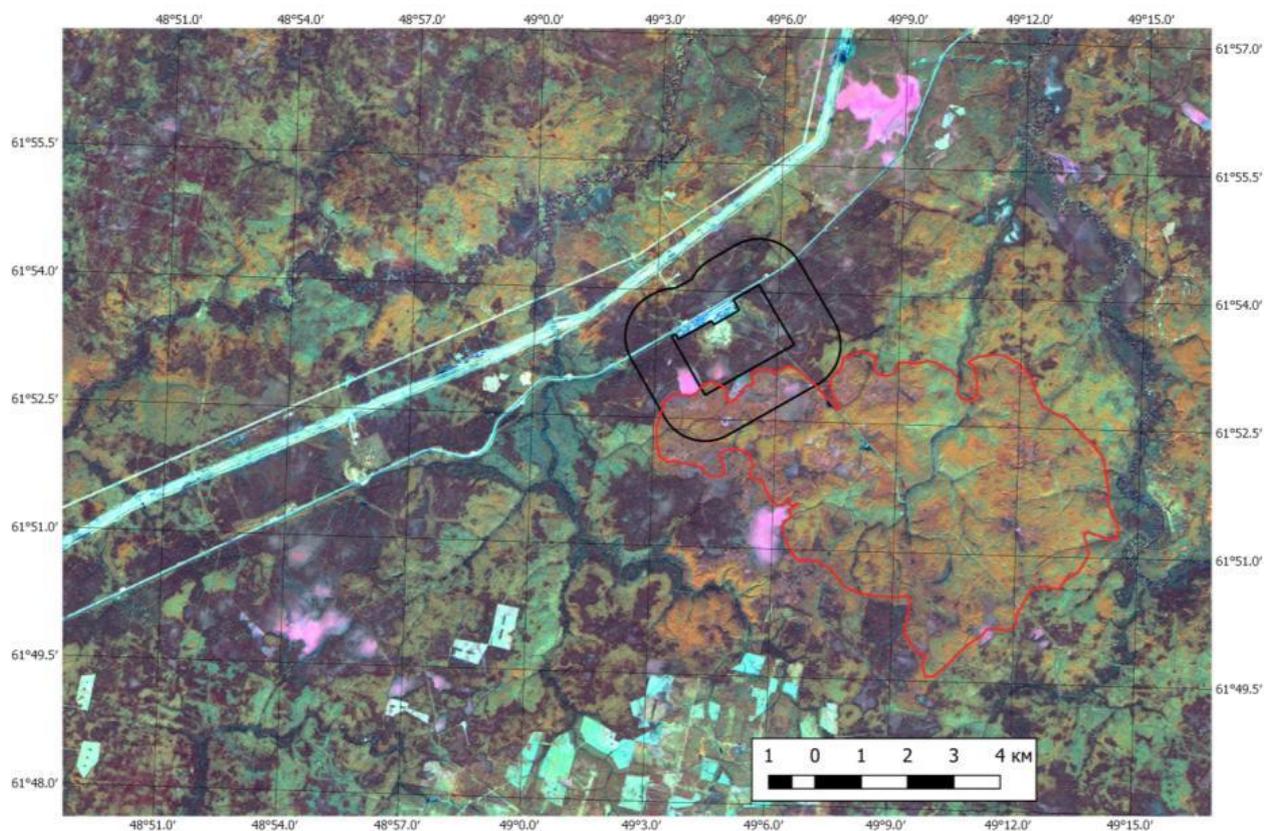


Рис. 2. Изображение Sentinel-2 (30.07.2018) с нанесенными контурами предполагаемого строительства и буферной зоной 1 км и площадью пожара, выявленного по данным съемки Landsat MSS (18.07.1973)

Рубка леса приведет к снижению численности таких промысловых видов как лось, кабан, горноста́й, ласка, лисица, бобр. Верхний ярус лесных сообществ территории заселяют птицы отрядов воробьиных, сов, куликов, гусеобразных и куриных. Численность лесной фауны находится в прямой зависимости от урожая лесной растительности. Рубка и снижение продуктивности первичной биомассы приведет к значительному снижению численности зоофауны и ее трансформации.

Из редких и находящихся под угрозой видов, обитающих на территории Ленского района: рыбы – нельма, озерный многотычинковый сиг; птицы – большая выпь, лебедь-кликун, скопа, обыкновенный осоед, беркут, орлан-белохвост, сапсан, чеглок, кобчик, филин, мохноногий сыч, воробьиный сыч, длиннохвостая неясыть, бородатая неясыть; млекопитающие – белка-летяга.

Важность исследований возможностей реализации проекта обуславливают и формирующиеся риски здоровью населения прилегающих территорий. Согласно информации Двинско-Печорского бассейнового водного управления Федерального агентства водных ресурсов территория вблизи ст. Шиес расположена в границах II и III поясов зоны санитарной охраны источников питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения филиала АО «Группа ИЛИМ» в г. Коряжма (<http://president-sovet.ru/presscenter/news/read/5413/>). В связи с этим размещение полигона будет оказывать антропогенное влияние (бактериальное и химическое загрязнение) на бассейн рек Вычегда и Северная Двина.

Наряду с загрязнением почв, поверхностных и грунтовых вод, атмосферного воздуха, сокращением биоразнообразия, в районе возможно катастрофическое увеличение численности синантропных видов, в частности серой крысы. Вид является переносчиком туляремии, зараженность которой весьма высока, геморрагической лихорадки с почечным синдромом (ГЛПС), чумы, псевдотуберкулеза, лептоспироза, лестериоза и других. Эпидемиологическое значение грызунов заключается также в формировании базы для развития кровососущих насекомых (клещи, блохи, комары). Последние, имея широкий круг хозяев среди позвоночных животных, могут нападать и на человека, что расширяет возможности для распространения этих заболеваний и инфекций [7]. На ст. Шиес при техногенном воздействии может быть активирован спящий почвенно-болотный очаг туляремии (территория предполагаемого полигона входит в категорию эпидемиологически опасных по туляремии и абровирусным инфекциям). В связи с потенциальным источником заражения населения в районе строительства необходимо оценить риск передачи трансмиссивных инфекций комарами от грызунов (мышей и крыс), численность которых непременно возрастет при поступлении пищевых отходов.

В настоящее время отсутствует единая официальная методика оценки ущерба, вероятности, риска по основным видам природных сред в зависимости от типологии хозяйствующего субъекта и вида негативного воздействия (шум, вибрация, электромагнитное или химическое воздействие), утвержденная на федеральном уровне. Результаты оценки потенциального ущерба показали, что на территории 300 га в условиях полного удаления почвенно-растительного покрова (без учета привносимых загрязнений) будет нанесен ущерб от потери средообразующих функций (регулирование климата, водорегулирование, водочистка почв, предотвращение эрозии почвы, поглощение пыли и вредных веществ воздуха, поддержка биоразнообразия) в размере 228,5 млн руб. При рассмотрении влияния распространения негативного воздействия в буферной зоне шириной не менее 2 км, ущерб может быть увеличен в несколько раз. Безусловно, без точных технических характеристик полигона невозможно определить размеры негативного воздействия на окружающую среду. Однако, соглас-

но расчетам А. С. Тулупова [8] оценки экологической опасности полигонов ТБО для г. Москвы удельные ущербы составляют 3–24 млрд руб/га. Учитывая занимаемую площадь предполагаемого объекта в 300 га, ущерб станет достигать размеров 900–7200 млрд руб.

Таким образом, предполагаемые строительство и эксплуатация полигона ТКО вблизи ст. Шиес Архангельской области повлекут за собой огромные необратимые риски и формирование ущерба всем компонентам окружающей среды данной местности. Последствия необдуманного вмешательства в природный баланс приведут к угрозе здорового существования не только местного населения, а также потенциально всего населения Архангельской области и некоторых западных районов Республики Коми. На экологической карте Баренц-региона появится новая «горячая точка».

Литература

1. Ответ Управления Президента РФ по работе с обращениями граждан и организаций от 23.11.2019 (№А26-11-95544091-КОЛ1) Проект технического отчета о выполнении инженерных изысканий «Инженерно-геологические изыскания ЭкоТехноПарк «Шиес», 2018.
2. Проект технического отчета о выполнении инженерных изысканий «Инженерно-геологические изыскания ЭкоТехноПарк «Шиес», Архангельск, 2018. Заказчик работ АО «МосводоканалНИПИпроект». Организация исполнитель ООО «Земли Поморья».
3. Джамалова Г. А. Эмиссия токсичного и взрывоопасного биогаза полигонами твердых коммунальных отходов // Известия СПбГТИ (ТУ). 2013. № 22 (48). С. 92–95.
4. Василевич М. И., Щанов В. М. Применение траекторного подхода с использованием модели HYSPLIT при оценке переноса воздушных масс от возможных источников эмиссии // Известия Коми научного центра. 2019. № 3 (39). С. 18–22.
5. Красная книга Архангельской области / Администрация Арханг. обл. [и др.; сост.: П. Н. Амосов, и др.; редкол.: ... А. П. Новоселов (отв. ред.) и др.]. Архангельск: Ком. по экологии Арханг. обл., 2008. 351 с.
6. Правила рыболовства в водоемах Архангельской области, Постановление Совета Министров РСФСР №388 от 7.08.78 г., ФЗ № 199 от 31.12.2005 г. «О рыболовстве и сохранении водных биоресурсов».
7. Зуева Л. П., Яфаев Р. Х. Эпидемиология. Учебник. СПб., 2005.
8. Мудрецов А. Ф., Тулупов А. С. Оценка экологической опасности полигонов твердых бытовых отходов // Региональные проблемы преобразования экономики. 2013. № 3. С. 242–247.

ИННОВАЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ К УТИЛИЗАЦИИ МАКУЛАТУРЫ

Е. В. Удоратина, Л. А. Кувшинова, Т. П. Щербакова
Институт химии ФИЦ «Коми научный центр УрО РАН»,
udoratina-ev@chemi.komisc.ru, fragl74@mail.ru, sher.taty@mail.ru

Макулатура (вторичное волокнистое сырье) является важным источником ресурсосбережения, ее переработка способствует рациональному использованию лесных ресурсов, решает проблему уменьшения количества бытовых отходов в густонаселенных регионах и крупных городах. В настоящее время она является конкурентоспособным полуфабрикатом для применения в композициях бумаги и картона: газетной, бумаги санитарно-бытового назначения, бумаги

для гофрирования, различных видов картона. Многие малые предприятия используют макулатуру как вторсырье для производства теплоизоляционных материалов, бугорчатых прокладок, туалетной бумаги, изделий строительного назначения [1, 2]. Также проводятся научные исследования по использованию макулатуры в производстве пеллет [3], для получения угля, углерода для флуоресцентных углеродных квантовых точек, применяемых в биологической сфере [4]; в качестве сырья цементно-композитных смесей для штукатурки [5], плит, отделочных материалов, в том числе, 3D-панелей [6]. Однако интерес к использованию волокнистого вторичного сырья для производства различных материалов с полезными свойствами неуклонно растет.

В работе представлены новые направления использования макулатуры, связанные с ее химической модификацией и получением линейки продуктов и материалов различного народнохозяйственного назначения: сорбентов, порошковых лигноцеллюлозных материалов и композитов, эфиров целлюлозы.

Поверхностной модификацией макулатурной массы по разработанному в Институте химии способу получены гидрофобные сорбенты, предназначенные для удаления нефти, масел, мазута и других, нерастворимых в воде органических загрязнений. Проведен подбор эффективных методов активации поверхности макулатуры, выявлены оптимальные условия и расходы модифицирующих реагентов для получения конкурентноспособных сорбентов. Определено влияние степени очистки макулатурной массы и отходов ее переработки на физико-химические характеристики и сорбционные свойства. Изучены физико-химические свойства сорбентов, а именно удельная поверхность, сорбционная емкость нефти, воды, определенная в статических условиях, и в условиях моделирования загрязненной нефтью воды, плавучесть, период плавучести в насыщенном виде. Показано, что наилучшие значения сорбционной емкости (10,5 г нефтепродукта на 1 г сорбента) проявляют продукты на основе картонной массы. Показано благотворное влияние дополнительного размола готового сорбента, способствующее увеличению сорбционной емкости почти в 2 раза за счет увеличения площади поверхности материала.

Химической деструкцией макулатурного волокна получены тонкодисперсные порошки технического назначения с использованием методов классического гидролиза минеральной кислотой. Одностадийной деструкцией тетрахлоридом титана в неполярном растворителе получен модифицированный соединениями титана сыпучий продукт (неорганно-органический гибрид), отличающийся высоким выходом, меньшими размерными характеристиками частиц, что расширяет его функциональные возможности и области применения [7, 8]. Средняя длина частиц в продуктах составила 0,17–0,25 мм, ширина – 29,7–35,6 мкм, содержание титана (IV) варьировалась от 0,36 до 1,90 ммоль/г и регулировалась концентрацией тетрахлорида титана, взятого на реакцию. Исследовано применение полученных порошковых материалов в качестве наполнителей и модификаторов полимерных композиций на основе синтетических каучуков, используемых в производстве резин, и эпоксидных смол.

Функционализацией облагороженной волокнистой и порошковой макулатурной массы получены карбоксиметилированные (КМЦ-Na), сульфатирован-

ные (СЦ-Na) и гидроксиэтилированные (ГОЭЦ) производные, относящиеся к классу водорастворимых простых и сложных эфиров целлюлозы [9]. Свойства полученных эфиров – значения степени этерификации, растворимости и вязкости в воде и растворах щелочей – регулировались числом и типом введенных в макромолекулу функциональных групп. Более высоко замещенные продукты по физико-химическим характеристикам сопоставимы с производными на основе сульфатной хвойной целлюлозы и промышленными образцами (табл.).

Таблица

Характеристика эфиров целлюлозы из макулатурной массы

№ п/п	Исходный материал	Степень замещения	Растворимость в воде, %	Относительная вязкость в 6% NaOH	Выход (масс., %)
КМЦ-Na					
1	Волокнистая газетная масса	0,20	9,1	1,05	102
2	Порошковая газетная масса	0,17	8,2	1,01	85
3	Волокнистая картонная масса	0,60	97	1,46	120
4	Порошковая картонная масса	0,53	85	1,12	90
5	Промышленный образец (9 ВД, ЗАО «Полицелл»)	0,80	98	1,50	–
ГОЭЦ					
6	Порошковая картонная масса	2,20	85	1,23	90
7	Волокнистая картонная масса	1,89	70	1,46	140
8	Промышленный образец (Сульфацилл-2, ЗАО «Полицелл»)	2,30	98	1,50	–
СЦ-Na					
9	Волокнистая картонная масса	0,45	90	1,06	110
10	Целлюлоза хвойная сульфатная беленая	0,57	98	1,06	115

При флотационной обработке макулатуры, происходит образование многотоннажного отхода (флотошлама), представляющего собой органико-неорганический композит, состоящий из частиц печатной краски, наполнителя, клейких веществ и мелкодисперсного целлюлозного волокна. Зольность флотошлама составляет около 60%. По результатам энерго-дисперсионного анализа его неорганическая часть представлена оксидами кальция, магния, алюминия, кремния и других элементов (рис. 1).

Предложена схема утилизации флотошлама, образующегося при обогащении макулатуры низкого и среднего качества, с разделением на компоненты и получением полезных продуктов. Водорастворимые моно- олигомерные сахара, с выходом 51%, выделены гидролитической деструкцией органической части шлама, представленной углеводами, в растворе 72%-ной серной кислоты, с последующим осаждением спиртом (рис. 2). Компоненты неорганической природы (соли и оксиды металлов) в количестве 49% получены как негидролизированный остаток шлама (рис. 3). Шлам можно успешно использовать в композиции цементного камня.

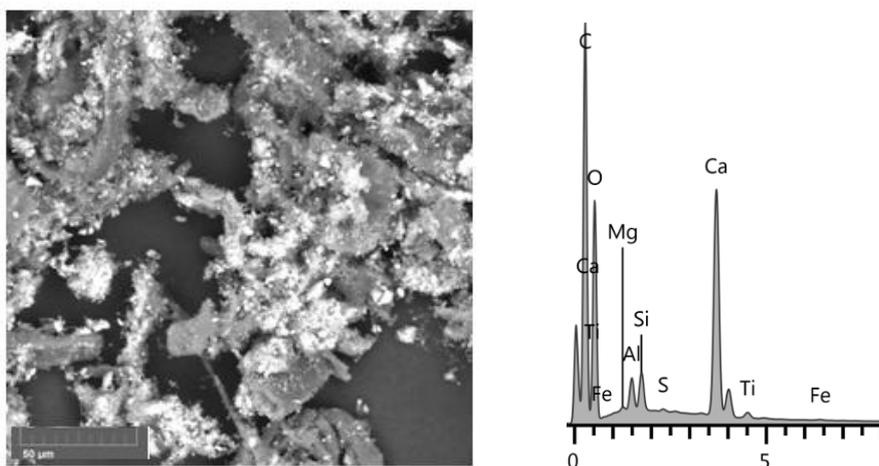


Рис. 1. Микрофотография и ЭДА-спектр флотошлама

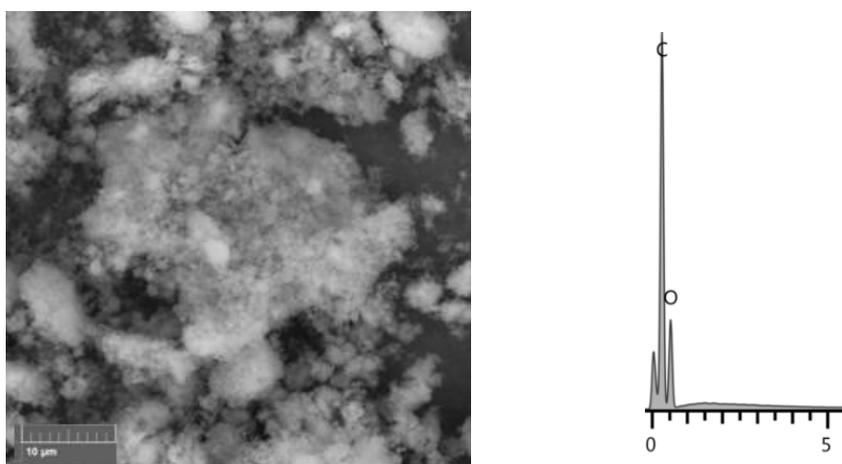


Рис. 2. Микрофотография и ЭДА-спектр углеродной части флотошлама (выход 51%)

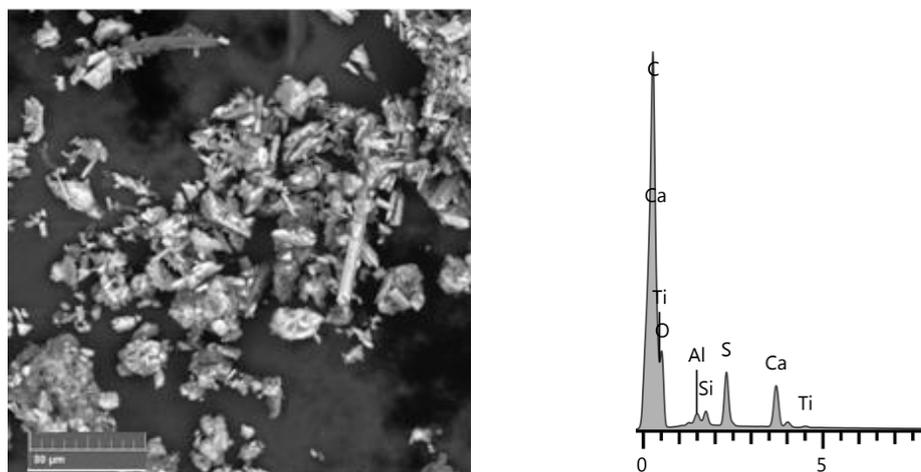


Рис. 3. Микрофотография и ЭДА-спектр минеральной части флотошлама: зольность 90%, выход 49%

Полученные результаты представляют интерес для предприятий, занимающихся переработкой макулатуры, с точки зрения расширения линейки выпускаемых продуктов и послужат научной основой при разработке пилотных технологий их производства и применения.

Литература

1. Пузырев С. С., Достал Д. Переработка макулатуры: состояние, проблемы, перспективы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2005. № 9. С. 46–47.
2. Дулькин Д. А., Южанинова Л. А., Миронова В. Г., Спиридонов В. А. Научные основы переработки макулатуры // Лесной журнал. 2005. № 1–2. С. 105–122.
3. Fascio C. Pellet from recycled waste // Patent US 2012/0245257 A1, Pub. Date Sep. 27. 2012.
4. Wei J., Zhang X., Sheng Y., Shen J., Huang P., Guo S., Pan J., Liu B. and Feng B. Simple one-step synthesis of water-soluble fluorescent carbon dots from waste paper // New J. Chem. 2014. No. 38. P. 906.
5. Hospodarova V., Stevulova N., Briancin J., Kostelanska K. Investigation of Waste Paper Cellulosic Fibers Utilization into Cement Based Building Materials // Buildings. 2018. No. 8. P. 43.
6. Понкрашкин Р. А., Ремпель К. К., Бочеров М. О. Рациональный способ использования неперерабатываемого вида макулатуры // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № 1. С. 158–164.
7. Канева М. В., Кувшинова Л. А., Манахова Т. Н. Гибридный Ti-содержащий лигноцеллюлозный порошок из макулатурного картона // Химия растительного сырья. 2018. № 1. С. 185–192.
8. Кувшинова Л. А., Канева М. В., Удоратина Е. В. Порошковый лигноцеллюлозный материал на основе неорганоглиноцеллюлозного гибрида // Патент РФ 2680046. Приор. от 27.12.2017. Опубл. 14.02.2019. Бюл. № 5.
9. Удоратина Е. В. Продукты химической модификации вторичного целлюлозного сырья // Химическая технология. 2011. № 3. С. 157–163.

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ПОЧВ

М. В. Носова^{1,2}, В. П. Середина²

¹ *Акционерное Общество «ТомскНИПИнефть», nosovaMV@tomsknpi.ru*
² *Национальный исследовательский Томский государственный университет, seredina_v@mail.ru*

Западная Сибирь – одна из крупнейших артерий добычи нефти и нефтепродуктов, в почвенном покрове которой значительную площадь занимают реккультивированные почвы и образовавшиеся в результате разливов нефти хемоземы.

Интенсивность и скорость трансформации естественных почвенных процессов определяется устойчивостью к техногенным нагрузкам ландшафтно-геохимических систем. Данные параметры индивидуальны для каждого типа почв и могут варьировать в зависимости от их расположения в природной среде, приуроченности к различным звеньям каскадной системы и действующего на них набора факторов [1–3].

Особенности поведения и превращения углеводородов в почвенной толще весьма разнообразны и специфичны для тех или иных условий среды, поэтому их характеристика обладает высоким информативным потенциалом с точки зрения понимания и оценки происходящих в почве процессов [4]. Очаг максимального загрязнения нефтяными компонентами наблюдается, как правило, в депрессиях – поймах рек. Накопление загрязнителя в конечных звеньях

геохимически сопряженных ландшафтов (пойменные ландшафтно-геохимические системы) может способствовать образованию локальных техногенных аномалий, которые выражаются в изменении водно-физических, физико-химических, физических, но прежде всего в морфологических свойствах почвы.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию воздействия нефтяного загрязнения на экологическое состояние почв таежных элювиальных ландшафтов Западной Сибири, закономерности изменения почв пойменных экосистем под воздействием нефти по-прежнему нуждаются в более глубоком и детальном анализе.

Целью работы является анализ особенностей влияния нефтяного загрязнения на свойства аллювиальных почв и возможность использования полученных данных для проведения восстановительных работ.

Объектами данного исследования послужили нефтезагрязненные аллювиальные почвы нефтяного месторождения (Западная Сибирь), а также их фоновые аналоги, которые не подвергались техногенному воздействию и расположены в 20 км от территории нефтяного месторождения. Отбор проб проводился в соответствии с ГОСТ из генетических горизонтов почв.

Контрольными объектами данного исследования являются два полнопрофильных почвенных разреза, заложенных на территории разлива сырой нефти (4х-месячной давности). Ключевой участок расположен на левобережье реки Оби в центральной части поймы. Исследование воздействия нефтяного загрязнения проведено путем закладки разрезов от эпицентра разлива к периферии (Р-1, эпицентр загрязнения, Р-2, в 3 м от эпицентра загрязнения – импактная зона). В связи с нарушением почвенных горизонтов и невозможности их диагностики все образцы нефтезагрязненных почв отбирались послойно (0–10, 10–20, 20–40 см и т. д). Методика включала сопряженный сравнительный анализ фоновых почв и почв, подверженных локальному нефтяному загрязнению в результате порыва нефтепровода, удаленных на различном расстоянии от эпицентра загрязнения.

В ходе выполнения работы использовались следующие методы: сравнительно-географический, профильно-генетический, характеризующий особенности морфологического строения почв и их классификационную принадлежность; химико-аналитический, выполненный с применением общепринятых методик.

Контроль структурно-функциональных трансформаций аллювиальных почв проводился с помощью визуальных наблюдений за морфологическим обликом почв, а также путем лабораторных исследований и последующим сравнением количественных показателей водно-физических и физико-химических свойств фоновых и загрязненных почв.

Сопоставление профилей фоновой и углеводородно-загрязненных почв, показало, что в трансформированных почвах выявляется ряд черт, возникших в результате нефтяного воздействия, которое привело к трансформации морфологических признаков почвы. Основными отличиями нефтезагрязненной почвы от фоновой является наличие битуминозной корки, маслянистой пленки в поч-

венной массе, интенсивный запах нефти и цементация отдельных почвенных агрегатов.

Трансформация структуры и маслянистая пленка в ряде горизонтов указывает на потерю агротехнической ценности нефтезагрязненных почв и затрудняет процессы аэрации в почвах и приводит к гибели почвенной биоты путем резкого ухудшения всех показателей водно-физических свойств хемоземов (рис.). Низкие значения параметра полной влагоемкости (ПВ) в верхних горизонтах (17,6–19,4%) указывают на минимальную способность нефтезагрязненных почв поглощать и удерживать влагу.

Полное отсутствие в верхних горизонтах диапазона активной влаги (ДАВ) и минимальные значения данного параметра в нижней части почвенного профиля (1,9–2,5%) затрудняют процессы самовосстановления, а высокие значения (22,4–20,9%) влажности завядания растений (ВЗ) свидетельствуют о высоком содержании в корнеобитаемых слоях почв влаги, недоступной для растений.

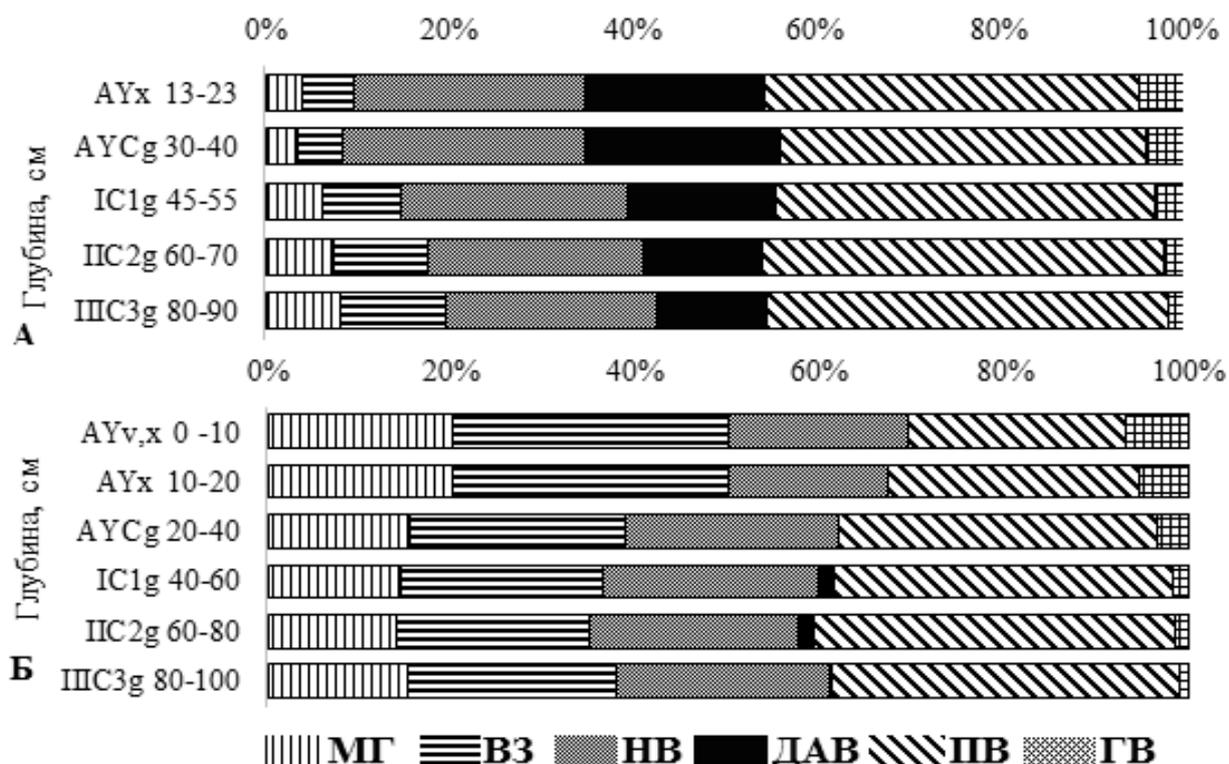


Рис. Распределение основных параметров водно-физических свойств аллювиальных почв: А – аллювиальная серогумусовая типично-глееватая средне мелкая тяжелосуглинистая почва, Б – эпицентр разлива нефти

Резкое увеличение (почти в 2 раза) сорбционной воды (максимальная гигроскопическая влага – МГ) в верхних слоях нефтезагрязненных почв по сравнению с фоном, указывает на ослабление межмолекулярных сил между частицами почвы и воды, приобретение почвой гидрофобных свойств и водоустойчивости.

В связи с резкими ухудшениями в нефтезагрязненных почвах почвенно-гидрологических констант однократного проведения агротехнических работ

может быть недостаточно. Для полного восстановления водно-физических параметров может потребоваться замена загрязненного грунта на чистый или же повторная многократная агротехническая обработка почвы, а также проведение дополнительных мелиоративных работ с последующим анализом динамики изменения водно-физических свойств.

Привнос углеводов нефти значительно увеличивает содержание общего органического углерода почв. В фоновой почве данный показатель составляет 5,4%, в то время как в техногенно-загрязненных почвах он увеличивается до 10,7%. При этом величина органического углерода убывает вниз по почвенному профилю, однако в техногенной почве данный параметр всегда кратно превышает свои значения в фоновых аналогах. Данные наблюдения указывают на необходимость глубинной агротехнической обработки, что обеспечит восстановление аборигенной почвенной микрофлоры, улучшит аэрацию, активизирует процессы естественной детоксикации поллютанта.

Основным критерием успешного проведения рекультивации нефтезагрязненных почв является снижение концентрации нефти и токсичных солей в почве и воссоздание растительности до параметров, соответствующих санитарно-гигиеническим нормам и удовлетворяющих требованиям региональных регламентов приемки земель. Однако практически каждый разлив сырой нефти сопровождается поступлением в экосистему легкорастворимых солей, которые в различном соотношении с органической частью нефти находятся в пластовых жидкостях. В отличие от фоновых почв в техногенных почвах под влиянием нефтяного загрязнения происходит накопление легкорастворимых солей, о чем свидетельствует величина плотного остатка (0,35–0,30%). По величине плотного остатка верхние горизонты техногенно-загрязненных почв можно отнести к слабой степени засоления, с сульфатным типом по анионному составу и натриевым типом засоления по катионному составу и слабым химизмом солей. Кроме того, битуминозные компоненты техногенных потоков способствуют накоплению в корнеобитаемом слое токсичных солей – NaCl, MgCl₂ и Na₂SO₄. Поэтому биологический этап рекультивационных работ должен сопровождаться профилактической посадкой солеустойчивой травосмеси (овсяница тростниковая и овсяница красная).

Аллювиальные почвы являются конечными звеньями каскадно-геохимической системы и аккумулируют в себе поллютанты, поступившие в депрессию с элювиальных позиций ландшафта вместе с поверхностными водотоками или путем миграции нефти. Такое перераспределение загрязнителя в экосистеме формирует вторичный ореол накопления углеводов и легкорастворимых солей, которые при промывном водном режиме почв будут мигрировать в грунтовые воды. Поэтому нефтезагрязненные почвы пойменных ландшафтов несут в себе большую опасность для водных экосистем и даже после проведения рекультивационных работ нуждаются в регулярном мониторинге и контроле.

Литература

1. Середина В. П., Колесникова Е. В., Кондыков В. А., Непотребный А. И., Огнев С. А. Особенности влияния нефтяного загрязнения на почвы средней тайги Западной Сибири // Нефтяное хозяйство. 2017. № 5. С. 108–112. Doi: 10.248887/0028-2448-2017-5-108-122
2. Середина В. П., Садыков М. Е. Почвы нефтяных месторождений средней тайги Западной Сибири и прогнозная оценка опасности загрязнения органическими поллютантами // Сибирский экологический журнал. 2011. Вып. 18 № 5. С. 617–623.
3. Середина В. П., Непотребный А. И., Садыков М. Е. Характер изменения свойств почв нефтезагрязненных экосистем в условиях гумидного почвообразования // Вестник КрасГАУ. 2010. №10. С. 49–54.
4. Середина В. П., Андреева Т. А., Алексеева Т. П., Бурмистрова Т. И., Терещенко Н. Н. Нефтезагрязненные почвы: свойства и рекультивация. Томск: Изд-во ТПУ, 2006. 270 с.

ПИРОЛИЗ ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. СОСТАВ ТВЕРДОЙ ФРАКЦИИ

*О. В. Елькин, А. Н. Бушуев, И. В. Толстобров, В. А. Кряжевских
Вятский государственный университет, ov_elkin@vyatsu.ru*

Обращение с твёрдыми бытовыми отходами (ТБО) – острая проблема современности, которая затрагивает абсолютно все страны мира. В наши дни развитые страны производят от 1 до 3 кг твёрдых бытовых отходов на душу населения в день, что составляет сотни млн т. в год и это число увеличивается с каждым годом [1]. Из-за отсутствия больших площадей для захоронения отходов в западных странах возникает такое понятие, как кризис отходов. Свалки несут угрозу для жизни и здоровья человека. Это и отравление грунтовых вод, и размножение микроорганизмов, являющихся переносчиками заболеваний, и дым от самовозгораний. Таким образом, в настоящее время возникла необходимость разработки технологий переработки и утилизации отходов.

Одним из видов ТБО являются отработанные резинотехнические изделия, которые тоннами складываются на свалках.

В данной работе рассматриваются процессы, происходящие при пиролизе отработанных автомобильных шин.

Анализ российских и зарубежных источников показывает, что наиболее перспективным методом утилизации изношенных шин является пиролиз [2–6]. Пиролиз – это термическое разложение органических веществ в отсутствие кислорода, при котором происходит разрыв химических связей с образованием простых органических соединений. Реакторы пиролиза имеют различные конструкции, от которых зависит кинетика процесса и соотношение продуктов. В нашей работе была использована установка для изучения пиролиза отработанных резинотехнических изделий с горизонтальной печью, схема которой изображена на рисунке 1.

Навеску резины определенной массы взвешивали на аналитических весах (Shinko ViBRA HTR-220), после чего загружали в кварцевую трубку (поз. 2), которая помещается в трубчатую горизонтальную печь (позиция 1). После загрузки навески, систему вакуумировали. Нагрев осуществляли по линейному

закону с различной скоростью. Изменение давления в системе в ходе эксперимента определялось с помощью манометра марки МВПЗ-УУ2. При достижении атмосферного давления открывали кран (поз. 6) для поступления газа в газгольдер (поз. 5), который снабжен системой, позволяющей оценить объем выделенного в процессе пиролиза газа. По достижению заданной температуры систему выдерживали до того момента, пока не закончится выделение легких и тяжелых фракций. Тяжелая фракция, пройдя холодильник (поз. 4) конденсировалась в приемной колбе (поз. 3). После окончания эксперимента взвешивали жидкость, полученную в процессе пиролиза и твердую фракцию, оставшуюся в трубке. Объем выделившегося газа определялся волюметрически. Таким образом, в процессе пиролиза получали три целевых продукта: твердый углеродный остаток, пиролизный газ и высококипящие смолообразные вещества.

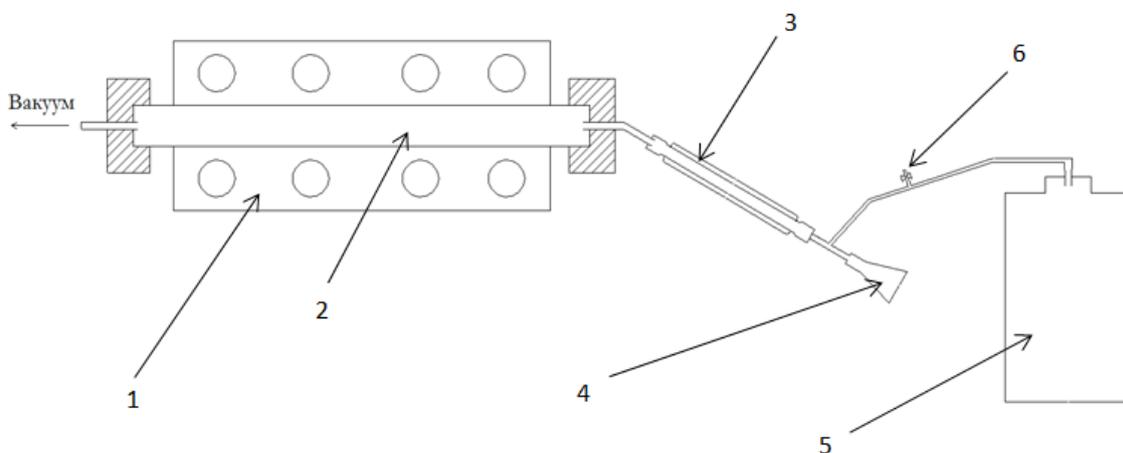


Рис. 1. Схема установки пиролиза с горизонтальной печью:

1 – горизонтальный реактор; 2 – кварцевая трубка; 3 – обратный холодильник;
4 – приемная колба; 5 – газгольдер; 6 – кран

Полученные фракции анализировали с помощью следующих методов: хроматомасс-спектрометрический анализ, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия, газовая хроматография, определение состава газов прибором Орса.

В таблице представлены средние значения выходов трех фракций, которые образуются в результате пиролиза при различных температурах.

Таблица

Средние значения выходов целевых продуктов пиролиза

Температура, °С	Масса на- вески, г	Выход твердой фракции		Выход жидкости		Выход газа	
		г	%	г	%	мл/г	%
500	24,9	9,5	36,9	13,6	54,5	29,6	8,6
550	18,7	7,3	38,8	8,8	47,6	47,9	13,6
600	18,5	6,8	36,5	9,5	51,8	52,3	11,6
650	19,2	7,2	38,4	9,1	45,8	64,7	15,8
700	28,5	10,9	40,2	13,8	43,9	66,4	15,9

При пиролизе до 600 °С выходы жидкостей и газа практически не меняются. При более высоких температурах начинается вторичный пиролиз. Крупные молекулы распадаются на более мелкие, что приводит к увеличению выхода газа и снижению выхода жидкой фракции. Выход углеродсодержащего остатка остается примерно одинаковым при различных температурах. Подобные данные были получены в работах [7, 8].

Для определения элементного состава твердой фракции был использован метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Для определения точного массового соотношения элементов, в пробы был введен оксид меди (2,56 масс.%) в качестве эталона (рис. 2).

Количественный результат					
Аналит	Результат	Ст. откл.	Спос. расч.	Линия	Инт. (имп.-в-сек/мкА)
====[No. 1 слой]====< Layer1 >=====					
	6.000 um	(-----)	Фикс	-----	-----
C10H8O4	100.000 %	(-----)	Фикс	-----	-----
====[No. 2 слой]====< Base >=====					
Cu	85.762 %	(0.085)	Кол-ФР	CuKa	868.7326
S	7.278 %	(0.230)	Кол-ФР	S Ka	1.2606
Ca	4.456 %	(0.053)	Кол-ФР	CaKa	6.9574
Fe	1.788 %	(0.012)	Кол-ФР	FeKa	21.0462
Sc	0.468 %	(0.017)	Кол-ФР	ScKa	1.4585
Cd	0.248 %	(0.011)	Кол-ФР	CdKa	0.9822

Рис. 2. Результаты рентгенофлуоресцентной спектрометрии твердой фракции (идентификация пиков и абсолютное содержание элементов)

В результате проведенных исследований показано, что твердая фракция имеет в своем составе серу. Ее количество значительно превышает нормируемые показатели по промышленному техническому углероду. Применение данного твердого остатка возможно в низкомолекулярных резинах, работающих в условиях многократных деформаций. Также возможно применение в многослойных изделиях, во внешних слоях, которые быстрее выходят на заданный температурный режим вулканизации и процесс в этом случае в них должен протекать медленнее, чем в объеме, что в итоге дает одновременный выход на оптимум вулканизации всех слоев.

Полученный твердый остаток имеет большую зольность и сернистость, что говорит о низком качестве полученного продукта. Таким образом, он не может быть использован ни в электродной промышленности, ни в качестве топлива (так как полученный технический углерод весьма токсичен из-за присутствующих в его составе примесей). Поэтому возникает необходимость очистки твердого углеродсодержащего остатка. Авторы работы [9] предлагают следующие методы: магнитная сепарация, гравитационное обогащение и обогащение методом масляной агломерации.

С помощью сканирующего электронного микроскопа были получены микрофотографии при различном увеличении твердого углеродсодержащего остатка (рис. 3).

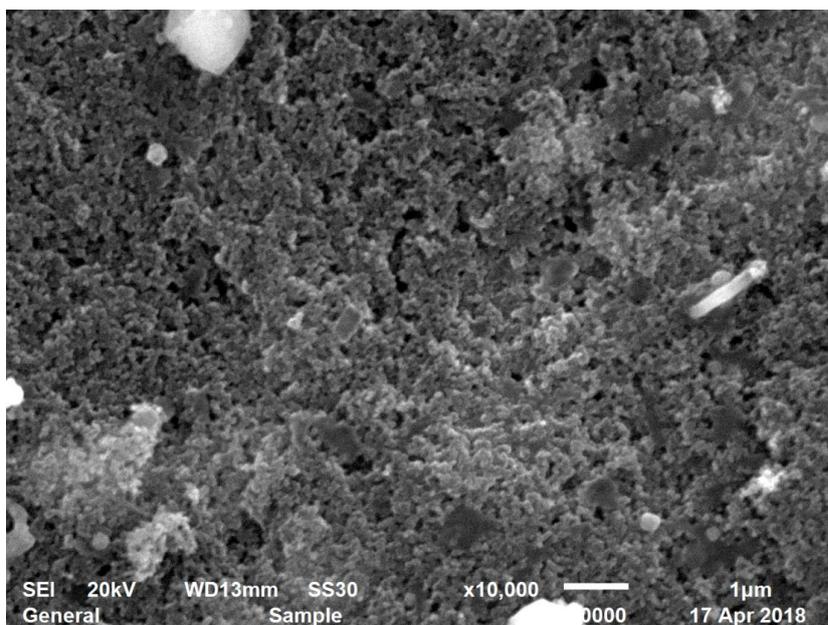


Рис. 3. Микрофотографии, полученные при помощи метода сканирующей электронной микроскопии (x10000)

Как видно из рисунка, размер пор составляет порядка 100–200 нм, что говорит о развитой поверхности твердого остатка. Поэтому углеродсодержащая фракция может быть использована как адсорбер.

Литература

- Черп О. М., Виниченко В. Н. Проблема твердых бытовых отходов: комплексный подход. М: Эколайн-ECOLOGIA, 1996. 125 с.
- Бернадинер И. М., Гаврилова Н. С Пиролиз и газификация – способы утилизации изношенных автомобильных покрышек // Вестник ПНИПУ. 2016. № 3. С. 39–47.
- Борнтник А. В., Колотов А. С., Юхин И. А. Рынок продукции переработки шин // Новая наука: стратегии и векторы развития. 2017. № 2. С. 108–119.
- European Tyre & Rubber Manufacturing Association [Электронный ресурс] www.etrma.com URL: <http://www.etrma.org/> (Дата обращения: 22.03.2019).
- Папин А. В., Игнатова А. Ю., Макаревич Е. А. Пути утилизации отработанных автошин и анализ возможности использования технического углерода пиролиза отработанных автошин // Химическая технология. 2015. С. 96–100.
- Amaria T., Themelis N. J., Wernick I. K. Resource recovery from used rubber tires // Scrap Tire Management Council . 1999. No. 25. P. 179–188.
- Isaev A. I. Recycling of Rubbers // The Science and Technology of Rubber. 2013. P. 697–764.
- Oboirien B. O., North B. C. A review of waste tyre gasification // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2017. No. 5. P. 5169–5178.
- Макаревич Е. А., Папин А. В., Черкасова Т. Г., Игнатова А. Ю., Неведров А. В. Разработка процессов подготовки и облагораживания твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2017. № 2. С. 153–160.

ПИРОЛИЗ ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН. СОСТАВ ЖИДКОЙ И ГАЗООБРАЗНОЙ ФРАКЦИЙ

А. Н. Бушуев, О. В. Елькин, И. В. Толстобров, В. А. Кряжевских
Вятский государственный университет, ov_elkin@vyatsu.ru

Для определения состава жидкой фракции отработанных автомобильных шин был использован метод хроматомасс-спектрометрического анализа. Интерпретация исходного состава была затруднена, вследствие чего была проведена перегонка жидкой фракции для получения образцов, в которых была бы возможна идентификация компонентов. Фракционная перегонка основана на многократном повторении процессов испарения и частичной конденсации паров смеси жидкостей, в результате чего происходит их разделение [1]. Общая схема установки для фракционной перегонки представлена на рисунке.

Колбу (позиция 1), наполненную разделяемой смесью, нагревали на плитке (или бане, в зависимости от природы компонентов смеси) до кипения и устанавливали скорость перегонки 1–2 капли в секунду. Для увеличения эффективности разделения смеси использовали дефлегматор (поз. 2) [2]. В дефлегматоре пар и конденсат (флегма) перемещаются в противоположных направлениях, то есть действие колонки основано на принципе противотока. Флегма стекает обратно в перегонную колбу (поз. 1), а пар обогащается компонентом с более низкой температурой кипения и попадает в холодильник (поз. 4), где подвергается уже полной конденсации. После холодильника фракция собирается в приемную колбу (поз. 6).

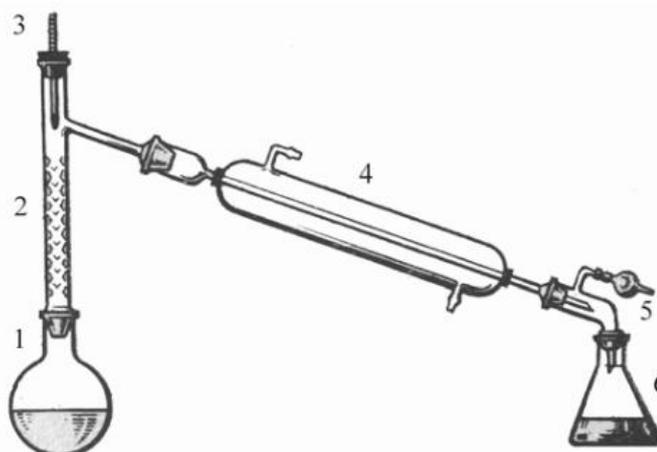


Рис. Установка для фракционной перегонки: 1 – перегонная колба; 2 – дефлегматор; 3 – термометр; 4 – холодильник Либиха; 5 – аллонж; 6 – приемная колба

В результате перегонки было получено 5 фракций при следующих температурах: 40–66 °С, 67–78 °С, 79–90 °С, 91–100 °С, > 100 °С. Результаты хроматомасс-спектрометрии представлены в таблице 1 (состав фракций и их содержание после перегонки).

Состав и содержание фракций после перегонки

Фракция	Масса, г	Состав	Содержание компонентов в фракции, %	Содержание компонентов в смеси, %
40–66 °С	3,94	бутен-2	5,0	0,05
		пентанол-1	66,0	0,69
		циклопентен-1	18,0	0,19
		2,3-диметилпентан (3,4)	11,0	0,11
67–78 °С	7,25	бутен-1	8,0	0,15
		3-метилпентан	12,0	0,23
		1,5-гексадиен	80,0	1,54
79–90 °С	15,79	2,4-гексадиен	26,0	1,09
		декалин	4,0	0,17
		толуол	70,0	2,93
91–100 °С	18,55	толуол	68,0	3,34
		этилбензол	32,0	1,57
>100 °С	332,00	диметилэтилбензол	0,2	0,19
		тридекан	1,1	0,97
		гексадекан	3,8	3,34
		олеиновая кислота	22,1	19,43
		октодекан нитрил	16,1	14,16
		гептакозан	12,9	11,34
		пентадекановая кислота	0,3	0,26
		гексадекановая кислота	1,9	1,67
		пентадеканол	22,1	19,43
		докозан	5,5	4,84
		октокозан	2,7	2,37
		сквален	1,7	1,49
		октановая кислота	2,2	1,93
		тетратетраконтан	4,6	4,05
ажулемовая кислота	2,8	2,47		

Таким образом, можно сделать вывод о том, что механизм распада продуктов при пиролизе очень разнообразен и можно лишь предполагать, каким образом проходит данный процесс. Следовательно, состав продуктов может варьировать в зависимости от режима работы.

Источником кислорода в продуктах пиролиза является оксид цинка, который имеет большое сродство к сере. Оба этих компонента присутствуют в составе резиновой смеси.

Для определения вещественного состава газообразной фракции проведены испытания методом газовой хроматографии. Результаты анализа представлены в таблице 2.

Состав газообразной фракции

Время выхода пика, мин	Состав
0,937	инертный газ
1,153	метан
3,289	CO ₂
4,729	этан
8,262	H ₂ S
9,471	пропан
11,410	SO ₂ +H ₂ O
11,938	бутан
12,250	пентан
13,991	гексан

По данным работы [3], в пиролизном газе преобладает водород. Происходит глубокая деструкция органических компонентов резины, в результате чего образуется большое количество атомов водорода, а также углеводородных радикалов $\bullet\text{RH}_3$ и $\bullet\text{RH}_2$. Причем радикалов $\bullet\text{RH}_3$ больше, чем $\bullet\text{RH}_2$. Этим можно объяснить большое содержание в газе, полученном в результате пиролиза, предельных углеводородов, и CH_4 особенно, чем непредельных, поскольку в большей степени протекают реакции взаимодействия групп $\text{RH}_3\bullet$ между собой и атомами углерода. Вероятно, разложение кислородсодержащих органических компонентов резины ведет к образованию CO_2 .

По данным авторов работы [4], на первоначальном этапе пиролиза (до 300 °С) выделяющиеся газы в основном состоят из азота и диоксида углерода. После 300 °С при отсутствии кислорода увеличивается содержание легких углеводородных газов. Метан образуется при пиролизе за счет отщепления метильной группы от мономера [5].

Литература

1. Дерябина Г. И., Потапова И. А., Нечаева О. Н. Методы очистки и идентификации органических соединений // Практикум по органической химии. М.: «Универс-групп», 2005. С. 36–48.
2. Онофрейчук А. О. Фракционная перегонка пиролизного дистиллята // Булатовские чтения. 2018. № 5. С. 238–240.
3. Яцун А. В., Коновалов П. Н., Коновалов Н. П. Газообразные продукты пиролиза автомобильных покрышек под действием сверхвысоких частот // Химия твердого топлива. 2008. № 3. С. 70–75.
4. Новичков Ю. А., Петренко Т. В., Братчун В. И. Исследование процесса бескислородного пиролиза изношенных автомобильных шин // Донбасская национальная академия строительства и архитектуры. 2005. С. 68–73.
5. Pielichowski K., Njuguna J. Thermal Degradation of Polymeric Materials // Rapra Technology. 2005. P. 14–32.

СЕКЦИЯ 3

БИОТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БИОТЕХНОЛОГИЯ. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ И ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОДЕГРАДАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Е. В. Пименов

*Кировский научно-исследовательский институт
гематологии и переливания крови,
Кировский биохимический завод*

Результаты исследований позволили выявить выбранные в коллекции штаммы *Rhodococcus erythropolis* и *Rhodococcus ruber*, которые показали высокую биодegradирующую активность по отношению к углеводородам нефти.

Нефтешлам, используемый в качестве единственного источника углерода, не поддерживает активного роста актинобактерий и требует внесения в среду дополнительного легкоусвояемого углеводородного субстрата. Применение биосурфактантов биогенного происхождения повышает степень биодеструкции нефтешлама до 30%. Наиболее мигрирующие в окружающей среде предельные углеводороды (n-алканы) были деградированы полностью. Количество нефтепродуктов в нефтешламе ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргинтез» снизилось в 4,9 раза. В результате проведенной биодegradации нефтешлам был идентифицирован как отход 4-го класса опасности, который согласно Федеральному классификационному каталогу отходов (ФККО) является минимально опасным из нефтешламов. Полученные результаты ремедиации дают основание внести установленным порядком изменения в ФККО в части отнесения нефтешламов после биодеструкции к 5 классу опасности.

Обоснована технологическая схема биоремедиации, включающая:

- анализ качественного и количественного состава конкретного загрязнения нефтепродуктами;
- подбор штаммов микроорганизмов-биодеструкторов в профилированной Коллекции алканотрофных микроорганизмов с учетом результатов анализа;
- подбор поверхностно-активных веществ биогенного происхождения;
- лабораторную оценку эффективности выбранных штаммов в отношении биодеструкции компонентов конкретного загрязнения и выбор наиболее перспективных штаммов для производства экобиопрепарата;
- разработку опытно-промышленного регламента и получение экобиопрепарата с учетом масштаба и состава загрязнения;
- выбор экосорбента и его производство;

– медико-экологическую экспертизу экобиопрепарата и контроль процесса биоремедиации (по физико-химическим и биологическим показателям).

В реализации данного проекта важным аспектом является то, что на сегодня имеется отечественная лабораторная и производственная база для масштабного использования экопрепаратов-биодеструкторов углеводородов нефти в природоохранных работах.

По результатам исследования сделан вывод о том, что биодеструкция микроорганизмами углеводородов нефти в отходах нефтепереработки и загрязнениях окружающей среды является эффективным этапом надлежащей экологической практики.

Для повышения эффективности биодеградационных углеводородов нефти при ремедиации предстоит:

- создать банк стандартных образцов основных фракций углеводородов нефти;
- провести исследования по разработке методов, в том числе экспресс-методов, оценки углеводородокисляющей активности микроорганизмов;
- разработать нормативную базу по стандартизации и оценке качества экобиопрепаратов-деструкторов углеводородов нефти.

МИКРООРГАНИЗМЫ ДЛЯ БИОТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

С. П. Четвериков

Уфимский Институт биологии УФИЦ РАН, che-kov@mail.ru

Рост химической промышленности ведет к усилению загрязнения окружающей среды (ОС) широким спектром ксенобиотиков, не только обладающих токсичностью и способностью к биоаккумуляции, но и устойчивостью к разложению. И галогенированные поллютанты находятся во главе списка стойких органических загрязнителей (СОЗ), который возглавляют фторсодержащие вещества, в частности, синтетические перфторкарбоновые кислоты (ПФКК). Обладая свойствами поверхностно-активных веществ и высокой химической стабильностью, они используются при производстве противопожарной пены, влагостойких покрытий для текстиля, бумаги и упаковки, ковров, кожаной одежды, лакокрасочных материалов, пестицидов, гидравлических жидкостей и гальванических покрытий, в фотографической промышленности и пр. Вместе с тем ПФКК внесены в Приложение в Стокгольмской конвенции по стойким органическим загрязняющим веществам, что предусматривает принятие мер по минимизации и, по возможности, прекращению производства и использования, с последующим уничтожением [1].

ПФКК являются относительно «новыми» СОЗ, а перфтороктановая кислота (ПФОК) и перфтороктансульфонат (ПФОС) – наиболее широко используемые соединения этого класса. В Российской Федерации не было производства ПФКК, их поступление осуществлялось в составе импортируемой промышленной продукции и потребительских товаров без соответствующей количест-

венной оценки. Вопросы их диагностирования в объектах ОС, а также деструкции на сегодняшний день открыты. Если аналитическое определение большинства «новых» СОЗ такое же, как и традиционных, то методы определения и изучения ПФКК и их метаболитов значительно отличаются в связи с их особыми свойствами как анионных веществ, в предпочтении дорогостоящие методы совмещенной жидкостной хроматографии и тандемной масс-спектрометрии.

Проблема утилизации таких экологически опасных поллютантов является очень актуальной. Известные способы разложения ПФКК – химическая переработка, сжигание при высокой температуре [2, 3], но они являются высокозатратными и малоэффективными. Еще недавно считалось, что ПФКК не биodeградебельны. Но на сегодняшний день предпринимаются попытки их утилизации включением в естественный обмен веществ и энергии с участием микроорганизмов, способных к их минерализации. Это наиболее экологически безопасный способ утилизации ПФКК, при реализации которого микроорганизмы минимизируют отрицательное влияние на ОС.

До недавнего времени было описано лишь единичное количество штаммов бактерий, способных к трансформации ПФКК: штамм *Pseudomonas parafulva* YAB1, обладающий способностью к биodeградации ПФОК [4], и штамм бактерий *Pseudomonas aeruginosa* HJ4, способный к биологической деградации ПФОС [5], хотя другие фторорганические соединения, более простые по структуре, биodeградебельны.

Нами выделены и идентифицированы штаммы *Pseudomonas plecoglossicida* 2.4-D [6], *Ensifer adhaerens* M1 [7] и *Achromobacter marplatensis* ИБ-1.2 [8], обладающие уникальной способностью использовать перфторкарбоновые кислоты в качестве единственного источника углерода и энергии, что было возможно сделать только с использованием жидкостного тандемного хромато-масс-спектрометра LCMS-IT-TOF («Shimadzu», Япония). Штаммы полностью утилизировали ПФОС за 6 сут культивирования в жидкой среде, а штамм *Ensifer adhaerens* M1 также утилизировал ПФОК с образованием такого метаболита деградации, как перфторгептановая кислота, высвобождая в среду свободные ионы фтора (рис.). При интродукции в почву штамм *P. plecoglossicida* 2.4-D был способен к разложению ПФОС на 75%.

Штамм *P. plecoglossicida* 2.4-D запатентован в качестве штамма бактерий, осуществляющего биodeградации перфтороктансульфоновой кислоты [9].

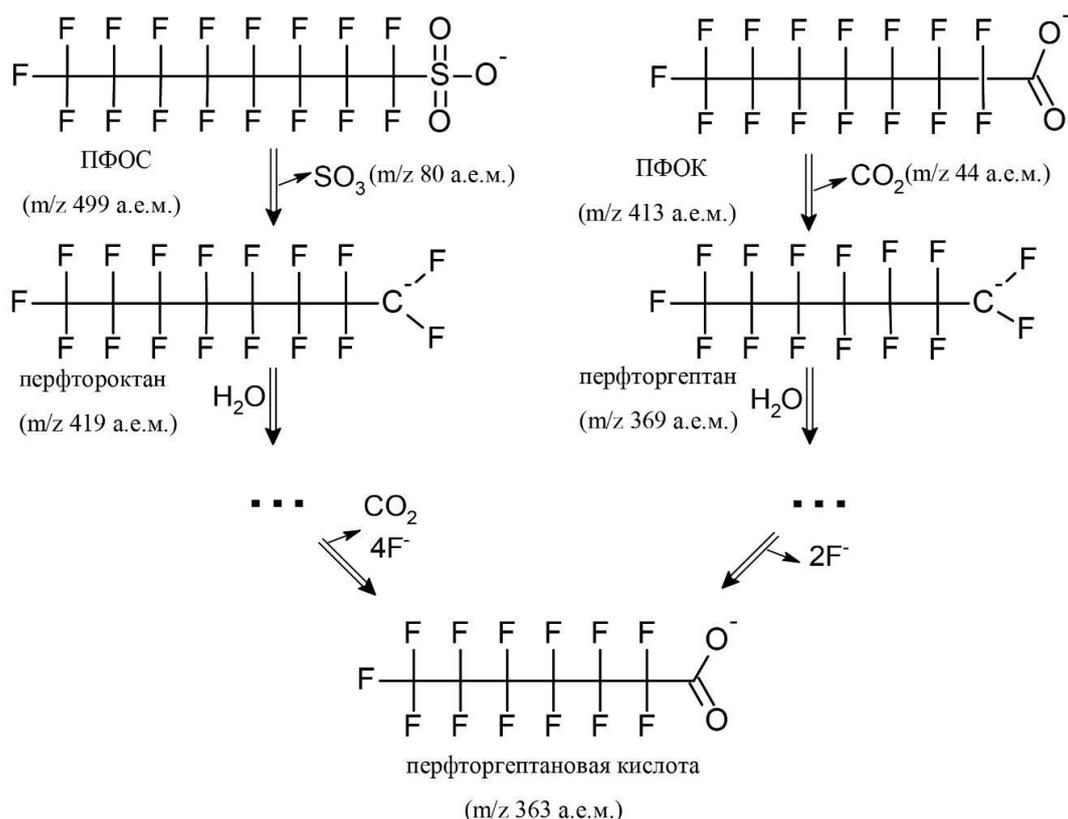


Рис. Схема бактериальной деструкции ПФОС и ПФОК штаммами *Pseudomonas plecoglossicida* 2.4-D, *Ensifer adhaerens* M1 и *Achromobacter marplatensis* ИБ-1.2

Полученные данные позволяют рекомендовать выделенные и описанные штаммы к использованию при разработке биотехнологий трансформации (утилизации) стойких фторсодержащих органических загрязнителей для защиты ОС, а также являются основой для дальнейших исследований адаптационно-деструктивного потенциала бактерий.

Литература

1. Report of the Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants on the work of its fourth meeting, 4-8 May // UNEP/POPS/COP.4/38. Geneva: Stockholm Convention Secretariat, 2009. P. 66–69.
2. Cheng J., Vecitis C. D., Park H., Mader B. T., Hoffmann M. R. Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: environmental matrix effects // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 8057–8063.
3. Wang F., Shih K., Lu X., Liu C. Mineralization behavior of fluorine in perfluorooctanesulfonate (PFOS) during thermal treatment of lime-conditioned sludge // Environ. Sci. Technol. 2013. V. 47. P. 2621–2627.
4. Yi L. B., Chai L. Y., Xie Y., Peng Q. J., Peng Q. Z. Isolation, identification, and degradation performance of a PFOA-degrading strain // Genet. Mol. Res. 2016. V. 15. № 2. gmr. 15028043.
5. Kwon B. G., Lim H. J., Na S. H., Choi B. I., Shin D. S., Chung S. Y. Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant // Chemosphere. 2014. V. 109. P. 221–225.
6. Четвериков С. П., Шарипов Д. А., Коршунова Т. Ю., Логинов О. Н. Разложение перфтороктансульфоната штаммом *Pseudomonas plecoglossicida* 2.4-D // Прикладная биохимия и микробиология. 2017. № 5. С. 477–483.

7. Четвериков С. П., Логинов О. Н. Новый штамм *Ensifer adhaerens* M1 способен к трансформации перфторкарбоновых кислот // Микробиология. 2019. Т. 88. № 1. С. 116–119.
8. Шарипов Д. А., Логинов О. Н., Четвериков С. П. Новый штамм *Achromobacter marplatensis* ИБ-1.2 – деструктор перфторорганических кислот // Естественные и технические науки. 2019. № 11.
9. Четвериков С. П., Шарипов Д. А., Логинов О. Н. Штамм бактерий *Pseudomonas plecoglossicida*, осуществляющий биodeградацию перфтороктансульфоновой кислоты // Патент РФ № 2644206. Заявл. 14.07.2017. Оpubл. 08.02.2018. Бюл. № 4.

БАКТЕРИАЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ НЕЙЛОНА-6

Т. З. Есикова

*ФИЦ «Пуцинский научный центр биологических исследований РАН»,
Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г. К. Скрябина РАН,
das3534@rambler.ru*

Рост производства и потребления полимеров – одно из основных направлений развития мировой экономики. Вместе с тем остро встает проблема утилизации полимерных отходов после истечения срока эксплуатации изделий, получаемых на их основе. В настоящее время около 30% полимерных отходов сжигается, 30% перерабатывается вторично, а остальная часть подвергается захоронению [1]. Однако синтетические полимеры инертны к воздействию факторов окружающей среды и практически не разлагаются в естественных условиях, являясь источником загрязнения окружающей среды. В связи с этим на первый план выходит использование биоразрушающей способности микроорганизмов для разложения этих устойчивых антропогенных загрязнителей.

Нейлон-6 (поликапролактама) – полимер, который получают из капролактама (КАП) [2] по механизму гидролитической полимеризации. Образующиеся при гидролизе КАП молекулы 6-аминогексановой кислоты (АГК) соединяются друг с другом посредством амидной связи, образуя полимер. Число мономерных звеньев в молекуле нейлона-6 составляет порядка 130–200. Благодаря своим особым физическим свойствам (высокая прочность, термостойкость, эластичность и устойчивость к химическим реагентам) полимер широко используется в различных отраслях промышленности, медицины и быта.

Вследствие несовершенства процесса производства нейлона-6 продукты полимеризации содержат некоторое количество низкомолекулярных олигомеров 6-аминогексановой кислоты, которые традиционно называют олигомерами нейлона (ОЛН). Олигомеры нейлона-6 могут быть как линейными, так и циклическими. Смесь ОЛН вместе с непрореагировавшим капролактамом являются основными компонентами стоков и твердых отходов соответствующих химических предприятий [3]. По данным N. N. Вахі содержание ОЛН в твердых отходах может варьировать от 14 до 40% (вес/объем). В настоящее время эти отходы подвергаются захоронению [4]. При таком способе утилизации низкомолекулярные фракции ОЛН могут вымываться и попадать в грунтовые воды. Использование микроорганизмов-специфических деструкторов для биологической

очистки олигомер-содержащих отходов может стать альтернативой существующим методам их утилизации.

В литературе не имеется каких-либо сведений о способности бактерий разлагать нейлон-6. Несмотря на то, что полимеры с большой молекулярной массой часто устойчивы к действию микроорганизмов, мономеры или олигомеры могут разлагаться микроорганизмами и служить для них источником углерода. В настоящее время описано несколько бактериальных штаммов, способных трансформировать олигомеры нейлона-6 до 6-аминогексановой кислоты [5], а в некоторых случаях и утилизировать их полностью [3, 6].

Биохимия деградации олигомеров нейлона-6 наиболее полно изучена для бактерий *Flavobacterium* [7]. Процесс разложения ОЛН начинается с действия специфического фермента – 6-аминогексаноатдимер гидролазы, осуществляющей разрыв амидной связи с высвобождением

концевой молекулы АГК. Далее АГК под действием ферментов пути катаболизма КАП последовательно метаболизируется в адипиновый полуальдегид, адипинат и интермедиаты цикла Кребса. Таким образом, различие между процессами деструкции КАП и ОЛН заключается только в реакции подготовительного обмена АГК, при этом в обоих случаях этой реакцией является гидролиз амидной связи в молекуле предшественника (рис. 1). Эти данные позволяют предположить, что штаммы-деструкторы КАП, которые более широко распространены в загрязненных отходами производств почвах, могли бы использовать также ОЛН в качестве ростовых субстратов. Однако возможность одновременной деструкции КАП и ОЛН в качестве единственных источников углерода и энергии одной бактериальной культурой до недавнего времени (см. ниже) не была описана [8]. Одной из причин этого может быть узкая субстратная специфичность ключевых ферментов ката-

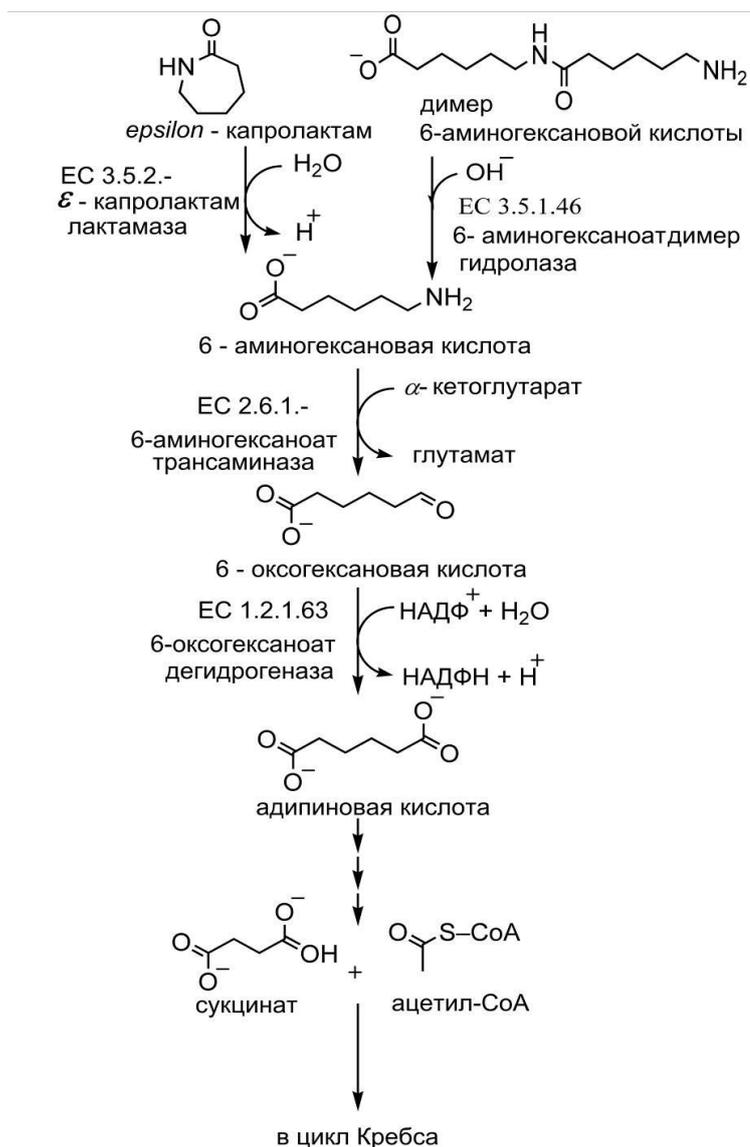


Рис. 1. Схема катаболизма капролактама и линейных олигомеров нейлона (на примере димера)

близма ОЛН и КАП – 6-аминогексаноатдимер гидролазы и капролактама лактамазы соответственно, которые осуществляют расщепление амидной связи в молекуле субстратов (рис. 1). Действительно, при изучении субстратной специфичности гидролаз ОЛН было выявлено отсутствие их активности по отношению более чем к 100 различным природным дипептидам, а также амидам и циклическим амидам, в том числе, и КАП [9]. Что касается капролактама лактамазы, то этот фермент до сих пор не был выделен и не охарактеризован.

Отсутствие роста бактерий-деструкторов КАП в минеральной среде с ОЛН в качестве субстратов не исключает возможной трансформации этих соединений – частичной деструкции, которая существенно изменяет структуру органического вещества, но не приводит к его полной минерализации. В совместных работах сотрудников Тульского университета и лаборатории биологии плазмид ИБФМ РАН (г. Пущино) была показана способность штамма-деструктора КАП *Pseudomonas putida* BS394(pBS268) трансформировать низкомолекулярные линейные олигомеры нейлона-6 (на примере димера и тримера) в аэробных условиях. При этом был использован биосенсорный метод, основанный на измерении дыхательной активности иммобилизованных бактерий в присутствии субстратов [10]. Было обнаружено, что дыхательная активность штамма *P. putida* BS394(pBS268) увеличивалась не только в присутствии капролактама, но и линейного димера и тримера, что свидетельствовало о способности культуры трансформировать эти субстраты.

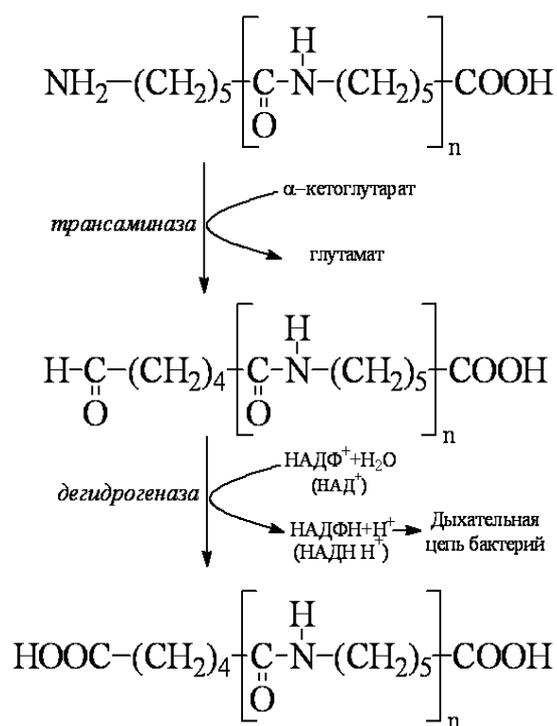


Рис. 2. Схема биотрансформации линейных олигомеров нейлона-6

Для установления возможного пути трансформации ОЛН была проведена длительная инкубация клеток штамма *P. putida* BS394(pBS268) в присутствии олигомеров с последующей идентификацией образующихся в реакционной смеси веществ методом масс-спектрометрии. В результате проведенных экспериментов впервые была предложена схема трансформации линейных ОЛН до соответствующих дикарбоновых кислот, которые далее накапливаются в культуральной жидкости [11] (рис. 2).

Как было сказано выше, ранее не удавалось выделить микробов, способных к одновременной деградации КАП и ОЛН. В последнее время в лаборатории биологии плазмид ИБФМ РАН были выделены грамположительные бактерии *Arthrobacter* BS2, *Brevibacterium* BS3 и *Gulosibacter* BS38, которые обладают способностью утилизировать все эти ксенобиотики, что выгодно отличает их от описанных ранее узко специфичных деструкторов ОЛН и/или КАП [8]. Можно предположить, что такие биодеграда-

грамположительные бактерии *Arthrobacter* BS2, *Brevibacterium* BS3 и *Gulosibacter* BS38, которые обладают способностью утилизировать все эти ксенобиотики, что выгодно отличает их от описанных ранее узко специфичных деструкторов ОЛН и/или КАП [8]. Можно предположить, что такие биодеграда-

тивные свойства выделенных культур обусловлены наличием у них нескольких специфических гидролаз, одна из которых активна по отношению к ОЛН, а другая – к КАП. В то же время, нельзя полностью исключить присутствия у данных бактерий-деструкторов одного фермента с широкой субстратной специфичностью, обладающего активностями как 6-аминогексаноатдимер гидролазы, так и капролактама лактамазы. Уникальная способность новых бактериальных штаммов разлагать широкий спектр токсичных антропогенных соединений может иметь практическое значение при разработке биотехнологий очистки отходов производств капролактама и нейлона-6, содержащих как сам капролактама, так и низкомолекулярные фракции олигомеров нейлона-6.

Литература

1. Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р., Глоба А. И. Технология биоразлагаемых полимерных материалов. Минск: БГТУ, 2014. 105 с.
2. Есикова Т. З. Микробная деградация ксенобиотика epsilon-капролактама // Трансформация экосистем под воздействием природных и антропогенных факторов: Материалы Междунар. конф. Киров, 2019. С. 91–95.
3. Negoro S. Biodegradation of nylon and other synthetic polyamides // Biopolymers. 2002. V. 9. P. 395–415.
4. Baxi N. N., Shah A. K. ε-Caprolactam-degradation by *Alcaligenes faecalis* for bioremediation of wastewater of a nylon-6 production plant // Biotechnol Lett. 2002. V. 24. P. 1177–1180.
5. Baxi N. N. Feasibility studies of in situ bioremediation of nylon-6 oligomer waste contaminated soil // Curr Res Microbiol Biotechnol. 2014. V. 3. P. 378–383.
6. Shama G., Wase D. A. The biodegradation of ε-caprolactam and some related compounds // Int Biodeterior Bull. 1981. V. 17 (1). P. 1–7.
7. Negoro S., Taniguchi T., Kanaoka M., Kumura H., Okada H. Plasmid-determined enzymatic degradation of nylon oligomers // J. Bacteriol. 1983. V. 155. P. 22–31.
8. Есикова Т. З., Акатова Е. В., Таран С. А. Бактерии-деструкторы низкомолекулярных линейных олигомеров epsilon-капролактама // Прикладная биохимия и микробиология. 2014. Т. 50. № 5. С. 481–489.
9. Kinoshita S., Terada T., Taniguchi T., Takene Y., Masuda S., Matsunaga N., Okada H. Purification and characterization of 6-aminohexanoic-acid-oligomer hydrolase of *Flavobacterium* sp. KI72 // Eur J Biochem. 1981. V. 116. No 3. P. 547–51.
10. Понаморева О. Н., Есикова Т. З., Власова Ю. А., Баскунов Б. П., Алферов В. А. Трансформация низкомолекулярных линейных олигомеров капролактама бактериями *Pseudomonas putida* BS394(pBS268) – деструкторами капролактама // Микробиология. 2010. Т. 79. № 3. С. 337–343.
11. Esikova T. Z., Ponomoreva O. N., Baskunov B. P., Taran S. A., Boronin A. M. Transformation of low-molecular linear caprolactam oligomers by caprolactam-degrading bacteria // J Chem Technol Biotechnol. 2012. V. 87. P. 1284–1290.

ПЕРЕРАБОТКА БЕДНЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД И ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ В УСЛОВИЯХ КОЛЬСКОГО СЕВЕРА С ПРИМЕНЕНИЕМ АЦИДОФИЛЬНЫХ ХЕМОЛИТОТРОФНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

Е. С. Янишевская, А. А. Горячев, Н. В. Фокина

*Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН,
drygina_es@mail.ru*

В Мурманской области сосредоточено значительное количество крупных месторождений важнейших видов минерального сырья, в том числе апатитовых и медно-никелевых руд. Регион исследований характеризуется уникальным сочетанием природных и антропогенных факторов – суровые климатические условия и интенсивное развитие промышленности. В связи с этим возникает необходимость решать как проблемы ликвидации экологического ущерба, накопленного в предыдущие десятилетия активного промышленного освоения Севера и разработки новых экологичных технологий, так и задачу извлечения ценных компонентов из бедных руд и отходов горно-промышленного комплекса.

Все большую актуальность приобретает поиск экономически и экологически обоснованных способов извлечения цветных металлов из бедных руд и техногенного сырья.

Извлечение цветных металлов, содержащихся в отходах добычи, с помощью микроорганизмов представляет собой экономичную альтернативу традиционным гидрометаллургическим процессам. Перспективным способом переработки некондиционного сырья Мурманской области является кучное выщелачивание.

Цель работы – выявить оптимальные условия процесса выщелачивания ценных компонентов сульфидных руд с использованием аборигенных микроорганизмов.

Для изучения процессов выщелачивания и разработки технологических подходов исследования проводили на техногенном и природном объектах. Объектами исследования были образцы отходов техногенного месторождения (ТМ) «Отвалы Аллареченского месторождения», которое расположено в Печенгском районе Мурманской области и является складом горных пород; и бедной руды Мончегорского рудного района (месторождения Нюд Терраса и Нюд II).

В пробах воды с Аллареченского ТМ были выявлены ацидофильные хемолитотрофные и сульфатредуцирующие бактерии, способствующие бактериальному выщелачиванию сульфидных руд. Выделенные культуры были использованы для наращивания инокулята для последующего проведения процессов биовыщелачивания.

С рудой Аллареченского ТМ был поставлен эксперимент по моделированию кучного выщелачивания. Запущено 2 колонки: 1 – биовыщелачивание без оборота раствора, 2 – биовыщелачивание с оборотом раствора. В первые сутки проводили увлажнение колонок. Подачу растворов осуществляли 2 раза в неделю в каждую колонку.

Был выполнен эксперимент с бедными рудами месторождения Нью Терраса без оборота бактериального раствора и Нью II с оборотом бактериального раствора. В первые сутки эксперимента проводили увлажнение руды. Далее два раза в неделю подавали выщелачивающие растворы.

В ходе эксперимента постоянно отслеживались параметры выщелачивающих и выщелоченных растворов (рН, Eh, концентрации ионов двух- и трехвалентного железа). Растворы на выходе из колонок анализировали методом спектрометрии на спектрофотометре СФ-2000.

Эксперименты по моделированию кучного выщелачивания руды с Аллареченского ТМ характеризовались высокими и стабильными показателями концентрации металлов в растворах. Так, среднее содержание никеля в фильтратах колонки 1 составило 1,4 г/л, при максимальном значении 2,9 г/л на 22 сутки эксперимента. Среднее значение меди составило 92 мг/л, а максимальное 303 мг/л на 40 сутки (рис. 1). Контроль рН продуктивного раствора показал, что в пробах эксперимента этот показатель изменялся от 2,5 до 2,7, тогда как окислительно-восстановительный потенциал фильтрата варьировал в пределах 400–467 мВ. С ухудшением фильтрации в конце эксперимента отмечается повышение значений рН и снижение окислительно-восстановительного потенциала.

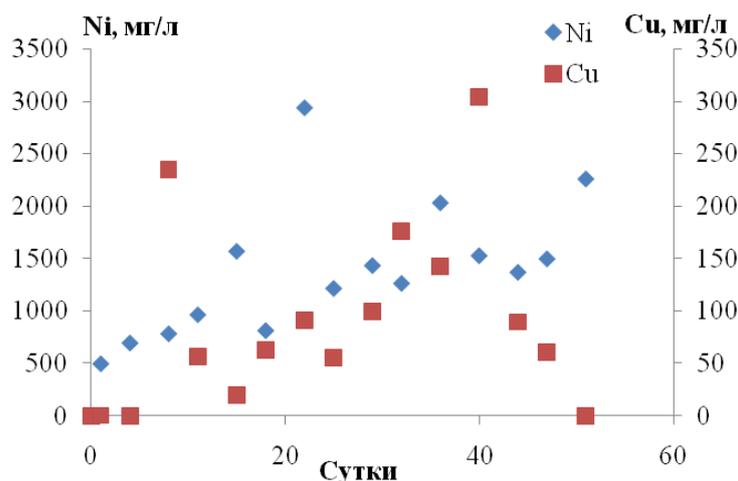


Рис. 1. Распределение металлов в растворах при выщелачивании руды Аллареченского ТМ бактериальным раствором без оборота

Результаты экспериментальной работы с подачей оборотного раствора показали следующие значения: среднее содержание никеля в фильтратах колонки составило 679,1 мг/л, при максимальном значении 1,55 г/л на 40 сутки эксперимента. Среднее значение меди составило 83,9 мг/л, при максимальном содержании 211 мг/л на 49 сутки эксперимента (рис. 2). Контроль рН продуктивного раствора показал, что в пробах эксперимента этот показатель изменялся от 1,8 до 2,3, тогда как окислительно-восстановительный потенциал фильтрата варьировал в пределах 472–533 мВ.

В экспериментах с образцом бедной руды в течение всего эксперимента отмечалась примерно равная кинетика выщелачивания никеля в двух колонках, а большая часть меди перешла в раствор во второй половине эксперимента. Так, среднее содержание меди в фильтратах колонки 1 составило 20,53 мг/л,

при максимальном 58,88 мг/л на 39 сутки. Определено среднее значение никеля 274,32 мг/л, максимальное – 379,09 мг/л на 71 сутки (рис. 3). Контроль pH продуктивного раствора показал, что в пробах эксперимента этот показатель изменялся от 1,95 до 2,5, тогда как окислительно-восстановительный потенциал фильтрата варьировал в пределах 417–631 мВ.

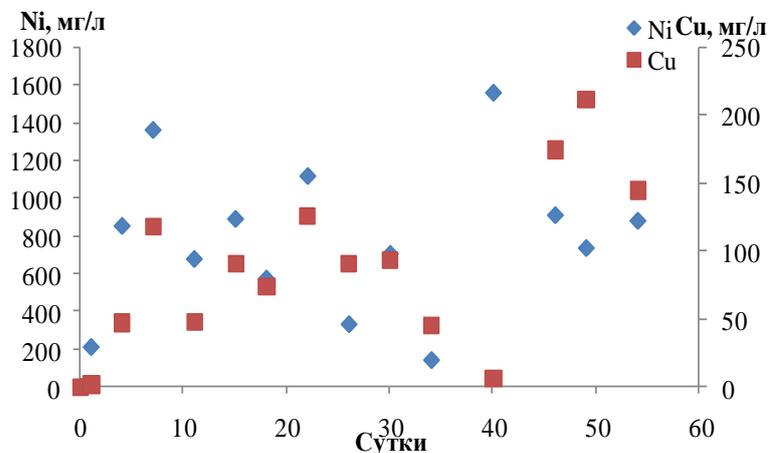


Рис. 2. Распределение металлов в растворах при выщелачивании руды Аллареченского ТМ обратным бактериальным раствором

Результаты экспериментальной работы по кучному выщелачиванию на образце руды Нюд II показали следующие значения: среднее содержание никеля в фильтратах колонки, обрабатываемой бактериальной суспензией, составило 566,8 мг/л, при максимальном значении 904,8 мг/л на 57 сутки эксперимента. Среднее значение меди составило 81,8 мг/л, при максимальном содержании 233 мг/л на 57 сутки эксперимента (рис. 4). Контроль pH продуктивного бактериального раствора показал, что в пробах эксперимента этот показатель изменялся от 1,8 до 2,3, окислительно-восстановительный потенциал фильтрата варьировал в пределах 480–587 мВ.

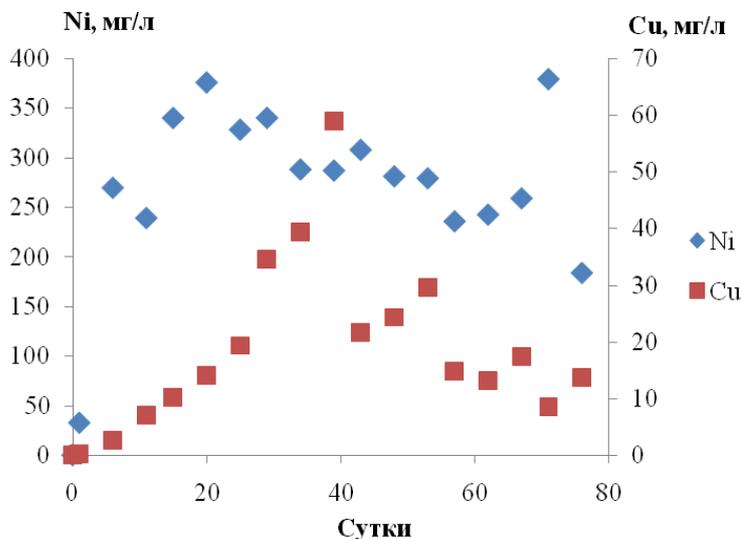


Рис. 3. Распределение металлов в растворах при выщелачивании бедной руды месторождения Нюд Терраса бактериальным раствором без оборота

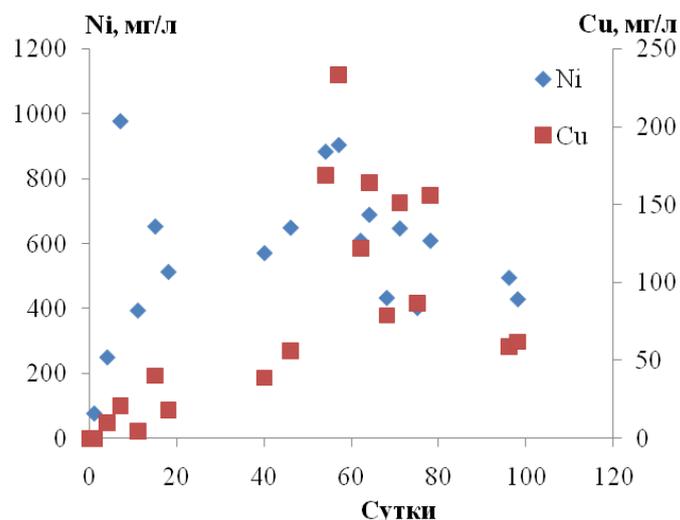


Рис. 4. Распределение металлов при выщелачивании бедной руды месторождения Нюд II оборотным бактериальным раствором

Таким образом, при моделировании кучного выщелачивания с рудой Аллареченского ТМ, прошедшей магнитную сепарацию, удалось извлечь 5,5% Ni и 0,6% Cu. Выделенная бактериальная культура из проб Аллареченского ТМ показала свою эффективность в работе с бедной рудой месторождения Нюд Терраса. Использование оборотного раствора позволило снизить расход реагента и добиться приемлемого уровня извлечения металлов. Всего в раствор перешло 24,4% Ni и 4,8% Cu в варианте с бактериальным выщелачиванием без оборота, 31,35% Ni и 16,31% Cu при выщелачивании руды месторождения Нюд II оборотным раствором.

Проведенные в рамках лабораторных опытов исследования показали перспективность применения микроорганизмов в обработке сульфидных руд Мурманской области. Применение кучного биовыщелачивания дает возможность извлекать металлы из месторождений с некондиционными рудами и техногенных отходов. Необходим поиск оптимальных параметров процесса выщелачивания, способствующих интенсификации растворения сульфидных минералов, в особенности халькопирита, и увеличению процентного извлечения цветных металлов.

УТИЛИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНСОРЦИУМА МИКРООРГАНИЗМОВ В БИОМАССУ ЛИПИДНЫХ МЕТАБОЛИТОВ – ПЕРСПЕКТИВНОГО ИСТОЧНИКА БИОТОПЛИВА

Т. Н. Щемелинина¹, Е. М. Анчугова¹, М. Ю. Маркарова^{1,2}, К. Г. Уфимцев¹

¹ *Институт биологии Коми научного центра УрО РАН,*

² *ВНИИО филиал ФГБНУ ФНЦО,*

tatyanakomi@mail.ru

Персистентные (стойкие) загрязняющие вещества практически не разрушаются в природе или разрушаются очень медленно, вызывают мутагенные,

тератогенные, канцерогенные, аллергенные и другие эффекты, а также нарушают нормальный ход динамики численности популяций, потока энергии, круговорота веществ, дыхания [1]. К персистентным загрязнителям можно отнести нефтепродукты, в т. ч. нефтяные шламы, которые годами накапливаются, загрязняют окружающую среду, и деструкция которых происходит слишком медленно.

Актуальным в настоящее время является вовлечение промышленных отходов в хозяйственный оборот в качестве вторичных сырьевых ресурсов. Развитие получают многочисленные небиологические технологии переработки нефтесодержащих отходов, направленные на использование их ресурсного потенциала с получением различной товарной продукции такой, как дорожно-строительные материалы, вторичное углеводородное сырье и т. д. Биологические методы в основном направлены на усиление процессов деградации остаточных нефтепродуктов с утратой энергетического ресурса.

Рациональным решением этой проблемы может стать технология получения биодизеля из липидных метаболитов, накопленных микроорганизмами в процессе утилизации жидких нефтесодержащих отходов. Помимо накопления биомассы микроорганизмов параллельно решаются дополнительные проблемы утилизации отходов и биоремедиации участков нефтяных разливов. Технологии, в том числе инновационные, а также оборудование и мини-заводы для получения биодизеля подробно описаны [2, 3], просты и могут использоваться вблизи шламонакопителей для получения топлива с целью обеспечения стационарных поселков на месторождениях нефти и газа.

Биодизель представляет собой смесь метиловых эфиров жирных кислот (ЖК), входящих в состав липидов, содержащихся в исходном сырье. Выделенные из биомассы ЖК должны соответствовать стандартам по цетановому числу (ЦЧ) для получения биодизеля. ЦЧ оказывает существенное влияние на поведение топлива в двигателе и определяется по ГОСТ 3122–52. Чем ниже ЦЧ топлива, тем больше задержка его воспламенения. Применение топлив с ЦЧ ниже 40 приводит к жесткой работе двигателя. С повышением ЦЧ процесс сгорания протекает более плавно, двигатель работает более экономично и не так жестко, как на низкоцетановом топливе. Чем выше ЦЧ топлива, тем при более низкой температуре можно запустить дизельный двигатель. Однако, повышение ЦЧ до 65 и выше ухудшает экономичность двигателя 0,2–0,3 %, увеличивает дымность. Исследования последних лет показали, что наилучшим является топливо с ЦЧ равными 50–65 [4, 5].

Преимущества биодизеля перед минеральным дизельным топливом: биодизель является возобновляемым источником энергии, имеет более высокую температуру воспламенения, что делает его сравнительно безопасным, не оказывает токсичного действия на окружающую среду и легко разлагается в естественных условиях, характеризуется значительно меньшим содержанием моно- и диоксида углерода, полициклических ароматических углеводородов, аэрозоля в выхлопе [6].

Цель работы – выявление особенностей микробиологической утилизации нефтяных углеводородов в липидные метаболиты (ЖК) – источники биодизеля.

В экспериментальных емкостях создавали микрокосмы (микроаналог нефтяных шламонакопителей): в почву (0,5 кг) вносили нефть (30 % по массе субстрата), добавляли минеральные соли (азотно-калийно-фосфорное удобрение – NPK-15), тщательно перемешивали, затем заполняли водой (1 дм³) и вносили биологические агенты (бактерии, дрожжи и микроводоросли, выращенные отдельно) в соответствии с вариантами:

Микрокосм I – внесено NPK-удобрение.

Микрокосм II – внесены суспензия бактериально-дрожжевого консорциума, 50 см³; 10⁹ КОЕ/см³ и NPK-удобрение.

Микрокосм III – внесены консорциум микроводорослей, 50 см³; 10⁸ кл/см³ и NPK-удобрение.

Микрокосм IV – внесены суспензия альго-бактериально-дрожжевого консорциума 50 см³ и NPK-удобрение.

Контроль – нефтезагрязненная почва без внесения биологических агентов и удобрений.

Технологию «контурного обводнения» микрокосм моделировали в 3-кратной повторности при комнатной температуре, естественном освещении, аэрации с помощью компрессора Tetratex APS 400. Продолжительность эксперимента составила 90 суток. Отбор и анализ проб на определение ЖК осуществляли на 3 и 90 сутки.

Метилловые эфиры ЖК получали по методу К. М. Синяка с соавторами [7]. Идентификацию ЖК проводили в ЦКП «Хроматография» Института биологии Коми НЦ УрО РАН на хроматомасс-спектрометре Trace DSQ («Thermo», США) в режиме полного ионного тока (энергия электронов 70 эВ). Условия определения: программирование температуры термостата колонок 110–6 °С/мин – 350 °С, кварцевая капиллярная колонка TR-1 («Thermo») – 30 м × 0,32 мм, толщина пленки (полидиметилсилоксан) – 0,25 мкм; газноситель – гелий (99,99 %), скорость потока через колонку – 0,6 см³/мин, деление потока – 1 : 50; температура испарителя 280 °С, интерфейса – 250 °С, детектора – 200 °С. Интерпретацию масс-спектров проводили с использованием программного обеспечения Xcalibur Data System (ver. 1.4) и библиотеки масс-спектров NIST 05 (ver. 2.0). Количественное содержание кислот оценивали методом внутреннего стандарта (внутренний стандарт – *n*-гексадекан, 0,05 мг/см³) с применением стандартных образцов метиловых эфиров карбоновых кислот фирмы «Supelco» (содержание основного вещества не менее 99 %). Об интенсивности разрушения нефти судили по содержанию нефтепродуктов (НП) в почве [8]. Расчет ЦЧ получаемого топлива проводили на основании состава и содержания индивидуальных жирных кислот по эмпирическим формулам [9].

Оптимальный срок накопления ЖК в клетках как интродуцированных микроорганизмов, так и автохтонной микробиоты микрокосмов составил трое суток (табл. 1). При культивировании биомассы в течение 90 суток происходило дальнейшее накопление жирных кислот в клетках и, как следствие, превышение стандарта ЦЧ. Стандарту топлива по ЦЧ соответствовала биомасса, накопленная за 3 суток в каждом микрокосме, в том числе без интродукции кон-

сорциумов (контроль, микрокосм I). Однако, несмотря на извлечение энергетического ресурса из отходов путем накопления ЖК в клетках микрокосма I и контрольного варианта, проблема загрязнения почвы оставалась нерешенной. Эффективность очистки нефтепродуктов в почве этих микрокосмов за трое суток составила 5,2 и 9,8%, соответственно. Консорциумы – бактериально-дрожжевой (микрососм II), альго- (микрососм III) и альго-бактериально-дрожжевой (микрососм IV) в комплексе с минеральными удобрениями оказались наиболее эффективными в очистке почвы от НП. Снижение содержания НП в почве микрокосм II, III и IV составила за трое суток эксперимента соответственно 40, 17 и 36%.

Таблица 1

Цетановое число топлива из биомассы микрокосма, %

Микрокосм	ЦЧ	
	3 суток	90 суток
Контроль	62,91	67,59
I	64,23	76,87
II	62,86	68,00
III	61,00	68,46
IV	53,50	69,16

Важной характеристикой получаемого энергетического продукта является его выход от начальной биомассы. Количественное содержание липидов в образцах показало, что их массовая доля составляла от 20 до 58,5% от обезвоженного образца, полученного после лиофильного высушивания спустя 3 суток культивирования. Максимальный выход продукта обнаружен в микрокосме IV.

В таблице 2 приведена сравнительная характеристика ЦЧ полученного нами продукта с существующими стандартами дизельного и биодизельного (EN14214) топлива, биодизельного топлива из рапса, из липидов мукорового гриба *Cunninghamella japonica*. ЦЧ биомассы альго-бактериально-дрожжевого консорциума, культивированной на нефтесодержащих отходах идентично ЦЧ топлив, полученных из других источников (табл. 2). Для производства биодизеля из энергетических злаков требуются большие земельные площади для их выращивания, частый севооборот. Кроме того, применяется только масло семян, а большая часть биомассы растений не используется. Для выращивания мукоровых грибов требуется специальное оборудование и питательные среды. Производства биодизеля путем биоконверсии нефтепродуктов из отходов нефтяных шламонакопителей с помощью микроорганизмов не требует выше перечисленных затрат и является одним из решений как экологических, так и энергетических проблем.

Сравнительная характеристика топлива

Источник	ЦЧ	Ссылка
Традиционное дизельное топливо	47,00	[10]
Биодизель (EN14214)	51,00	[11]
Растительное сырье, <i>Brassica napus</i>	54,40	[10]
	51,74	[12]
Биомасса мукорового гриба <i>S. japonica</i> F-1204 (-)	55,68	[13]
Биомасса альго-бактериально-дрожжевого консорциума, культивированная на нефтесодержащих отходах	53,50	собственные данные

Таким образом, на основе проведенного исследования, выявлено, что наиболее перспективным биологическим агентом для утилизации нефтеотходов в биодизель является альго-бактериально-дрожжевой консорциум.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания № АААА-А17-117121270025-1 «Разработка биокаталитических систем на основе ферментов, микроорганизмов и растительных клеток, их иммобилизованных форм и ассоциаций для переработки растительного сырья, получения биологически активных веществ, биотоплива, ремедиации загрязненных почв и очистки сточных вод».

Литература

1. Экологический энциклопедический словарь. Кишинев: Главная редакция Молдавской советской энциклопедии. И. И. Дедю. 1989. Режим доступа: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ecolog/5624>
2. Росс М. Ю., Стребков Д. С. Биодизельное топливо из водорослей. М., 2008. С. 88–162.
3. Федоренко В. Ф., Колчинский Ю. Л., Шилова Е. П. Состояние и развитие производства биотоплива. М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2007. С. 79–118.
4. Шейнин А. М., Борисов М. И. Нормы расхода жидкого топлива для автомобилей: Справочник. 2-е изд., доп. и перераб. М.: Транспорт, 1964. 208 с.
5. Гайворонский А. И., Марков В. А., Илатовский Ю. В. Использование природного газа и других альтернативных топлив в дизельных двигателях. М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2007. 480 с.
6. The Biodiesel Handbook / Eds. G. Knothe, J. V. Gerpen, J. Krahl. Illinois: AOCS Press, 2005. P. 9–11.
7. Авторское свидетельство № 542932 // Бюл. № 2. 1977.
8. Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (М 03-03-2012) Группа компаний «ЛЮМЭКС». ПНД Ф 16.1:2.21-98 Дата выдачи свидетельства 07.08.2012. ФР.1.31.2012.13170.
9. Talebi A.F., Tabatabaei M., Chisti Y. BiodieselAnalyzer: a user-friendly software for predicting the properties of prospective biodiesel // Biofuel Research Journal. 2014. Vol. 1. P. 55–57.
10. The Lipid Handbook / Eds. F. Gunstone, J. Harwood, A. Dijkstra. CRC Press Book, 2007. 1472 p.
11. The Biodiesel Handbook / Eds. G. Knothe, J.V. Gerpen, J. Krahl. Illinois: AOCS Press, 2005. P. 278–285.
12. Лунин В. В., Сергеева Я. Э., Галанина Л. А., Мысякина И. С., Ивашечкин А. А., Богдан В. И., Феофилова Е. П. Получение биодизельного топлива на основе липидов мицелиальных грибов // Прикладная биохимия и микробиология. 2013. Т. 49. № 1. С. 53–60.

13. Богдан В. И., Коклин А. Е., Красовский В. Г., Лунин В. В., Сергеева Я. Э., Иващечкин А. А., Феофилова Е. П. Получение метиловых эфиров жирных кислот – основы биодизельного топлива – из липидов мицелиальных грибов, экстрагированных сверхкритическим CO₂ // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2013. Т. 8. № 4. С. 46–52.

БИОДЕГРАДАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА КУЛЬТУРОЙ *ASPERGILLUS NIGER* AM1

А. З. Миндубаев¹, Э. В. Бабынин², Е. К. Бадеева¹, С. Т. Минзанова¹

¹ Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
ФИЦ КазНЦ РАН, mindubaev@iopc.ru; mindubaev-az@yandex.ru

² Казанский (Приволжский) федеральный университет

В предыдущих исследованиях мы впервые наблюдали биodeградацию белого фосфора [1–4]. Тем не менее, очевидно, что белый фосфор не может окислиться до фосфата в одну стадию. В результате метаболизма или химических превращений Р₄ должны образовываться промежуточные соединения фосфора в различных степенях окисления. Вполне возможно, что именно они определяют генотоксичность белого фосфора [5]. Это указывает на возможность обезвреживать при помощи исследуемых нами штаммов грибов не только белый фосфор, но и целый спектр его производных, многие из которых находят практическое применение и имеют высокую токсичность, соответственно, существенно расширить сферу их применения.

В литературных источниках сведений о метаболизме восстановленных соединений фосфора грибами немного. Тем не менее, описаны примеры биodeградации культурами грибов гипофосфита [6], фосфита [7] и органических фосфонатов [8].

Различные соединения фосфора, которые могут образовываться в результате химических реакций в среде с Р₄, проверялись на возможность их использования *Aspergillus niger* в качестве источника биогенного элемента фосфора. Действие этих соединений проверялось на фоне фосфатов и без них.

Посев производился в модифицированную среду Придхем-Готлиба. В модификации сред, содержащих предположительные метаболиты белого фосфора, вносились источники фосфора гипофосфит, фосфит, фосфонат (нитрилотриметилфосфоновая кислота, НТФ), а также красный фосфор в сочетании с фосфатом и без него.

Было установлено, что гипофосфит натрия не может эффективно использоваться в качестве источника фосфора. Рост аспергилла на гипофосфите в отсутствие фосфата очень медленный, и угнетается высокими концентрациями (рис. 1). Вполне возможно, что он происходит за счет фосфата, запасенного в исходной биомассе.

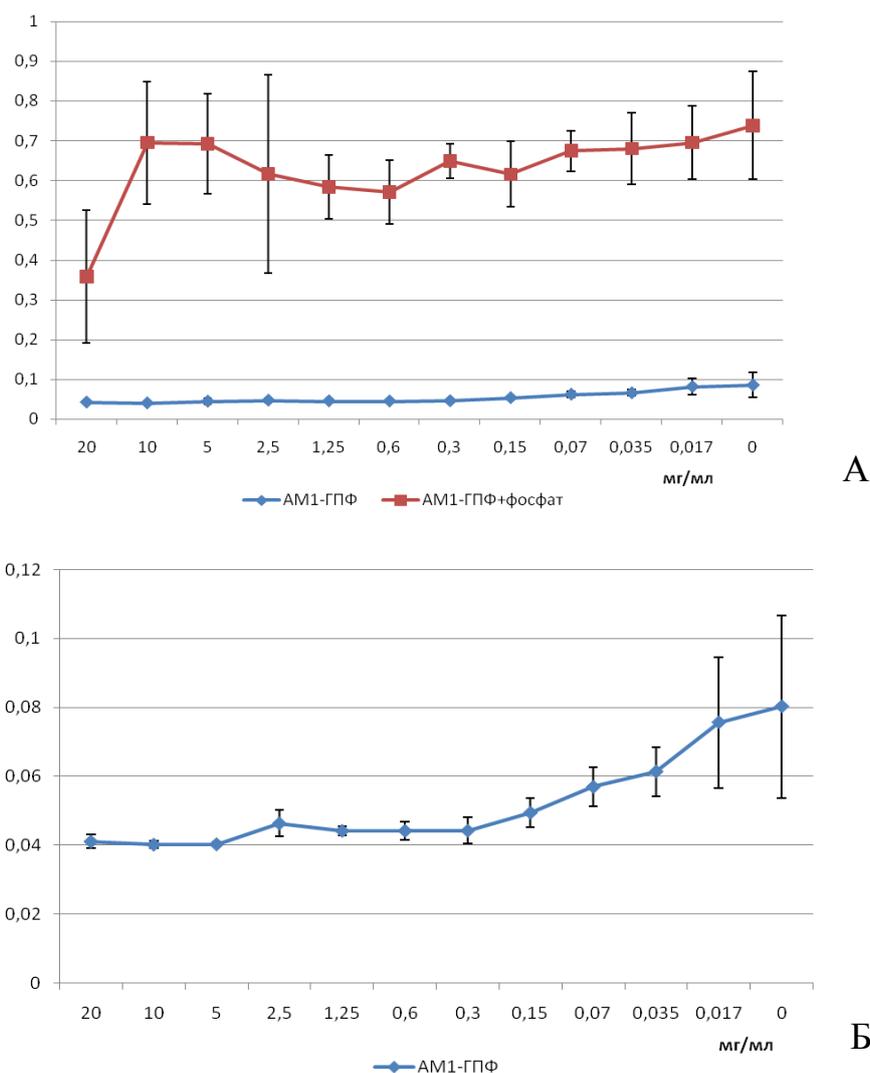


Рис. 1. Рост штамма *A. niger* AM1: А – при разных концентрациях гипофосфита, в присутствии и в отсутствие фосфата (на 5 сутки); Б – при разных концентрациях гипофосфита, в отсутствие фосфата (на 4 сутки)

Установлено, что фосфит калия также не может использоваться в качестве источника фосфора. На фоне фосфатов при высоких концентрациях (выше 4000 мкг/мл) он проявляет токсическое действие. По всей видимости, восстановленные соединения фосфора могут метаболизироваться грибами аспергиллами, окисляться до безвредного фосфата, но не как пищевые субстраты, а в целях детоксикации. Поэтому, процесс обезвреживания сравнительно медленный, и происходит только в присутствии фосфата в оптимальной концентрации – основного источника фосфора.

Комплексон нитрилотриметилфосфоновая кислота, напротив, может использоваться в качестве источника фосфора, так как на среде без фосфатов рост культуры *A. niger* AM1 был выше, чем в контроле, а в среде с фосфатами рост усиливается с увеличением концентрации фосфоната (рис. 2).

Таким образом, этот штамм способен разлагать фосфорорганические соединения.

Аллотропная модификация элементарного фосфора красный фосфор находит широкое применение. Известны попытки применения красного фосфора в качестве фосфорного удобрения [9, 10], но без успеха.

Интересно, что красный фосфор оказался практически лишенным токсичности для аспергилла. При выращивании в полноценной (с фосфатом) среде на чашке Петри, с нанесением красного фосфора в физиологическом растворе, мицелий гриба растет буквально на красном фосфоре. Зоны подавления роста вокруг нанесенного вещества не образуются!

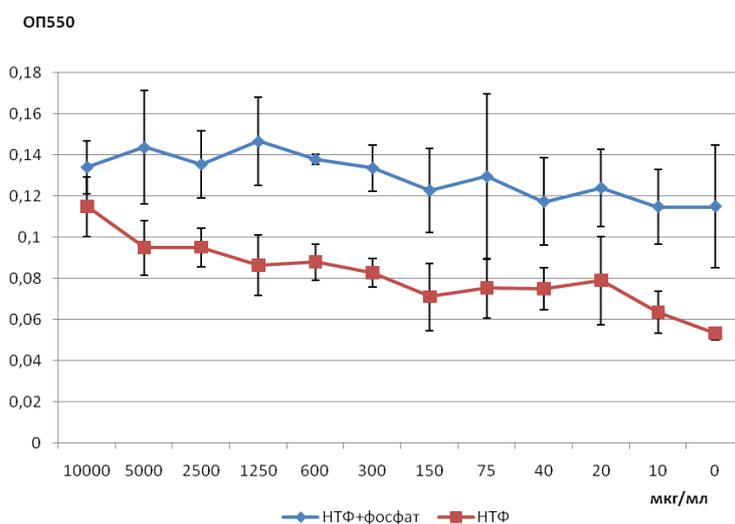


Рис. 2. Рост штамма *A. niger* AM1 при разных концентрациях нитрилотриметилфосфоната, в присутствии и в отсутствие фосфата (на 2 сутки)

Отмечена стимуляция спорообразования красным фосфором: конидиеносцы со спорами появляются в первую очередь в местах соприкосновения мицелия с исследуемым веществом (рис. 3). Мы предполагаем, что красный фосфор оказывает на культуру гриба легкое стрессирующее действие, ускоряющее переход к размножению.



Рис. 3. Рост *A. niger* AM1 в присутствии красного фосфора (на фотографии выглядит как пятна пурпурного цвета). Зона подавления роста отсутствует, и в местах соприкосновения мицелия с красным фосфором образование спор началось раньше. Снимок сделан через 4 суток после посева

В среде без фосфата, с красным фосфором в качестве единственного источника фосфора, также наблюдается рост аспергилла. Красный фосфор практически нерастворим в водных средах и в пробирках с культуральной средой оседает на дно. Но, по-видимому, происходит медленное окисление красного фосфора с образованием фосфорной кислоты, возможно, ускоряемое метаболическими процессами гриба.

Таким образом, есть основания говорить о биодеградации красного фосфора.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям, проект № С1-34299.

Литература

1. Миндубаев А. З., Волошина А. Д., Кулик Н. В., Валидов Ш. З., Бабынин Э. В., Яхваров Д. Г. Биодеградация как метод обезвреживания белого фосфора // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Сб. статей XIV Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Киров, 2016. С. 405–409.
2. Миндубаев А. З., Волошина А. Д., Бабынин Э. В., Валидов Ш. З., Хаяров Х. Р., Бадеева Е. К., Минзанова С. Т., Яхваров Д. Г. Изучение токсичности белого фосфора и резистентности аспергилла к нему // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Сб. статей XV Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Киров, 2017. Кн. 2. С. 43–47.
3. Миндубаев А. З., Бабынин Э. В., Бадеева Е. К., Минзанова С. Т., Миронова Л. Г. Влияние двухвалентной меди на рост *Aspergillus niger* в присутствии белого фосфора // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Сб. статей XVI Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Киров, 2018. Кн. 1. С. 258–261.
4. Миндубаев А. З. От яда к удобрению // Наука и жизнь. 2019. № 3. С. 46–47.
5. Миндубаев А. З., Бабынин Э. В., Бадеева Е. К., Пискунов Д. Б., Махиянов А. Н., Минзанова С. Т., Миронова Л. Г., Волошина А. Д. Генотоксичность и цитогенетическое действие белого фосфора // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. № 1. С. 81–94.
6. Мухаметова Г. М., Винокуров Е. Г., Бабусенко Е. С., Скопинцев В. Д. Биодеградация растворов для химического никелирования // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2018. Т. 61. № 9–10. С. 89–97.
7. Herrera-Estrella L. R., López-Arredondo D. L., Herrera-Estrella A. H. Fungi adapted to metabolize phosphite as a source of phosphorus // Patent US 2012/0285210 A1. Nov. 15. 2012.
8. Klimek-Ochab M. Phosphate-independent utilization of phosphonoacetic acid as sole phosphorus source by a psychrophilic strain of *Geomyces pannorum* P15 // Folia Microbiol. 2014. V. 59. No. 5. P. 375–380.
9. Jackman R. H., Lambert J. P., Rothbaum H. P. Red phosphorus as a fertilizer for grass-clover pasture // N.Z. Jl agric. Res. 1970. V. 13. No. 2. P. 232–241.
10. Sokolov A. V., Talanov N. D., Gladkova K. F., Speranskaya G. V., Bulaeva V. G., Vasil'eva L. V. Use of Red Phosphorus as Fertilizer // Khim. Sel'sk. Khoz. 1976. V. 14. P. 22–24.

ВЫДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА СМЕШАННЫХ КУЛЬТУР И БАКТЕРИЙ-ДЕСТРУКТОРОВ ФТАЛАТОВ

О. В. Ястребова¹, Д. С. Юдин², Е. Г. Плотникова^{1,2}

¹ *Институт экологии и генетики микроорганизмов Уральского отделения Российской академии наук – филиал ПФИЦ УрО РАН,*

² *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

В последние десятилетия с развитием химической промышленности все большую актуальность приобретает проблема очистки окружающей среды от ксенобиотиков – синтетических веществ, которые не имеют аналогов в природе. Одними из наиболее распространенных ксенобиотиков являются фталаты – производные *орто*-фталевой кислоты (дибутилфталат, ДБФ; диметилфталат, ДМФ; диэтилфталат, ДЭФ и др.), имеющие широкое применение в качестве пластификаторов в производстве пластмасс, строительных материалов, косметики. Фталаты способны к биоаккумуляции, которая усиливается в пищевой цепи, и представляют угрозу здоровью человека [1].

Разложение данных соединений может осуществляться как с помощью химических, физических методов (гидролиз, фотолиз и т. п.), так и биологическими методами (микробная деструкция). Известно, что период полураспада фталатов в окружающей среде составляет от нескольких месяцев до 20 лет и основную роль в процессе их утилизации выполняют бактерии-деструкторы [2, 3].

Одним из крупнейших предприятий нефтегазохимической промышленности Пермского края является ЗАО «Сибур-Химпром». На данном предприятии осуществлен запуск крупнейшего на территории России производства пластификатора – диоктилтерефталата (ДОТФ) – ключевого компонента в производстве обоев, линолеума, напольных и кровельных материалов, кабельных пластикаторов и другой продукции строительной отрасли. Производство в промышленных масштабах требует мониторинга веществ, использующихся в технологическом цикле и продуктов их трансформации (в том числе, фталатов), в объектах окружающей среды. На предприятии введен в эксплуатацию блок биологической очистки сточных вод (БОС), позволяющий утилизировать некоторые токсичные соединения.

Цель работы – выделение и характеристика индивидуальных штаммов бактерий и их сообществ, способных к деструкции фталатов, из образцов промышленных стоков и активного ила БОС предприятия ЗАО «Сибур-Химпром» (Пермский край).

С использованием четырех образцов (обозначенных как А3, Т23, Т2, Е1) сточных вод и активного ила БОС предприятия «Сибур-Химпром» получены накопительные культуры (НК) на минеральной среде К1 [4] с добавлением *орто*-фталевой кислоты (*орто*-ФК), ДБФ, ДМФ, ДЭФ.

Из полученных НК путем четырех последовательных пересевов в минеральной среде с соответствующим ростовым субстратом были получены бактериальные ассоциации, способные к эффективному росту на *орто*-ФК и ее производных. Из образца А3 (активный ил) получены смешанные культуры, спо-

способные к росту на *орто*-ФК, *тере*-фталевой кислоте (*тере*-ФК), а также сложных эфирах фталевой кислоты (табл. 1).

Таблица 1

Рост бактериальных ассоциаций в минеральной среде (ОП₆₀₀)

Образец	Ростовой субстрат				
	<i>орто</i> -ФК	ДБФ ¹	ДМФ ²	ДЭФ ³	<i>тере</i> -ФК
A3	0,4	0,34	0,38	0,36	0,35
T23	–	–	–	–	0,45
E1	0,5	–	–	–	–
T2	0,34	–	–	–	–

Примечание: ¹ – дибutilфталат; ² – диметилфталат; ³ – диэтилфталат; «–» – рост отсутствует.

Путем прямого высева на полноценную среду LB и на минеральную среду с *орто*-ФК в качестве субстрата, из полученных НК выделено 42 штамма бактерий.

На основании секвенирования и последующего биоинформационного анализа гена 16S рРНК, 11 выделенных штаммов были идентифицированы как представители семи разных родов грамположительных и грамотрицательных бактерий (табл. 2).

Таблица 2

Штаммы бактерий, выделенные из образцов сточных вод и активного ила БОС

Штамм	Типовой штамм ближайшего родственного вида и номер в базе данных GenBank	Сходство генов 16S рРНК, %	Количество нуклеотидов
ST4	<i>Prolinoborus fasciculus</i> CIP 103579 ¹ (NR_104948)	99,77	868
ST8	<i>Acinetobacter lwoffii</i> JCM 6840 ¹ (NR_113346.1)	99,43	872
SE4	<i>Acinetobacter lwoffii</i> JCM 6840 ¹ (NR_113346.1)	99,65	867
SE5	<i>Microbacterium marinum</i> H101 ¹ (NR_109268.1)	98,85	869
SE7	<i>Acinetobacter lwoffii</i> DSM 2403 ¹ (NR_026209)	99,33	894
SE8	<i>Paucimonas lemoignei</i> NCTC10937 ¹ (LS483371)	99,78	891
SE32	<i>Acinetobacter lwoffii</i> JCM 6840 ¹ (NR_113346.1)	99,54	871
SA2	<i>Klebsiella pneumoniae</i> FDAARGOS ¹ (CP040993.1)	98,20	776
SA9	<i>Gordonia soli</i> CC-AB07 ¹ (NR_043331)	98,73	863
SA7	<i>Rothia amarae</i> J18 ¹ (NR_029045)	99,88	850
SA14	<i>Rothia amarae</i> J18 ¹ (NR_029045)	100	863

Установлено, что пять штаммов, выделенных на полноценной среде LB (SE4, SE5, SE32, SA2, SA9), способны к росту на бензоате, но не растут на фталатах в качестве субстрата. Шесть штаммов (ST4, ST8, SE7, SE8, SA7, SA14), изолированных при высевае на минеральную среду с *орто*-ФК в качестве субстрата растут на бензоате и *орто*-ФК (ОП₆₀₀ – 0,35–0,8), но не способны к росту на сложных эфирах фталевой кислоты.

Таким образом, из образцов сточных вод и активного ила БОС предприятия «Сибур-Химпром» выделены смешанные бактериальные культуры и индивидуальные штаммы бактерий, способные к эффективному росту на фталате-

вых кислотах и производных орто-ФК. Данные бактериальные культуры являются перспективными для дальнейших исследований с целью создания новых биотехнологий очистки почв и стоков, загрязненных фталатами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования и науки Пермского края в рамках научного проекта № 19-44-590011р_а.

Литература

1. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982.
2. Liang D. W., Zhang T., Fang H. Phthalates biodegradation in the environment // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2008. V. 80. P. 183–198.
3. Vamsee-Krishna C., Phale P.S. Bacterial degradation of phthalate isomers and their esters // Indian J. Microbiol. 2008. V. 48. P. 19–34.
4. Зайцев Г. М., Карасевич Ю. Н. Подготовительный метаболизм 4-хлорбензойной кислоты у *Arthrobacter globiformis* // Микробиология 1981. Т. 50. С. 423–428.

ВОЗМОЖНОСТЬ БИОДЕСТРУКЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛИЧИНОК *GALLERIA MELLONELLA* L.

А. С. Осокина¹, Г. Р. Платунова²

¹ Удмуртский ФИЦ УрО РАН, *anastasia.osokina2017@yandex.ru*

² Удмуртский государственный университет, *dyukina-guzel@yandex.ru*

Накопление отходов производства и потребления, размещение этих отходов в экосистемах – глобальная проблема современности, так как при этом изменяется химический состав окружающей среды, нарушаются естественные ландшафты, в биосфере накапливаются огромные количества токсичных соединений, которые передаются по пищевым цепям, угрожая всему живому, в том числе и человеку как биологическому виду [1]. При этом темпы роста размеров свалок в развитых странах опережают рост населения. Анализ показывает, что утилизируется не более 10–30% отходов в зависимости от ценности фракции для рынка. Коэффициент извлечения пластиковых и резиносодержащих отходов существенно ниже (10–15%), что связано с тем, что большая часть этих отходов генерируется населением, а проще всего возвращать в оборот чистые промышленные и коммерческие отходы, и именно промышленные предприятия являются основными поставщиками вторичного сырья. [2]. Приведенные выше цифры в сопоставлении с мировым опытом позволяют сделать вывод, что Россия критично отстает от развитых стран по уровню выборки и вторичной переработки отходов (10–30% против более, чем 60% в странах Западной Европы, США, Японии).

К данной проблеме привлекают научные инновации с новыми и более совершенными подходами и методами утилизации. Наиболее перспективным и экологически безопасным является биологический способ утилизации.

В 2017 г. группа ученых во главе с Federica Bertocchini из испанского Института биомедицины и биотехнологий в Кантабрио обнаружили, что микроорганизмы личинок большой восковой моли (*Galleria mellonella* L.) способны к биопереработке пластика [3]. Ученые Удмуртского НИИСХ предположили, в природе основной пищей личинок являются пчелиные соты, в состав которых входит воск – сложный эфир высших жирных кислот и высших одноатомных спиртов. Воск по своей химической инертности (стойкости) напоминает полиэтилен. Поэтому личинки легко прогрызают полиэтиленовые и даже полистироловые пленки и листы, прогрызают ходы в пенополистироле [4]. На сегодняшний день ученые Удмуртского НИИСХ детально изучили физиологические аспекты жизнедеятельности *Galleria mellonella* в лабораторных условиях, абиотические и биотические факторы развития личинок, разработали и запатентовали устройство для их выращивания, провели математическое планирование эксперимента для выявления оптимальной питательной среды [5, 6].

Поэтому целью наших исследований является изучение вопроса возможности переработки синтетических полимеров личинками *G. mellonella*.

Исследования проводились в лабораторных условиях Удмуртского НИИСХ – структурного подразделения УдмФИЦ УрО РАН. Наблюдения и исследования выполняли в соответствии с «Методическими рекомендациями по лабораторному содержанию и разведению большой восковой огневки *Galleria mellonella* L.» [7]. Видовой состав уточнялся по «Определителю насекомых европейской части СССР» [8] и «Моли и огневки вредители зерна и продовольственных запасов» [9]. Материалом исследований являлись личинки большой восковой моли (*G. mellonella* L.), естественная питательная среда, синтетические полимеры.

Исходный биоматериал взят с пасеки с. Шаркан Шарканского района Удмуртской Республики из пчелиной семьи, пораженной *G. mellonella*. Для содержания восковой моли использовались банки объемом 1 л из полиэтиленфталата, с металлической сеткой на крышке для улучшения микроклимата.

Опыт ставился в трехкратной повторности. В каждой садке объемом 1 л размещали по 20 личинок I–II возраста, взятые из одной закладки яиц маточной культуры. В опытных испытаниях в качестве питательного субстрата использовались пасечные вытопки (мерва). При добавлении компонентов синтетических полимеров (PP и PS) в кормовую смесь их предварительно измельчали ножницами, после чего перемалывали в мельнице для дробления комбикормов МРС-2 до однородного состояния. Поскольку LDPE имеет более низкую плотность и легкую структуру, то в мельнице полимер намагничивался и прилипал к стенкам мельницы, поэтому данный материал измельчали ножницами на мелкие фрагменты. Естественный корм личинок *G. mellonella* – мерву предварительно растирали в ступке, после чего добавляли в зависимости от процентного соотношения синтетического полимера с питательной средой (табл. 1).

Схема опыта по изучению влияния синтетических полимеров на личинок *G. mellonella* в зависимости от их процентного соотношения

Группа	Состав и навески
Контроль	Пасечные вытопки – 20 г
Опытная группа 1 (20%:80%)	Синтетический полимер – 4 г, пасечные вытопки – 16 г
Опытная группа 2 (50%:50%)	Пасечные вытопки – 10 г, синтетический полимер – 10 г
Опытная группа 3 (100%)	Синтетический полимер – 20 г

Далее подготовленные полимеры добавляли в естественный корм личинок (пасечные вытопки) и перемешивали, добавляли 2 мл дистиллированной воды для создания гомогенной структуры. Продолжительность проведения опыта с личинками составляла 15 дней, после чего личинки замораживались в морозильной камере холодильника при температуре $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. После пробы подготавливали к измерениям.

Для определения влияния питательной среды на морфофизиологические показатели *G. mellonella* исследовали следующие показатели:

1. Средняя масса личинок. Данный показатель определялся взвешиванием на электронных весах VIBRA AJ с точностью до 0,001 г.

2. Выживаемость вычислялась путем расчета процента оставшихся личинок на момент завершения опыта (на 15 день эксперимента).

3. Определение возраста личинок проводился путем измерения ширины головной капсулы, используя бинокулярный микроскоп МБС-10 с калибровочным окуляром-микрометром при $\times 40$. Замеры головной капсулы проводили по максимально широкой точке по методике Н. G. Dyar (1890) [10] (табл. 2).

Таблица 2

Параметры ширины головной капсулы (по Н. G. Dyar, 1890) [10]

Возраст личинки	Размер головной капсулы	
	деления шкалы	мм
I	3–4,5	0,15–0,25
II	5–7	0,3–0,35
III	8–12	0,4–0,6
IV	13–18	0,65–0,85
V	18–30	0,9–1,5
VI	27–37	1,35–1,85
VII	38–46	1,9–2

Полученные данные подвергались статистической обработке методами вариационной статистики с проверкой достоверности результатов с использованием пакета прикладных программ MS OFFICE (Microsoft Excel). При этом вычисляли основные статистические характеристики: среднюю величину и ошибку средней ($M \pm m$), крайние значения изучаемых параметров ($Lim(\min-\max)$). Значимость различия между двумя выборочными средними оценивали с помощью критерия Стьюдента (t) при $p < 0,05^*$ на персональном компьютере. Для выявления связей между параметрами применяли корреляционный анализ.

Значимость коэффициента корреляции (r) оценивалась по шкале Чеддока, при том же уровне значимости.

Известно, что личинки *G. mellonella* обладают мощным грызущим ротовым аппаратом, поэтому помимо естественной питательной среды хорошо прогрызают бумагу, дерево и пластик. Для определения влияния различных видов пластика на процессы жизнедеятельности личинок *G. mellonella* были проведены их морфофизиологические измерения. Поскольку гибель личинок 3-ей опытной группы при выращивании на всех синтетических полимерах PP, PS, LDPE составила 100%, масса была менее 0,0001 г, и кормовой субстрат был не полноценным для их развития, то проведение дальнейших исследований показателей массы и выживаемости было нецелесообразно.

Сравнительный анализ прироста биомассы личинок *G. mellonella*, выращенных на синтетических полимерах в соотношении 20:80 (1 опытная группа), показал, что биомасса личинок ($0,144 \pm 0,040$ г), выращенных на питательной среде с добавлением полипропилена и полиэтилена, стремится к контролю ($0,156 \pm 0,010$ г, $p \leq 0,05$).

При этом минимальное значение прироста биомассы в опытной группе с добавлением полистирола, соответствуют $0,111 \pm 0,040$ г, что в 1,9 раз больше контрольных значений ($p \leq 0,05$). Таким образом, прирост биомассы личинок на полиэтилене максимально стремится к контролю, а значит можно говорить о положительном влиянии данного синтетического полимера на личинки *G. mellonella*.

Показателем выживаемости является критерий способности сохраняться при неблагоприятных условиях. Поскольку насекомые в нашем эксперименте выращивались в равных абиотических условиях, и оценивающим показателем является кормовой фактор, то мы можем судить о том, насколько это питание удовлетворяет потребности организма в питательных веществах.

Контрольное значение выживаемости в среднем ниже опытных показателей равное 85%. Сопоставление полученных данных продемонстрировало значительное повышение показателя выживаемости при соотношении 20:80 с добавлением PP и линейное снижение значений с другими полимерами. Максимальное значение выживаемости личинок большой восковой моли, выращенные на питательной среде с добавлением полипропилена и полиэтилена – $92,00 \pm 0,07\%$, при $p \leq 0,05$, что на 7% выше контрольных значений. При этом показатели выживаемости личинок *G. mellonella* в 1 и 2 опытных группах с добавлением LDPE минимальное и максимальное значение выживаемости, равные 70 и 93%, соответственно (разница достоверна и значима при $p < 0,05$), что говорит о важности процентного содержания изучаемого синтетического полимера.

Из этого следует что, в среднем положительное влияние на выживаемость оказали питательные среды с такими синтетическими полимерами как LDPE и PP при всех их рассматриваемых соотношениях, за исключением PS, где значения варьируют примерно в одном диапазоне – 78 и 72%, соответственно, при $p < 0,05$.

Следующий показатель – стадия развития оценивалась по размерам головной капсулы. В опытных группах заметна тенденция варьирования значений в одном диапазоне, не превышающая контрольные значения. По причине того, что головная капсула личинки склеротизирована, то при 100% их гибели, полученные данные не учитывали.

Значения головной капсулы 1 опытной группы имеет незначительную тенденцию к увеличению показателя в опытной группе с добавлением LDPE, равное $1,995 \pm 0,150$ мм, что на $0,184$ мм меньше контрольных значений. Размер головной капсулы личинок *G. mellonella* в опытных группах с добавлением PP и PS $0,187 \pm 0,200$ и $1,89 \pm 0,21$ мм, соответственно, при $p \leq 0,05$. Во второй опытной группе также выделяется опытная группа с добавлением LDPE, где головная капсула равна $2,01 \pm 0,11$ мм ($P \leq 0,05$). Диапазон размеров головной капсулы личинок, выращенных на питательной среде с добавлением PP и PS $0,188$ – $0,189$ мм, при достоверности $p \leq 0,05$. Головная капсула личинок третьей опытной группы всех изучаемых синтетических полимеров примерно одинаковы по развитию, в опытных группах с добавлением PP и LDPE – $0,4$ мм и на полистироле головная капсула равна $0,50 \pm 0,05$ мм, при $p \leq 0,05$.

Выводы. 1. Максимальный прирост биомассы личинок наблюдался на субстратах с добавлением полиэтилена. Положительное влияние на выживаемость оказали питательные среды с LDPE и PP. Выраженного эффекта влияния на стадию развития не выявлено. Из всех синтетических полимеров к природному корму по всем изучаемым параметрам ближе всего полиэтилен.

2. Установлено, что личинки *G. mellonella*, выращенные на питательной среде, из 100% пластика нежизнеспособны. Доказано, что они могут переваривать синтетические полимеры лишь с примесью природного корма, что говорит о специфическом ферментном составе ЖКТ. Выделение этих ферментов невозможно на ранних стадиях развития, поэтому с точки зрения переработки синтетических полимеров их можно рассматривать в перспективе при выделении и определении их ферментов необходимых для утилизации синтетических полимеров. Проводятся дальнейшие исследования в данном направлении.

Литература

1. Шугалей И. В., Целинский И. В., Возняковский А. П., Гарабаджиу А. В. Проблемы утилизации отходов полимеров в России // Экологическая химия. 2011. 20 (4). С. 218–230.
2. Волкова А. В. Рынок утилизации отходов. Национальный исследовательский университет. Высшая школа экономики, 2018. С. 87.
3. Bombelli P., Howe C. J., Bertocchini F. Polyethylene bio-degradation by caterpillars of the wax moth *Galleria mellonella* // Current Biology. 2017. Vol. 27. Issue 8. P. 292–293.
4. Гущин А. В., Колбина Л. М., Осокина А. С. Приспособление для содержания и разведения большой восковой моли (*Galleria mellonella* L.) // Биомика. 2016. Т. 8. № 2. С. 84–87.
5. Осокина А. С., Колбина Л. М., Гущин А. В. Математическое планирование эксперимента в изучении привлекательности питательной среды для личинок *Galleria mellonella* // Вестник НГАУ. 2017. № 4 (45). С. 57–65.
6. Осокина А. С., Колбина Л. М., Гущин А. В. Влияние кормления и условий содержания на рост личинок большой восковой моли (*Galleria mellonella*) // Достижения АПК. 2016. Т. 30. № 7. С. 88–92.

7. Коновалова Т. В. Современные средства и методы обеспечения ветеринарного благополучия по инфекционной и протозойной патологии животных, рыб и пчел: метод. рекомендации по лабораторному содержанию и разведению большой восковой огневки *Galleria mellonella* L. М., 2011. С. 156–178.

8. Мамаев Б. М., Медведев Л. Н., Правдин Ф. Н.. Определитель насекомых Европейской части СССР Т IV. Чешуекрылые. Третья часть. М.: Просвещение, 1976. 304 с.

9. Загуляев А. К. Моли и огневки вредители зерна и продовольственных запасов. Москва – Ленинград: Изд-во «Наука», 1965. 268 с.

10. Dyar H. G. The number of moults of lepidopterous larvae // Psyche. 1890. № 5. P. 420–422.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ЛЕСОЗАГОТОВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ

**А. В. Кучин, Н. Н. Скрипова, Н. Н. Никонова, Н. И. Ерофеевский,
Т. В. Хуришайнен**

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, kutchin.al@yandex.ru

Северные регионы России располагают уникальными лесными запасами и благоприятными возможностями для развития лесопромышленного комплекса. Хвойные растения семейства сосновых, занимающие большую часть лесов России, представлены четырьмя основными родами: *Pinus*, *Picea*, *Abies* и *Larix*. Эти хвойные являются промышленно значимыми породами и интенсивно применяются в народном хозяйстве, но используется только их стволовая часть, составляющая около 40% биомассы дерева. Остаточный биоматериал (хвоя и побеги), являющейся многотоннажным отходом лесоперерабатывающих производств, в промышленности практически не используется. Однако древесная зелень является основным местом биосинтеза питательных веществ и соединений, выполняющих регуляторную и защитную функцию растения. Богатство химического состава и возможность круглогодичного использования делает древесную зелень хвойных пород перспективным видом сырья для получения природных соединений, обладающих защитными свойствами от различных патогенов, таких как грибы, бактерии и вирусы.

Развитие химической технологии идет по пути комплексного использования сырьевых ресурсов, применения непрерывных и безотходных процессов для сохранения окружающей среды. Соответственно, нерешенность проблемы комплексного использования древесной зелени приводит к большим экономическим потерям и наносит серьезный экологический ущерб.

Разнообразие химического состава древесной зелени хвойных пород определяет широкие возможности ее применения. Низкомолекулярные соединения – одна из самых многочисленных и широко распространенных групп природных соединений, привлекающих внимание благодаря необычайно широкому спектру их биологической активности. Поэтому разработка технологических способов выделения и исследование экстрактивных соединений из растительного сырья является актуальной задачей.

В Институте химии Коми НЦ разрабатываются научные основы технологии комплексной переработки растительного сырья без применения органических растворителей. Новая технология основана на способе эмульсионной экстракции. Ее преимуществом по сравнению с традиционными методами, основанными на экстракции сырья органическими растворителями, является повышение коэффициента использования природных соединений, высокая ресурсосберегающая эффективность и экологическая безопасность [1].

Проведены экспериментальные исследования зависимости выхода экстрактивных веществ от условий эмульсионной экстракции древесной зелени пихты и ели – концентрации водно-щелочного раствора и поверхностно-активных веществ, температуры и времени проведения процесса. Разработаны способы выделения, разделения и очистки биологически активных компонентов из растительного сырья (ситостерина, полипренолов, бетулина, п-гидроксиацетофенона и т. д.).

Для выделения низкомолекулярных соединений из древесной зелени пихты и ели использовано различное экстракционное оборудование: роторно-пульсационный, гравитационный и модернизированный экстракционно-фильтрационный аппараты. Установлено, что переработка сырья в модернизированном экстракционно-фильтрационном аппарате позволяет извлекать экстрактивных веществ из пихты до 9% , из ели – до 6% от массы сухого сырья [2].

В настоящее время проводятся экспериментальные исследования эмульсионной экстракции древесной зелени сосны и лиственницы. Для повышения степени извлечения биологически активных веществ используется ультразвуковое излучение.

Эмульсионный способ экстракции позволяет получать природные соединения и использовать их в медицине, ветеринарии, сельском хозяйстве. Нейтральные и кислые компоненты экстрактивных веществ обладают высокой физиологической активностью и могут быть использованы в качестве ростстимулирующих и фунгицидных препаратов, а также для создания основ лекарственных средств широкого спектра действия с иммуностропной, антивирусной, противоязвенной активностью (полипренолы), с витаминной (каротиноиды) и бактерицидной активностью (монотерпеноиды).

Экологическая безопасность сельскохозяйственного производства требует сокращения объема использования химических средств защиты. В качестве альтернативы им особого внимания заслуживает применение природных биологически активных веществ, повышающих устойчивость растений к патогенам, а также стимулирующих продуктивность. В современной сельскохозяйственной практике успешно применяются природные регуляторы роста растений. Перспективность их использования определяется многофункциональностью действия, в том числе способностью снижать разнообразные стрессовые воздействия окружающей среды на растения.

К подобным биопрепаратам относятся разработанные в Институте химии Коми НЦ УрО РАН регуляторы роста растений Вэрва и Вэрва-ель. Наряду с ранее введенными в использование стимуляторами Силк, Новосил, Лариксин, они рекомендованы для использования на многих сельскохозяйственных культу-

турах для индукции продолжительной неспецифической устойчивости к болезням, улучшения функции проводящей системы растений и снабжения их надземной части элементами питания, усиления оттока продуктов фотосинтеза из листьев в плоды и корневую систему [3]. Кроме того, данные препараты способствуют активизации фотосинтетических процессов при увеличении содержания хлорофилла в растениях, что в целом приводит к повышению продуктивности сельскохозяйственных культур. Они малотоксичны для человека, растений и полезной микрофлоры почвы. Применение природных регуляторов роста способствует снижению частоты обработки посевов синтетическими фунгицидами [4, 5].

Регуляторы роста растений Вэрва и Вэрва-ель эффективно применяются в сельхозпредприятиях различных регионов России на овощных, технических, зерновых культурах для получения органической продукции. Действующим веществом препарата Вэрва являются тритерпеновые кислоты пихты. В составе препарата содержатся монотерпеноиды, обладающие бактерицидным действием, полипренолы – природные иммуностимуляторы, фенольные соединения с фунгицидной активностью, минеральные вещества Fe, Mn, Cu, Zn, Ca, P. Препараты на основе тритерпеновых кислот пихты наряду с рострегулирующим обеспечивают также иммуностимулирующее действие.

Механизм действия тритерпеновых кислот пихты заключается в активации генетических процессов, приводящих к повышению иммунитета растений к комплексу заболеваний; активации генов стрессоустойчивости, и, тем самым, синтеза веществ, функцией которых является организация связи между факторами внешней среды и активностью отдельных генов или их блоков. Физиологическая активность тритерпеновых кислот проявляется в выведении семян из глубокого покоя и стимуляции их прорастания за счет инициации растяжения клеток в корне, колеоптиле, а затем в стеблях и листьях [6].

Действующим веществом препарата Вэрва-Ель, используемого для защиты сельскохозяйственных растений от заболеваний, являются фенольные соединения древесной зелени ели, обладающие фунгицидной и инсектицидной активностью.

В течение пяти лет в Ботаническом саду УрО РАН проводятся исследования эффективности применения эмульсионных экстрактов пихты и ели (препаратов Вэрва и Вэрва-ель) при выращивании сеянцев хвойных пород. Показано положительное влияние препаратов на всхожесть семян. Разработана методика установления эффективных доз стимуляторов в лабораторных условиях, которые в последствии были успешно испытаны в полевом эксперименте. Перспективность включения в процесс выращивания хвойных растений препаратов Вэрва и Вэрва-ель подтверждена на проростках в лабораторных условиях и одно- и двухлетних сеянцах в условиях одного производственного питомника. Установлены высокие значения биометрических показателей у двухлетних сеянцев сосны (высота сеянца, диаметр стволика у корневой шейки), соответствующих требованиям, предъявляемым к трехлетнему посадочному материалу. Обработка семян препаратами Вэрва и Вэрва-ель позволяет сократить период выращивания сеянцев, что уменьшает их стоимость [7].

Одним из направлений практического использования растительного сырья является разработка кормовых добавок для животных. Растительные биологически активные кормовые добавки получают широкое распространение, что вызвано введением запрета на применение кормовых антибиотиков, опасных для здоровья человека и животных. Нами разработана кормовая добавка Вэрва из хвои пихты, обладающая адаптогенным и иммуностимулирующим действием на организм животных и птиц. Изучена эффективность применения кормовой добавки на крупном рогатом скоте, свиньях, цыплятах-бройлерах, перепелах. Показано стимулирующее действие препарата на рост и развитие сельскохозяйственных животных и птиц [8–10].

Таким образом, разрабатывается технология комплексной переработки хвойной древесной зелени. Препараты из пихты и ели, полученные по экологически безопасной инновационной технологии, обладают высокой биологической активностью и позволяют использовать их для получения органической продукции растениеводства и животноводства.

Работа выполняется при финансовой поддержке проекта 18-3-3-27 программы УрО РАН.

Литература

1. Хуршкайнен Т. В., Кучин А. В. Лесохимия для инноваций в сельском хозяйстве // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 1. С. 17–23.
2. Хуршкайнен Т. В., Скрипова Н. Н., Кучин А. В. Сравнительная оценка экстракционного оборудования для эффективного выделения экстрактивных веществ хвойной древесной зелени // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 1. С. 25–30.
3. Рябчинская Т. А., Зимица Т. В. Средства, регулирующие рост и развитие растений, в агротехнологиях современного растениеводства // Агрехимия. 2017. № 12. С. 62–92.
4. Шаповал О. А., Можарова И. П., Коршунов А. А. Регуляторы роста растений в агротехнологиях // Защита и карантин растений. 2014. № 6. С. 16–20.
5. Чукичева И. Ю., Хуршкайнен Т. В., Кучин А. В. Природные регуляторы роста растений из хвойного сырья // Инноватика и экспертиза. 2018. Вып. 3 (24). С. 93–99.
6. Гришечкина Л. Д. Эффективность биорациональных препаратов на основе растительных терпеноидов в борьбе с болезнями зерновых культур // Биологическая защита растений – основа стабилизации агроэкосистем: Материалы междунар. конф. Краснодар, 2014. С. 227–230.
7. Андреева Е. М., Стеценко С. К., Хуршкайнен Т. В., Терехов Г. Г., Кучин А. В. Влияние биопрепаратов Вэрва и Вэрва-ель на рост сеянцев сосны обыкновенной // Химия растительного сырья. 2019. № 1. С. 295–300.
8. Hurshkainen T. V., Kutchin A. V. Technology for obtaining of biopreparations and investigation of their effectiveness // Chemistry and Technology of plant Substances. USA: Apple akademik press, 2017. P. 227–241.
9. Хуршкайнен Т. В., Дубовой А. С., Кучин А. В., Джавадов Э. Д. Изучение антивирусных и иммуномодулирующих свойств хвойной кормовой добавки // Птицеводство. 2018. № 3. С. 37–41.
10. Ряпосова М. В., Шкуратова И. А., Мымрин В. С., Бусыгина О. А., Бусыгин П. О., Тарасенко М. Н., Белоусов А. И., Мымрин С. В., Кучин А. В., Хуршкайнен Т. В. Способ увеличения выхода спермопродукции у быков-производителей. Патент № 2601156. 2016. БИ № 30.

РОЛЬ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ СТОЧНЫХ ВОД В РАСПРОСТРАНЕНИИ ГЕНОВ РЕЗИСТЕНТНОСТИ К АНТИБИОТИКАМ

И. С. Сазыкин

Южный федеральный университет, issa@sfnu.ru

Удаление органических веществ, химических загрязнителей и нежелательных микроорганизмов из сточных вод с помощью сочетания физико-химических и биологических методов обработки стало крупным технологическим достижением прошлого века, позволившим возвращать в окружающую среду воду с органической нагрузкой, сниженной до значений, совместимых со сбросом в окружающую среду. Очистка стоков объединяет как минимум три последовательных этапа: предварительный, первичный и вторичный этапы очистки.

Предварительная обработка направлена на удаление из неочищенных сточных вод объемных твердых частиц и песка путем фильтрации или гравитационного осаждения.

Кроме того, в некоторых очистных сооружениях (ОС) данный этап включает использование уравнительного резервуара, который гасит поток и нивелирует негативное воздействие залповых сбросов, а также гомогенизирует состав неочищенных сточных вод, избегая спорадического поступления больших количеств химикатов, что может препятствовать последующей вторичной обработке.

Оставшиеся осаждаемые твердые вещества удаляются в первичных отстойниках, тогда как сточные воды после первичной обработки поступают на вторичную очистку. В настоящее время для вторичной очистки используются разнообразные процессы, но все они направлены на удаление биологически разлагаемых соединений из сточных вод.

Сточные воды содержат не только микроорганизмы и легко разлагаемые ими соединения, но также стойкие вещества, некоторые из которых могут быть потенциально токсичными по меньшей мере для части клеток, населяющих ОС. Данные вещества способны оказывать селективное давление. Тем не менее, высокая органическая нагрузка сточных вод способствует росту микробиоты, способной справиться с негативными воздействиями. Образующийся избыток биомассы удаляют при вторичной обработке, в процессе которой создаются условия, которые благоприятствуют флокуляции и формированию биопленок, и, как следствие, образованию так называемого активного ила, который оседает во вторичных отстойниках.

Кроме того, усовершенствованные ОС включают рециркуляцию смешанных стоков между аэробными, бескислородными или даже анаэробными резервуарами для лучшего удаления неорганических N и P из вторичных стоков. Третичная обработка все чаще рассматривается в качестве меры для получения окончательно очищенных сточных вод высокого качества, то есть не только без органических легко метаболизируемых соединений, но также без биогенных

элементов (N и P) и стойких химических микрозагрязнителей, а также с очень низкой микробиологической нагрузкой.

С учетом высоких затрат, связанных с удалением химических микрозагрязнителей, большинство действующих в настоящее время ОС, в качестве дополнительных этапов включают лишь дезинфекцию вторичных сточных вод перед сбросом в окружающую среду. Хлорирование, УФ-излучение и озонирование являются наиболее распространенными технологиями дезинфекции, применяемыми в настоящее время в ОС.

Тем не менее, конечные стоки далеки от стерильности и поставляют в окружающую среду большое количество бактерий, содержащих гены резистентности к антибиотикам (АРГ) и способствующих распространению этих генов в микробиоме окружающей среды.

Муниципальные очистные сооружения являются одним из наиболее важных источников поступления АРГ в окружающую среду из-за высокой плотности бактериальных клеток и загрязнения антибиотиками и другими селективными факторами.

В Хельсинки в стоках обнаружен очень широкий спектр клинически важных АРГ (175 из 285 исследованных) и все 9 исследованных транспозаз, хотя в сбрасываемых очищенных стоках содержание АРГ было ниже, чем в поступающих в ОС. При этом содержание транспозаз и интегронов 1 класса в сбрасываемых стоках было выше [1].

Исследование, проведенное в Дрездене [2], показало, что сезонное распределение АРГ в сточных водах коррелировало с назначением антибиотиков. Осенью и зимой, в период повышения уровня простудных заболеваний, когда врачи массово назначали антибиотики, содержание АРГ в стоках было значительно повышено.

В пяти штатах Индии пробы воды ОС были оценены на предмет распределения АРГ среди *Escherichia coli*, устойчивых к расширенному спектру цефалоспоринов и/или карбапенемов [3]. Было обнаружено, что 37,9% случайно выбранных изолятов *E. coli* были резистентны к данным антибиотикам (АБ). Было показано, что более половины исследованных изолятов устойчивы также к другим противомикробным препаратам.

Помимо легко метаболизируемого органического вещества, сточные воды содержат вещества-стрессоры, например, тяжелые металлы, и стойкие природные или синтетические соединения, включая остаточные количества антибиотиков и их метаболиты. Эти стрессоры в сочетании с высокой питательной нагрузкой, стабильным рН, температурой, непосредственной близостью клеток во флокулах могут способствовать горизонтальному переносу генов (ГПП), кодирующих устойчивость к АБ и увеличению числа антибиотикорезистентных бактерий (АРБ).

Уровни антибиотиков, обнаруженных в бытовых сточных водах, варьируют от наногرامмов до сотен мг/л. Как правило, их количества ниже минимальной селективной концентрации, которая может вызывать ингибирование чувствительных к лекарствам штаммов. Этот факт говорит о том, что приобретение АРГ не дало бы бактерии-реципиенту преимуществ.

Но снижение содержания большинства АБ при традиционной очистке сточных вод в большей степени свидетельствует об их биоадсорбции, а не об их биологическом разложении. Это происходит потому, что бактерии конкурируют за быстрое поглощение органических веществ из сточных вод, а затем проводят более медленную метаболическую ассимиляцию. Анализ распределения антибиотиков показывает, что в среднем 70% тетрациклина, поступающего на бытовые очистные сооружения, попадают в фазу активного ила [4]. Для фторхинолонов (норфлоксацина и ципрофлоксацина) эта величина может достигать 80% [5].

Часть бактериальных клеток циклически возвращается в резервуар биологической очистки, что позволяет обогащать осадок клетками, высоко адаптированными к условиям, преобладающим в ОС, включая присутствие широкого спектра стрессоров. В этом случае время пребывания АРБ в реакторе может быть критическим фактором, определяющим вероятность их размножения или участия в событиях ГПП. Рециркуляция биомассы между различными резервуарами способствует обогащению осадка АРБ и АРГ, что, является нежелательным последствием модернизации ОС с улучшенным удалением питательных веществ.

Добавление плазмид удваивает скорость поглощения АРГ из внеклеточного матрикса в условиях стресса, вызванного присутствием канамицина. Скорость переноса плазмиды pV10 в микробиоту активного ила может быть значительно увеличена в присутствии от 10 до 100 частей на миллиард тетрациклина или сульфаметоксазола. Аналогичные результаты были получены для тетрациклина, хлоргексидина, триклозана, гентамицина и сульфаметоксазола [6].

Эти наблюдения показывают, что для быстрого распространения АРГ посредством естественной трансформации бактериальных клеток внеклеточной ДНК требуется, во-первых, достаточное количество мобильных генетических элементов (МГЭ) и, во-вторых, присутствие антибиотиков, которые создают селективное давление. Биоадсорбция антибиотиков хлопьями ила обеспечивает эти две предпосылки.

Помимо антибиотиков, сильное селективное давление на окружающие бактерии оказывают тяжелые металлы. Так, содержание генов устойчивости к сульфаниламидам, тяжелым металлам сильно коррелирует между собой.

Среди механизмов устойчивости, в системах биологической очистки чаще всего наблюдается совместный отбор устойчивости к антибиотикам и металлам, объединенных общими МГЭ, вероятно, из-за высокого содержания МГЭ в активном иле ОС.

Установлено, что множественная лекарственная устойчивость очень часто встречается в сочетании с резистентностью к металлам (до 25% всех образцов). Метагеномный анализ показал, что эффлюксные насосы, обеспечивающие мультирезистентность к металлам и антибиотикам, являются преобладающим механизмом (50–80% изолятов с множественной лекарственной устойчивостью) в местах хранения и переработки бытовых отходов и в системах биологической очистки [7].

Агрегированная биомасса в системах обработки отходов густо заселена бактериофагами. В очистных сооружениях значительная часть бактериальной популяции постоянно уничтожается фагами. Высокие скорости их размножения (до 1×10^{25} вирионов в секунду) значительно облегчают мультипликацию и приобретение генетических элементов другими бактериальными клетками посредством трансдукции. Во время трансдукции фрагменты ДНК от инфицированного донора могут быть случайно загружены в фаг и затем перенесены в клетку реципиента. Фагами часто заражены доминирующие штаммы бактерий в системах обработки отходов.

Важно отметить, что широко используемые технологии дезинфекции, включая УФ-облучение и хлорирование, не оказывают существенного влияния на инактивацию фаговых фракций АРГ [8]. Это говорит о том, что активное размножение бактериофагов в АРГ-несущих бактериях увеличивает время удерживания АРГ в системах обработки отходов. Такие АРГ-содержащие фаги будут выбрасываться в окружающую среду вместе с очищенными сточными водами. В окружающей среде они могут повторно инфицировать бактериальные популяции несодержащие АРГ.

После обработки, концентрации АРГ в очищенных муниципальных стоках могут достигать $\sim 10^4$ геномных копий на 1 мл, а концентрации АРБ – $\sim 10^3$ КОЕ на 1 мл. В иле уровни АРГ варьировали от 10^6 до 10^9 геномных копий на грамм, количество АРБ варьировало от $3,2 \times 10^4$ до $1,9 \times 10^9$ КОЕ на грамм.

Из-за широкого использования антибиотиков, сточные воды больниц могут представлять значительный риск в отношении распространения АРГ. Остатки антибиотиков, а также АРБ и АРГ обнаруживаются в сточных водах больниц и способствуют их распространению. Устойчивые энтерококки были обнаружены в сточных водах больниц в количестве 10^3 КОЕ/мл [9], резистентная кишечная палочка также $\approx 10^3$ КОЕ/мл [10]. В больничных сточных водах в Турции обнаружили бактериальные изоляты с множественной устойчивостью к антибиотикам, включая ципрофлоксацин, триметоприм и цефтазидим [11]. В том случае, если больничные стоки попадают в очистные сооружения, они могут увеличить общее количество АРБ и АРГ в сточных водах, что в итоге приводит к их сбросу в окружающую среду.

При использовании дезинфекции погибает значительная часть клеток, в том числе АРБ, однако некоторая их часть под воздействием стресса переходит в состояние покоя. После снятия воздействия, вызывающего стресс, такие бактериальные клетки способны восстанавливаться, что в природе происходит, например, из-за разбавления конечного стока в принимающем водоеме или хранилище воды.

Также было обнаружено, что некоторые дезинфицирующие средства, такие как перуксусная кислота или хлор, оказывают избирательное воздействие на АРГ. Этот избирательный эффект означает, что даже если наблюдается уменьшение абсолютной численности АРГ (копий гена на 1 мл образца), относительная численность (количество копий гена на общее количество бактерий) может увеличиться [12].

Тем не менее, дезинфекция является предпочтительной, особенно для критических стоков, сбрасываемых больницами. Даже при увеличении относительной численности АРБ и АРГ после дезинфекции, она может привести к сокращению количества бактерий на 2–4 порядка.

Бытовые стоки являются горячими точками распространения АРГ. При их обработке традиционно используются микробные сообщества с большой плотностью клеток, которые способствует распространению в них АРГ, и усугубляют проблемы лекарственной устойчивости в окружающей среде, в которую поступают стоки.

Распространение АРГ не является случайным процессом, а требует селективного давления (металлов, антибиотиков, органических поллютантов) и наличия мобильных генетических элементов (например, плазмид). Очистные сооружения обеспечивают эти факторы.

Бактериофаги влияют на распространение и поддержание АРГ в микробном сообществе очистных сооружений, а также обеспечивают большую сохранность АРГ при дезинфекции стоков.

АРГ обнаруживаются после процесса обработки, при сбросе стоков в местах, расположенных ниже по течению от ОС. Нет сомнений в том, что увеличение количества АРБ и АРГ является глобальным кризисом в области здравоохранения, и что необходимо понимание и контроль путей их распространения.

Необходимо расширять исследования данного вопроса. Это особенно актуально для России, ввиду практически полного отсутствия работ подобной направленности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 6.2379.2017/ПЧ), РФФИ (проект № 17-04-00787).

Литература

1. Karkman A., Johnson T. A., Lyra C., Stedtfeld R. D., Tamminen M., Tiedje J. M., Virta M. Highthroughput quantification of antibiotic resistance genes from an urban wastewater treatment plant // *FEMS Microbiol. Ecol.* 2016. V. 92. No. 3. fiw014.
2. Caucci S., Karkman A., Cacace D., Rybicki M., Timpel P., Voolaid V., Gurke R., Virta M., Berendonk T.U. Seasonality of antibiotic prescriptions for outpatients and resistance genes in sewers and wastewater treatment plant outflow // *FEMS Microbiol. Ecol.* 2016. V. 92. No. 5. Fiw 060.
3. Akiba M., Sekizuka T., Yamashita A., Kuroda M., Fujii Y., Murata M., Lee K., Joshua D.I., Balakrishna K., Bairy I., Subramanian K., Krishnan P., Munuswamy N., Sinha R.K., Iwata T., Kusumoto M., Guruge K.S. Distribution and relationships of antimicrobial resistance determinants among extended-spectrum-cephalosporin-resistant or carbapenem-resistant *Escherichia coli* isolates from rivers and sewage treatment plants in India // *Antimicrob. Agents Chemother.* 2016. V. 60. No. 5. P. 2972–2980.
4. Zhou L. J., Ying G. G., Liu S., Zhao J. L., Yang B., Chen Z. F., Lai H. J. Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China // *Sci Total Environ.* 2013. V. 452–453. P. 365–376.
5. Lindberg R. H., Olofsson U., Rendahl P., Johansson M. I., Tysklind M., Andersson B.A.V. Behavior of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge // *Environ Sci Technol.* 2006. V. 40. No. 3. P. 1042–1048.

6. Jutkina J., Marathe N. P., Flach C. F., Larsson D. G. J. Antibiotics and common antibacterial biocides stimulate horizontal transfer of resistance at low concentrations // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 616–617. P. 172–178.
7. Christgen B., Yang Y., Ahammad S. Z., Li B., Rodriguez D. C., Zhang T., Graham D. W. Metagenomics shows that low-energy anaerobic-aerobic treatment reactors reduce antibiotic resistance gene levels from domestic wastewater // *Environ Sci Technol.* 2015. V. 49. No. 4. P. 2577–2584.
8. Calero-Caceres W., Muniesa M. Persistence of naturally occurring antibiotic resistance genes in the bacteria and bacteriophage fractions of wastewater // *Water Res.* 2016. V. 95. P. 11–18.
9. Verlicchi P., Aukidy M., Galletti A., Petrovic M., Barceló D. Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment // *Sci. Total Environ.* 2013. V. 430. P. 109–111.
10. Harris S., Morris C., Morris D., Cormican M., Cummins E. Antimicrobial resistant *Escherichia coli* in the municipal wastewater system: effect of hospital effluent and environmental fate // *Sci. Total Environ.* 2014. V. 468–469. P. 1078–1085.
11. Yilmaz G., Kaya Y., Vergili I., Beril Gonder Z., Ozhan G., Celik B. O., Altinkum S. M., Bagdatli Y., Boergers A., Tuerk J. Characterization and toxicity of hospital wastewaters in Turkey // *Environ. Monit. Assess.* 2017. V. 189. P. 55.
12. Di Cesare A., Fontaneto D., Doppelbauer J., Corno G. Fitness and recovery of bacterial communities and antibiotic resistance genes in urban wastewaters exposed to classical disinfection treatments // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. P. 10153–10161.

НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОРОДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ РАЗЛИЧНОГО СРОКА ХРАНЕНИЯ

А. В. Карманова, Л. С. Кочева
ФИЦ «Коми научный центр УрО РАН»,
romaschka1001@rambler.ru, karko07@mail.ru

В настоящее время на лесоперерабатывающих предприятиях образуются многотоннажные потоки отходов деревопереработки, такие как кора, щепа, опилки. Они быстро накапливаются, гниют, самовоспламеняются и представляют собой значительную пожарную и экологическую угрозу.

Цель данной работы состоит в изучении направлений использования кородревесных отходов АО «Монди СЛПК» различного срока хранения. Кора относится к крупнотоннажным отходам АО «Монди СЛПК». На предприятии ежегодно образуется около 500 тыс. т кородревесных отходов (КДО). Основным способом утилизации кородревесных отходов является сжигание в корьевых котлах с целью получения тепловой энергии.

Имеется значительное количество предложений и технических решений по использованию коры. Мы предлагаем несколько направлений по использованию коры и кородревесных отходов различного срока хранения Сыктывкарского лесоперерабатывающего предприятия:

1. Получение сорбентов нефти и нефтепродуктов.
2. Добавки в композиции косметических и сангигиенических средств.
3. Получение лечебно-профилактических препаратов, обладающих антиоксидантной активностью.

Рассмотрим некоторые характеристики получаемых нами продуктов.

1. Получение сорбентов нефти и нефтепродуктов.

В качестве сырьевого источника для получения нефтесорбентов использованы: 1) кора ели (100%); 2) кора береза: осина (60 : 40%); 3) ель : сосна (50 : 50%); 4) кородревесные отходы (КДО) из отвалов, отобранные на АО «Монди СЛПК».

Кородревесные отходы сортировали, отделяя остатки древесины, подвергали размолу на лабораторной мельнице для увеличения площади поверхности и поглотительной способности, заливали водой комнатной температуры для удаления загрязняющих и водорастворимых веществ на 1 сутки, затем обезвоживали на сите и высушивали до воздушно-сухого состояния. Полученный продукт принимали за исходное сырье для получения нефтесорбентов.

Гидрофобизацию подготовленного растительного сырья проводили с использованием побочных продуктов сульфатной варки целлюлозы и химических реагентов, применяемых в технологическом процессе «Монди СЛПК». В качестве образцов сравнения использовали кору до проведения гидрофобизации. Сорбционные характеристики полученных образцов испытывали на эмульсии нефти в воде (тяжелая нефть Харьягинского месторождения, Республика Коми).

Результаты проведенных исследований (табл.) свидетельствуют о том, что лиственная кора после размолу и промывки водой обладает наиболее выраженной сорбционной емкостью по отношению к нефти по сравнению с другими сырьевыми источниками. В результате модификации коры и КДО методом гидрофобизации получены следующие результаты.

Таблица

**Показатели сорбционной емкости нефтесорбентов
на основе коры и кородревесных отходов АО «Монди СЛПК»**

Расход мыла, %	Сорбционная емкость сорбента, %				
	1 испытание	2 испытание	3 испытание	4 испытание	5 испытание
кора ель : сосна (50 : 50%)					
0	13,3	14,7	17,0	19,6	13,3
0,5	92,0	88,7	90,3	95,3	92,0
2,5	87,0	65,3	76,0	77,3	71,7
5,0	85,7	83,3	71,3	80,0	83,3
кора береза : осина (60 : 40%)					
0	36,0	36,3	35,7	44,3	35,7
0,5	77,7	81,7	89,7	88,3	76,7
2,5	77,3	90,0	94,3	88,0	56,3
5,0	88,7	96,7	96,3	90,7	77,0
кора ели (100%)					
0	17,3	19,0	19,6	19,0	19,3
0,5	45,3	55,0	62,0	63,3	60,0
2,5	61,7	65,7	68,3	66,7	67,0
5,0	96,7	98,3	96,7	91,0	92,7
кородревесные отходы					
0	8,33	10,0	8,53	8,56	9,0
0,5	84,3	85,3	84,0	96,3	97,7
2,5	88,7	88,3	87,6	93,7	88,0
5,0	98,33	100	100	99,7	99,7

1) Кора ель : сосна (50 : 50%). Самая высокая сорбционная емкость наблюдается для сорбентов с расходом сульфатного мыла 0,5%.

2) Кора береза : осина (60 : 40%). Самая высокая сорбционная емкость наблюдается для сорбентов с расходом сульфатного мыла 5%.

3) Кора ели (100%). Самая высокая сорбционная емкость наблюдается для сорбентов с расходом сульфатного мыла 5%.

4) КДО. Самая высокая сорбционная емкость наблюдается для сорбентов с расходом сульфатного мыла 5%.

В результате проведенных исследований было установлено, что из коры и кородревесных отходов лесоперерабатывающих предприятий можно получить эффективные нефтесорбенты, которые обладают неограниченной плавучестью в нефтенасыщенном состоянии, легко собираются с водной поверхности и могут быть утилизированы в виде твердого топлива. Сорбенты могут использоваться непосредственно на месте аварии при проведении аварийно-восстановительных работ, а также для сбора локальных проливов нефти и нефтепродуктов, в частности, на автозаправочных станциях, для очистки бытовых и промышленных сточных вод.

Также получены опытные образцы и проведены испытания сорбционных свойств нефтесорбентов, полученных на основе КДО из шламонакопителя АО «Монди СЛПК».



Рис. Образцы мыла (75 г)

2. Добавки в композиции косметических и сангигиенических средств.

Приготовление мыла осуществлялось в лабораторных условиях. Использовали измельченное детское мыло, воздушно-сухую измельченную кору, отобранную при тщательной сортировке кородревесных отходов, измельченное воздушно-сухое растительное сырье (брусничный лист, смородиновый лист, плоды шиповника), глицерин, эфирное масло. Расплавленную на водяной бане массу разливали в специальные формочки и охлаждали. Внешний вид полученных образцов мыла представлен на рисунке.

Данное средство может применяться ежедневно в косметических, профилактических и санитарно-гигиенических целях. Разработка выполнена на КДО из шламонекопителя АО «Монди СЛПК».

3. Получение лечебно-профилактических препаратов, обладающих антиоксидантной активностью.

В настоящее время лишь третья часть лекарственных препаратов производится на основе растительного сырья, хотя такие средства обладают менее вредным воздействием на организм и меньшими побочными эффектами, чем их синтетические заменители. Это позволяет использовать их в течение длительного времени для лечения хронических заболеваний и профилактики.

Лигнин – это второй по распространению (после целлюлозы) растительный биополимер. Лигнины построены из структурных единиц гваяцил-, сирин-

гил- и пара-кумарового типа, причем лигнины хвойных пород построены в основном из гваяцильных единиц, лигнины лиственных пород – из гваяцильных и сирингильных единиц, в недревесных лигнинах в значительном количестве присутствуют также пара-кумаровые единицы.

Ранее нами было показано [1], что природные лигнины обладают антиоксидантными свойствами, которые сравнимы с характеристиками известных лекарственных препаратов.

Все известные лигнинные фармпрепараты получены на основе гидролизного лигнина, который относится к сильноизмененным техническим лигнинам. Мы же предлагаем использовать малоизмененные препараты, которые по свойствам близки к природному лигнину.

В древесной коре содержится значительное количество лигнина; по оценочным данным содержание лигнина в древесине хвойных пород составляет 21–30, в древесине лиственных пород – 18–28, в сосновой коре – 30–32, в березовой коре – 24–26%. Это позволяет рассматривать кору и кородревесные отходы как реальное сырье для получения антиоксидантов.

Препараты лигнина выделяли диоксановым методом (методом Пеппера) [2] путем обработки предварительно обессмоленного растительного материала смесью диоксан-вода в соотношении 9 : 1 в присутствии соляной кислоты, которая служила катализатором.

На настоящий момент выделены препараты лигнина из сосновой и еловой коры, проведена их очистка, получены их водорастворимые формы. Также проведена оценка антиоксидантной активности этих препаратов методом кулонометрического титрования электрогенерированными соединениями брома.

В перспективе планируется провести серию совместных экспериментов по изучению геро- и онкопротекторных свойств наших препаратов на модельных объектах – мухах дрозофилах и мышах.

Таким образом, показана принципиальная возможность утилизации коры и кородревесных отходов разного срока давности хранения с получением практически полезных продуктов: сорбентов нефти и нефтепродуктов, добавок в композиции косметических и сангигиенических средств (мыло), фармпрепаратов (антиоксиданты). Главная особенность предлагаемой технологии заключается в получении малоизмененных препаратов лигнина непосредственно из корьевых отходов без разделения их по породному составу.

Литература

1. Борисенков М. Ф., Карманов А. П., Кочева Л. С. Физиологическая роль лигнинов // Успехи геронтологии. 2005. Вып. 17. С. 34–41.
2. Pepper J. M., Baylis P. E., Adler E. The isolation and properties of lignin obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water // *Canad. J. Chem.* 1959. V. 37. № 8. P. 1241–1245.

СОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ МИКРОМИЦЕТОВ РОДА *FUSARIUM*

С. Г. Скугорева^{1,2}, Г. Я. Кантор^{1,2},

Л. И. Домрачева^{1,3}, Т. К. Шешегова^{3,4}

¹ Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,

² Вятский государственный университет,

³ Вятская государственная сельскохозяйственная академия,

⁴ ФАНЦ Северо-Востока им. Н. В. Рудницкого,

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

Микромицеты обладают высокой степенью адаптации и устойчивости к действию тяжелых металлов (ТМ), способны их накапливать в больших количествах [1]. Многие исследователи отмечают, что повышенной устойчивостью к загрязнению почв ТМ характеризуются грибы рода *Fusarium* [2–4].

Микромицеты р. *Fusarium* являются активными сорбентами ТМ. Так, при экспозиции культуры гриба *F. oxysporum* в течение 7 сут на растворах сульфатов меди и никеля с концентрацией 20 мг/л степень извлечения для ионов меди составила 58,8%, а для ионов никеля – 36,5% [5].

Биомасса микромицета *F. oxysporum* обладает высокой сорбционной способностью по отношению к ионам Pb(II), при этом имеет место взаимодействие между ионами и активными функциональными группами биомассы *F. oxysporum* [6].

Через 1 сут экспозиции живого мицелия гриба *F. culmorum* на растворе нитрата свинца(II) с концентрацией 10^{-4} моль/л сорбция мицелием составила 23,2 мг/г сухой массы [7, 8]. Кинетика сорбции ионов свинца(II) и меди(II) сухим мицелием *F. culmorum* хорошо описывается уравнением псевдо-второго порядка [8–10].

Целью данной работы было сравнить сорбционную способность различных видов микромицетов р. *Fusarium* по отношению к ионам меди(II), свинца(II) и кадмия.

При проведении опытов по сорбции ионов ТМ использовали четыре вида микромицетов рода *Fusarium*: *F. oxysporum* Schltdl. Г-15, *F. poae* (Peck) Wollenw РК-15, *F. sporotrichioides* Sherb. Т-О 7/3, *F. culmorum* (Smith) Sacc. Культивирование мицелия грибов проводили в чашках Петри в течение 3 месяцев на питательной среде Чапека.

Мицелий микромицетов отмывали от питательной среды дистиллированной водой, высушивали до постоянной массы, измельчали и растирали в фарфоровой ступке. Измерение содержания ионов ТМ в растворе проводили потенциометрическим методом на иономере «Эксперт-001», подключенном к персональному компьютеру, с ионоселективными электродами, чувствительными к концентрации ионов ТМ в водном растворе. Опыт проводили с использованием магнитной мешалки при температуре 23 ± 1 °С. Перед работой электроды калибровали.

В стакан наливали 50 мл раствора нитрата ТМ с концентрацией 10^{-4} моль/л, погружали в раствор магнит, ионоселективный электрод, двухключевой электрод сравнения, включали мешалку. Запускали программу приема данных с иономера «Эксперт-001». Пробы сухих сорбентов взвешивали (средняя масса сорбента 0,0500 г), затем быстро вносили в стакан с раствором нитрата ТМ. Для приема и обработки данных использовали программу EXP2PR, разработанную ООО «ЭКОНИКС-ЭКСПЕРТ», которая позволяет в режиме реального времени записывать кривые кинетики сорбции ионов ТМ.

При описании кинетики сорбции использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков, модифицированную модель второго порядка и модель Еловича [11–13]. Значения параметров кинетических моделей, усредненные за полное время каждого измерения, были найдены методом наименьших квадратов при помощи надстройки «Поиск решения» программного пакета Excel. При подборе уравнения модели кинетики рассчитывали коэффициент детерминации r^2 по формуле:

$$r^2 = 1 - \frac{D_1}{D_2} \quad (1)$$

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

Для сравнительной характеристики сорбционной способности различных видов подбирали математическую модель [11, 12], оптимально описывающую кинетику сорбции. Подбор модели осуществляли по максимальным значениям коэффициента детерминации r^2 (табл. 1). На рисунке приведен пример подбора математической модели для описания кинетики сорбции свинца(II) микромицетом *F. sporotrichioides*. В данном случае кинетику сорбции наиболее точно описывает модифицированная модель второго порядка ($r^2 = 0,9963$).

Из данных таблицы 1 следует, что для части сорбентов и ионов ТМ наиболее приемлемо уравнение псевдо-первого порядка, для другой части – уравнение модифицированного второго порядка и лишь для *F. poae* сорбция кадмия хорошо описывается уравнением Еловича.

Так как кинетика сорбции ионов ТМ исследованными видами микромицетов р. *Fusarium* описывается различными моделями, то для сравнения видов по эффективности сорбции использовали такие параметры сорбентов, как равновесную удельную массу сорбата a_e , начальную скорость сорбции и время сорбции $t_{95/99\%}$, необходимое для достижения 95/99% от значения a_e . Начальную скорость сорбции рассчитывали по формуле:

$$v_{нач.} = \frac{a_{t_1} - a_{t_0}}{t_1 - t_0}, \quad (2)$$

где t – время (с): $t_0 = 0$ с, $t_1 = 1,123$ с; a_t – удельная масса сорбата по наиболее оптимальной модели (ммоль/г): a_{t_0} при t_0 , a_{t_1} при t_1 .

Значения коэффициентов детерминации (r^2) при описании экспериментальных данных по сорбции ионов тяжелых металлов микромицетами р. *Fusarium* различными моделями химической кинетики

Вид микромицета	Модель псевдо-первого порядка	Модель псевдо-второго порядка	Модель модифицированного второго порядка	Модель Еловича
Cu^{2+}				
<i>F. oxysporum</i>	0,9877	0,9543	0,9543	0,4921
<i>F. culmorum</i>	0,9934	0,9274	0,9274	0,4979
<i>F. poae</i>	0,9893	0,9298	0,9298	0,5967
<i>F. sporotrichioides</i>	0,9341	0,9905	0,9905	0,8323
Pb^{2+}				
<i>F. oxysporum</i>	0,9949	0,9829	0,9829	0,5704
<i>F. culmorum</i>	0,9728	0,8487	0,8487	0,4013
<i>F. poae</i>	0,8751	0,9782	0,9782	0,6915
<i>F. sporotrichioides</i>	0,8791	0,9954	0,9963	0,7442
Cd^{2+}				
<i>F. oxysporum</i>	0,9170	0,9774	0,9845	0,9569
<i>F. culmorum</i>	0,9593	0,9875	0,9876	0,9066
<i>F. poae</i>	0,6768	0,8860	0,9498	0,9787
<i>F. sporotrichioides</i>	0,9305	0,9899	0,9899	0,6042

Примечание: жирным шрифтом с подчеркиванием выделены максимальные значения.

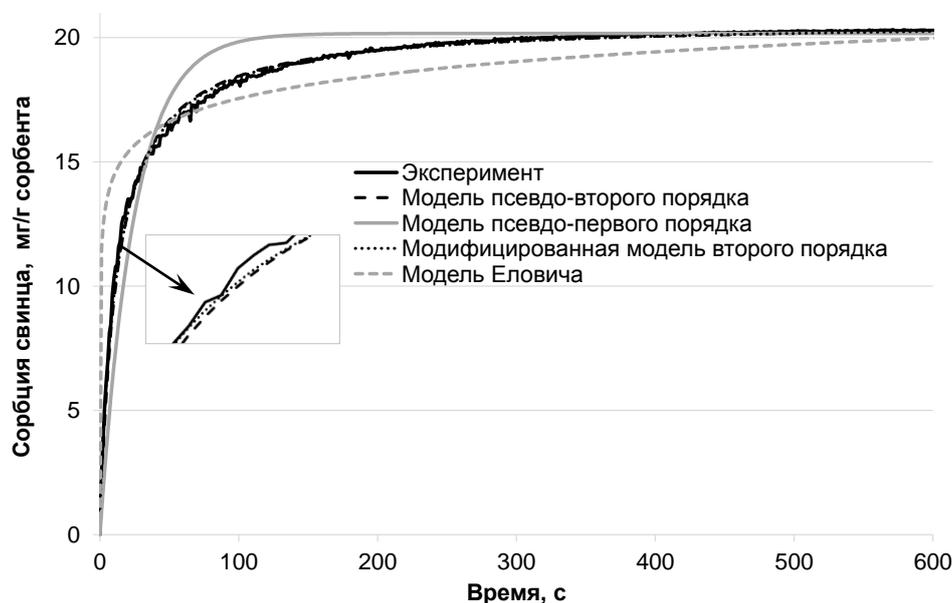


Рис. Подбор моделей для описания кинетики сорбции ионов свинца *F. sporotrichioides*

Значения равновесной удельной массы сорбата, которая характеризует емкость сорбента, в основном варьировали в интервале от 0,099 до 0,108 ммоль/г сорбента, лишь только для двух видов (*F. poae* и *F. sporotrichioides*) при сорбции ионов кадмия значения были ниже (табл. 2).

Параметры кинетики сорбции ТМ микромицетами р. *Fusarium*

Сорбируемые ионы	Вид микромицета	Равновесная удельная масса сорбата, a_e (ммоль/г)	Начальная скорость сорбции, мкмоль/(г • с)	$t_{95\%}$, мин	$t_{99\%}$, мин
Cu^{2+}	<i>F. oxysporum</i>	0,0995	7,4	0,7	1,0
	<i>F. culmorum</i>	0,0997	3,9	1,3	2,0
	<i>F. poae</i>	0,0986	4,2	1,2	3,2
	<i>F. sporotrichioides</i>	0,1080	5,4	5,9	16,7
Pb^{2+}	<i>F. oxysporum</i>	0,1008	14,2	1,9	9,9
	<i>F. culmorum</i>	0,0990	8,4	1,2	1,8
	<i>F. poae</i>	0,0985	16,2	1,6	8,2
	<i>F. sporotrichioides</i>	0,0998	6,7	3,9	20,4
Cd^{2+}	<i>F. oxysporum</i>	0,1008	0,85	29,0	150,6
	<i>F. culmorum</i>	0,1048	1,5	21,1	111,2
	<i>F. poae</i>	0,0777	0,34	29,6	30,7
	<i>F. sporotrichioides</i>	0,0898	0,58	23,8	126,3

Для большинства видов время $t_{95\%}$ для ионов меди(II) и свинца(II) варьировало от 0,7 до 1,9 мин. Для *F. sporotrichioides* $t_{95\%}$ было несколько выше, чем для других видов. При сорбции кадмия $t_{95\%}$ было на порядок выше по сравнению с сорбцией других ионов. При анализе времени $t_{99\%}$ в целом отмечали такую же тенденцию, что и для $t_{95\%}$. С увеличением концентрации ионов кадмия в растворе время сорбции увеличивалось. Только для одного вида *F. poae* при сорбции кадмия времена различались мало: $t_{95\%}$ составило 29,7 мин, $t_{99\%}$ – 30,7 мин. Это может быть обусловлено тем, что сорбция кадмия *F. poae* хорошо описывается уравнением Еловича, которое не предполагает насыщения сорбента.

Максимальные значения начальной скорости сорбции отмечали при сорбции микромицетами ионов свинца, немного ниже были значения при сорбции меди, при сорбции кадмия установлены минимальные значения показателя (табл. 2).

Если совместить время сорбции и начальную скорость сорбции, то наибольшей сорбционной способностью к ионам свинца и меди характеризуются *F. oxysporum* и *F. poae*, а к ионам кадмия – *F. culmorum* и *F. sporotrichioides*.

Таким образом, в ходе эксперимента изучена кинетика сорбции ионов меди(II), свинца(II) и кадмия из растворов их нитратов с концентрацией 10^{-4} моль/л четырьмя видами микромицетов р. *Fusarium*. В большинстве случаев кинетика сорбции части сорбентов хорошо описывается уравнением псевдопервого порядка, другой части – и псевдо-второго и модифицированного второго порядка.

Сорбция ионов кадмия протекает с заметно более низкой скоростью по сравнению с ионами меди(II) и свинца(II): начальная скорость сорбции была ниже, а время сорбции $t_{95/99\%}$ – в 2,6–148,2 раза выше по сравнению с ионами других ТМ.

Значения равновесной массы сорбата для различных ионов ТМ были достаточно близки и составили 0,099–0,108 ммоль/г, при сорбции ионов кадмия

F. roae и *F. sporotrichioides* значения были несколько ниже. Наибольшей скоростью сорбции по отношению к ионам свинца и меди характеризовались *F. oxysporum* и *F. roae*, а к ионам кадмия – *F. culmorum* и *F. sporotrichioides*.

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

Литература

1. Скугорева С. Г., Кантор Г. Я., Домрачева Л. И. Биосорбция тяжелых металлов микромицетами: особенности процесса, механизмы, кинетика // Теоретическая и прикладная экология. 2019. № 2. С. 14–31. doi: 10.25750/1995-4301-2019-2-014-031
2. Домрачева Л., Трефилова Л., Фокина А. Фузарии: биологический контроль, сорбционные возможности. Германия: Lap. Lambert, 2013. 182 с.
3. Артамонова В. С. Микробиологические особенности антропогенно преобразованных почв Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 225 с.
4. Марфенина О. Е. Антропогенная экология почвенных грибов. М.: Медицина для всех, 2005. 156 с.
5. Фокина А. И., Злобин С. С., Домрачева Л. И., Трефилова Л. В. Свойства некоторых видов грибов р. *Fusarium* – основа для создания биосорбента тяжелых металлов // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2012. № 2 (88). С. 49–52.
6. Abdel-Galil E. A., Abdel Aziz O. A., Mostafa Zhran, Amin M. Characterization and sorption behavior of some toxic metal ions on *Fusarium oxysporum* as biomass adsorbent // Desalination and water treatment. 2018. V. 133. P. 134–145. doi: 10.5004/dwt.2018.23010
7. Скугорева С. Г., Домрачева Л. И. Изучение сорбции ионов свинца мицелием гриба *Fusarium culmorum* из раствора нитрата свинца // Биодиагностика природных и природно-техногенных систем: Материалы XV Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Кн. 2. Киров: ВятГУ, 2017. С. 122–126.
8. Скугорева С. Г., Кантор Г. Я., Домрачева Л. И., Фокина А. И. Сорбция ионов свинца(II) мицелием гриба *Fusarium culmorum* // Успехи медицинской микологии. 2018. Т. 19. С. 56–61.
9. Кантор Г. Я., Скугорева С. Г., Домрачева Л. И. Сравнительный анализ кинетики сорбции ионов свинца(II) различными сорбентами // Экология родного края: проблемы и пути их решения: Материалы XIII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Книга 2. Киров: ВятГУ, 2018. С. 96–100.
10. Скугорева С. Г., Кантор Г. Я., Домрачева Л. И., Кутявина Т. И. Сравнительный анализ эффективности использования сорбентов различной природы по отношению к ионам меди(II) // Теоретическая и прикладная экология. 2018. № 3. С. 12–18.
11. Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // Separ. Purif. Methods. 2000. V. 29. No. 2. P. 189–232. doi: 10.1018/SPM-100100009
12. Cheung W. H., Ng J. C. Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper(II) ions on chitosan // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2003. V. 78. No. 5. P. 562–571. doi: 10.1002/jctb.836
13. Неудачина Л. К., Петрова Ю. С., Засухин А. С., Осипова В. А., Горбунова Е. М., Ларина Т. Ю. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминокпропилполисилоксаном // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 87–95.

ОЦЕНКА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА И ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ ПОЧВОГРУНТОВ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ ПРИ ИХ ЗАГРЯЗНЕНИИ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИМИ ЖИДКОСТЯМИ

А. С. Соловьёва, Э. Х. Сакаева, Л. В. Рудакова

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
alyona.solvyova@mal.ru, elya2182@mail.ru, larisa@eco.pstu.ac.ru*

Почва является ценным природным ресурсом. Она выполняет защитные функции, служит местом обитания многих живых организмов и является основным источником получения продуктов питания для человека. В глобальном смысле почвенный ресурс можно рассматривать как важный социально-экономический показатель развития определенной территории.

В настоящее время, исходя из требований экологического законодательства, остро встает вопрос о рекультивации земель, которые ранее были заняты промышленными объектами, с их последующим освоением и эксплуатацией. При этом за счет аккумулялирующих свойств почвы эти территории зачастую характеризуются повышенным уровнем загрязнения. Наиболее сложными для рекультивации являются территории ранее законсервированных объектов химических и нефтехимических производств в связи с их значительными площадями и высокой токсичностью загрязнителей [1]. Процесс ликвидации промышленного объекта сопровождается трудоемкими и затратными исследованиями, направленными на выявление уровня негативного воздействия на окружающую среду. Также важно учесть, что загрязнение по территории ликвидируемого объекта часто распределено неравномерно, что значительно усложняет процесс рекультивации. Актуальным вопросом при поиске загрязненных участков исследуемой территории является выбор таких контролируемых параметров, которые бы позволили за короткий промежуток времени и с высокой точностью выявить уровень загрязнения почвы. К таким параметрам можно отнести микробиологический состав почвы и ее ферментативную активность, так как многие группы микроорганизмов обладают повышенной чувствительностью к поллютантам [2].

Цель исследования – оценить изменение микробиологического состава и ферментативной активности почвогрунтов урбанизированных территорий при их загрязнении смазочно-охлаждающими жидкостями (СОЖ).

Для достижения цели были проведены лабораторные исследования. Были выбраны 2 вида смазочно-охлаждающих жидкостей: СОЖ-1 – это базовое индустриальное масло общего назначения и высокой вязкости, СОЖ-2 – индустриальное гидравлическое масло с присадками. Объектом исследования являлись урбаноземы, загрязненные СОЖ в различных концентрациях: 0, 10, 30, 50, 100 г/кг. Для сравнения результатов экспериментальных исследований вместе с пробами почвогрунтов урбанизированных территорий был отобран образец дерново-подзолистой почвы (ДПП). Программа исследований включала два этапа.

На первом этапе был проведен микробиологический анализ исследуемых образцов почвы. Определены численные характеристики основных физиологических групп микроорганизмов, участвующих в деструкции СОЖ: сапрофитные бактерии, углеводородокисляющие микроорганизмы (УВОМ), бактерии р. *Azotobacter*, актиномицеты и микроскопические грибы. Для учета численности микроорганизмов использовали метод посева на различные селективные среды. Динамика изменения численности физиологических групп микроорганизмов в зависимости от вида и концентрации СОЖ представлена на рисунке 1.

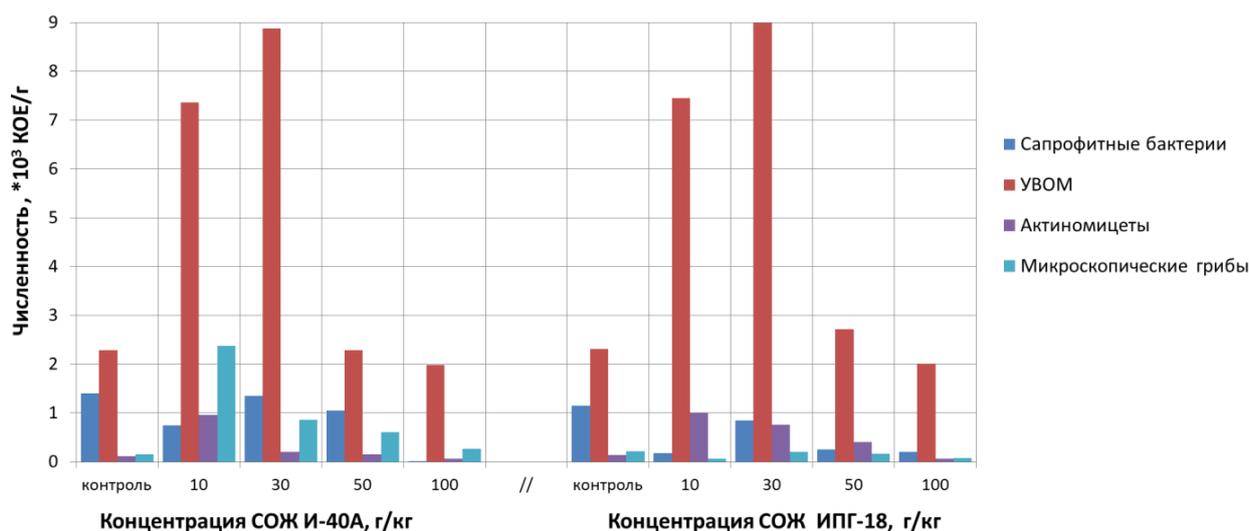


Рис. 1. Изменение численности групп микроорганизмов в урбаноэмах при различных концентрациях СОЖ-1 и СОЖ-2

Анализ результатов исследования показал, что в образцах, загрязненных СОЖ-1, численность сапрофитных микроорганизмов гораздо выше и составляет $1,35 \cdot 10^3$ КОЕ/г (при концентрации 30 г/кг), что практически совпадает с численностью сапрофитов в незагрязненном урбаноэме.

Количество углеводородокисляющих микроорганизмов напрямую зависит от концентрации СОЖ в почвогрунтах. При загрязнении почвогрунтов СОЖ-1 и СОЖ-2 происходит примерно одинаковый рост УВОМ, пик роста отмечен при концентрации 30 г/кг – $8,88 \cdot 10^3$ и $8,99 \cdot 10^3$ КОЕ/г соответственно, что в 3 раза превышает численность УВОМ в контрольной пробе. Кратное увеличение количества УВОМ объясняется их активным участием в деструкции СОЖ. При этом в дерново-подзолистой почве УВОМ не обнаружены.

Бактерии рода *Azotobacter* (посев методом «почвенных комочков»). В дерново-подзолистой почве и в контрольной пробе обрастание почвенных комочков бактериями р. *Azotobacter* происходило на все 100%, тогда как в опытных образцах оно значительно ниже. При загрязнении урбаноэмов СОЖ-1 наблюдается пик обрастания комочков в пробе с концентрацией 30 г/кг (75%), также как и в случае с пробами загрязненными СОЖ-2 в концентрациях 10 г/кг (75%) и 30 г/кг (65%). Эти результаты могут свидетельствовать о том, что бактерии р. *Azotobacter* способны использовать компоненты СОЖ в качестве един-

ственного источника углерода, однако при значительных концентрациях СОЖ в почве происходит их угнетение.

Актиномицеты в большом количестве обнаружены в опытных образцах загрязненных СОЖ-2 при концентрациях 10 г/кг (10^3 КОЕ/г), 30 г/кг ($0,76 \cdot 10^3$ КОЕ/г) и в пробе загрязненной СОЖ-1 при концентрации 10 г/кг ($0,96 \cdot 10^3$ КОЕ/г). Эти значения в 7 раз превышают численность актиномицетов контрольной пробе. В дерново-подзолистой почве численность актиномицетов значительно выше и составляет $270 \cdot 10^3$ КОЕ/г.

Микроскопические грибы в большей степени преобладают в пробах при загрязнении СОЖ-1 в концентрациях 10 и 30 г/кг – $2,38 \cdot 10^3$ и $0,86 \cdot 10^3$ КОЕ/г соответственно, что в 5 – 15 раз превышает значения их численности в контрольной пробе. В дерново-подзолистой почве отмечается численность микроскопических грибов почти в 300 раз больше – $780 \cdot 10^3$ КОЕ/г.

Можно отметить, что СОЖ в незначительных концентрациях оказывает благотворное влияние на жизнедеятельность актиномицетов и микроскопических грибов, тогда как при повышении концентрации наблюдается токсический эффект и снижение численности микроорганизмов.

На втором этапе исследований определяли ферментативную активность почвогрунтов в зависимости от вида и концентрации СОЖ. Согласно литературным данным ферментативная активность почвы является показателем, который характеризует жизненный потенциал микроорганизмов и их способность к усвоению поллютанта [3]. Для экспериментальных исследований были выбраны ферменты, которые являются наиболее показательными при загрязнении почвы сильными ксенобиотиками: каталаза, уреазы и фосфатаза. Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунке 2.

Каталазная активность характеризует реакцию разложения перекиси водорода на воду и молекулярный кислород. Активность каталазы исследуемого урбанозема в модельном эксперименте меняется при внесении смазочно-охлаждающих жидкостей. При загрязнении СОЖ-1 в концентрации 10 г/кг наблюдается повышение активности каталазы, что можно объяснить стимулирующим действием СОЖ-1 на биологическую активность почвы. В остальных случаях внесение СОЖ привело к снижению активности каталазы относительно незагрязненного урбанозема, это может быть обусловлено токсичностью СОЖ и снижением численности аэробных микроорганизмов в почве. Каталазная активность в незагрязненном СОЖ урбаноземе оказалась немного выше, чем в дерново-подзолистой почве.

Уреазы катализируют гидролиз мочевины с образованием конечных продуктов – углекислого газа и аммиака [4]. Активность уреазы при загрязнении урбаноземов СОЖ-1 и СОЖ-2 снижается по сравнению с активностью в незагрязненном урбаноземе, и намного ниже, чем в дерново-подзолистой почве. Постепенное увеличение активности уреазы при загрязнении СОЖ-1 можно связать со стимулированием специфических микробиологических процессов в ответ на высокий уровень загрязнения. При загрязнении СОЖ-2 активность уреазы остается практически на одном уровне, что обуславливается ее ингибирующим действием из-за наличия присадок.

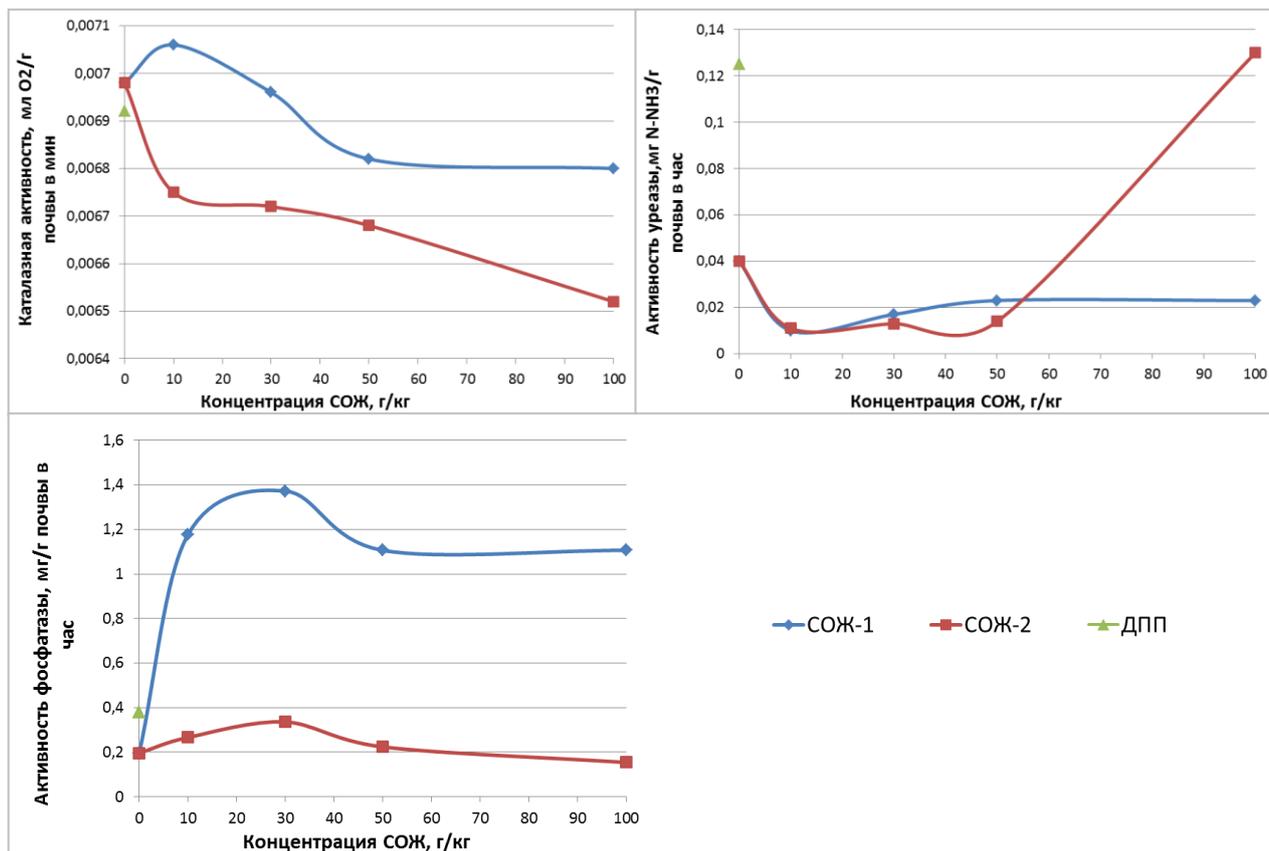


Рис. 2. Зависимость ферментативной активности почвогрунтов от вида и концентрации СОЖ

Фермент фосфатаза катализирует гидролиз ортофосфорных эфиров различных спиртов и фенолов, фосфорорганических соединений. В ходе эксперимента отмечено положительное влияние СОЖ на фосфатазную активность почвы. При загрязнении низкими и средними концентрациями СОЖ-1 и СОЖ-2 фосфатазная активность увеличивается, а при загрязнении высокими и очень высокими концентрациями СОЖ начинает уменьшаться, но все же находится выше уровня незагрязненных урбаноземов. Это может быть обусловлено тем, что загрязнение является стресс-фактором, при котором оказывается сильное стимулирующее действие на микроорганизмы. Фосфатазная активность в дерново-подзолистой почве оказалась в 2 раза больше, чем в урбаноземе.

Таким образом, при загрязнении урбаноземов СОЖ полный цикл поведения микроорганизмов можно описать следующим образом: при низких концентрациях (10 г/кг) происходит тормаживание развития микроорганизмов, при средней концентрации (30 г/кг) происходит интенсивный рост, а при последующих повышении концентрации (50 и 100 г/кг) угнетение микроорганизмов, то есть наблюдается токсический эффект. Аналогично СОЖ влияют на ферментативную активность почвогрунтов: при незначительных концентрациях СОЖ наблюдается увеличение активности ферментов каталазы (СОЖ-1) и фосфатазы, а при воздействии высоких концентраций ингибирующее воздействие и их постепенное снижение. При этом наличие присадок в СОЖ также может оказывать негативное воздействие на численность микроорганизмов и их ферментативную активность. Для оценки степени загрязнения урбаноземов смазочно-

охлаждающими жидкостями наилучшими показателями являются каталазная и уреазная активности, так как они пропорционально зависят от внесенной концентрации СОЖ в урбаноземы. Фосфатазная активность может рассматриваться как контрольный показатель для урбаноземов, имеющих длительный период загрязнения.

Литература

1. Мельникова Д. В., Волков Д. А. Анализ токсикологического воздействия смазочно-охлаждающих технологических средств промышленных предприятий на организм человек и окружающую среду // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 11–7. С. 1555–1559.
2. Васильев А. В., Гусарова Д. В. Биотестирование степени токсичности смазочно-охлаждающих жидкостей и анализ основных методов снижения их негативного воздействия // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2013. № 15. С. 542–545.
3. Галиулин Р. В., Галиулина Р. А. Ферментативная диагностика загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами // *Вестник Российской академии наук*. 2012. № 11. С. 999–1003.
4. Абдусаламова Х. С., Дохтукаева А. М., Усаева Я.С. Влияние нефтезагрязнения на показатели биологической активности почв // *Химия и биология*. 2017. № 12 (42). С. 4–6.

КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНОГО ЭКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

В. В. Петраш¹, Л. В. Ильина¹, С. М. Хазагеров², П. Н. Сухонин²

¹ *Университет «Реавиз», vlapetrash@yandex.ru*

² *Некоммерческое партнерство «Биом»*

Хорошо известно, что состояние природных и природно-техногенных систем в каждом регионе существенно отражается на качестве жизни и степени риска для здоровья проживающего там населения. Среда обитания каждого организма включает множество составляющих элементов естественной физико-химической (неорганической) и биологической природы, а также элементов, антропогенного происхождения, возникающих вследствие производственной деятельности человека. Основой современного подхода к оценке риска для здоровья человека факторов внешней среды является санитарно-гигиенический мониторинг населения и работников промышленных предприятий, проводимый с учетом химического и биологического мониторинга территорий и акваторий.

Целью данного сообщения является анализ возможностей оптимизации систем и средств мониторинга качества природной среды и функционального состояния человека в едином интегральном эколого-гигиеническом комплексе.

Закономерности функционирования природных и антропогенных трансформированных экосистем, связь здоровья населения с этими закономерностями, ставят очень широкий комплекс задач и направлений для качественного эколого-гигиенического мониторинга здоровья человека и окружающей природной среды. Многочисленные современные исследования в этом направлении фрагментированы по разделам мониторинга: санитарно-гигиенический, эпидемиологический, психоневрологический, генетический, химический, ра-

диационный, биологический (биотестирование, биоиндикация) и др., выполняемых специализированными лабораториями научно-исследовательских организаций различного профиля деятельности и административного подчинения, результаты которых часто не стыкуются методически, разобщены административно и не имеют единой базы данных. Все это затрудняет сопоставление и комплексный всесторонний анализ результатов различных систем медико-экологического мониторинга с выявлением корреляционных взаимосвязей относительно здоровья человека и состояния биоты.

На протяжении многих десятилетий практика санитарного контроля, была основана на химическом мониторинге состояния окружающей среды с определением ПДК и ориентировочного безопасного уровня воздействия веществ (ОБУВ) [1]. Неоднократно подчеркивалось, что традиционная схема мониторинга природной среды (ПС), сфокусированная на контроле ограниченного числа действующих физико-химических факторов, является недостаточно эффективной, а применяемая система ПДК имеет только косвенное отношение к защите окружающей среды. Это обусловлено тем, что даже благополучные по уровню ПДК поллютантов территории могут оказываться экологически опасными для живых организмов, включая человека. Опасность возникает вследствие неконтролируемого совокупного действия различных загрязнителей и их соединений (коэффициент суммарной токсичности), миграции и аккумуляции поллютантов в ПС с включением их в пищевые цепочки животных и человека [2, 3].

В этой связи приоритетное значение приобретают биологические методы экологического контроля, обеспечивающие интегральную оценку уровня загрязнения ПС различными по химическому составу поллютантами, включая радиоактивные, и их неконтролируемыми соединениями. Оценка радиобиологических эффектов зависит от радиочувствительности тест-систем. Наиболее продуктивным путем является проведение исследований общих для всех организмов структур, которыми являются клетки и их компоненты. Клеточный уровень (цитогенетический скрининг) – один из наиболее чувствительных методологических подходов, который может быть использован в качестве «биологического дозиметра» интегрального техногенного загрязнения территорий [3–5].

«Материалом для биомониторинга, в зависимости от токсикокинетических характеристик вещества, могут быть моча, кровь, выдыхаемый воздух, волосы, ногти, слюна и др. Для специальных исследований используется даже такой биоматериал, как грудное молоко, зубы, жировая ткань, потовая и спинномозговая жидкости» [1]. Данные такого мониторинга позволяют судить об общем уровне токсических веществ в окружающей среде, но самое главное, могут давать конкретику в оценке содержания токсических веществ непосредственно в организме человека, необходимую для выполнения адекватных мероприятий по детоксикации.

Наряду с перечисленными направлениями био- и санитарно-гигиенического мониторинга на современном этапе развития общества важно также обратить пристальное внимание на нервно-психическую сторону здоровья населения, связанную, в том числе, и с экологической обстановкой в местах

проживания. Неуклонно растущий уровень суицидов и психических расстройств разного генеза остро ставит на повестку дня проведение психоневрологического скрининга лиц разных возрастных групп [6].

Все вышеизложенное свидетельствует о необходимости выработки концептуального направления развития систем эколого-гигиенического мониторинга, формирующего на основе синергизма различных методов интегральное информационное экологическое пространство. В качестве базового методического подхода может быть рассмотрена теория резонанса в химии, которая была предложена лауреатом Нобелевской премии Л. Полингом еще в 1928 г. и дорабатывалась им с коллегами в последующие годы. Следует отметить, что эта теория достаточно долгое время встречала непонимание в среде отечественных биофизиков (школа акад. М. В. Волькенштейна) и при традиционном проведении различных видов мониторинга (химического, санитарно-гигиенического, биологического и др.) до последнего времени совершенно оставалась в стороне. По этому поводу Л. Полинг писал: «Я слышал, что за последние десять лет (а это было в 60-х годах прошлого века – прим. авторов) ни один советский ученый не напечатал учебника химии, в котором теория резонанса была бы представлена в форме, отвечающей разумным требованиям удовлетворительности и полноты изложения. Я боюсь, что этот пробел служит серьезным препятствием понимания современной структурной химии советскими студентами» [7].

В последние десятилетия (начиная с 80-х годов прошлого века) в медицинской диагностике и санитарно-гигиеническом мониторинге начали применяться методы резонансного тестирования. В России получило распространение название: вегетативный резонансный тест (ВРТ), для проведения которого были утверждены методические рекомендации Минздрава [8]. Тогда же в Минобороны были утверждены рекомендации для выявления по ВРТ наркозависимости у военнослужащих.

Тестирование методом ВРТ позволяло достоверно диагностировать системные нарушения (дыхательной, сердечно-сосудистой, пищеварительной, эндокринной, иммунной и нервной систем), выявлять воспалительные процессы в органах с определением нозологии. Процент диагностических результатов ВРТ полностью соответствующих клиническим данным составил 91,4%, что говорит о высокой степени согласованности результатов ВРТ с объективными результатами клинических исследований [9]. Кроме того, у лиц, имевших длительный стаж работы с радиоактивными препаратами, ВРТ выявлял присутствие в их организмах тех или иных изотопов, в том числе: урана, стронция, цезия, иода, америция и др. [10]. Апробация резонансного спектрально-динамического экспресс-анализа собственных шумовых электромагнитных и акустических излучений почв и воды в пробах, взятых с территорий, загрязненных радиоактивными веществами, показала наличие в их спектрах характерных признаков ряда радиоактивных изотопов, тем самым подтвердив перспективность метода для экологического радиационного скрининга территорий и акваторий [11].

Согласно данным НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Н. Ф. Гамалеи (Москва), спектральный резонансный тест (РТ) выявляет эндотоксины (ЭТ) – липополисахариды различных энтеробактерий, в concentra-

ции 0,1 пкг в 1 мл. В то же время иммуноферментный анализ (ИФФ) обнаруживал препараты ЭТ в концентрации не ниже 10 нг в 1 мл. Таким образом, РТ чувствительнее ИФА в 10^5 раз. При этом этот тест может быть использован для выявления ЭТ в кровотоке, в образцах крови и инъекционных растворах [12].

Наряду со спектрально-динамическим анализом резонансные методы включают явления стохастического резонанса [13], регистрацию поверхностного плазмонного резонанса [14] и др. Именно на основе поверхностного плазмонного резонанса в настоящее время активно проводятся разработки инновационных сенсорных систем для различных сфер назначения, в том числе, для экологического мониторинга.

Из вышеприведенного краткого изложения концептуальных направлений интегрального эколого-гигиенического мониторинга здоровья человека и природной среды, вырисовывается широкомасштабный спектр задач. Эффективное решение такого массива задач возможно только с использованием современных компьютерных экспресс-технологий, создаваемых преимущественно на основе адаптивных нейросетей и «искусственного интеллекта».

Литература

1. Луковникова Л. В. Химический и биологический мониторинг – современный подход к оценке риска для здоровья работающих // Химическая безопасность России: медицинские и эколого-гигиенические аспекты: Тезисы юбилейной науч. конф., посвящ. 40-летию ФГУП НИИГТП ФМБА России. Волгоград, 2011. С. 56–59.
2. Матвеева И. В. Радиоемкость различных типов экосистем и принципы их экологического нормирования // Scientific Journal Science Rise. 2014. № 4/2 (4). С. 11–17.
3. Петраш В. В., Бронуицкая Е. А., Хазагеров С. М., Литаева М. П., Сухонин П. Н. Применение интегрального биологического контроля для оценки радиационного и химического загрязнения экосистем // Экология родного края: проблемы и пути их решения: Материалы XII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Кн. 1. Киров, 2017. С. 90–93.
4. Полозова Е. В., Шилов В. В., Салова Л. С., Мартинсон Т. Г., Богачева А. С. Методы оценки токсичности с использованием гидробионтов и клеточных культур: Учебное пособие. СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2009. 68 с.
5. Биологический контроль окружающей среды: генетический мониторинг / Под ред. С. А. Гераськина, Е. И. Сарапульцевой. М.: Изд. Центр «Академия», 2010. 208 с.
6. Петраш В. В., Ильина Л. В., Литаева М. П. Психоневрологический скрининг – актуальность направления // XXI Давиденковские чтения: Конгр. с междунар. участием. (Санкт-Петербург, 26–27 сент. 2019 г.): Сб. тез. / Под ред. проф. С. В. Лобзина. СПб.: Изд-во «Человек и его здоровье», 2019. С. 249–250.
7. Полинг Л. Теория резонанса в химии // Журн. Всес. химич. общества им. Д. И. Менделеева. 1962. Т. 7. № 4. С. 462–467.
8. Василенко А. М., Готовский Ю. В., Мейзеров Е. Е., Блинков И. Л., Королева Н. А., Каторгин В. С. Электропунктурный вегетативный резонансный тест // Методические рекомендации № 99/96. М., 2000. 27 с.
9. Петраш В. В., Ильина Л. В., Червинская А. В., Милиневская Л. Н., Никитюк И. Е. Вегетативный резонансный тест – диагностическая информативность // Профилактическая и клиническая медицина. 2011. № 4 (41). С. 56–60.
10. Ильина Л. В., Бронуицкая Е. А., Жильцова И. И., Сеницкий А. А., Милиневская Л. Н., Петраш В. В. Комплексная система медико-гигиенического экспресс-контроля состояния здоровья персонала, выполняющего работы по утилизации кораблей с ЯЭУ: Методические рекомендации № 57-08. СПб.: ФГУП НИИ ПММ ФМБА России, 2008. 32 с.

11. Петраш В. В., Литаева М. П. Оценка возможности применения спектрально-динамического экспресс-анализа для биомониторинга и контроля химического загрязнения окружающей среды // Закономерности функционирования природных и антропогенных трансформированных экосистем: Материалы Всерос. науч.-практ. конф. Киров: Изд-во ООО «ВЕСИ», 2014. С. 333–335.

12. Лиходед В. Г., Кулешова Н. В., Сергиева Н. В., Конев Ю. В., Трубникова И. А., Суджян Е. В. Детекция эндотоксинов грамотрицательных бактерий по спектру частот электромагнитных излучений // Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. 2007. № 3. С. 3–10.

13. Анищенко В. С., Нейман А. Б., Мосс Ф., Шиманский-Гайер Л. Стохастический резонанс как индуцированный шумом эффект увеличения степени порядка // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. № 1.

14. Сотников Д. В., Жердев А. В., Дзантиев Б. Б. Детекция межмолекулярных взаимодействий, основанная на регистрации поверхностного плазмонного резонанса // Успехи биологической химии. Т. 55. 2015. С. 391–420.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЛИНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИВОТНОВОДЧЕСКИХ ОТХОДОВ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ

А. Ю. Лобанов

Институт агробιοтехнологий ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, xeroum@yandex.ru

В современном сельскохозяйственном производстве при выращивании растений упор делается на применении высоких доз минеральных удобрений, что во многих случаях приводит к нарушению природного микробиологического баланса почв и снижению их способности к самовосстановлению естественного плодородия.

В нашей стране указанные причины привели к снижению плодородия почв, широкому развитию глобальных процессов деградации гумуса. Гумус является важным компонентом плодородия почв. Он активизирует биохимические и физиологические процессы, повышает обмен веществ и общий энергетический уровень процессов в растительном организме, способствует усиленному поступлению в него элементов питания, что сопровождается повышением урожая и улучшением его качества.

Одним из источников гумуса могут стать переработанные животноводческие отходы. По данным Д. Ф. Сатликовой [1] ежегодно в российском животноводстве и птицеводстве образуется около 150 млн т органических отходов, утилизация которых обычно производится по одной из трех технологических схем:

1. Биологическая очистка навозных стоков по типу городских сточных вод.
2. Вывоз стоков на поля мобильным транспортом.
3. Разделение жидкого навоза на твердую и жидкую фракции с дальнейшим использованием их в производстве.

Таким образом, утилизация животноводческих стоков в системе почва – растение актуальна как для защиты экосистемы от загрязнения, так и для повышения плодородия почв и урожайности сельскохозяйственных культур.

Исследованиями установлено, что внесение животноводческих стоков под многолетние злаковые травы повышает урожайность с 2,37 до 9,49 т/га сухой массы [2]. При использовании животноводческих стоков при выращивании многолетних трав прибавка к урожаю составила 73 ц/га при дозе удобрений 200 кг/га азота, 84 ц/га при дозе 300 кг/га и 139 ц/га при дозе 400 кг/га [3].

В настоящее время существует множество технологий переработки и использования жидкого навоза. Однако применение органических удобрений ограничивается санитарно-эпидемиологическими нормами. Поэтому свежие животноводческие стоки необходимо подвергать переработке.

Одним из наиболее широко применяемых способов для переработки животноводческих стоков являются системы биологической очистки стоков (рис. 1), в которых в результате анаэробного сбраживания органики происходит выработка биогаза для хозяйственных нужд, а оставшаяся масса сушится и превращается в сухие удобрения [4].

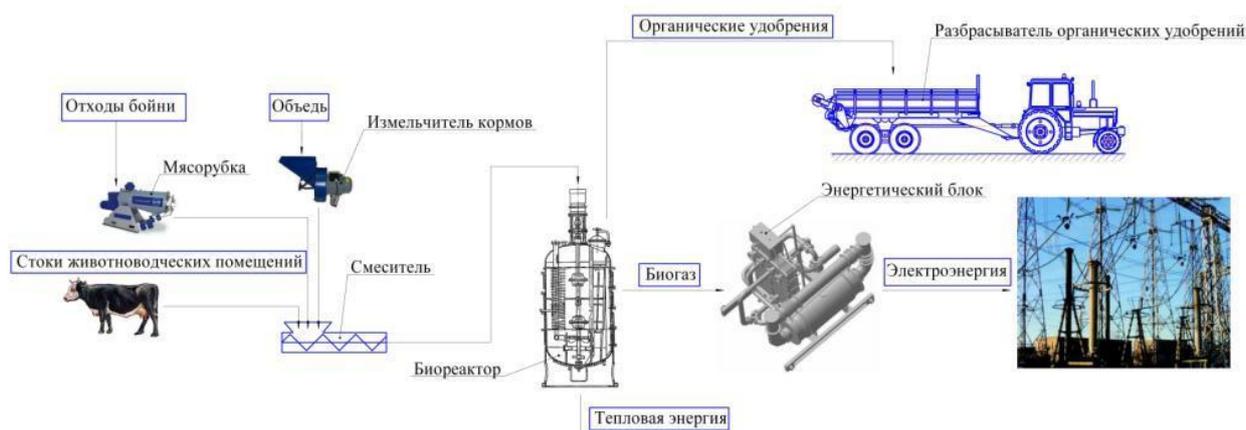


Рис. 1. Переработка животноводческих стоков с использованием биореактора

Однако данный способ переработки требует больших капиталовложений и не подходит для малых хозяйств.

В таких хозяйствах для переработки животноводческих стоков оптимальным является использование электрогидроимпульсной обработки (ЭГ-эффект) (рис. 2).

Данная технология, основанная на использовании электродинамической кавитации в водных суспензиях органических и неорганических веществ, является эффективным способом обеззараживания, дегельминтизации и измельчения помета животных до однородного мелкодисперсного состояния.

ЭГ-эффект – способ преобразования электрической энергии в механическую путем формирования импульсного электрического разряда вокруг которого образуется зона сверхвысокого гидравлического давления, сопровождаемая физическими и химическими явлениями. Осуществление эффекта связано с относительно медленным накоплением энергии в источнике питания и мгновенным ее выделением в жидкой среде, в результате чего образуются и схлопыва-

ются кавитационные полости, разрушающие структуру нерастворимых суспензий. Сопровождающие процесс инфра- и ультразвуковые колебания вызывают резонансные разрушения кристаллических структур, что приводит к обрыву сорбционных и химических связей, переводя компоненты удобрений в ионную форму [5].

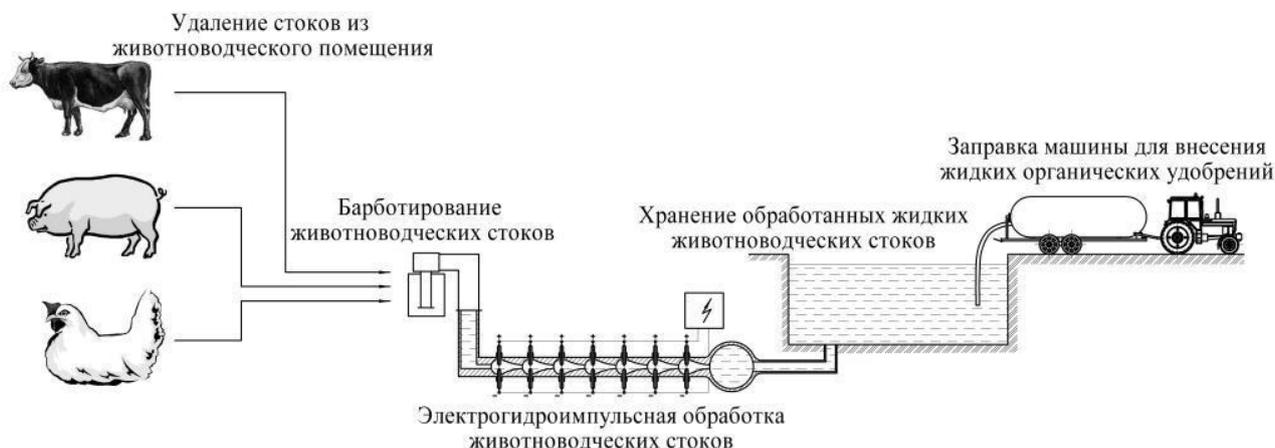


Рис. 2. Технологическая линия по переработке животноводческих стоков с использованием электрогидроимпульсной кавитации

Принцип действия данной линии заключается в следующем: животноводческие стоки подаются с помощью фекального насоса, оборудованного измельчителем, в емкость накопитель, далее – в трубопровод с установленными в нем каскадом разрядных камер. Разрядные камеры объемом 5 дм³ подсоединены к выпрямителю-трансформатору ВТМ 20/50 через конденсаторы емкостью 0,1 мкф. В разрядной камере производятся искровые импульсные разряды с напряжением постоянного тока 50 кВ с интенсивностью 300 разрядов на 1 литр суспензии. В результате такой обработки возникают многочисленные локальные гидравлические удары, происходит перемещение жидкости. Воздействие электромагнитных полей разрядов, образование плазмы и ее воздействие на последующие процессы, интенсивная ионизация и рекомбинационные процессы ионов в зоне разряда, высокие давления, кавитационные процессы увеличивают эффективность обеззараживания, дегельминтизации и дезодорации жидкости. При этом активизируется органическое вещество, значительно повышается содержание азота и микроэлементов и питательная ценность состава.

Количество разрядных камер, геометрические и технологические параметры трубопровода зависят от состава суспензии и необходимости завершения полного цикла обработки в процессе перемещения от загрузки в трубопровод и подачи готовой продукции в накопитель.

Литература

1. Сатликова Д. Ф., Дружакина О. П. Проблемы развития технологий утилизации органических отходов животноводства в России // Современные наукоемкие технологии. 2009. № 2. С. 74–75.

2. Лазарев Н. Н., Михеев В. А. Урожайность и химический состав многолетних трав при использовании животноводческих стоков // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. 2004. № 3. С. 33–44.

3. Павлюхина Н. М., Мажайский Ю. А., Дубенок Н. Н. Экологическая эффективность использования животноводческих стоков // Химия в сельском хозяйстве. 1996. № 6. С. 26–27.

4. Триандафилов А. Ф., Федюк В. В. Устройство для приготовления обеззараженного, дегельминтизированного удобрения // Патент РФ № 2422415, 27.06.2011. Бюл. № 18.

5. Триандафилов А. Ф. Теоретические и практические аспекты применения кавитации в сельскохозяйственном производстве. Сыктывкар: Редакционно-издательский отдел ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 2019. 70 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЧВ НА ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДАХ

Е. В. Дабак

*Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
Вятский государственный университет*

За последние 70 лет наблюдается экспоненциальный рост количества работ, посвященных исследованию антропогенных почв, особенно почв городов и пригородных территорий [1]. Крупные промышленные предприятия с развитой инфраструктурой создают в пригородной зоне своеобразный ландшафт, компонентом которого являются в той или иной степени нарушенные почвы, а также почвы, сформированные на отходах, отвалах и других субстратах.

В окрестностях центра химической промышленности г. Кирово-Чепецка Кировской области расположены хвостохранилища твердых и жидких отходов. Одно из таких хранилищ – 6-я секция жидких отходов – в 2012 г. было осушено и рекультивировано: котлован был заполнен твердым материалом – песком, глиной с примесью извести, гипсом. Уже на следующий год началось самопроизвольное зарастание площадки. Впоследствии неоднородность субстрата обусловила ярко выраженную мозаичность растительного покрова, зарастание бывшего хранилища отходов происходило как видами-рудералами (вейник наземный, пижма обыкновенная, полынь обыкновенная, пастернак дикий, бодяк щетинистый, лопух паутинистый, донник белый, желтушник левкойный), так и луговыми травами (ежа сборная, мятлик обыкновенный, овсяница луговая, клевер луговой, горошек мышиный, иван-чай узколистный). На поверхности почвы, свободной от высших растений, произрастали мхи. Из фототрофных микроорганизмов были выявлены зеленые водоросли, цианобактерии и диатомеи, виды которых ранее отмечались в почвах на близлежащих пойменных лугах [2]

Для мониторинга процесса почвообразования на территории бывшей 6-й секции хвостохранилища в 2019 г. были заложены 4 площадки, различающиеся по характеру растительности и почвообразующей породы. На первой площадке растительность была изреженной, представлена пыреем, на второй – буйно развивался донник, на третьей площадке отмечались сплошные заросли пырея, на четвертой – высшие растения едва пробивались по краям плотной гипсовой корки. На поверхности корки развивались куртины мха. На всех площадках от-

бирали смешанные образцы почв из верхней корнеобитаемой толщи субстрата. Показатели свойств почв (значения рН в водной и солевой вытяжках, органическое вещество) определяли по общепринятым методикам [3, 4] в экоаналитической лаборатории ВятГУ, валовой химический состав почв определяли методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка).

Для рекультивации хранилища жидких отходов использовали песчаный и суглинистый материал, которым были сложены дамбы хранилищ, гипсовые отходы производства, щебнистый карбонатный материал (по-видимому, представляющий мергелистые прослойки в коренных породах), изъятый при рытье котлованов. Все формирующиеся почвы характеризуются щелочной реакцией среды (табл.), совсем не характерной для окружающих почв пойменных лугов. Причем во многих образцах значения рН в водной вытяжке оказались равными или ниже рН в солевой вытяжке, что характерно для почв, насыщенных основаниями, или для почв с положительным зарядом поверхности.

Как и следовало ожидать, наиболее активно почвообразование происходит на рыхлом субстрате – супесчаном слое, перекрывающем карбонатную, мелко-щебнистую массу (площадка 3). За семилетний период зарастания на этой площадке появилась дернина с высоким содержанием органического вещества (табл.) и морфологически проявилась начальная дифференциация профиля. В нижележащих слоях формирующейся почвы содержание кальция существенно выше, что соответствует повышению значений рН с глубиной. Валовой состав верхних горизонтов почв на площадках 1 и 3 сходный, но изреженный растительный покров на 1-й площадке является причиной низкого содержания органического вещества в почве, что закономерно отражается на количестве биогенных элементов: фосфора и серы.

Суглинистый гранулометрический состав рыхлой красновато-бурой толщи на площадке 2 обуславливает более высокое содержание алюминия, железа и других элементов (табл.) вследствие увеличения доли алюмосиликатов – глинистых минералов. Верхний пятисантиметровый слой за счет более высокого содержания органического вещества едва заметно отличается более темным оттенком. В суглинистой почве на этой площадке под влиянием разветвленных корневых систем донника формируется зернистая структура.

Выветривание гипса под моховой растительностью в корке на площадке 4 сопровождается накоплением органического вещества в мелкозем, при этом соотношение кальция и серы в валовом составе свидетельствует об абсолютном преобладании сульфата кальция в составе субстрата.

Состав и свойства субстрата на площадках мониторинга

№ площадки	Глубина отбора образца, см	рН вод.	рН сол.	Органическое вещество, %	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Собщ
					%									
1	0–5	7,9±0,1	7,5±0,1	0,81±0,16	3,4	1,4	0,63	0,44	0,52	0,61	0,026	0,13	0,072	0,0091
	5–10	8,1±0,1	7,9±0,1	0,36±0,07	3,6	1,4	0,83	0,51	0,55	0,70	0,027	0,12	0,038	0,0085
2	0–5	7,2±0,1	7,7±0,1	1,65±0,33	9,5	4,5	2,5	2,0	1,2	1,4	0,081	0,42	0,10	0,013
	5–10	8,0±0,1	7,4±0,1	0,68±0,14	7,8	3,5	2,3	1,5	1,0	1,2	0,067	0,33	0,076	0,0084
3	0–5	7,3±0,1	7,4±0,1	4,60±0,70	3,4	1,4	1,0	0,53	0,58	0,63	0,039	0,12	0,12	0,047
	10–15	8,1±0,1	8,3±0,1	0,79±0,16	3,4	2,1	6,4	1,4	0,47	0,57	0,033	0,12	0,18	0,15
	20–25	8,2±0,1	8,5±0,1	0,81±0,16	2,6	2,4	15,1	2,54	0,36	0,41	0,033	0,11	0,82	0,48
4	0–5	7,4±0,1	7,3±0,1	1,56±0,31	0,70	0,2	30,0	0,13	0,087	0,083	0,005	0,03	0,031	16,8

Таким образом, почвообразование на территории бывшей 6-й секции хранилища отходов химического производства происходит на различных по составу породах. Скорость процесса зависит от состава и свойств субстрата. В качестве общей тенденции можно отметить довольно быстрое накопление органического вещества и слабое подкисление самого верхнего 5-см слоя. Развитие выветривания и почвообразования сопровождается формированием зернистой структуры в суглинистой толще под растениями донника, и органогенного горизонта с небольшой примесью минеральных частиц под зарослями пырея на карбонатной щебнистой породе.

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

Литература

1. Gian Franco Capra, Antonio Ganga, Eleonora Grilli, Sergio Vacca, Andrea Buondonno. A review on anthropogenic soils from a worldwide perspective // J Soils Sediments. 2015. V. 15. P. 1602–1618.
2. Кондакова Л. В., Дабах Е. В. Особенности развития биоты на техногенных грунтах// Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Материалы XVI Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Киров, 2018. С. 186–188.
3. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1970. 488 с.
4. ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества. М.: Государственный комитет стандартизации и метрологии СССР, 1991. 8 с.

РАЗВИТИЕ АЛЬГОФЛОРЫ НА ТЕХНОГЕННЫХ ГРУНТАХ

Л. В. Кондакова^{1,2}, Е. В. Дабах^{1,2}

¹ *Вятский государственный университет, ecolab2@gmail.com*

² *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН*

Разновозрастные самозарастающие промышленные отвалы являются очень удобными объектами для изучения динамики формирования современных биогеоценозов, а также первоначального периода развития (онтогенеза) почв [1].

В окрестностях г. Кирово-Чепецка Кировской области за пределами промышленных площадок расположены хвостохранилища твердых и жидких отходов химических предприятий. В 2012 г. было ликвидировано одно из хранилищ жидких отходов. Технический этап рекультивации подобных объектов предполагает перекрытие нарушенных участков слоем плодородного грунта, в данном случае отсыпка осуществлялась песком, глиной, гипсом, известью. Образовавшаяся площадка уже через год начала зарастать сорной растительностью, характерной для окружающего ландшафта.

Первоначальное изучение растительности и почвенных фототрофных микроорганизмов на территории бывшего хвостохранилища было проведено в 2018 г. [2].

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей развития альгофлоры на начальных этапах формирования почвенного покрова на техногенных отходах, перекрытых разными по составу грунтами.

В июле 2019 г. были заложены четыре площадки мониторинга, отличающихся по типу растительности и морфологическим свойствам грунта. На них было выполнено описание растительности, отобраны смешанные образцы почв, в также взяты пробы для анализа почвенной альгофлоры.

Отбор почвенных проб проведен в соответствии с требованиями, предъявляемыми к отбору альгологических проб, с глубины 0–5 см, средняя проба составлялась из пяти проб объемом 125 см³. Видовой состав альгофлоры определяли методом прямого микроскопирования почвы и постановкой чашечных культур со стеклами обрастания [3].

Почвы на всех площадках отличались по гранулометрическому составу: на 1-й площадке субстрат был представлен песком с примесью гальки, на 2-й – суглинком, на 3-й – щебнисто-суглинистым карбонатным материалом, на 4-й – гипсовой коркой. Все образцы отличались щелочной реакцией, низким содержанием органического вещества, лишь на 3-ей площадке, где морфологически начал проявляться слой накопления органического вещества, количество его в верхней пятисантиметровой толще достигало 4,6%.

На площадках мониторинга было отмечено 36 видов высших растений, на всей площади бывшего хвостохранилища видовое разнообразие было значительно больше. В соответствии с неоднородностью корнеобитаемого субстрата отмечалась ярко выраженная мозаичность растительных группировок. Доминирующие виды растений приведены в таблице 1.

Таблица 1

Доминирующие виды растений на участках мониторинга

Растения / № площадки мониторинга	1	2	3	4
<i>Calamagrostis epigeios</i> (L.) Roth вейник наземный	++	+	+	+
<i>Poa trivialis</i> L., мятлик обыкновенный	+		+	+
<i>Agrostis capillaries</i> L., полевица тонкая	+	+		
<i>Agropyron repens</i> Beauv. пырей ползучий			++	
<i>Tanacetum vulgare</i> L. пижма обыкновенная	+	+	+	
<i>Melilotus albus</i> Desr. донник белый		++		
<i>Melilotus officinalis</i> (L.) Lam. донник лекарственный		++		
<i>Cirsium setosum</i> M. бодяк щетинистый		+	+	
<i>Artemisia vulgaris</i> L. полынь обыкновенная	+			+
<i>Erigeron acer</i> L. мелколепестник острый	+		+	
<i>Tussilago farfara</i> L. мать-и-мачеха	+	+		
<i>Chamaenerion angustifolium</i> (L.) Scop.) иван-чай узколистный			+	+
<i>Galium mollugo</i> L. подмаренник мягкий	+		+	
<i>Mnium</i> sp.				+
<i>Salix</i> sp.			+	+

На 1-й площадке эдификатором сообщества является *Calamagrostis epigeios*, на 2-й – *Melilotus albus*, на 3-й – *Agropyron repens*, на 4-й площадке проективное покрытие составляет 5–10%, площадка зарастает мхом, местами прорастает *Chamaenerion angustifolium*. Альгофлора участков достаточно разнообразна. Выявлено 36 видов почвенных микрофототрофов (табл. 2).

Таблица 2

Видовое разнообразие альгофлоры

Отделы	1	2	3	4	Всего видов
Суанобактерия	12	7	8	4	16
Chlorophyta	3	6	11	5	12
Xanthophyta	0	1	2	0	3
Bacillariophyta	2	4	2	0	5
Всего видов на участке	17	18	22	9	36

По числу видов преобладают цианобактерии (ЦБ) и зеленые водоросли, мало диатомовых водорослей и почти отсутствуют желтозеленые. Наибольшее число видов было отмечено на третьей площадке, наименьшее – на четвертой (на гипсовой корке). Такое соотношение соответствует значительно более продвинутой стадии выветривания и почвообразования на рыхлом известково-глинистом субстрате площадки 3 в отличие от начальной стадии почвообразования, проявляющейся на плотной гипсовой корке на площадке 4. Из ЦБ развивались такие виды как *Nostoc punctiforme*, *N. paludosum*, *N. muscorum*, *Leptolyngbya foveolarum*, *L. angustissima*, *Phormidium autumnale*, *Ph. uncinatum*, *Ph. boryanum*, *Ph. formosum*, *Ph. aerugineo-coerulea*, *Ph. henningsii*, *Microcoleus vaginatus* и др. Из зеленых водорослей были встречены: *Klebsormidium flaccidum*, *K. nitens*, *K. rivulare*, *K. dissectum*, *Chlamydomonas gloeogama*, *Chlorella vulgaris*, *Chlorococcum infusionum*, *Stichococcus minor* и др. Доминирующие виды представлены в таблице 3.

Таблица 3

Доминирующие виды альгофлоры

№ площадки	Доминирующие виды альгофлоры участков
1	<i>Nostoc punctiforme</i> , <i>Leptolyngbya foveolarum</i> , <i>L. angustissima</i> , <i>Klebsormidium rivulare</i>
2	<i>Phormidium autumnale</i> , <i>Nitzschia palea</i>
3	<i>Phormidium autumnale</i> , <i>Chlorococcum infusionum</i> , <i>Stichococcus minor</i> , <i>Hantzschia amphioxys</i>
4	<i>L. angustissima</i> , <i>Nostoc punctiforme</i>

Коэффициенты Жаккара указывают на слабое сходство сравниваемых альгофлор (табл. 4).

Таблица 4

Коэффициенты Жаккара участков, %

№ площадки отбора проб	1	2	3	4
1		40,0	30,0	24,0
2			32,0	23,0
3				41,0
4				

Таким образом, на территории хвостохранилища жидких отходов после рекультивации отмечаются признаки естественного восстановления биоты.

Исходная неоднородность субстрата обуславливает мозаичность растительности и различие альгофлоры. По числу видов в составе альгофлоры преобладают ЦБ и зеленые водоросли. Неблагоприятные свойства субстрата: плотность (на площадке 4), бедность состава (песок на площадке 1) являются причиной малого видового разнообразия диатомовых водорослей и почти полного отсутствия желтозеленых водорослей. Различие местообитаний определяет и слабое сходство альгофлор на всех рассматриваемых площадках мониторинга. Следует отметить, что почвенная альгофлора на техногенных грунтах отличается от альгофлоры соседнего пойменного луга [4], на контрольном участке которого было выявлено 29 видов, причем существенно выше было видовое разнообразие диатомовых и желтозеленых водорослей.

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

Литература

1. Махонина Г. И. Начальные процессы почвообразования в техногенных экосистемах Урала: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Томск, 2004. С. 12.
2. Кондакова Л. В., Дабах Е. В. Особенности развития биоты на техногенных грунтах // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Материалы XVI Всерос. науч.-практ. конф. Кн. 1. Киров: ВятГУ, 2018. С. 186–188.
3. Штина Э. А., Голлербах М. М. Экология почвенных водорослей. М.: Наука, 1976. 144 с.
4. Кондакова Л. В., Дабах Е. В. Альгосинузии пойменных лугов на техногенной территории // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 3. С. 73–84.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВ ПРИМЕНЕНИЯ ПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В ТЕРАПИИ САХАРНОГО ДИАБЕТА 2 ТИПА

*Н. Л. Зобнина, П. И. Цапок
ФГБОУ ВО Кировский ГМУ Минздрава России
telec205@mail.ru, kf43@kirovgma.ru*

Сахарный диабет в настоящее время прочно удерживает место в первой десятке наиболее распространенных заболеваний [1]. По оценкам экспертов количество больных сахарным диабетом будет неуклонно расти и заболевание примет эпидемический характер [2].

За последние годы в Кировской области также прослеживается тенденция к росту числа больных диабетом, особенно среди лиц трудоспособного возраста (рис. 1 и табл.) [3].

Как видно из приведенных данных на рисунке 1 и в таблице, наиболее распространенным типом диабета среди трудоспособного населения области,

является инсулиннезависимый тип. Это заболевание характеризуется не только сглаженностью протекания симптомов, но и различными направлениями развития осложнений [4], которые с возрастом усугубляются и могут приводить к инвалидизации, а, следовательно, увеличению социальной нагрузки на работающее население.

Среди причин, способствующих развитию диабета 2 типа в среднем возрасте, следует отметить не только естественные гормональные изменения и снижение физической активности [5], но и сохраняющиеся изменения в пищевом поведении, а также эмоционально-стрессовые ситуации, имеющие социальные и психологические корни.

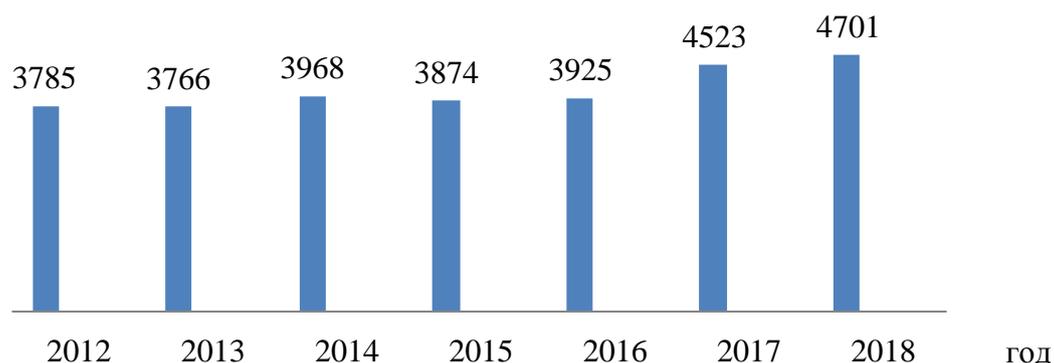


Рис. 1. Количество больных с впервые установленным диагнозом «сахарный диабет» в Кировской области по годам

Таблица

Возрастной контингент лиц больных сахарным диабетом в Кировской области

Возраст \ Год	0–14		15–17		Взрослые		Пенсионеры (женщины старше 55, мужчины старше 60)	
	СД 1	СД 2	СД 1	СД 2	СД 1	СД 2	СД 1	СД 2
2012	23	0	9	0	39	1169	0	2524
2013	30	0	3	1	54	1126	2	2531
2014	36	0	6	1	34	1128	0	2743
2015	34	0	8	0	42	1023	1	2724
2016	48	0	5	1	42	1183	2	2616
2017	46	0	10	4	51	1414	3	2964
2018	53	0	6	1	37	1572	3	2986

В последнее время, благодаря проведению ежегодной диспансеризации населения, удается диагностировать заболевание на ранних стадиях, однако в терапии диабета существует ряд трудностей.

Во-первых, до 40% пациентов с инсулиннезависимым диабетом с течением времени переходят на инсулин вследствие развития вторичной инсулиновой недостаточности [2]. Во-вторых, поиск наиболее эффективного препарата контроля за глюкоземией занимает некоторое время, так как является индивидуальным для каждого пациента. Это приводит к нарастанию патологических

внутриклеточных процессов и, как следствие, усиливает эффект глюкозотоксичности.

Современные препараты, используемые в терапии сахарного диабета, имеют разные направления действия: снижение абсорбции из желудочно-кишечного тракта, стимуляция бета-клеток поджелудочной железы, восстановление чувствительности к инсулину в периферических тканях.

В настоящее время наиболее распространенными в терапии сахарного диабета 2 типа является группа препаратов на основе производных бигуанидов («Метформин»). Их эффект основан на торможении всасывания глюкозы энтероцитами, понижении скорости глюконеогенеза в печени и повышении чувствительности рецепторов к инсулину в периферических тканях [2, 6].

В нашем эксперименте рассматривалась возможность использования отечественного препарата на основе гидролизного лигнина в качестве сорбента основного субстрата в процессе глюконеогенеза – пировиноградной кислоты. Вклад этого соединения в процесс глюконеогенеза в норме составляет 30% [7], а при длительном энергетическом голодании, характерном для сахарного диабета, он становится практически стопроцентным [8]. Одной из особенностей протекания диабета 2 типа является то, что для него почти не характерно состояние ацидоза [2, 4], т. е. отклонение рН в более кислую среду. Поэтому в эксперименте оценивалось адсорбционная способность препарата в условиях, близких к физиологическим.

Выбор объекта исследования неслучаен. Гидролизный лигнин является побочным продуктом гидролизной переработки древесины – одного из крупных производств Кировской области в советское время. В качестве отхода производства он длительное время складировался на территории предприятия, так как его транспортировка считалась экономически нерентабельной. В настоящее время этот модифицированный биологический полимер привлекает внимание исследователей в качестве сорбента различных органических и неорганических веществ.

Результаты проведенного эксперимента приведены на рисунках 2 и 3.

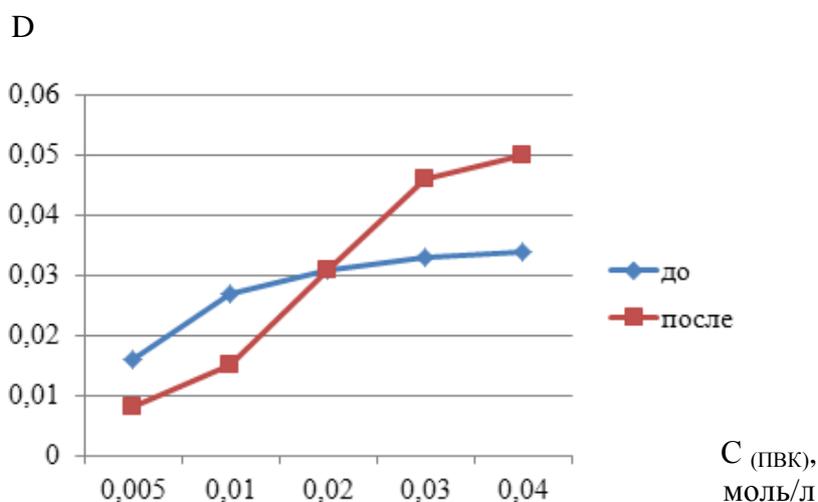


Рис. 2. Изменение оптической плотности растворов пировиноградной кислоты в буферном растворе рН = 7,36

Как видно из рисунка 2, в пределах физиологических параметров (рН = 7,36 и концентрация пировиноградной кислоты до 10 ммоль/л) препарат на основе гидролизного лигнина проявляет сорбционную способность, уменьшая концентрацию пирувата кислоты почти на 50%. Дальнейшее увеличение концентрации пировиноградной кислоты в растворе снижает сорбционную способность изучаемого препарата. Однако при увеличении массы сорбента, удается достичь сохранения сорбционных свойств (рис. 3).

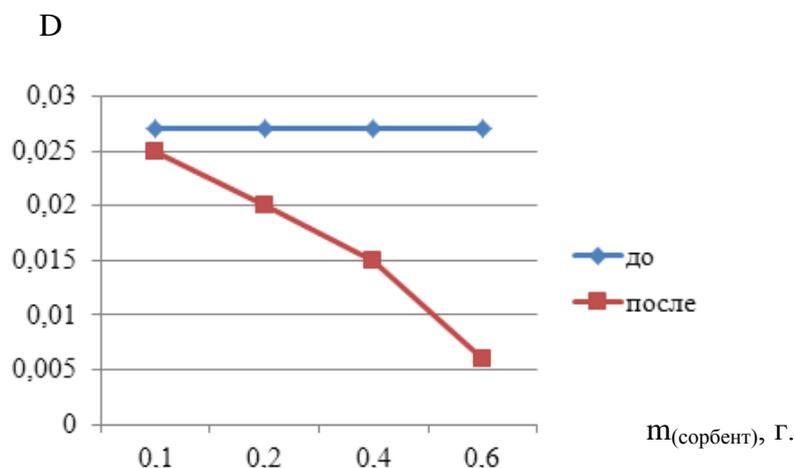


Рис. 3. Изменение оптической плотности 0,01М раствора пировиноградной кислоты в фосфатном буферном растворе с рН = 7,36

Таким образом, препарат на основе гидролизного лигнина, выпускаемый в Кировской области, проявляет сорбционную способность к основному субстрату глюконеогенеза – пировиноградной кислоте – в условиях как нормального, так и патологического состояний, а с учетом актуальности проблемы сахарного диабета для нашего региона открывает перспективы к применению в терапии диабета инсулиннезависимого типа.

Литература

1. Диабетический атлас IDF. 8-е издание. 2017. 150 с.
2. Дедов И. И., Мельниченко Г. А., Фадеев В. В. Эндокринология. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. 432 с.
3. Данные Комитета статистики по Кировской области. Территориальный орган Федеральной службы государственной статистики по Кировской области.
4. Благосклонная Я. В., Шляхто Е. В., Бабенко А. Ю. Эндокринология: учебник для медицинских вузов. 2-е изд. испр. и доп. СПб.: СпецЛит, 2007. 400 с.
5. Патология обмена веществ: учебное пособие / Под ред. В. Н. Цыгана. СПб.: СпецЛит, 2013. 335 с.
6. Порт К. М. Патология: основы / Под ред. Г. В. Порядина. М.: Эксмо, 2011. 1168 с.
7. Северин С. Е., Алейникова Т. Л., Осипов Е. В., Силаева С. А. Биологическая химия: Учебник. 3-е изд., испр. М.: ООО «Изд-во «Медицинское информационное агенство», 2017. 496 с.
8. Кроненберг Г. М., Мелмед Ш., Полонски К. С., Ларсер П. Р. Сахарный диабет и нарушения углеводного обмена / Под ред. И. И. Дедова, Г. А. Мельниченко. М.: ООО «Рид Элсивер», 2010. 448 с.

ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ МУСОРНЫХ СВАЛОК

А. А. Колегова¹, Ю. В. Комова², Л. Б. Печерская³, Е. В. Габова²

¹ МАОУ «СОШ № 18» г. Сыктывкара, kolegova_anna@hotmail.com

² ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, patent@frc.komisc.ru, evg-gabova@yandex.ru

³ Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, pecherskaya@list.ru

Ежегодно в России образуется около 5 млрд т отходов производства и потребления, из которых более 60 млн т твердые коммунальные отходы (далее – ТКО), что составляет около 400 кг отходов на 1 человека в год. По различным данным в России на полигонах, свалках, в отвалах и хранилищах накопилось свыше 90 млрд т отходов. По данным Росприроднадзора в Российской Федерации за 2010–2015 гг. общий объем образованных отходов составил свыше 19,5 млрд т. В Республике Коми по официальным данным ежегодно образуется около 7500–8500 тыс. т отходов, из которых порядка 580 тыс. т твердые коммунальные отходы (ТКО), что составляет на 1 человека в среднем 350 кг твердых коммунальных отходов в год [1].

Сегодня в Республике Коми основная масса ТКО без сортировки и извлечения полезных компонентов размещается на полигонах ТКО, санкционированных и несанкционированных свалках. Площадь свалок и полигонов для захоронения отходов производства и потребления в Республике Коми составляет 2983,3 га, при этом она ежегодно увеличивается почти на 1% [1].

Вторичная переработка отходов становится сегодня в Республике Коми приоритетным направлением развития малого и среднего бизнеса. Согласно региональному проекту Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми «Комплексная система обращения с твердыми коммунальными отходами (Республика Коми)» на 2019–2024 гг. доля ТКО, направленных на обработку в общем объеме от образованных ТКО на 2019 г. составит 5%, а уже к 2024 г. планируется увеличить объем переработки до 30%.

Задачей национального проекта является формирование комплексной системы обращения с ТКО, включая создание условий для вторичной переработки всех запрещенных к захоронению отходов производства и потребления. Объем финансового обеспечения по годам реализации планируется в 2020 г. – 70,00 млн руб.; в 2021 г. – 288,42 млн руб.; в 2022 г. – 143,00 млн руб. По данным паспорта регионального проекта в 2023 и 2024 гг. – финансирование деятельности на переработку твердых бытовых и других отходов не планируется. Всего из внебюджетных источников на реализацию регионального проекта планируется привлечь 501,42 млн руб. [2]. Проблема сортировки и последующей переработки ТКО в полезной и безопасной Республике Коми стоит на первом месте.

С 2018 г. Институтами ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН совместно со средней образовательной школой № 18 г. Сыктывкара реализуется проект «Пути решения проблемы мусорных свалок». На сегодняшний день школьниками собрано более двух тонн макулатуры, на добровольной основе ведется работа по экологическому воспитанию детей.

Инициативной группой школьников совместно с руководителями ведется отслеживание и контроль статистических данных сайта CLEVERECO «Умная экология» – главной площадки страны по актуальному обсуждению вопросов экологии производств. Компания ведет Государственный реестр объектов размещения отходов в регионах России, в том числе в Республике Коми. По информации CLEVERECO к Республике Коми насчитывается 78 полигонов твердых бытовых отходов (ТБО), при этом все полигоны ТБО имеют статус «Захоронения» или «Хранения» [3]. Руководители совместно с детьми анализируют масштабность свалок на территории республики, исследуют и анализируют проблему несанкционированных свалок в окрестностях г. Сыктывкара, фиксируют их наличие на территориях дачных обществ, в лесополосах. Сотрудники ФИЦ Коми НЦ УрО РАН приобщают детей к экологической науке, осуществляя экспериментальные исследования по мониторингу состояния и загрязнения окружающей среды на территории г. Сыктывкара с применением запатентованных методов и приспособлений, разработанных в Центре.

С 2017 г. под руководством А. А. Колеговой ведется работа с юными экологами СОШ № 18 г. Сыктывкара по учету и анализу мест установки на улицах города Сыктывкара мусорных контейнеров и/или специальных мусорных баков, в том числе предполагающих сбор сортированных отходов [4]. Например, в 2019 г. исследованию подверглись улицы Сыктывкара – Коммунистическая, Катаева, Старовского. Совместно с руководителями юные экологи установили наиболее предпочтительные места для размещения контейнеров для раздельного сбора мусора. По результатам реализации программы со школьниками подготовлены итоговые работы, проведена акция «Путь в чистое будущее, руководство к действию» (рис.).



Рис. Фото с мероприятия СОШ № 18 г. Сыктывкара, акции «Путь в чистое будущее, руководство к действию»

Продолжать работу нужно и необходимо, дети осознают, что мусор — это не просто ненужные отходы, это – вторичное сырье. Опыт работы со

школьниками показал, что они стали эко-лидерами в среде школьников, у юных экологов сформировались ответственность за сохранение окружающей среды, они приобрели опыт и знания по сортировке мусора, начали исследовать технологии по переработке различных фракций ТКО. Экологическое воспитание будущего поколения крайне важно на настоящий момент, организация волонтерского экологического движения школьников, их приобщение к научно-исследовательской деятельности по сбору и переработке ТКО позволит в будущем исключить полигонное захоронение отходов.

Литература

1. Территориальная схема обращения с отходами, в том числе с твердыми коммунальными отходами Республики Коми до 2027 г. Утвержденная Приказом Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми от «11» октября 2016 г. № 1687 [Электронный ресурс] URL: https://investinfra.ru/frontend/images/RO/11/Prikaz_No.1687_TerShema_kalmkia.pdf (Дата обращения: 05.11.2019).

2. Паспорт регионального проекта «Комплексная система обращения с твердыми коммунальными отходами (Республика Коми)» [Электронный ресурс] URL: <http://mpr.rkomi.ru/page/18981/> (Дата обращения: 04.11.2019).

3. Государственный реестр объектов размещения отходов Республика Коми [Электронный ресурс] URL: <http://clevereco.ru/groro/respublika-komi?sort=code> (Дата обращения: 04.11.2019).

4. Статистические данные Администрации г. Сыктывкара. Перечень мест устройства контейнерных площадок для раздельного сбора отходов в 2016 году в г. Сыктывкаре и поселках городского типа [Электронный ресурс] URL: <http://xn--80adxb5abi4ec.xn--p1ai/component/attachments/download/14873> (Дата обращения: 05.11.2019).

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПОДХОДЫ К РАСЧЕТАМ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ОТХОДОВ ПОТРЕБЛЕНИЯ

Т. А. Мусихина, А. А. Бурков, М. А. Загоскин, А. С. Касаткина
Вятский государственный университет»,
usr04011@vyatsu.ru, aa_burkov@vyatsu.ru

В составе твердых коммунальных отходов (ТКО) в большом количестве присутствуют упаковки от продуктов питания, которые в подавляющем большинстве изготовлены из синтетических материалов. В работе определены количественные и качественные характеристики упаковки из-под творога производства ОАО «Вожгальский маслосырзавод». Рассмотрена зависимость между количеством посетителей гастрономического магазина и количеством покупаемого творога, а также учтена утилизация списанной продукции после истечения срока годности.

После перехода гастрономических магазинов в формат самообслуживания, большая часть пищевой продукции стала распространяться среди потребителей в упакованном виде. Согласно техническому регламенту таможенного союза 005/2011 «О безопасности упаковки», любой упаковочный материал, контактирующий с пищевой продукцией не должен выделять во внешнюю среду вредные для здоровья человека вещества в количествах, превышающих до-

пустимые нормативы. Но при этом утилизация упаковочных материалов остается значительной проблемой, поскольку среди всех возможных вариантов материала, производители чаще используют более дешевые полимеры, как правило, синтетической природы.

Для упаковки молочных изделий, в том числе и творога, используются такие материалы, как полимерная пленка и пластиковые контейнеры, а также натуральные – бумага, пергамент и картон гофрированный, тарный плоско склеенный [1].

Экологически безопасные упаковки для пищевой продукции, основанные на использовании натурального сырья, в большинстве случаев требуют больших затрат древесины. Поэтому, хоть и подвергаются быстрому разложению после использования, приводят к увеличению числа вырубки лесов и являются не лучшим материалом с экологической точки зрения.

В то же время, разрабатываемые биоразлагаемые упаковки из другого природного сырья, даже такого доступного в нашем регионе, как крапива [2], редко находят применение в промышленности. Хотя, согласно исследованиям, некоторые из них позволяют дольше сохранять творог свежим [3] по его органолептическим и биохимическим свойствам, установленным ГОСТ 31453-2013.

В Кировской области крупным производителем творога и творожной массы является ОАО «Вожгальский маслосырзавод». Наиболее популярный способ распространения товара данным предприятием – в полимерной пленке. При этом устанавливается срок реализации всего 5 суток [4], поэтому продукт либо реализуется покупателям, либо утилизируется не распакованным, при этом на свалку попадает не только органический продукт – творог, но его полимерная упаковка. В обоих случаях упаковка из полимерной пленки в течение 5 дней оказывается в ближайшем от магазина контейнере для ТКО.

Упаковка творога и творожной массы ОАО «Вожгальский маслосырзавод» была исследована методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, газовой хроматомасс-спектроскопии, а также методами термического анализа. В ходе комплекса данных испытаний выявлено, что по своему составу белая внутренняя часть упаковки представляет собой смесь полиэтилена низкого давления (ПЭНД) с карбонатом кальция (мелом), при этом последнего содержится около 45% по массе.

Внешняя часть упаковки (маркировка С/РР) состоит из полипропилена, а также небольших количеств (до 2–3% по массе) диоксида титана – широко известного белого красителя, применяемого в полимерной промышленности.

Вес упаковки одной пачки в целом составляет 4,8705 г, в том числе внутренней белой упаковки – 3,3549 г, внешней синей – 1,5156 г.

Продукция ОАО «Вожгальский маслосырзавод» представлена в торговой сети города Кирова довольно широко, она имеется в продаже практически во всех торговых системах – Глобус, Метро, Магнит, Вятские рассветы, Самобранка, Пятерочка, Гипермаркет Карусель, Продуктовая марка и некоторых других.

Механизм продажи творога предприятия ОАО «Вожгальский маслосырзавод» на примере конкретного магазина ключевой сети магазинов Пятерочка

состоит в следующем. Магазин расположен в спальном районе города Кирова по адресу улица Менделеева, дом 21. По данным, полученным от сотрудников, в магазин со средней проходимостью около 1000 человек в день закупается 12 пачек творога с жирностью 9%, 13 пачек творога с жирностью 1,8% и 6 пачек сладкой творожной массы с изюмом. Поставки совершаются регулярно, через день. Данные для расчета представлены в таблице 1. Таким образом, в месяц в магазин происходит 16 поставок товара предприятия ОАО «Вожгальский маслосырозавод», которые включают в себя: 192 пачки 9% творога, 208 пачек 1,8% и 96 пачек творожной массы. В год реализуется 496 пачек, вес их упаковки составляет 2,415 кг.

При этом следует учитывать то, что по истечении срока реализации не распроданный товар списывается и утилизируется в контейнер ТКО. В сети магазинов Пятерочка списание по творогу как с жирностью 9%, так и 1,8% отсутствуют, но из закупаемой творожной массы в рассматриваемом примере, продается только 2 пачки из 6 поставляемых. Следовательно, 67% товара списывается и утилизируется.

Среднее количество посетителей в день – 912 человек. Количество посетителей в месяц – 27360 чел. Количество покупаемых пачек творога на одного человека в месяц – 0,018 штук, в год – 0,216 штук. Вес упаковки творога, приходящейся на одного человека в год – 0,0011 кг.

Таблица 1

Данные о посещаемости и объемах закупки творога по магазину «Пятерочка» ул. Менделеева, 21

Наименование показателя	Количество						
	понедельн.	вторник	среда	четверг	пятница	суббота	воскрес.
Творог, 1,9% жирности, шт.	12	–	12	–	12	–	12
Творог, 9% жирности, шт.	13	–	12	–	12	–	13
Творожная масса, шт.	6	–	6	-	6	–	6
Количество покупателей, чел.	978	994	1014	976	1204	1223	1006

Таким образом, маркетинговые и физико-химические исследования упаковки творога ОАО «Вожгальский маслосырозавод» показали:

1) через один магазин в год с посещаемостью около 1000 чел./день реализуется, а значит утилизируется в контейнеры ТКО по исследуемому виду продукции «творог» около 2,5 кг упаковки в год. Если учесть, что в одном таком магазине более тысячи размещенных в полиэтиленовую и полипропиленовую упаковку товаров, можно подсчитать, что один магазин в год реализует порядка 2,5 т подобных материалов, которые через контейнеры ТКО попадают на полигон бытовых отходов;

2) такого рода расчеты, учитывающие продаваемую в упаковке продукцию, могут быть полезны при определении нормативов накопления ТКО, прогнозировании качественных и количественных показателей отходов потре-

ния, а также для решения эколого-экономических вопросов по созданию новых технологий переработки и сортировки ТКО.

Литература

1. Смирнова О. И., Иванова Н. В. Упаковка продукции маслоделия: взгляд со стороны экологии // Актуальные вопросы развития устойчивых, потребитель-ориентированных технологий пищевой и перерабатывающей промышленности АПК: 20-ая Международная науч.-практ. конф., посвященная памяти Василия Матвеевича Горбатова (7–8 декабря 2017 г.). М., 2018. № 1. С. 240–241.

2. Крапиву использовали для создания биоразлагаемого композита [Электронный ресурс] <https://indicator.ru/chemistry-and-materials/krapiva-biorazlagaemyi-kompozit-26-08-2019.htm>.

3. Асякина Л. К. Технологическая схема производства биоразлагаемой упаковки и исследование хранимоспособности пищевых продуктов в такой упаковке // Успехи современного естествознания. 2016. № 12. С. 9–13.

4. ОАО «Вожгальский маслосыроизовод» [Электронный ресурс] <http://vmsz.ru>.

СЕКЦИЯ 4

ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ ПОЧВ И ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

ДИОКСИНЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ: К МЕТОДОЛОГИИ МОНИТОРИНГА ФОНОВОГО УРОВНЯ СОДЕРЖАНИЯ В ПОЧВАХ

Е. П. Макарова

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Институт проблем экологии и эволюции имени А. Н. Северцова РАН,
makarovaekaterinapavlovna@gmail.com*

Благодаря своим физико-химическим свойствам и уникальной биологической активности диоксины рассматриваются как фактор долговременного негативного влияния на природную среду, ее обитателей и, в первую очередь, человека. Диоксины – это группа гетероциклических полихлорированных соединений, в структуре которых присутствуют два ароматических кольца, связанных между собой двумя кислородными мостиками. Самым опасным конгеном диоксинов является 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-диоксин (ТХДД) [1–3]. Характерной способностью диоксинов является способность к образованию прочных комплексов со многими природными и синтетическими полициклическими соединениями [4]. Источники поступления диоксинов в окружающую среду многочисленны и разнообразны, ввиду этого не всегда возможно произвести точную оценку количества токсиканта, попавшего в экосистему.

Источники диоксинов (в том числе свалки твердых коммунальных и промышленных отходов-далее свалки) повсеместно присутствуют на территории больших и малых городов России. Присущие диоксинам свойства способствуют адсорбции их твердыми коллоидными частицами, которые с током воздуха и воды могут переноситься на большие расстояния, сорбироваться почвой и иными средами, десятки лет не разлагаясь в окружающей среде [1, 4, 5]. В настоящее время диоксины уже найдены не только на территориях, близлежащих к источникам этих веществ, но и далеко за их пределами, в том числе на сельскохозяйственных, селитебных и рекреационных территориях. Так в работах В. С. Румака, Н. В. Умновой [6, 7] отмечаются высокие значения содержания диоксинов в почвах и тканях животных, обитающих в экосистемах, расположенных в 5 и 10 км за пределами санитарной зоны источника диоксинов – свалки «Саларьево», г. Москва. Исследования Г. И. Агапкиной, Е. С. Бродского, А. А. Шелепчикова и др. [8] показали, что содержание диоксинов в почвах селитебно-транспортных и промышленных зон сравнимы между собой; отмечается угроза накопления конгенов ПХДД/ПХДФ в городской среде до токсических значений. В таких условиях существенно возрастает роль оценки фонового уровня загрязнения почв (ФУЗП). Этот показатель используется на практике как показатель неблагоприятного воздействия химических веществ, загряз-

няющих почвы, на здоровье человека. Для определения значений этого показателя концентрации загрязняющих веществ (например, диоксинов) определяют в почвах, не подверженных техногенному воздействию или испытывающих его в минимальной степени [9].

Анализ параметров, необходимых для определения ФУЗП относительно диоксинов, показал, что не в полной мере учтены возможности влияния особенностей почв на закономерности судьбы диоксинов в окружающей среде. Между тем, без этих данных получить всесторонне обоснованные характеристики этого показателя практически невозможно. Закреплению в почвенном профиле экотоксикантов, очевидно, будут способствовать физические свойства почвы, ее минералогический состав и состав почвенно-поглощающего комплекса, содержание и качество органического вещества почвы. Например, Л. А. Федоровым [3] было отмечено, что движение диоксинов в почве связано с транспортом молекулярных комплексов. Ввиду того, что диоксины эффективно сорбируются аэрозольными частицами, возможно предположить, что транспорту диоксинов в почве может способствовать и движение почвенного воздуха и газов по почвенному профилю.

Не менее важно при оценке ФУЗП относительно диоксинов учитывать способность этих веществ загрязнять большие территории. Использование для этих целей обычных для токсикометрии характеристик (концентрация диоксинов в тканях организма или среде) не позволяет учитывать присущую этим веществам особенность к мозаичному загрязнению окружающей среды и ее обитателей. Поэтому, запасы диоксинов (ЗВ) в почвах мы оценивали традиционной для почвоведения формулой:

$$ЗВ = C * p * h * S,$$

где C – концентрация вещества, p – плотность почвы, h – мощность почвенного слоя, S – площадь.

Апробация предлагаемых нами корректировок метода оценки ФУЗП выполнена на территориях селитебных и рекреационных зон в окрестностях свалки «Саларьво» (г. Москва). Исследованы образцы дерново-подзолистой суглинистой почвы, как почвы типичной для региона. Единство растительности, почвенного покрова, подстилающих пород, гранулометрического состава почв, позволяет на примере исследованной почвы делать заключения о площадном загрязнении почв Новой Москвы.

Нами были исследованы образцы дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы, отобранные из почвенного разреза, заложенного в лесной части пгт Картмазово (ТиНАО г. Москва). Почвенные образцы были отобраны из корнеобитаемого слоя почвы до глубины 40 см, то есть на глубину наибольшей концентрации активной жизни почвенной макро-, мезо- и микрофауны, а также флоры. Данная территория удалена от тела свалки «Саларьево» и от Киевского шоссе, то есть, фактически относится к рекреационным городским территориям. Растительность исследованной территории представлена смешанным лесом, преобладающими являются мелколиственные породы: береза и осина. Кустарниковый ярус представлен бересклетом и малиной, в травянистом ярусе доминируют крапива и рогоз. В ходе исследования был определен гранулометриче-

ский состав почв (ареометрическим методом, ГОСТ 12536-2014), а также общее содержание органического углерода (методом сухого сжигания в токе кислорода на элемент анализаторе Elementar Vario III, Германия). Результаты исследования химических веществ представлены в таблице.

Таблица

Результаты измерения общего углерода (%) в дерново-подзолистой среднесуглинистой почве пгт. Картмазово (ТиНАО г. Москва)

Горизонт	Глубина, см	Содержание общего углерода, %
АУ	3–5	3,23
АУ-Е1	5–10	2,61
Е1	10–20	1,68
Е1-Вt	20–30	0,72
Вt	30–40	0,44

Полученные данные характерны для дерново-подзолистых почв Москвы и Московской области.

Для расчета запасов органического углерода в верхнем почвенном слое (3-10 см) была определена плотность почвы (буровым методом, в 5-ти кратной повторности). Она составила $1,42 \pm 0,03$ г/см³. Единство площади исследования (пгт. Картмазово) позволяет использовать для расчета запасов диоксинов в почвенном слое на той же глубине (3–10 см) концентрации диоксинов, опубликованные В. С. Румаком, Н. В. Умновой [6]. Запасы вещества были рассчитаны по формуле, приведенной выше. Запасы ТХДД при данных расчетах составили $6,82 \cdot 10^{-3}$ г/га. В опубликованных данных, показатель суммарной токсичности WHO-TEQ₀₅ равен 1,1 пг/г для данной территории [10].

Таким образом, зона исследования, достаточно удаленная от непосредственного источника загрязнения, может содержать значительные количества диоксинов, и, в первую очередь, самого опасного их представителя ТХДД. Можно предположить, что существенные количества этих веществ могут как депонироваться почвой, так и включаться в трофические цепи.

Оценка запасов диоксинов в пересчете на площадь и мощность почвенного слоя дает нам количества диоксинов, которые могут быть использованы в оценке миграции и накопления диоксинов в экосистемах. А дальнейшее изучение почвенных свойств и их влияния на миграцию диоксинов позволит проводить качественный мониторинг фоновое загрязнения диоксинами земель, удаленных от непосредственного источника выбросов, в том числе селитебных и рекреационных зон, т. е. территорий, наиболее важных для поддержания здоровья и жизни человека.

Литература

1. Клюев Н. А., Курляндский Б. А., Ревич Б. А., Филатов Б. Н. Диоксины в России / Отв. ред. Б. А. Курляндский. М., 2001. 212 с.
2. Румак В. С., Умнова Н. В., Софронов Г. А., Павлов Д. С. Молекулярная токсикология диоксинов. СПб.: Наука, 2013. 63 с.
3. Федоров Л. А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М.: Наука, 1993. 266 с.

4. Ключев Н. А. Контроль суперэкоотоксикантов в окружающей среде и источники их появления // ЖАХ. 1996. Т. 51. № 2. С. 163–172.
5. Wikstorm E., Tysklind M., Marklund S. Influence of Variation in Combustion Conditions on the Primary Formation of Chlorinated Organic Micropollutants during Municipal Solid Waste Combustion / Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. Iss. 23. P. 4263–4269.
6. Румак В. С., Умнова Н. В., Левенкова Е. С., Турбабина К. А., Пивоваров Е. А., Шелепчиков А. А., Павлов С. Д. Диоксины в среде и организме животных вблизи полигона отходов производства и потребления: к методологии оценки риска для здоровья населения // Экология человека. 2017. № 10. С. 9–15.
7. Румак В. С., Умнова Н. В. Диоксины и безопасность биосистем: результаты натурных исследований // Жизнь Земли. 2018. Т. 40. № 3. С. 308–324.
8. Агапкина Г. И., Бродский Е. С., Шелепчиков А. А., Фешин Д. Б., Ефименко Е. С. Полихлорированные дибензо-п-диоксины и дибензофураны в почвах Москвы // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. 2010. № 3. С. 16–20.
9. МУ 2.1.7.730-99 Федеральные санитарные правила, нормы, и гигиенические нормативы «Гигиенические требования к качеству почв и населенных мест».
10. Roumak V. S., Levenkova E. S., Umnova N. V. et al. The content of dioxins and furans in soils, bottom sediments of water bodies and tissues of small mammals near the landfill site with municipal solid wastes // Environmental Science and Pollution Research. 2018. Vol. 25. No. 29. P. 29379–29386.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ ЭМУЛЬСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

А. А. Дремова, М. М. Герцен
Тулский государственный университет,
nastia250.15@yandex.ru, mani.leontyeva@gmail.com

Наиболее актуальной экологической проблемой конца XX – начала XXI вв. является загрязнение природной среды нефтью и нефтепродуктами. По степени вредного влияния на экосистемы нефтепродукты занимают второе место после радиоактивного загрязнения [1]. Последствия нефтяного загрязнения, основанные на воспроизведении и стимулировании природных процессов самоочищения, представляют собой поиск экологически безопасных методов ликвидации. [2]. Гуминовые кислоты (ГК), являющиеся ведущим фактором, определяющим эффективность процессов, способны связывать различные классы экотоксикантов, образуя соединения с различными классами органических и неорганических веществ. Таким образом, они являются посредниками, обладающими смягчающим действием токсинов на живые организмы [3]. Нефть и нефтепродукты в зависимости от фракционного состава и количества оказывают токсическое действие на все живые организмы. Изменение уровня токсичности нефтяного загрязнения в присутствии гуминовых кислот обусловлено их собственным воздействием на тест-объект.

Цель работы – изучение стабилизирующей способности химически модифицированных гуминовых кислот торфов по отношению к углеводородам нефти в водных средах.

Объектами исследования являлись гуминовые кислоты, выделенные из торфов Тульской области различного происхождения: тростниковый низинный торф (ТНТ), сфагновый верховой торф (СВТ), черноольховый низинный торф (ЧНТ), сфагновый переходный торф (СПТ).

Растворы ГК в концентрации 50 мг/л готовили растворением точных навесок гуминовых веществ в 0,1 М NaOH; добавлением 0,05 М HNO₃ или 0,05 М NaOH добивались нейтрального значения pH (контроль pH-метром Анион 4154) и доводили растворы до метки раствором фонового электролита – 0,1 М NaNO₃ [4].

Для исследования стабилизации нефтяных эмульсий в присутствии гуминовых веществ вносили раствор ГК в концентрации 50 мг/л, и 2% по объему модельного загрязнителя. При проведении экспериментов контролем служил раствор загрязнителей в стерильной воде.

Для изучения влияния препаратов ГК на агрегатное состояние нефтепродуктов растворы помещали в ультразвуковую баню на 2 мин, выдерживали в течение 1 сут. Пробы отбирали на глубине 4 см, измеряли оптическую плотность при 535 нм на спектрофотометре СФ-104 [5].

Полученные значения оптических плотностей пересчитывали на коэффициент пропускания (Т, %), значения которого служили критерием стабильности эмульсии нефти в воде, по формуле (1):

$$T = 10^{-D} * 100\% , \quad (1)$$

где D – оптическая плотность.

В качестве модельных загрязнителей выбраны следующие объекты: гексадекан – представитель легкой фракции нефти, дизельное топливо с заправки Роснефть и нефть с нефтеперерабатывающего завода АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ». Эксперимент проводили в пресной воде при комнатной температуре.

Эффективным методом модификации полимеров является метод привитой сополимеризации, в результате которой образуются сшитые полимеры. Применение такого типа модификации позволяет получить сополимеры, близкие по структуре к гуминовым кислотам [6]. Преимуществом реакции сополимеризации с участием ГК по резольному типу является то, что реакция протекает в водной щелочной среде, что дает возможность работать с полностью растворившейся формой ГК и осуществить реакцию в гомогенной среде. Полученные таким образом гуминовые производные должны обладать большей комплексообразующей способностью.

Для определения оптимальной концентрации для стабилизации нефтяных эмульсий проводили эксперимент при трех различных концентрациях ГК: 25 мг/л, 50 мг/л и 100 мг/л.

На первом этапе изучали стабилизирующую способность ГК при концентрации 25 мг/л (рис. 1).

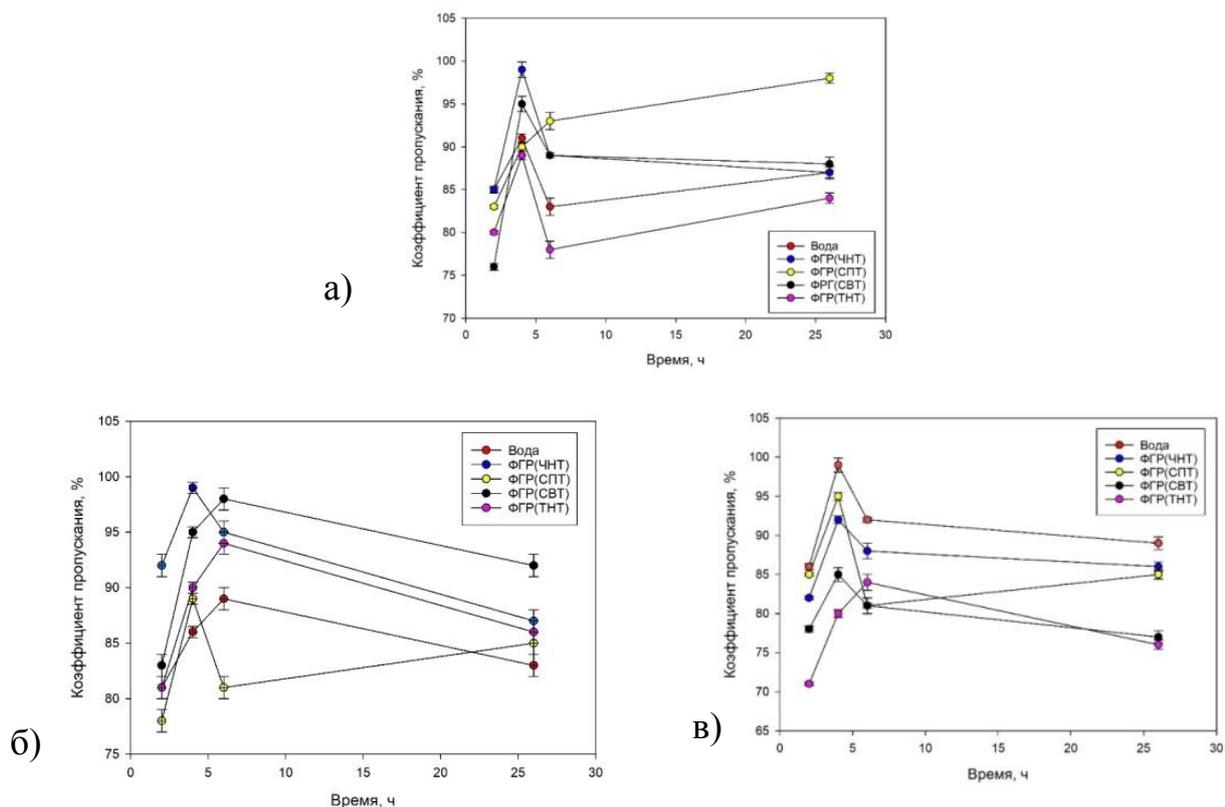


Рис. 1. Стабилизация эмульсии модифицированными гуминовыми кислотами торфов в пресной воде при комнатной температуре а) гексадекана; б) дизельного топлива; в) нефти

Как видно из полученных данных ФГР в концентрации 25 мг/л оказывают недостаточное стабилизирующее действие на эмульсии нефтепродуктов.

Далее эксперимент был повторен при концентрации ГВ 50 мг/л (рис. 2).

Фенол-гуминовые резолы торфов по увеличению стабилизирующей способности водной эмульсии гексадекана в нормальных условиях можно расположить в следующий ряд: ФГР (ТНТ) > ФГР (ЧНТ) > ФГР (СПТ) > ФГР (СВТ). Установлено, что фенол-гуминовые резолы также стабилизируют эмульсию дизельного топлива. Максимальный стабилизирующий эффект отмечен у фенол-гуминовых резолов (ТНТ). Изучали стабилизирующую способность нефтяных эмульсий в присутствии ГК торфов. Лучше всего стабилизируют эмульсию нефти ГК (СПТ), в ряду (ТНТ) > ГВ(СВТ) > ГВ(ЧНТ) > ГВ(СПТ) уменьшается стабилизирующая способность ГК.

Был проведен опыт при концентрации ГВ 100 мг/л (рис. 3).

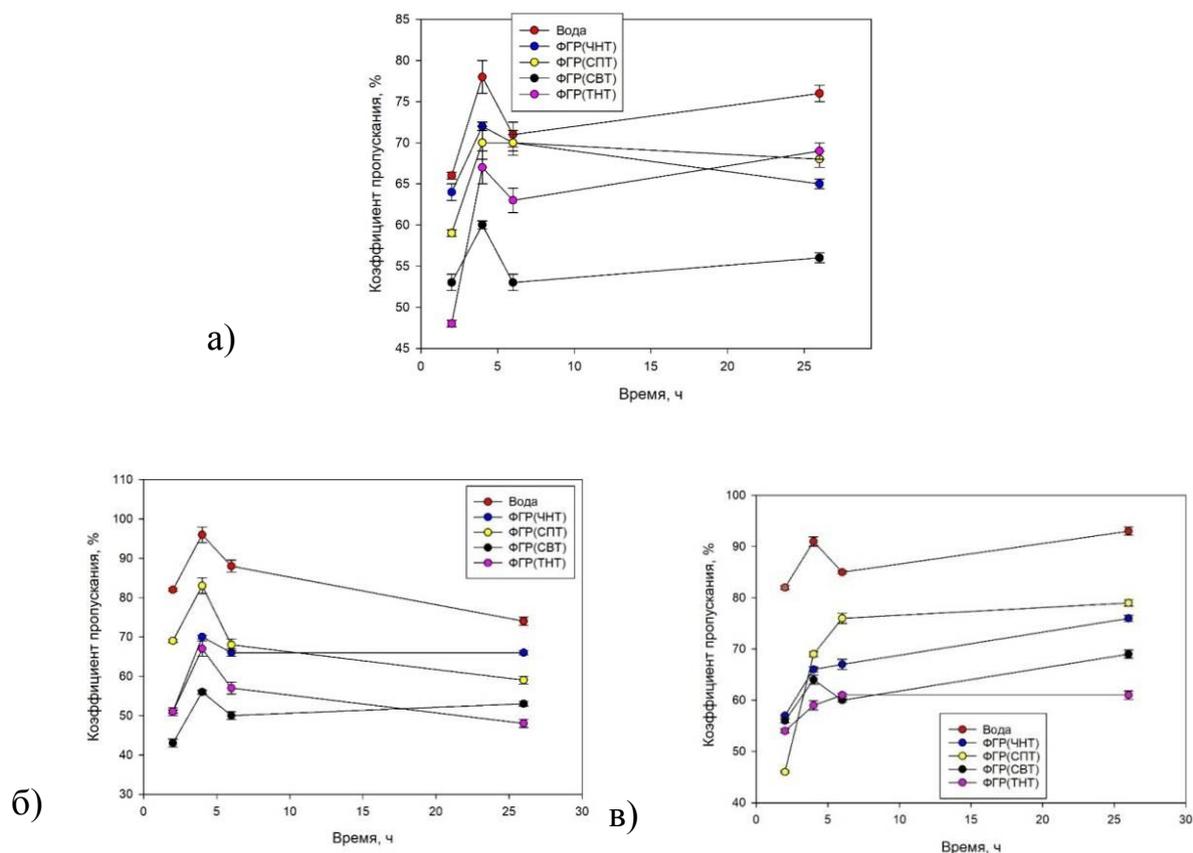


Рис. 2. Стабилизация эмульсии модифицированными гуминовыми кислотами торфов в пресной воде при комнатной температуре а) гексадекана; б) дизельного топлива; в) нефти

Наблюдается уменьшение коэффициента пропускания водной эмульсии гексадекана, дизельного топлива, нефти в присутствии модифицированных гуминовых веществ относительно контроля.

По результатам полученных данных можно сделать вывод, что при всех условиях эксперимента максимальный стабилизирующей эффект отмечен у фенол-гуминовых резолов (ТНТ) и (СВТ).

Применение ГВ, амфотерных амфифильных ионофорных редокс-соединений, для очистки водоемов от нефтепродуктов реализуется благодаря его действию в качестве стабилизатора эмульсии нефти в воде путем образования структурно-механического барьера вокруг нефтяных капель, что является особым достоинством предложенного метода, так как благодаря необратимости данного процесса предотвращается возможное высвобождение связанной нефти.

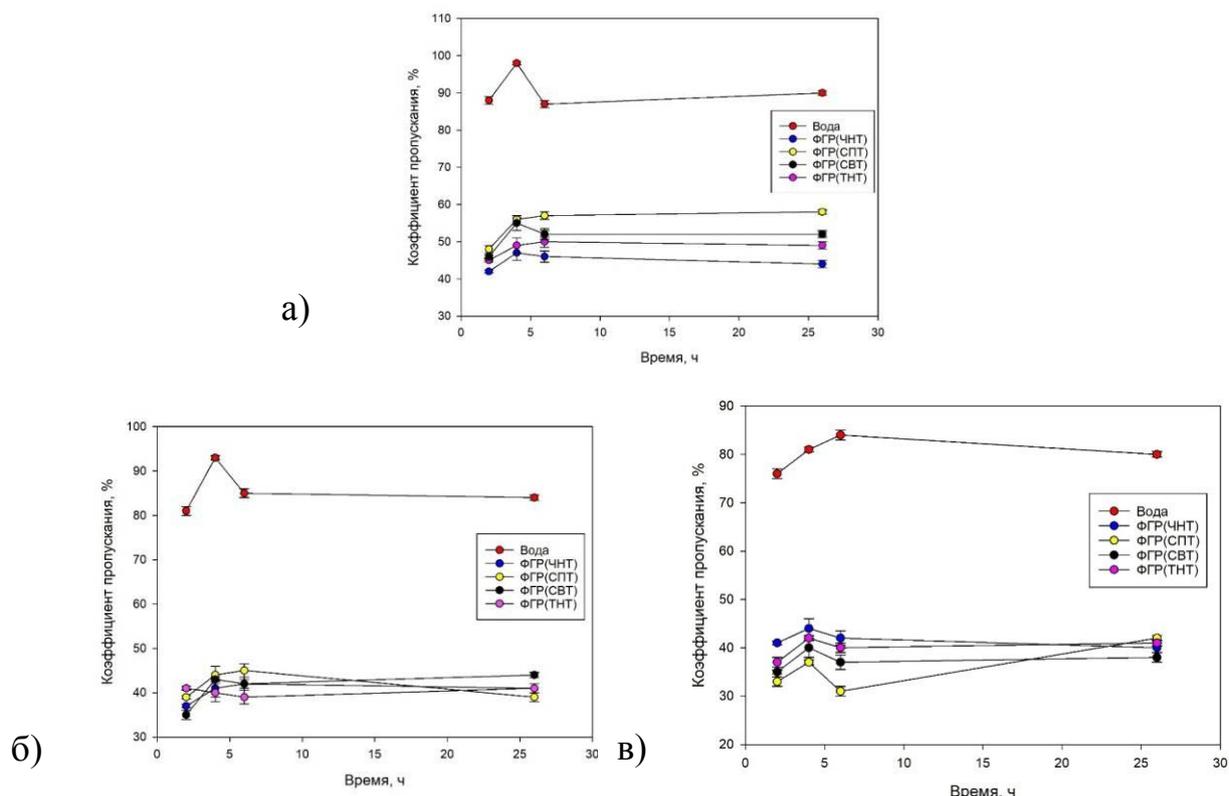


Рис. 3. Стабилизация эмульсии модифицированными гуминовыми кислотами торфов в пресной воде при комнатной температуре а) гексадекана; б) дизельного топлива; в) нефти

Гидрофильные группы в молекулах гуминовых веществ обеспечивают их растворимость в воде, а достаточно длинные углеводородные радикалы – растворимость в углеводородах.

Литература

1. Нечаева И. А. Биодegradация углеводов нефти психротрофными микроорганизмами-деструкторами: Дис. ... канд. биол. наук. Пушино, 2009. 175 с.
2. Гречищева Н. Ю. Разработка научных основ применения гуминовых веществ для ликвидации последствий нетезагрязнения почвенных и водных сред: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2016. 326 с.
3. Novak J., Kozler J., Janoš P. et al. Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field - I. Preparation and characterization // *React. Funct. Polym.* 2001. Vol. 47. № 2. P. 101–109.
4. Дмитриева Е. Д., Сюдюкова К. В., Леонтьева М. М., Глебов Н. Н. Влияние рН среды на связывание ионов тяжелых металлов гуминовыми веществами и гиматомелановыми кислотами торфов // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.* 2017. Т. 159. Кн. 4. С. 575–588.
5. Гречищева Н. Ю., Щукина В. Д., Холодов В. А., Лазарева Е. В., Парфенова А. М., Мещеряков С. В., Перминова И. В. Оценка способности гуминово-глинистых комплексов стабилизировать эмульсии нефти в воде // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.* 2014. № 9. С. 51–55.
6. Коваленко А. Н. Получение и характеристика гуминовых производных, обогащенных хиноидными фрагментами. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова. 2004. 73 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ТОРФА ПРЕПАРАТА, СОДЕРЖАЩЕГО ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

А. Э. Русских¹, С. Г. Скугорева^{1,2}

¹ *Вятский государственный университет,*

² *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,*

mashikc98@mail.ru, skugoreva@mail.ru

Торф – органогенная горная порода, образующаяся в результате отмирания и неполного распада растений в условиях повышенного увлажнения при недостатке кислорода, при этом содержание минеральных компонентов составляет не более 50% в расчете на сухое вещество.

Растения-торфообразователи содержат протеин (1–30%), жиры, воска, масла (1–30%), целлюлозу и инкрустирующие вещества (10–50%), лигнин (10–30%). Элементный состав растений-торфообразователей колеблется менее существенно, он включает углерод (50–53%), водород (5,5–6,5%) и азот (0,8–1,9%). Торф состоит из тех же групп веществ, что и растения-торфообразователи, но к ним добавляется еще один класс соединений – гуминовые вещества (ГВ) [1]. Процесс накопления ГВ в торфе является наиболее характерным для торфообразования.

Гуминовые вещества выполняют в биосфере множество различных функций. Аккумулятивная функция заключается в накоплении химических элементов, веществ и энергии, необходимых живым организмам. Транспортная функция состоит в образовании устойчивых комплексных соединений гумусовых кислот с катионами металлов или гидроксидами. Регуляторная функция заключается в следующем: влияние на кислотно-основные и окислительно-восстановительные режимы; регулирование условий питания живых организмов путем изменения растворимости минеральных компонентов; регулирование теплового режима почв и атмосферы, включая проявления парникового эффекта. Протекторная функция состоит в способности ГВ связывать в малоподвижные или труднодиссоциирующие соединения токсичные и радиоактивные элементы. Физиологическая функция: гуминовые кислоты и их соли могут стимулировать прорастание семян, активизировать дыхание растений [2].

Кировская область располагает значительными запасами торфа. Общие торфяные ресурсы Кировской области в границах промышленной глубины залежи, по данным «Агентства энергосбережения», составляют 264,7 тыс. га с объемом 1416,4 млн т торфа. Предприятие ЗАО «ВяткаТорф» является одним из лидеров торфодобычи в России. Добыча торфа ведется на четырех производственных участках [3]: «Каринский» (Кирово-Чепецкий и Слободской районы); «Дымный» (Верхнекамский район); «Гороховский» (Котельнический район); «Пищальский» (Оричевский район). Торф поставляется не только на кировские ТЭЦ, но и за пределы области (Костромская генерирующая компания, зарубежные партнеры).

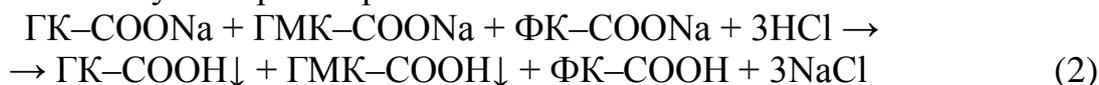
Целью работы было получить органоминеральное удобрение из торфа «Гороховского производственного участка» филиала ВяткаТорф» методом выщелачивания гуминовых веществ.

В настоящее время существует достаточное количество методов выделения ГВ [4–6]. Наиболее известны методы, основанные на способности ГВ растворяться в щелочных растворах при $pH > 7,0$ и осаждаться кислотой из растворов при $pH = 1-2$.

Реакции извлечения ГВ из торфа сводятся к следующим схемам:



Если к полученному щелочному экстракту добавить какую-либо кислоту и довести pH до 1–2, то выпадет осадок гуминовой и гиматомелановой кислот, а фульвокислоты останутся в растворе:



где Т – торф, содержащий ГВ, GK – остаток гуминовой кислоты, FK – остаток фульвокислоты, GMK – остаток гиматомелановой кислоты.

Измельченный торф выщелачивали 1н раствором NaOH с последующим нагреванием в течение двух часов. Водный раствор отделяли от нерастворившегося осадка путем фильтрации. Осаждение проводили путем добавления 0,1н раствора соляной кислоты до тех пор, пока pH не будет равно 1–2, выпадал осадок. Смесь центрифугировали и осадок промывали дистиллированной водой 3 раза для удаления фульвокислот, оставшихся в растворе. Осадок растворяли 0,1н раствором KOH, доводили pH до 7,0 единиц. Образовывался темный коричнево-черный раствор, осадок из которого затем исследовали на содержание ГВ (табл.).

Для дифференциального термического анализа использовали установку «Дериватограф» (Шимадзу, Япония). Термический анализ выполнен при изменении температуры от комнатной до 650 °С, скорость повышения температуры составляла 10 °С в минуту, в качестве эталона использовали прокаленный Al_2O_3 .

Согласно данным проведенного анализа в полученном из торфа препарате содержание ГВ составило $23,4 \pm 2,1\%$: $18,6 \pm 1,5\%$ представлено гуминовыми кислотами, а $4,8 \pm 0,4\%$ – фульвокислотами.

Таблица

Содержание гуминовых веществ в полученном из торфа препарате

№ п/п	Определяемый показатель	Содержание, % в вытяжке	Методы измерений
1	Гуминовые кислоты	$18,6 \pm 1,5$	дифференциальный термический анализ
2	Фульвокислоты	$4,8 \pm 0,4$	
3	Общее содержание гуминовых веществ	$23,4 \pm 2,1$	спектрофотометрический метод (по Орлову-Гриндель)

Методом термоанализа подтверждено двухкомпонентное строение гуминовых кислот: периферическая часть включает алифатические цепочки различной длины и функциональные группы, а центральная часть представлена более

устойчивыми формами алифатических цепей, отдельными циклами и ароматическими кольцами, бензоидными структурами.

На термограмме представлены три области (рис.):

1. Область удаления адсорбционной воды (80–200 °С). В этом диапазоне температур также возможен распад боковых цепей – карбоксилирование и расщепление скелета алифатических цепей.

2. В области температур 200–400 °С происходит термическое разрушение боковых алифатических цепочек, отщепление функциональных групп и частичное окисление образовавшихся продуктов, т. е. происходит разрушение структурных компонентов, входящих в состав периферической части молекул гуминовых кислот.

3. В области температур 400–600 °С происходит разрушение более устойчивых алифатических цепей (предположительно соединяющихся между собой ароматическими кольцами), отщепление более устойчивых функциональных групп, а также отдельных циклов и ароматических колец.

При температурах выше 600 °С происходит деструкция конденсированной ароматики, выделение углерода и его окисление.

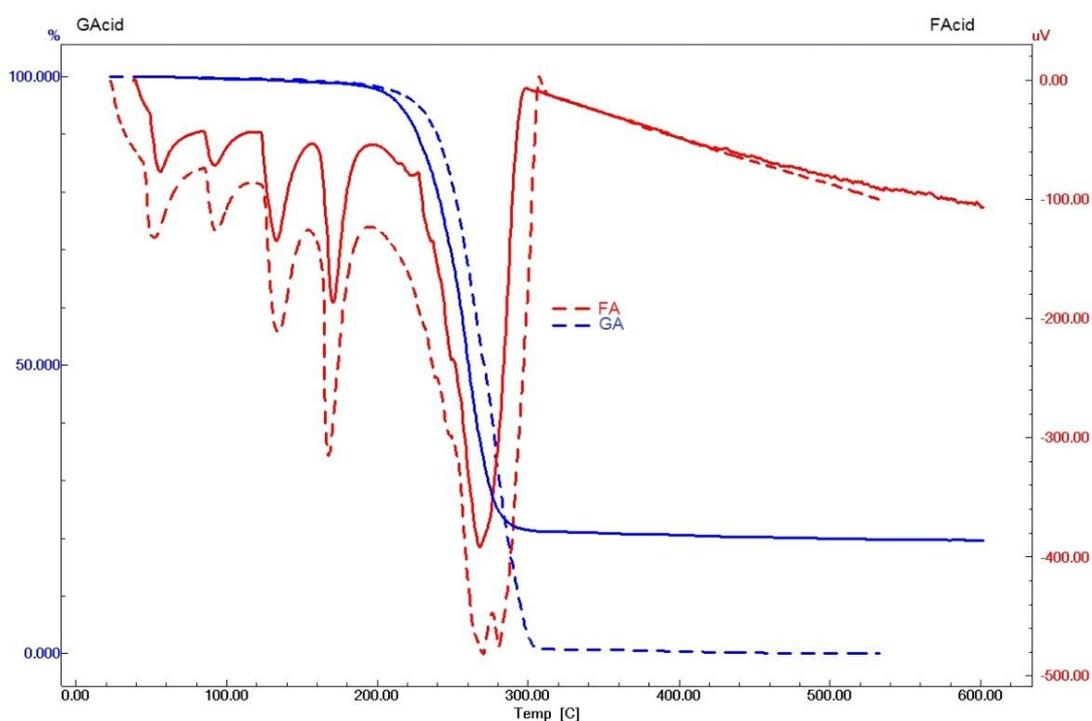


Рис. Термограмма препарата, полученного из торфа:
FA – фульвокислоты; GA – гуминовые кислоты

Таким образом, в полученном из торфа препарате содержание гуминовых веществ составляло $23,4 \pm 2,1\%$, при этом $4,8 \pm 0,4\%$ приходится на фульвокислоты, а $18,6 \pm 1,6\%$ – на гуминовые кислоты.

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

Литература

1. Маслов С. Г., Инишева Л. И. Торф – как растительное сырье и направления его химической переработки // Химия растительного сырья. 1998. № 4. С. 5–7.
2. Орлов Д. С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 2. С. 56–63.
3. Русякова Ю. С., Колбина Н. П. Торф – наше богатство // Конкурс «Природа Кировской области». Киров: МОУ СОШ № 68, 2010. 17 с.
4. van Zomeren A., van der Weij-Zuiver E., Comans R. N. J. Development of an automated system for isolation and purification of humic substances // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2008. V. 391(6). P. 2365–2370.
5. Парфенов В. Я., Салмина З. А. Продукт окислительно-щелочной деструкции органических отходов биогенного происхождения оксидатов. Технология получения. Токсиколого-гигиеническая характеристика // Медицина труда и промышленная экология. 1994. № 3. С. 43–45.
6. Оботурова М. Н., Фокина А. И., Абдухалилов О. М., Ратканова Н. В. Исследование способности бумажного фильтра, модифицированного гуминовыми веществами торфа, снижать концентрацию загрязнителей в воде // Биодиагностика состояния природных и природно-техогенных систем: Материалы XVI Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Киров: ВятГУ, 2018. С. 159–162.

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОЧВ ФТОРОМ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЯ ПО ПРОИЗВОДСТВУ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ (г. ВОСКРЕСЕНСК, МОСКОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

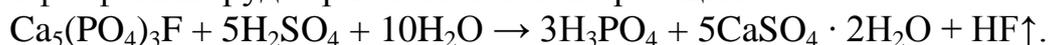
*А. С. Чепрасова¹, А. С. Грищенко¹, Н. Г. Новикова²,
И. Ю. Зливко^{1,2}, Д. Б. Петренко^{1,2}*

¹ *Московский государственный областной университет, kaf-obhim@mgou.ru*

² *ФБГУН Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН, nadychsa@yandex.ru*

В последние годы проблема экологического контроля за антропогенным рассеянием различных форм фтора становится все более актуальной в различных странах Мира в связи с возникновением эндемических заболеваний, связанных как с избытком фтора (флюороз, болезни лёгких), так и с его недостаточным поступлением в организм (кариес) [1–3].

Серьёзным антропогенным источником поступления фтороводорода и фторидных аэрозолей в окружающую среду наряду с выбросами тепловых электростанций, производством алюминия и фреонов является переработка апатитов и фосфоритов с получением фосфорной кислоты, основанная на разложении фосфатных руд серной кислотой по реакции:



При переработке в суперфосфат до 50% содержащегося в рудах фтора выбрасывается с отходящими газами в атмосферу в виде фтороводорода и фторсодержащих аэрозолей [4]. Ежегодно Воскресенским заводом минеральных удобрений (ОАО «ВМУ», г. Воскресенск, Московская область) перерабатывается 1,8 млн т апатитового концентрата [5]. Побочным продуктом производства экстракционной фосфорной кислоты является фосфогипс, содержащий

до 0,4% фтора [6] и являющийся источником его поступления в поверхностные воды и атмосферный воздух.

Состояние почвенного покрова, состав и воздействие выбросов ОАО «ВМУ» на объекты окружающей среды прилегающих территорий были предметом рассмотрения в ряде работ [7–8], однако специфика загрязнения почв в непосредственной близости от предприятия и формы его переноса все ещё недостаточно исследованы.

В этой связи целью настоящей работы явилась оценка загрязнённости почв различными формами фтора в непосредственной близости от ОАО «ВМУ» и выявление возможных форм его переноса.

Отбор проб почв осуществляли вблизи территории ОАО «ВМУ» в октябре 2019 г. Схема отбора проб приведена на рисунке 1.

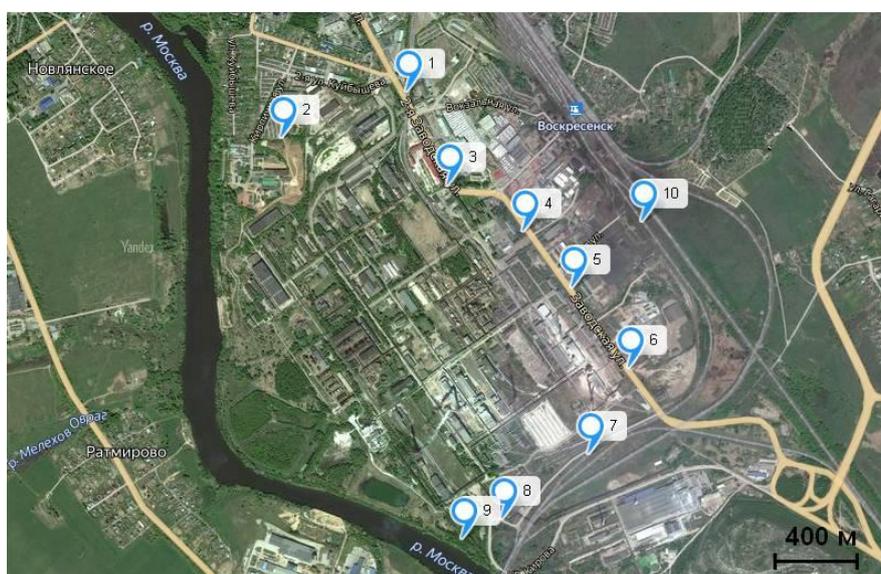


Рис. 1. Схема отбора проб почвы в непосредственной близости от ОАО «ВМУ»

Пробы отбирали с глубины 0–5 см в соответствии с рекомендациями, приведёнными в [9]. Подготовку проб к выполнению анализа проводили стандартными методами [10].

Валовые содержания фтора и концентрации его водорастворимой формы в пробах определяли ионометрическим методом [11]. При определении водорастворимой формы фтора готовили водную вытяжку из почвы при соотношении почва : вода 1:5. Для определения валового фтора навеску почвы сплавляли со смесью гидроксида и пероксида натрия с последующим растворением полученного сплава в 3М хлороводородной кислоте. Корректность выполнения определения фтора контролировали анализом стандартных образцов состава почвы ООКО-153 и породы СГД-1А (содержание фтора составляет 210 ± 30 ; 1200 ± 100 мг/кг соответственно) [12].

Для проведения измерений использовали электродную систему, состоящую из фторид-селективного электрода «ЭЛИТ-221» и вспомогательного хлорид-серебряного электрода с загущённым электролитом ЭВЛ-1МЗ.1. Измере-

ние потенциала фторидного электрода проводили с точностью $\pm 0,1$ мВ рН-метром/иономером «Эксперт 001».

При подготовке проб к рентгенофлуоресцентному анализу их смешивали с полистиролом и формировали из полученной смеси таблетки методом прессования под давлением 7000 кг/см^2 . Полученные таблетки анализировали на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Advant'x Thermo Techno по методике, приведённой в работе [13]. В качестве источника излучения использовали охлаждаемую воздухом рентгеновскую трубку с родиевым анодом.

В таблице представлены результаты анализа исследованных образцов.

Общие концентрации фтора в пробах, отобранных на севере и северо-востоке от территории ОАО «ВМУ», (170–730 мг/кг) оказались существенно меньше, чем концентрации в пробах, отобранных с южной и юго-восточной стороны (510–10470 мг/кг), что может быть связано как с преобладающим направлением ветра, так и с перемешанностью почв в точках 1–3, находящихся в селитебной зоне. Концентрации фтора в исследованных образцах в среднем в 7 раз превышают фоновое значение, составляющее для почв Мира 320 мг/кг [14] и в соответствии с данными, приведёнными в работе [15] характеризуются как недопустимые ($> 1000 \text{ мг/кг}$).

Таблица

**Содержание фтора, микро- и макро- компонентный состав
исследованных почв**

Компонент	№ образца									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	мг/кг.									
F _{водораств.}	16,0	10,3	21,7	10,1	22,3	50,2	23,3	19,1	23,8	20,8
F _{общ.}	460	170	730	1530	1700	3040	510	1580	10470	2990
Sr	332	142	327	682	746	1330	255	895	2100	1780
Ba	210	99	364	133	н/обн.	н/обн.	125	236	1540	345
	% масс.									
SiO ₂	69,75	64,37	63,93	52,33	66,72	62,21	68,95	48,72	28,74	45,23
Al ₂ O ₃	9,15	12,54	9,97	7,12	6,89	6,70	12,69	5,62	6,63	5,24
Fe ₂ O ₃	4,54	4,57	7,21	4,18	3,61	3,02	3,77	5,46	22,05	11,71
CaO	3,05	1,96	4,64	13,97	9,55	9,33	2,25	15,67	16,52	10,63
K ₂ O	2,00	2,14	1,91	1,76	1,60	1,89	2,54	1,08	1,31	0,79
P ₂ O ₅	1,43	0,41	1,32	2,77	3,33	3,40	0,44	1,68	13,45	8,08
MgO	0,77	1,30	1,00	0,88	1,06	1,33	1,21	1,60	0,74	4,80
Na ₂ O	0,50	0,47	0,46	0,37	0,31	0,45	0,74	0,30	0,44	0,23
SO ₃	0,50	0,53	0,58	0,73	0,49	0,43	0,05	0,71	0,97	0,46
TiO ₂	0,43	0,60	0,48	0,43	0,36	0,34	0,69	0,27	0,30	0,27
ППП*	7,51	11,02	8,27	15,08	5,12	9,45	6,20	18,05	6,89	11,4
Сумма	99,63	99,91	99,76	99,62	99,03	98,55	99,53	99,16	98,04	98,84

Примечание: *ППП – потери при прокаливании, н/обн. – не обнаружено.

Концентрации водорастворимого фтора во всех точках оказались выше предельно допустимого значения (10 мг/кг), в среднем превышая его в 2,1 раза [16]. Максимальное превышение ПДК по водорастворимому фтору составляет 5 раз. В соответствии с градациями, приведёнными в [17], по концентрациям

водорастворимого фтора исследованные почвы характеризуются как средне- и высоко- загрязнённые. Отмечаются отчётливые корреляции между валовым содержанием фтора и содержанием P₂O₅ (рис. 2), а также между содержанием Sr и P₂O₅ (рис. 3).

Наличие указанных корреляций позволяет сделать вывод об аэрогенном характере загрязнения территорий, прилегающих к ОАО «ВМУ», поскольку сочетание фтор-стронций-фосфор характерно как для используемого сырья (апатитовый концентрат) так и для побочного продукта производства, складированного на близлежащих территориях (фосфогипс).

Отсутствие значимой корреляции между содержанием общего и водорастворимого фтора и существенно более равномерный характер распределения водорастворимого фтора на исследованной территории по сравнению с общим позволяет сделать вывод о поступлении водорастворимого фтора в почвы с атмосферными осадками, содержащими фтороводород.

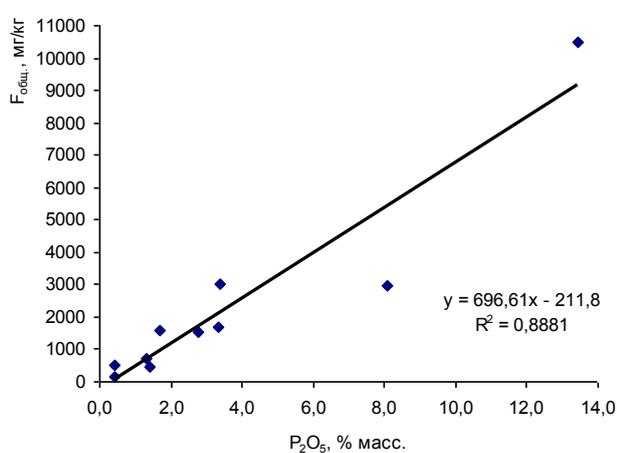


Рис. 2. Зависимость содержания фтора от концентрации фосфора в пробах почв

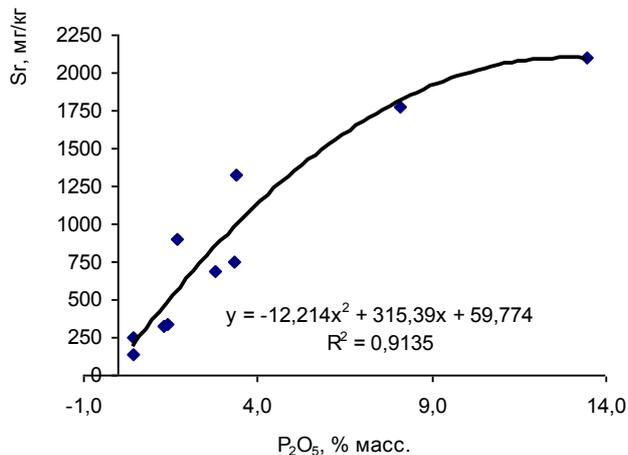


Рис. 3. Зависимость содержания стронция от концентрации фосфора в пробах почв

Таким образом, установлено, что концентрации валового фтора и его водорастворимой формы в непосредственной близости от ОАО «ВМУ» существенно превышают допустимые значения. Валовые содержания фтора превышают фоновые значения до 30 раз, превышение ПДК по водорастворимому фтору достигает 5 раз. Рассмотрение характера распределения валового и водорастворимого фтора позволяет сделать заключение об аэрогенном характере загрязнения территорий, прилегающих к ОАО «ВМУ» общим фтором и накоплении в почвах водорастворимого фтора поступающего с атмосферными осадками, содержащими фтороводород.

Литература

1. Lacson C. F. Z., Ming-Chun L., Huang Y.-H. Fluoride network and circular economy as potential model for sustainable development-A review // Chemosphere. 239 2020. 124662.
2. Васильев Н. В., Петренко Д. Б. Делокализация фтора в связи с реализацией Монреальского протокола по озонобезопасным фреонам // Вестн. МГОУ. № 5. 2013. С. 54–58.

3. Петренко Д. Б., Корсакова Н. В., Васильев Н. В. Накопление фторсодержащих соединений в почвах придорожных территорий Московской области // Теоретическая и прикладная экология. № 1. 2018. С. 39–46.
4. Зайцев В. А., Новиков А. А., Родин В. Н. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М.: Химия, 1982. 246 с.
5. Самонов А. Е., Ваньшин Ю. В. О некоторых проблемах, связанных с переработкой апатитов // Южно-российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. 2007. № 2. С. 7–9.
6. Ахмедов М. А., Атакузиев Т. А. Фосфогипс. Исследование и применение. Ташкент, 1980. 157 с.
7. Плеханова И. О., Аймалетдинов Р. А. Влияние отходов производства фосфорных удобрений на экологическое состояние близлежащих территорий // Проблемы агрохимии и экологии. 2014. № 1. С. 50–54.
8. Жукова А. Д., Хомяков Д. М. Экологическая оценка состояния почвенного покрова на участке промышленного района Московско-Окской эколого-экономической зоны // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. 2016. № 1. С. 18–25.
9. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.
10. Воробьева Л. А. Теория и практика химического анализа почв. М., 2006. 400 с.
11. Петренко Д. Б., Дмитриева В. Ю., Газаров Р. А., Васильев Н. В. Потенциометрический микрометод определения фторид-иона в природных объектах // Fluorine notes. 2018. Vol. 3(118).
12. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: метод. рекомендации / Сост. Н. В. Арнаут. Новосибирск: ИГИГ СО АН СССР, 1987. 204 с.
13. ПНД Ф 16.1.42-04. Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом РФА.
14. Kabata-Pendias A., Pendias H. Biogeochemistry of Trace Elements, 2-nd ed. Warsaw: Wyd. Nauk PWN, 1999. 400 p.
15. Важенин И. Г., Сиволобова Г. С., Сорокин С. Е., Краснова Н. М. Фтор в почвах и растениях в окрестностях алюминиевого завода // Химия в сельском хозяйстве. 1987. № 2. С. 47–48.
16. СанПиН 42-128-4433-87 Санитарные нормы допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве. М.: МП «Рарог», 1992.
17. СанПиН 4266–87. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами М.: Минздрав СССР, 1987. 21 с.

ЗАГРЯЗНЕННЫЕ НЕФТЮ ЭКОСИСТЕМЫ СУБАРКТИКИ: МУЛЬТИДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ПОДХОД В МОНИТОРИНГЕ И ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ РЕКУЛЬТИВАЦИИ

*Е. Н. Мелехина¹, М. Ю. Маркарова^{1,3}, С. М. Надежкин², В. А. Канев¹,
А. Б. Новаковский¹, Д. В. Тарабукин¹, А. А. Таскаева¹,
И. О. Велегжанинов¹, Е. Е. Расова¹*

¹ *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, melekhina@ib.komisc.ru*

² *ФГБНУ Федеральный научный центр овощеводства,*

³ *ВНИИО, филиал ФГБНУ ФНЦО*

Нефтяное загрязнение – значимый для Субарктики европейской части России фактор нарушения природных сообществ. Аварийные разливы нефти, которые происходят в районах нефтедобычи, оказывают отрицательное воздей-

ствие на биоту почвы. Для восстановления нарушенных экосистем применяют различные способы рекультивации [1]. К настоящему времени имеется недостаточно сведений о долговременной динамике загрязненных нефтью биоценозов Крайнего Севера. Мало изучено значение рекультивационных мероприятий для полноценного восстановления почвенной биоты. Необходим поиск показателей – индикаторов успешности методов рекультивации.

Цель работы: изучение закономерностей восстановления загрязненных нефтью экосистем, оценка эффективности способов биоутилизации нефти и нефтепродуктов при аварийных разливах в условиях европейской Субарктики.

Наблюдения проведены на европейском Северо-Востоке России, в Усинском районе Республики Коми, в подзоне крайнесеверной тайги. Тип климата умеренно-континентальный. Среднегодовая температура $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$; средняя температура января $-18\text{--} -20\text{ }^{\circ}\text{C}$, июля $+14\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2].

Сбор материала проводили в рамках долгосрочного полевого эксперимента по испытанию эффективности различных методов рекультивации и различных биопрепаратов нефтеокисляющего действия. Полевой опыт был заложен на участке № 20, на территории Возейского нефтяного месторождения, где в 1996 г. произошел аварийный разлив нефти; слой торфяно-болотной почвы был пропитан нефтью на глубину 1,0–1,5 м. Мероприятия по рекультивации были проведены в 2002 г. после механической очистки территории от нефти и нефтепродуктов, спустя семь лет после загрязнения. К началу рекультивации содержание нефти на разных опытных площадках составляло от 87 до 465 мг/г [1]. Всего было заложено девять вариантов опыта с использованием различных методов рекультивации, площадь каждой опытной площадки – 0,2 га. Восстановление проводилось методами агрохимической рекультивации (внесение минеральных удобрений и посев трав), а также с применением различных биопрепаратов нефтеокисляющего действия («Универсал», «Омуг», «Родер», «ДЕ-КОНТАМ», «Петролан»). На всех площадках биорекультивации был проведен посев многолетних трав [1].

Полевой эксперимент с применением биопрепаратов «МУС-1» и «Универсал» был заложен на участке старого (1985–1989 гг.) шламонакопителя, в районе скважины 203 Верхне-Возейского месторождения в 1995 и 1997 гг. К началу опыта почва на участке представляла собой пропитанный нефтью на глубину до 50–60 см техногенно-перемешанный субстрат из смеси торфяной и суглинистой массы. Концентрация нефти в пробах техногенного грунта колебалась от 250 до 650 г/кг. В качестве трав-ремедиантов были испытаны разные виды многолетних злаков.

Для выявления закономерностей динамики загрязненных нефтью экосистем применялись методы генетических, биохимических, микробиологических, геоботанических, почвенно-зоологических и физико-химических исследований. При проведении долговременного полевого эксперимента был осуществлен комплексный подход: проведен мониторинг состояния различных компонентов биоты: микробоценоза, фитоценоза, зооценоза, а также абиотических параметров: содержания нефтепродуктов, полиароматических соединений (ПАУ), динамики фракционно-группового состава гумуса, минеральных элементов, ки-

слотности почвы и др. Особенности динамики биотических и абиотических компонентов экосистем изучались по оригинальной методике с точки зрения сукцессии. Наблюдали смену растительных сообществ, изменение численности отдельных групп почвенной микрофлоры, показателей ферментативной активности, численности и структуры группировок почвенной микрофауны [3, 4].

Для характеристики микробиоты почвы применяли метод метагеномного анализа [5]. Выполнен анализ метагенома микробиоты в почвенных пробах с участков рекультивации, самовосстановления и фонового (сборы 2018 г.). На каждом участке рассмотрены площадки, отличающиеся по составу и степени развития растительности. Тотальную ДНК из предварительно отцентрифугированной и подсушенной спиртовой пробы выделяли с помощью набора реагентов QIAamp DNA Stool Mini Kit (Qiagen, США) по протоколу производителя. Амплификацию и секвенирование маркерных фрагментов 16S РНК и ITS осуществляли усилиями центра коллективного пользования «Геномика» СО РАН с помощью секвенатора MiSeq (Illumina, США) в ИХБФМ СО РАН.

Геоботанические описания проводили с помощью стандартных методик, на опытных площадках 0,2 га; для проведения описания закладывали площадки 1 x 1 м. При характеристике фитоценозов учитывали видовой состав древесных и травянистых растений, участие видов в травостое и общее проективное покрытие травянистого яруса (ОПП), участие мохового покрова.

При анализе динамики фитоценозов использовали концепцию жизненных (CSR) стратегий Раменского-Грайма, которые отражают сукцессионные изменения растительности под воздействием антропогенной нагрузки [6]. Этот метод применен впервые для оценки состояния растительности в экосистемах с нефтяным загрязнением. Определяли CSR стратегии видов, входящих в сообщества [7, 8]. Для анализа использовали числовые представления жизненных стратегий, выраженные в виде третичных координат по осям С (конкурентности), S (стресс-толерантности) и R (рудеральности). Кластерный анализ проведен на основе качественного коэффициента Сьеренсена-Чекановского, методом невзвешенного среднего – UPGMA в программе ExStatR [9].

Проводили определение численности основных трофических групп микроорганизмов [10] и ферментативной активности почвы: дегидрогеназной, каталазной, целлюлазной и протеазной.

Пробы на почвенную микрофауну отбирали по стандартной методике, площадью 0,0025 м² [11]. Рассчитывали плотность населения микроартропод (экз./м²) и относительное обилие таксонов (%). Достоверность различий полученных значений определяли с помощью теста Манна–Уитни при уровне значимости $p < 0,05$ в программе PAST V 3.0 [12].

Проведены модельные опыты по рекультивации *ex situ* лесной подзолистой почвы, загрязненной нефтью [13]. В качестве факторов ускорения разложения нефти рассматривали: повышенную влажность, температурный режим, неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ) и минеральные удобрения. Измеряли целлюлазную и протеазную активность, остаточное содержание нефтепродуктов через 10, 30 и 60 суток после начала опыта.

Проведен анализ динамики растительности на участках опытной рекультивации за 17-летний период восстановления. Выявлены закономерные смены растительных сообществ. Установлено, что с течением времени происходило выпадение из состава травостоя сорных и пионерных видов растений, которые отличались высоким обилием на раннем этапе восстановления. В последующем происходило выпадение из сообществ многолетних и однолетних трав, которые высевались при рекультивации, увеличивалось участие мхов, повышалось их проективное покрытие. Заселение древесных растений происходило на более позднем этапе на участках с невысоким общим проективным покрытием травянистых растений.

Впервые определены тенденции развития растительных сообществ на опытных участках при использовании различных способов рекультивации с применением жизненных стратегий Раменского-Грайма. Показано, что в течение восьмилетнего периода восстановления (2006–2014 гг.) произошло выпадение видов с преимущественно рудеральной стратегией, что определило снижение общего биоразнообразия экосистем. В то же время, зарегистрировано внедрение видов, преимущественно конкурентных, с примесью стресс-толерантных видов: злаков и различных видов осок, а также пушицы влагалищной. Сделан вывод о том, что на участках рекультивации за наблюдаемый период не произошло возврата растительности к типичной зональной тундре.

Установлена связь динамики численности, состава и структуры группировок почвенных беспозвоночных с сукцессией растительного сообщества в условиях нефтяного загрязнения [14]. В ходе сукцессии снижалось обилие личинок двукрылых и мезостигматических клещей и, напротив, повышалось обилие коллембол и панцирных клещей, что определяло смену доминирующих таксонов. В демутации зооценоза выделено три этапа; названы таксономические группы – биомаркеры этапов восстановления [15].

Впервые с помощью метагеномного анализа получены данные о микробиоте почв на участках биорекультивации и самовосстановления. Анализ полученного материала позволил сделать заключение о диагностической значимости ацидобактерий и аскомицетов. Оценка разнообразия и численности этих групп микроорганизмов может быть рекомендована для характеристики почвенных сообществ на разных этапах восстановления после рекультивации, а также для поиска микроорганизмов, способных к деструкции углеводов.

Анализ биохимической активности почвы в лабораторном эксперименте выявил, что при концентрации нефти порядка 30% активность целлюлаз и протеаз может зависеть от добавок, вносимых при рекультивации. Введение минеральных удобрений способствовало относительно стабильному показателю целлюлазной активности. Внесение в загрязненную почву только ПАВ не вызывало повышения целлюлазной активности на раннем этапе инкубации. Совместное внесение минеральных удобрений и ПАВ оказывало положительный эффект на устойчивость микроскопических грибов к НП.

Таким образом, с целью биодиагностики загрязненных нефтью экосистем разработан оригинальный мультидисциплинарный метод, включающий мони-

торинг и оценку состояния биотических компонентов экосистем – фитоценоза, микробоценоза, зооценоза, а также комплекса абиотических параметров.

По результатам многолетних наблюдений установлены закономерные смены растительных сообществ после рекультивации. Предложен новый подход, позволяющий дать интегральную оценку состояния растительности при восстановительных сукцессиях после разливов нефти, с применением жизненных стратегий растений Раменского-Грайма.

В результате проведенных лабораторных опытов сделано заключение о том, что параметры целлюлазной и протеазной активности могут применяться как показатели эффективности методов рекультивации.

Установлены тенденции многолетней динамики плотности населения ведущих таксономических групп микроартропод; выявлена смена доминирующих таксонов. Разработана оригинальная схема сукцессии зооценоза. Определены таксоны – биомаркеры этапов восстановительной сукцессии. Показано, что параметры разнообразия почвенного зооценоза могут выступать в качестве индикаторов успешности рекультивационных мероприятий.

Впервые предпринята попытка использования данных метагеномного анализа в диагностике состояния почв с нефтяным загрязнением. Выявлена диагностическая значимость ацидобактерий и аскомицетов. Применение метагеномного подхода к оценке эффективности многолетней (более 20 лет) ремедиации загрязненных нефтью субарктических почв является на данный момент уникальным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-05028 мк.

Литература

1. Маганов Р. В., Маркарова М. Ю., Муляк В. В., Загвоздкин В. К., Заикин И. А. Природоохранные работы на предприятиях нефтегазового комплекса. Ч. 1. Рекультивация загрязненных нефтью земель в Усинском районе Республики Коми / Под ред. В. А. Черешнева, А. И. Таскаева. Сыктывкар: Изд-во ИБ Коми НЦ УрО РАН, 2006. 208 с.
2. Атлас Республики Коми по климату и гидрологии / Под ред. А. И. Таскаева. М.: Дрофа; ДиК, 1997. 116 с.
3. Melekhina E. N., Markarova M. Yu., Shchemelinina T. N., Anchugova E. M., Kanev V. A. Secondary successions of biota in oil-polluted peat soil upon different biological remediation methods // Eurasian Soil Science. 2015. V. 48. No. 6. P. 643–653.
4. Мелехина Е. Н., Маркарова М. Ю., Анчугова Е. М., Щемелинина Т. Н., Канев В. А. Определение эффективности методов рекультивации загрязненных нефтью почв // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2016. Вып. 3(27). С. 61–70.
5. Fierer N., Leff J. W., Adams B. J., Nielsen U. N., Bates S. T., Lauber C. L., Owens S., Gilbert J. A., Wall D. H., Caporaso J. G. Cross-biome metagenomic analyses of soil microbial communities and their functional attributes // PNAS. 2012. V. 109. No. 52. P. 21390–21395. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1215210110
6. Новаковский А. Б., Панюков А. Н. Анализ сукцессионной динамики сеяного луга при помощи системы жизненных стратегий Раменского-Грайма // Экология. 2018. № 2. С. 1–9.
7. Grime J. P., Hodgson J. G., Hunt R. Comparative plant ecology: a functional approach to common british species. London: Springer, 1988. 772 p.

8. Hodgson J. G., Wilson P. J., Hunt R. et al. Allocating C-S-R plant functional types: A soft approach to a hard problem // *Oikos*. 1999. V. 85. № 2. P. 282–294.
9. Новаковский А.Б. Взаимодействие Excel и статистического пакета R для обработки данных в экологии // *Вестник ИБ Коми НЦ УрО РАН*. 2016. № 3. С. 26–33.
10. Колешко О. И. Экология микроорганизмов почвы. Минск: Высшая школа, 1981. 176 с.
11. Методы почвенно-зоологических исследований. М.: Наука, 1975. 275 с.
12. Hammer O., Harper D. A. T., Ryan P. D. PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis // *Palaeontologia Electronica*. 2001. No. 4 (1). 9 p.
13. Тарабукин Д. В. Модельная рекультивация ex situ и оценка ферментативной активности лесных подзолистых почв в условиях повышенного нефтяного загрязнения // *Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование*. 2019. Т. 5. № 1. С. 29–43. doi: 10.21684/2411-7927-2019-5-1-29-43
14. Мелехина Е. Н. Восстановление комплексов почвенных беспозвоночных после нефтяного загрязнения: влияние состава и степени развития растительного сообщества // *Вестник ИБ Коми НЦ УрО РАН*. 2019. № 1. С. 9–17. doi: 10.31140/J.VESTNIKIB.-2019.1(208).2
15. Мелехина Е. Н. Восстановительные сукцессии почвенной микрофауны в загрязненных нефтью экосистемах Европейской Субарктики // *Известия РАН. Серия биологическая*. 2020. № 1. С. 1–9 (в печати).

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ ПОЧВ КАК ПРИРОДНЫЕ ИНДИКАТОРЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЙМЕННЫХ ЭКОСИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НЕФТЬЮ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

М. В. Носова^{1,2}, В. П. Середина²

¹ *АО «ТомскНИПИнефть»,*

² *Национальный исследовательский Томский государственный университет,
nosovaMV@tomsknipi.ru, seredina_v@mail.ru*

В условиях роста техногенной нагрузки на окружающую среду актуальными становятся вопросы оценки ее экологического состояния. Почвы – центральное и связующее звено между всеми компонентами биосферы, где сходятся разнообразные миграционные потоки химических элементов. В то же время почва – малоподвижная природная система, миграция загрязняющих веществ в ней происходит крайне медленно, что способствует накоплению различных поллютантов. Однако, несмотря на то, что половина территории России обладает высокой и очень высокой способностью к самоочищению, почвы пойменных экосистем являются почвами с самым низким потенциалом самоочищения (низкая способность к деградации и слабое рассеяние нефти и нефтепродуктов).

Объектами данного исследования послужили нефтезагрязненные аллювиальные почвы нефтяного месторождения (Западная Сибирь), а также их фоновые аналоги. Аллювиальные почвы занимают особое положение в поддержании устойчивости и продуктивности пойменных экосистем. В результате залповых выбросов порыва нефтепровода, основной негативный «пресс» приходится на корнеобитаемый слой и выражается в существенном нарушении всех экологических функций почв.

Для контроля изменения экологического состояния почв, подвергшихся углеводородному загрязнению, был заложен фоновый разрез (Р-1), представленный аллювиальной серогумусовой типично-глеевой средне-мелкой тяжелосуглинистой почвой и включающий следующие горизонты:

АУ_v 1-10 см. Окраска однородная, серо-бурая. Состоит из остатков травянистой растительности различной степени разложения. Густо пронизан корневыми системами луговой растительности. Переход ясный по составу почвенной массы, граница ровная.

АУ_x 13-23 см. Окраска однородная, серо-бурая. Многочисленные корни травянистой растительности. Уплотненный, свежий, мелкокомковатой структуры, легкосуглинистый. Переход постепенный по окраске, граница ровная.

АУС_g 30-40 см. Окраска неоднородная, серо-бурая. Встречаются охристые пятна оксида железа (d около 1 см), серые пятна полуразложившегося органического вещества, присутствуют живые корни. Уплотненный, свежий, мелкокомковатой структуры, среднесуглинистый. Переход ясный по окраске, граница ровная.

ИС_{1g} 45-55 см. Окраска неоднородная, светло-сизая. Наблюдаются многочисленные охристые пятна оксида железа, немногочисленные вытянутые в вертикальном направлении серые пятна полуразложившихся корней. Встречаются единичные живые корни. Уплотненный, свежий, мелкоореховатый, тяжелосуглинистый. Переход ясный по окраске и плотности, граница ровная.

ИС_{2g} 60-70 см. Окраска неоднородная, светло-сизая. Встречаются охристые пятна оксида железа (d 0,7-1,5 см). Просматриваются тонкие корешки. Уплотненный, свежий, бесструктурный, супесь. Переход ясный по окраске и плотности, граница ровная.

ИС_{3g} 80-100 см. Окраска неоднородная, светло-сизая. Представлен чередующимися слоями бурой, ржавой и сизой окраски различной интенсивности и мощности (мощность светло-сизых полос намного меньше по сравнению с бурыми полосами). Рыхлый, свежий, бесструктурный песок.

В эпицентре ореола свежего нефтяного разлива был описан разрез (Р-2), вскрывший хемозем нефтезагрязненный по аллювиальной серогумусовой типично-глеевой почве.

Направленность миграционных процессов в почвах является важным фактором их самоочищения. В объектах исследования рассеяние углеводородов произошло в двух направлениях – латеральном (плоскостной сток) и радиальном (вертикальный сток), что затруднило дифференциацию горизонтов почвенного профиля. В связи с этим образцы почв отбирались послойно (0-10, 10-20, 20-40 см и т.д.).

АУ_{v,x} 0-10 см. Однородный, темно-серый, почти черный, бесструктурный с цементированными глыбистыми включениями с маслянистыми пленками на гранях агрегатов, тяжелосуглинистый, на поверхности присутствует битумная корка, вязкий, мокрый, уплотнен, разнонаправленные корни растительных остатков, встречаются глыбистые агрегаты (d 3,5-5 см), пропитан нефтью с характерным сильным запахом, переход по окраске и структуре не заметен, границы не дифференцируются.

АУ_x 10-20 см. Однородный, тёмно-серый, почти черный, бесструктурный, тяжелосуглинистый, вязкий, сырой, уплотнен, присутствуют корни растительных остатков, встречаются глыбистые агрегаты (d 3-5 см), пропитан нефтью с характерным сильным запахом, переход по окраске не заметен, границы не дифференцируются.

АУС_{g,x} 20-40 см. Неоднородный, тёмно-серый с лёгким буроватым оттенком, бесструктурный с цементированными глыбистыми включениями, тяжелосуглинистый, вязкий, сырой, уплотнен, степень замазученности ниже, чем в предыдущих горизонтах, переход по окраске не заметен, границы не дифференцируются.

ІС_{1g,x} 40-60 см. Неоднородный, темно-серый с охристыми и сизыми пятнами оглеения, бесструктурный с цементированными глыбистыми включениями, тяжелосуглинистый, влажный, уплотнен, загрязнение определяется визуально и по запаху, переход по окраске слабо заметен, границы дифференцируются слабо.

ІС_{2g,x} 60-80 см. Неоднородный, темно-палево-бурый с охристыми и сизыми пятнами оглеения, бесструктурный, среднесуглинистый, влажный, уплотнен, встречаются глыбистые агрегаты (d 3 см), загрязнение определяется визуально и по запаху, переход по окраске заметен, границы дифференцируются слабо.

ІС_{3g,x} 80-100 см. Неоднородный, темно - палевый с охристыми и сизыми пятнами оглеения, бесструктурный, тяжелосуглинистый, влажный, уплотнен, встречаются глыбистые агрегаты (d 2-5 см), загрязнение определяется визуально и по запаху.

Почва, заложенная в 3 м от эпицентра загрязнения (Р-3), диагностирована как хемозем нефтезагрязненный по аллювиальной серогумусовой типично-глеевой почве. В ней выделяются следующие горизонты:

АУ_v 0-10 см. Однородный, тёмно-серый, бесструктурный с цементированными глыбистыми включениями в маслянистой пленке, тяжелосуглинистый, присутствует слабовыраженная битуминозная корка, вязкий, мокрый, уплотнен, присутствуют корни растительных остатков, присутствуют комковатые агрегаты (d 2,5 см), пропитан нефтью переход по окраске не заметен, границы не дифференцируются.

АУ 13-23 см. Однородный, тёмно-серый, бесструктурный с цементированными глыбистыми включениями, тяжелосуглинистый, вязкий, сырой, уплотнен, присутствуют корни растительных остатков, пропитан нефтью, присутствуют глыбистые агрегаты (d 3,5-4 см), переход по окраске не заметен, границы не дифференцируются.

АУС_g 30-40 см. Неоднородный, тёмно-серый с лёгким буроватым оттенком и пятнами оглеения, бесструктурный, тяжелосуглинистый, вязкий, сырой, уплотнен, степень замазученности ниже, чем в предыдущих горизонтах, переход по окраске заметен, границы слабо дифференцируются.

ІС_{1g} 45-55 см. Неоднородный, темно-серый с охристыми и сизыми пятнами оглеения, бесструктурный, тяжелосуглинистый, влажный, уплотнен, присутствуют глыбистые агрегаты (d 2-3 см), загрязнение определяется визуально

и по запаху, переход по окраске слабо заметен, границы слабо дифференцируются.

ПС_{2g} 60-70 см. Неоднородный, темно-палево-бурый с охристыми и сизыми пятнами оглеения, бесструктурный, среднесуглинистый, влажный, уплотнен, загрязнение определяется визуально и по запаху, переход по окраске заметен.

Цвет гумусированных горизонтов загрязненной почвы (АУ_{v,x}, АУС_{g,x}) естественно темный по сравнению с фоновой, что объясняется приносом дополнительных органических поллютантов. Данные наблюдения подтверждаются аналитическими исследованиями: в пропитанной нефтью свежезагрязненной почве центра нефтяного пятна содержание общего углерода достигает 10,7%, в то время как в фоновой почве его содержание составляет 5,4%. Гумусное состояние – важнейший интегральный показатель плодородия почв и устойчивости почв как компонента биосферы. Резкие изменения его состояния отразятся на таких важных экологических функциях почв, как буферный биоценотический экран, санитарная функция, ингибитор и стимулятор биохимических процессов, депо элементов питания и влаги и др.

В гранулометрическом составе нефтешагрязненных почв наблюдаются следующие закономерности: по мере продвижения к эпицентру загрязнения распределение фракций гранулометрического состава (рис.) становится более равномерным, что приводит к ослаблению дифференциации почвенного профиля. Таким образом, в нефтешагрязненных почвах крайне сильно выражена деградация генетических горизонтов, вплоть до полного стирания отличительных первичных признаков естественного профиля.

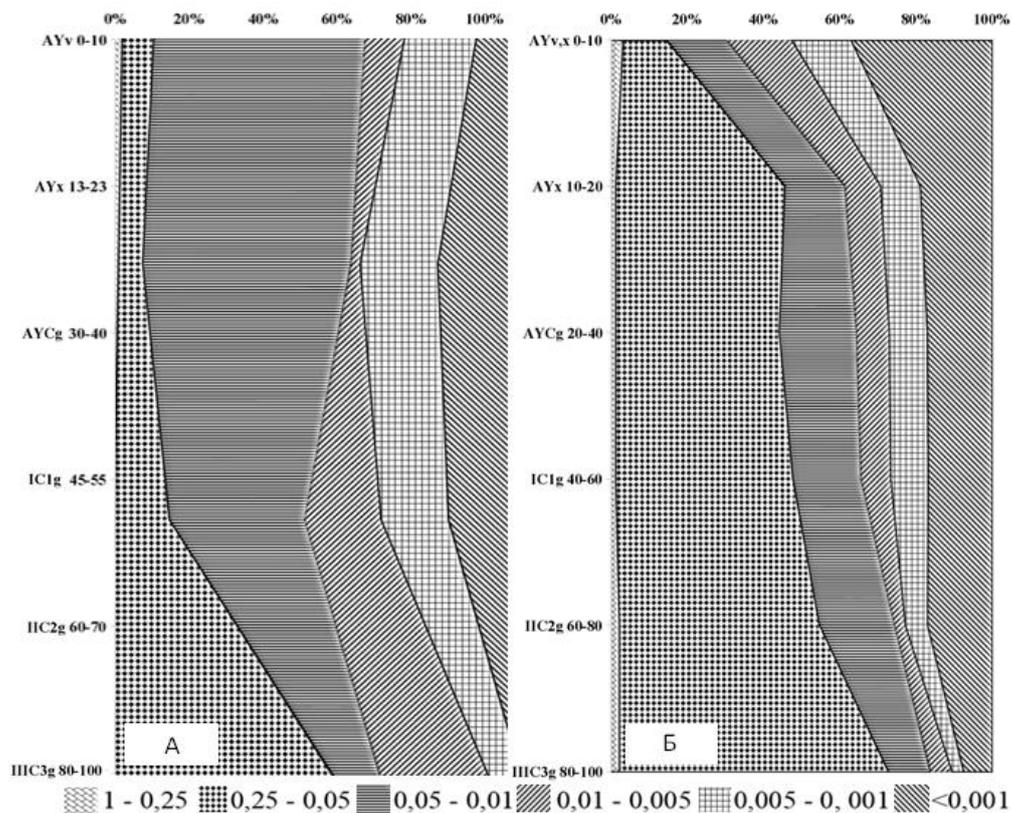


Рис. Гранулометрический состав аллювиальных почв: А – фоновая почва; Б – эпицентр загрязнения

Кроме того, происходит некоторая перегруппировка илистой фракции в сторону увеличения ее содержания в корнеобитаемых горизонтах почв (фон – до 11,5% хемоземы – 18,5 %). Данная закономерность объясняется воздействием нефти на почву в восстановительных условиях, способствующих увеличению количества тонкодисперсных частиц в загрязненных почвах. Такие процессы являются следствием неоднородного распределения поллютанта по профилю и появлению ярко выраженной мозаичности под воздействием нефтяного загрязнения. Прослеживаются изменения структурных агрегатов: в пределах одного генетического горизонта ($AУ_{v,x}$, $AУ_x$, $IC_{1g,x}$, $IC_{2g,x}$) начинают появляться участки с разными типами структурных отдельностей.

В нижних переувлажненных горизонтах исследованных нефтезагрязненных почв (IC_{1g} , $ШС_{2g,x}$, $ШС_{3g,x}$) отмечается утяжеление гранулометрического состава и увеличение количества охристых пятен, подтверждающих усиление глеевого процесса. В результате дополнительного поступления железа из грунтовых вод и нефтяной эмульсии в оглеенных горизонтах происходит усиление анаэробного брожения углеводов, которое способствует подщелачиванию почвенного раствора (в фоновой почве $pH=4,6-4,9$, в хемоземах $pH=7,5-7,8$) и гибели естественной почвенной биоты, обеспечивающей плодородие аллювиальных почв.

Тяжёлые фракции нефти оказывают существенное влияние на агрегатное состояние почв. В фоновых почвах K_d (коэффициент дисперсности) находится на пике в гумусированных горизонтах почвы (8%), тогда как в хемоземах его значения достигают 22%, что указывает на высокую водопрочность контрольных образцов. Данный тренд прослеживался и при полевом визуальном анализе почв: отмечается увеличение глыбистости параллельно с уменьшением содержания агрономически ценных мезоагрегатов. Такие изменения нельзя отнести к положительным явлениям, т.к. неестественный, не зависящий от генезиса почв рост агрономически ценной фракции почвенной структуры за счет слипания микроагрегатов нефтью сопровождается появлением целого ряда весьма негативных свойств и процессов.

Таким образом, сопоставление профилей фоновой и углеводородно-загрязненных почв показало, что в хемоземах выявляется ряд черт, возникших в результате нефтяного воздействия, которое привело к трансформации морфологического облика почвы. Однако, предварительные аналитические исследования указывают на то, что загрязнение почв техногенными углеводородами сопровождается не только изменением морфологических свойств, но и трансформацией гранулометрического состава, а, следовательно, и общего экологического состояния почв.

Литература

1. Середина В. П., Колесникова Е. В., Кондыков В. А., Непотребный А. И., Огнев С. А. Особенности влияния нефтяного загрязнения на почвы средней тайги Западной Сибири // Нефтяное хозяйство. 2017. № 5. С. 108–112. DOI 10.248887/0028-2448-2017-5-108-122.
2. Середина В. П., Садыков М. Е. Почвы нефтяных месторождений средней тайги Западной Сибири и прогнозная оценка опасности загрязнения органическими поллютантами // Сибирский экологический журнал. 2011. Вып. 18 № 5. С. 617–623.

3. Середина В. П., Непотребный А. И., Садыков М. Е. Характер изменения свойств почв нефтезагрязненных экосистем в условиях гумидного почвообразования // Вестник КрасГАУ. 2010. № 10. С. 49–54.

СОДЕРЖАНИЕ БОРА В ЛУГОВОЙ И ПАХОТНОЙ ПОЧВАХ

А. Ф. Карпенко

*УО «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины»,
ГНУ «Институт радиобиологии», г. Гомель, kaf51@list.ru*

Почвы и растения – важные компоненты биологической среды, которая может быть в целом охарактеризована как огромная, сложная и постоянно изменяющаяся часть биосферы [1, 2]. Распространенность микроэлементов в почвах влияет на поступление этих элементов в живые организмы и поэтому имеет большое значение в исследованиях в области охраны окружающей среды и производства продуктов питания [3, 4].

Поведение бора в почвах широко изучалось. Концентрация его в почвенных растворах относительно высока и может составлять 67–3000 мкг/л. Суммарные содержания бора в поверхностном слое почв изменяются от 1 до 467 мг/кг при средних значениях 9–85 мг/кг. Самые низкие его концентрации установлены в песчаных и супесчаных почвах, а наивысшие – в солончаках [5].

На чувствительные к бору сельскохозяйственные культуры (например, зерновые) оказывают влияние даже низкие его концентрации в почвенных растворах (около 1 мг/л). Многие другие культуры могут быть нечувствительны и к 5 мг/л, но 10–15 мг/л токсичны даже для толерантных видов [6, 7].

Цель работы – провести анализ результатов исследований на содержание бора в почвах сельскохозяйственных районов Гомельской области [8].

В 2017 г. Гомельской областной проектно-изыскательской станцией (ОПИСХ) было повторно изучено содержание бора в сельскохозяйственных почвах шести районов Гомельской области, до этого оно проводилось в 2013 г. Как следует из таблицы 1 по содержанию бора почвы сельскохозяйственных угодий распределяются по группам с применением интервальной градации показателей. Например, для дерново-подзолистых почв установлены интервалы показателей бора менее 0,30; 0,31–0,70; 0,71–1,00 и более 1,01 мг/кг почвы. Анализ результатов исследований свидетельствует, что от 57,5% до 90,6% площадей пахотных земель в настоящее время содержат бор в пределах от 0,31 до 0,70 мг/кг почвы. В то же время, если удельный вес площадей первого интервала (менее 0,3 мг/кг почвы) в 2013 г. составил 0,6% от всей площади обследованных площадей, то в 2017 г. площадей в данном интервале увеличилось в 9,3 раза. Также увеличилось количество площадей в третьем интервале с 10,2% до 16,3% и в четвертом интервале с 5,6% до 6,2%. Во втором интервале (0,31–0,70 мг/кг бора в почве) произошло уменьшение площадей на 11,7% с 83,6 до 71,9%.

Из этого следует, что за счёт интервала 0,31–0,70 мг/кг бора в почве произошло увеличение на 5% площадей в интервале менее 0,3 мг/кг бора в почве и на 6,7% увеличение количества площадей в интервалах более 0,71 мг/кг почвы.

Таблица 1

**Агрохимическая характеристика пахотной почвы шести районов
Гомельской области по содержанию бора**

Наименование района	Год обследования	Площадь, га	Содержание бора, мг/кг почвы							
			менее 0,30 ^x		0,31–0,70		0,71–1,00		более 1,01	
			менее 1,09 ^{xx}		1,10–2,09		2,10–3,09		более 3,10	
		га	%	га	%	га	%	га	%	
Октябрьский	2013	23791	280	1,2	15443	64,9	3970	16,7	4098	17,2
	2017	27203	699	2,6	15631	57,5	4471	16,4	6402	23,5
	+ -	3412	419	1,4	188	-7,4	501	-0,3	2304	6,3
Мозырский	2013	21808	64	0,3	21123	96,8	478	2,2	143	0,7
	2017	22864	1058	4,6	20698	90,6	1051	4,6	57	0,2
	+ -	1056	994	4,3	-425	-6,2	573	2,4	-86	-0,5
Лоевский	2013	23292	138	0,6	17446	74,9	3473	14,9	2235	9,6
	2017	23023	2106	9,1	17106	74,4	2843	12,3	968	4,2
	+ -	-269	1968	8,5	-340	-0,5	-630	-2,6	-1267	-5,4
Буда-Кошелёвский	2013	51919	135	0,3	44720	86,1	5919	11,4	1145	2,2
	2017	59756	2947	4,9	38987	65,2	14505	24,3	3317	5,6
	+ -	7837	2812	4,6	-5733	-20,9	8586	12,9	2172	3,4
Кормянский	2013	30834	240	0,8	27311	88,5	2864	9,3	419	1,4
	2017	31667	2554	8,1	22408	70,7	6257	19,8	448	1,4
	+ -	833	2314	7,3	-4903	-17,8	3393	10,5	29	0
Чечерский	2013	22639	108	0,5	20501	90,6	1501	6,6	529	2,3
	2017	22686	998	4,4	16551	73,0	4593	20,2	544	2,4
	+ -	47	890	3,9	-3950	-17,6	3092	13,6	15	0,1

Примечание: x – градация для минеральных почв, xx – градация для торфяных почв.

Определение средневзвешенного содержания бора в пахотной почве в целом по шести районам на 0,02 мг/кг было выше в сравнении с предыдущим обследованием данных почв (рис. 1). Исключение составлял лишь показатель в Лоевском районе, где он был ниже на 0,08 мг/кг почвы. Колебание средневзвешенного показателя по отдельным районам в 2013 г. находилось в пределах 0,44–0,72 мг/кг, в 2017 г. – 0,49–0,76 мг/кг почвы.

Одновременно с пахотными почвами обследовались и луговые почвы (табл. 2). С этой целью были отобраны пробы почвы луговых земель на площади 66,97 тыс. га в 2013 г. и 57,0 тыс. га в 2017 г. Распределение площадей по группам в соответствии с удельной концентрацией бора в почве показало, что если в 2013 г. в 1-ю группу их входило 0,7%, во 2-ю группу 67,6%, 3-ю группу 16,3% и 4-ю группу 15,4%, то в 2017 г. – соответственно 2,5, 55,2, 21,7 и 20,6%.

Из этих показателей следует, что количество луговых почв с самым низким содержанием бора (первая группа) приросло на 1,8%. Отмечен прирост площадей в третьей на 5,4% и в четвёртой группе на 5,2%. Увеличение количества площадей в перечисленных группах произошло за счёт их снижения на

12,4% во второй группе. Обращает на себя внимание тот факт, что если в 2013 г. в Лоевском и Чечерском районах угодий с содержанием бора в почве менее 0,3 мг/кг не было обнаружено, то уже в 2017 г. таких площадей установлено в количестве 462 га и 51 га соответственно.

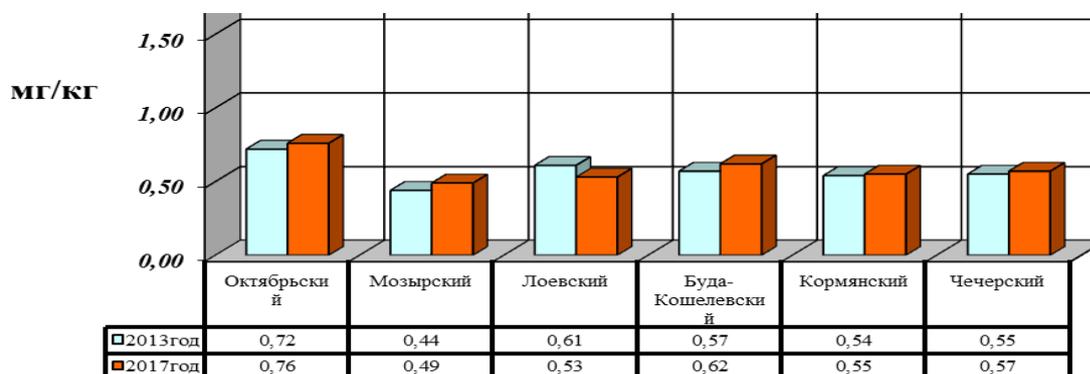


Рис. 1. Средневзвешенное содержание бора в пахотной почве обследованных районов в 2013 и 2017 гг.

Таблица 2

**Агрохимическая характеристика луговой почвы
шести районов Гомельской области по содержанию бора**

Наименование района	Год обследования	Площадь, га	Содержание бора, мг/кг почвы							
			менее 0,30 ^x		0,31–0,70		0,71–1,00		более 1,01	
			менее 1,09 ^{xx}		1,10–2,09		2,10–3,09		более 3,10	
			га	%	га	%	га	%	га	%
Октябрьский	2013	12896	275	2,1	5986	46,4	3223	25,0	3412	26,5
	2017	10574	176	1,7	3951	37,4	2263	21,4	4184	39,5
	+-	-2322	-99	-0,4	-2035	-9,0	-960	-3,6	772	13
Мозырский	2013	7770	93	1,2	6720	86,4	618	8,0	339	4,4
	2017	7990	287	3,6	5873	73,5	1425	17,8	405	5,1
	+-	220	194	2,4	-847	-12,9	807	9,8	66	0,7
Лоевский	2013	8263	0	0,0	4874	59,0	1785	21,6	1604	19,4
	2017	9085	462	5,1	5909	65,1	1475	16,2	1239	13,6
	+-	822	462	5,1	1035	6,1	-310	-5,4	-365	-5,8
Буда-Кошелевский	2013	24205	189	0,8	15502	64,0	4458	18,4	4056	16,8
	2017	17233	334	1,9	7441	43,3	4488	26,0	4970	28,8
	+-	-6972	145	1,1	-8061	-20,7	30	7,6	914	12
Кормянский	2013	6627	17	0,3	4887	73,7	1029	15,5	694	10,5
	2017	5030	86	1,7	2386	47,4	1524	30,3	1034	20,6
	+-	-1597	69	1,4	-2501	-26,3	495	14,8	340	10,1
Чечерский	2013	7113	0	0,0	5429	76,3	646	9,1	1038	14,6
	2017	7121	51	0,7	4607	64,7	1300	18,3	1163	16,3
	+-	8	51	0,7	-822	-11,6	654	9,2	125	1,7

Примечание: x – градация для минеральных почв, xx – градация для торфяных почв.

Сравнение количества почв пахотных и луговых площадей по содержанию бора свидетельствует, о том что если в 2013 г. 0,6–0,7% пахотных и луговых почв находилось в первой группе (было примерно одинаковое количество),

то в 2017 г. – уже 5,6% пахотных и 2,5% луговых. Это говорит о том, что произошло снижение содержания бора в обоих видах почв, причём в пахотной – в 2,2 раза больше, чем в луговой.

Изменение средневзвешенных показателей содержания бора через четырёхлетний период на почвах улучшенных луговых угодий приведено на рисунке 2. Так, только в Лоевском районе данный показатель в 2017 г. был меньше на 0,1 мг/кг почвы, а в Октябрьском районе он увеличился на 0,11 мг/кг, Мозырском районе – на 0,07 мг/кг почвы, в Буда-Кошелёвском – на 0,17 мг/кг почвы, в Кормянском – на 0,13 мг/кг почвы и в Чечерском районе – на 0,01 мг/кг почвы. Колебания средневзвешенного показателя по отдельным районам в 2013 году находилось в пределах 0,52–0,83 мг/кг, в 2017 г. – 0,59–0,94 мг/кг почвы. Средневзвешенное содержание в луговой почве бора в 2013 г. было в количестве 0,70 мг/кг почвы, в 2017 г. – 0,77 мг/кг почвы или было больше на 0,07 мг/кг почвы.

Сравнение изменения средневзвешенных показателей содержания бора в пахотной и луговой почвах свидетельствует, что если за четырёхлетний период на пахотной почве прирост показателя составил 0,02 мг/кг почвы, то на луговых угодьях – 0,07 мг/кг. Следовательно, скорость накопления бора в луговой почве оказалась более чем в 3,5 раза выше в сравнении с пахотной почвой.

Таким образом, бор относится к элементам, имеющим большое значение для роста и развития растений. Основным источником бора для растений является почва. Анализ результатов исследований по содержанию бора в почвах сельскохозяйственных районов Гомельской области свидетельствует о колебании его средневзвешенных показателей в пределах 0,44–0,72 мг/кг в 2013 г. и 0,49–0,76 мг/кг в 2017 г. в пахотной почве, в луговой – соответственно 0,52–0,83 и 0,59–0,94 мг/кг. Средневзвешенное содержание бора в луговой почве в 2013 году имело значение на уровне 0,70 мг/кг, через четыре года – 0,77 мг/кг, в пахотной почве соответственно – 0,57 и 0,59 мг/кг почвы. Следовательно, за четырёхлетний период в пахотной почве содержание бора увеличилось на 0,02 мг/кг почвы, в почвах лугов – 0,07 мг/кг.

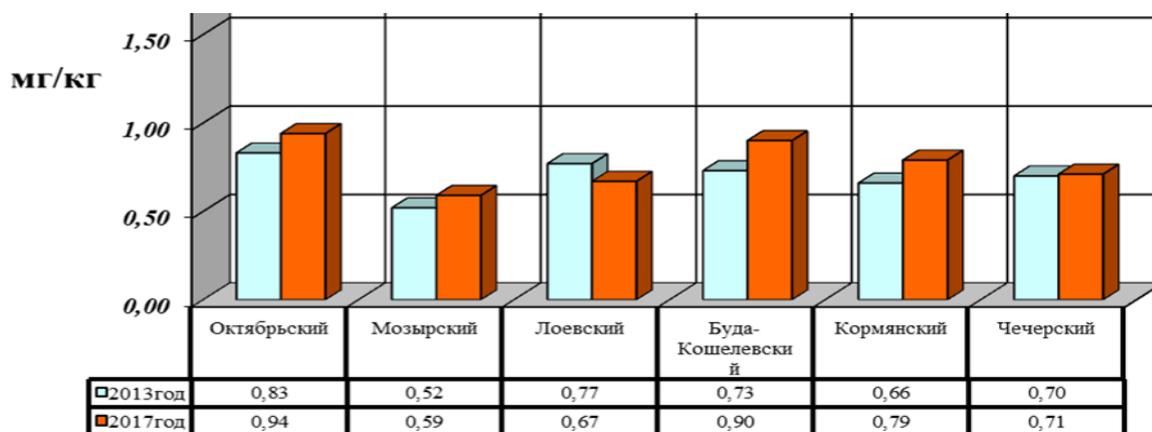


Рис. 2. Средневзвешенное содержание бора в луговой почве обследованных районов в 2013 и 2017 гг.

Наблюдается перераспределение количества площадей с содержанием бора 0,31–0,70 мг/кг в сторону с более низким содержанием в почве бора и в сторону с более высоким его содержанием. Так, если в 2013 г. 0,6% обследованных площадей пахотных почв имели удельную концентрацию бора менее 0,3 мг/кг почвы, то по состоянию на 2017 г. уже 5,6%, соответственно луговых почв – с 0,7% до 2,5%. Прирост в 2017 г. пахотных площадей с содержанием бора выше 0,71 мг/кг составил 6,7%, луговых 10,6%.

Литература

1. Подоляк А. Г., Валетов В. В., Карпенко А. Ф. Научные аспекты сельскохозяйственного производства в постчернобыльских условиях. Мозырь: МГПУ им. И. П. Шамякина, 2017. 240 с.
2. Кормопроизводство : учебник для студентов высших учебных заведений по агрономическим специальностям / А. А. Шелюто [и др.]; под ред А. А. Шелюто. Минск: ИВЦ Минфина, 2009. 472 с.
3. Георгиевский В. И., Анненков Б. Н., Самохин В. Т. Минеральное питание животных. М.: Колос, 1979. 471 с.
4. Карпенко А. Ф. Эколого-экономические проблемы агропроизводства Гомельской области после Чернобыльской катастрофы: монография. Брянск: Дельта, 2012. 258 с.
5. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях / Пер. с англ. М.: Мир, 1989. С. 118–135.
6. Школьник М. Я. Основная концепция физиологической роли бора в растениях // Физиология растений. Вып. 21. 1974. С. 174.
7. Алиханова О. И. Токсическое действие бора на растения // Агрохимия. № 7. 1980. С. 98.
8. Рекомендации по оптимизации системы применения удобрений под многолетние злаковые и бобово-злаковые травосмеси на загрязненной радионуклидами торфяных почвах / Подгот. А. Г. Подоляк [и др.]. Минск: Институт радиологии, 2012. 40 с.

ЗАПАСЫ УГЛЕРОДА И АЗОТА В ПОЧВАХ РАЗНЫХ ВЫСОТНЫХ ПОЯСОВ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

Н. В. Уляшев¹, В. В. Старцев², А. А. Дымов²

¹ *Сыктывкарский государственный университет им. Путьирима Сорокина, ulyashev.n@gmail.com*

² *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, vik.startsev@gmail.com*

Биогеохимическая активность углерода и азота обуславливает необходимость всестороннего изучения их биологической значимости. В настоящее время существует достаточное количество работ, связанных с изучением различных форм углерода и азота [1–3]. Наши исследования были связаны с оценкой запасов этих элементов, сосредоточенных в почвах Приполярного Урала, которые не затронуты антропогенным воздействием на территории особо охраняемых природных территорий (ООПТ). Почвы являются одним из основных компонентов экосистем, в них сосредоточено 2/3 органического углерода нашей планеты – примерно 1395 Гт. Если запасы углерода и азота в почвах равнин изучены достаточно хорошо [4, 5], то в почвах горных экосистем высоких широт исследования имеют единичный характер [6].

Цель работы – оценить запасы углерода и азота в почвах разных высотных поясов Приполярного Урала.

Для исследуемой территории характерна четко выраженная вертикальная поясность. На Приполярном Урале выделяют горно-лесной (450–500 м), подгольцовый (500–550 м.) и горно-тундровый (от 550 до 800–850 м) пояса [7]. Район исследования располагался в северной части Приполярного Урала на территории национального парка «Югыд ва». Согласно почвенно-географическому районированию территория исследования относится к округу Приполярного Урала горно-тундровых и горно-лесных глееподзолистых потечно-гумусовых почв. Каждому высотному поясу соответствует свой тип почв. Горно-лесной пояс представлен лиственничниками. В подгольцовом поясе преобладают разнотравные луга и луговины. В горно-тундровом поясе формируется лишайниково-кустарничково-зеленомошная растительность на вершинах склонов. В подножьях склонов формируется мохово-кустарничковая растительность и почвы характеризуются близким подстилением многолетнемерзлыми породами (ММП) [8].

Химический анализ почв выполнен в ЦКП «Хроматография» Института биологии Коми НЦ УрО РАН общепринятыми методами [9]. Названия почв даны по [10]. Запасы углерода и азота рассчитывали по формуле $Z=0,1 * C * Sb * H$ согласно [11] с учетом рекомендаций [12]. Где, Z – запасы элемента (кг м^{-2}), C – содержание элемента (%), Sb – плотность почвы (г см^{-3}), H – мощность горизонта (см). Определение запасов проводили до глубины 0–50 см, поскольку в большинстве почв наблюдалось близкое подстиление плотными горными породами или льдистыми многолетнемерзлыми породами, что существенно влияло на точность определения [13]. Для расчета запасов элементов было выбрано по 2 почвы из каждого высотного пояса. В горно-тундровом поясе были выбраны подбур иллювиально-гумусовый (I) и подбур глееватый иллювиально-гумусовый (II). Подгольцовый пояс представлен дерново-криометаморфической стратифицированной (I) и дерново-криометаморфической почвами (II). В горно-лесном поясе – торфяно-подзол иллювиально-железистый потечно-гумусовый криометаморфизованный (I) и подзол иллювиально-железистый (II). Почвы с ММП представлены торфяно-криоземом (I) и глееземом мерзлотным (II).

Проведенные нами исследования позволили выявить, что запасы углерода в исследованных почвах горно-тундрового пояса составляют от 8,6 до 39,4 кг м^{-2} , запасы азота – от 0,77 до 2,40 кг м^{-2} (табл. 1). Большие значения запасов углерода характерны для почв с морфологически диагностируемыми признаками иллювиирования органического вещества в верхние минеральные горизонты. Наиболее контрастно это проявляется для подбура глееватого иллювиально-гумусового. Для рассматриваемых почв характерно изменение соотношения углерода и азота, аккумулярованных в органогенных и минеральных горизонтах. Для почв горно-тундрового пояса вклад минеральных горизонтов в общие запасы углерода составляет от 83 до 88%. Вклад органогенных горизонтов от 12 до 17%, соответственно. Доля запасов азота в органогенных горизонтах уменьшается от 12 до 5%. Вероятно, возрастание гидроморфизма почв

вершин склонов способствует ослаблению разложения растительного опада и консервации органического вещества в органогенных и минеральных горизонтах.

Таблица 1

Запасы углерода и азота в исследованных почвах

Участок	Горизонт	Глубина, см	C, %	N, %	H, см	Sb, г см ⁻³	C, кг м ⁻²	N, кг м ⁻²
Горно-тундровый пояс								
I	O	0–5	14,2	0,85	5	0,21	1,5	0,09
	BH	2–20	2,5	0,19	15	1,34	3,7	0,32
	BC	20–40	1,0	0,10	20	1,64	2,5	0,26
	C	40–65	0,7	0,08	10	1,56	0,8	0,10
Запасы в верхних 50 см профиля / вклад подстилки, %							8,6 / 17	0,77 / 12
II	O	0–10	40,6	0,9	10	0,12	4,9	0,11
	BH	10–20	13,2	0,79	10	2,80	27,7	1,66
	BCg	20–40	1	0,09	20	2,90	4,5	0,40
	Cg	40–60	0,9	0,09	10	3,30	2,3	0,23
Запасы в верхних 50 см профиля / вклад подстилки, %							39,4 / 12	2,40 / 5
Подгольцовый пояс								
I	O(F+H)	0–5	38,7	2,00	5	0,12	2,3	0,12
	A _{yr}	5–25	8,2	0,73	20	0,79	12,9	1,15
	CRM	25–40	0,8	0,11	25	1,27	2,6	0,34
Запасы в верхних 50 см профиля / вклад подстилки, %							17,8 / 10	1,61 / 6
II	O	0–5	36,5	2,38	5	0,07	1,3	0,08
	A _Y	5–15	4,9	0,46	10	0,75	3,7	0,35
	A _{Y2}	15–25	2,9	0,29	10	1,08	3,1	0,31
	A _{YB}	25–45	1,4	0,14	25	1,33	4,7	0,47
Запасы в верхних 50 см профиля / вклад подстилки, %							12,7 / 9	1,21 / 7
Горно-лесной пояс								
I	O	0–18	37,3	0,97	18	0,03	2,2	0,06
	E _h	18–25	3,5	0,23	7	1,12	2,7	0,18
	BF	25–32	2,6	0,18	25	1,43	9,3	0,65
Запасы в верхних 50 см профиля / вклад подстилки, %							14,3 / 16	0,88 / 15
II	O	0–10	40,7	1,52	10	0,06	2,4	0,09
	E	10–22	1,3	0,10	12	1,47	2,2	0,18
	B _f	22–40	0,8	0,06	18	1,59	2,1	0,17
	BC	40–60	0,5	0,05	10	3,00	1,4	0,14
Запасы в верхних 50 см профиля / вклад подстилки, %							8,2 / 30	0,58 / 16
Горно-тундровый пояс с ММП								
ГТМ1	T	0–20(30)	35,1	1,06	30	0,05	5,3	0,16
	CR _g	20(30)–45	4,4	0,18	15	1,54	10,2	0,42
	CR _L	45–70	1,1	0,07	5	1,22	0,7	0,04
Запасы в верхних 50 см профиля / вклад подстилки, %							16,1 / 33	0,62 / 26
ГТМ4	O	0–8	41,4	0,87	8	0,16	5,3	0,11
	G	8–22	0,8	0,08	14	1,91	2,1	0,21
	BC _g	22–45	0,7	0,07	23	1,83	3,6	0,36
	C _g L	45-↓	0,1	0,06	5	1,78	0,1	0,05
Запасы в верхних 50 см профиля / вклад подстилки, %							11,1 / 48	0,73 / 20

Почвы подгольцового пояса характеризуются высокими концентрациями органического углерода. Запасы элементов в них варьируют от 12,7 до

17,8 кг м⁻² углерода и 1,21–1,61 кг м⁻² азота, соответственно. Запасы в подстилках почв подгольцового пояса соответствуют 9–10% от общих запасов углерода и 6–7% азота. Вклад минеральных горизонтов в запасы углерода (90–91%) и азота (93–94%) существенно больше. Разнотравная растительность не способствует формированию мощного органогенного горизонта, однако, обуславливает внутрипочвенное поступление органического вещества в минеральные горизонты. Таким образом, вклад органогенных горизонтов почв подгольцового пояса в общие запасы элементов сравнительно ниже, чем в других рассматриваемых поясах.

Наиболее высокими запасами углерода и азота в почвах горно-лесного пояса характеризуются торфяно-подзолы потечно-гумусовые с высокими концентрациями органического углерода в подзолистом и иллювиально-гумусовом горизонте. В них аккумулируется до 14,3 кг м⁻² углерода и 0,88 кг м⁻² азота. Вклад органогенных горизонтов в общие запасы составляет всего 15–16%, минеральных 84–85%. Наименьшими запасами углерода и азота характеризуются подзолы иллювиально-железистые. Они содержат 8,2 кг м⁻² углерода и 0,58 кг м⁻² азота. Запасы углерода в подстилках составляют 2,4 кг м⁻² (вклад – 30%), азота – 0,09 кг м⁻² (16%). В минеральных горизонтах подзолов сосредоточено 5,8 кг м⁻² запасов углерода (70%) и 0,62 кг м⁻² азота (84%).

В почвах горно-тундрового пояса, формирующихся в нижних частях склонов и подстилаемых многолетнемерзлыми породами, аккумулировано от 11,1 до 16,1 кг м⁻² углерода и от 0,62 до 0,73 кг м⁻² азота. Минеральные горизонты почв с ММП хорошо сохраняют и аккумулируют органическое вещество. Для них характерно снижение вклада минеральных горизонтов в общие запасы углерода. Пул запасов углерода в минеральных горизонтах мерзлотных почв варьирует от 52 до 67%. В почвах горно-тундрового пояса, характеризующихся присутствием многолетнемерзлых (льדיстых) пород в профиле, значителен вклад органогенных горизонтов в общие запасы углерода. Запасы углерода в органогенных горизонтах составляют 5,3 кг м⁻² (67–74%), а запасы азота – 0,11–0,16 кг м⁻² (52–80%).

Таким образом, расчет запасов углерода и азота в почвах Приполярного Урала показал, что они в значительной степени обусловлены принадлежностью к отдельным ландшафтам, растительному поясу, характеру растений в напочвенном покрове.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-34-00618.

Литература

1. Tarnocai C., Canadell J.G., Schuur E.A. Soil organic carbon pools in the northern circumpolar permafrost region // Global biogeochemical cycles. 2009. Vol. 23. GB2023.
2. Dymov A. A., Zhangurov E. V., Hagedorn F. Soil organic matter composition along altitudinal gradients in permafrost affected soils of the Subpolar Ural Mountains // Catena. 2015. Vol. 131. P. 140–148.
3. Шепелев А. Г., Старостин Е. В., Фёдоров А. Н., Максимов Т. Х. Предварительный анализ запасов органического углерода и азота в породах ледового комплекса Центральной Якутии // Наука и образование. 2016. № 2. С. 35–42.

4. Орлов Д. С., Бирюкова О. Н., Розанова М. С. Дополнительные показатели гумусного состояния почв и их генетических горизонтов // Почвоведение. 2004. № 8. С. 918–926.
5. Рыжова И. М., Подвезенная М. А. Пространственная вариабельность запасов органического углерода в почвах лесных и степных биогеоценозов // Почвоведение. 2008. № 12. С. 1429–1437.
6. Дымов А. А., Жангуров Е. В., Старцев В.В. Почвы северной части Приполярного Урала: морфология, физико-химические свойства, запасы углерода и азота // Почвоведение. 2013. № 5. С. 507–516
7. Горчаковский П. Л. Растительный мир высокогорий Урала // М.: Наука, 1975. 248 с.
8. Старцев В. В., Жангуров Е. В., Дымов А. А. Характеристика почв высотных поясов хребта Яптикнырд (Приполярный Урал) // Вестн. Том. гос. ун-та. Биология. 2017. № 38. С. 6–27.
9. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л. А. Воробьевой. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
10. Полевой определитель почв России. М.: Почвенный институт им В. В. Докучаева, 2008. 182 с.
11. Смагин А. В., Садовникова Н. Б., Смагина М. В., Глаголев М. В., Шевченко Н. М., Хайдамова Д. Д., Губер Л. К. Моделирование динамики органического вещества почв. М.: Изд-во МГУ, 2001. 120 с.
12. Hiederer R., Köchy M. Global Soil Organic Carbon Estimates and the Harmonized World Soil Database. Publications Office of the European Union. 2011. 79 p.
13. Подвезенная М. А., Рыжова И. М. Зависимость вариабельности запасов углерода в почве от пространственной структуры растительного покрова лесных биогеоценозов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2010. № 4. С. 3–9.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИТОТОКСИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЧВЫ

И. Д. Свистова, И. И. Корецкая
Воронежский государственный педагогический университет,
i.svistova@mail.ru

Фитотоксическая активность почвы широко используется в качестве одного из показателей ее биологической активности [1]. Под этим термином понимают способность почвы ингибировать рост и развитие растений в результате накопления токсических веществ. Абиогенные причины развития фитотоксикоза почвы могут определяться накоплением тяжелых металлов, нефтепродуктов, пестицидов и других поллютантов, а также значительным подкислением или защелачиванием. К биогенным факторам относятся микробные токсины, которые выделяются в почву токсигенными микроорганизмами [2].

В литературе известны различные методы определения фитотоксической активности почвы, причем разные исследователи используют свои вариации и единицы оценки, что затрудняет сравнение результатов, полученных авторами. Элюатный метод предусматривает приготовление вытяжки из почвы, замачивание семян растений в этом растворе и наблюдение за процессом их прорастания; некоторые авторы используют прямой метод оценки прироста побегов растений в почвенном экстракте; в вегетационных опытах применяют полив растений, выращенных на стерильном песке, вытяжкой из почвы и наблюдение

за приростом биомассы [3]. Отмечают, что этим методом можно оценить токсический эффект на растения только веществ, экстрагируемых из почвы водой [4].

Контактный метод определения фитотоксической активности почвы предусматривает непосредственный контакт тест-растений (как правило, используют семена растений) с почвенными пластинками [5]. В этом случае на всхожесть семян и рост проростков оказывают влияние как экстрагируемые водой, так и сорбированные почвенными частицами вещества. Модификация контактного метода – метод инициированного микробного сообщества (ИМС) – позволяет оценить роль почвенного микробного сообщества в развитии фитотоксикоза почвы [5, 6]. Для этого на поверхности почвенной пластинки иницируют микробную сукцессию путем напыления крахмала как универсального трофического субстрата. Через определенное время инкубации в стерильных условиях при оптимальной влажности на поверхности почвенной пластинки формируется микробное сообщество, и семена тест-растений раскладываются на поверхность прямо на выросшие колонии микроорганизмов. Считается, что чем больше разница между показателями в опытах с почвенными пластинками и с ИМС, тем больше вклад биогенного фактора, если разница небольшая, основной вклад вносит накопление в почве поллютантов [1].

В качестве тест-растений в работах разных авторов используют травянистые однодольные (овес, пшеницу) или двудольные растения (кресс-салат и другие) или древесные растения (березу, тополь) [3, 6].

Целью работы было изучение информативности методов определения фитотоксической активности почвы, а также поиск чувствительного тест-растения.

Объект исследования – почвы различных городских зон г. Воронежа, контроль – пригородная почва, расположенная на расстоянии 30 км от города.

Фитотоксическую активность почвы определяли несколькими методами. Элюатный метод: семена тест-растений замачивали на сутки в 10%-ной почвенной вытяжке и проращивали в чашках Петри на влажной фильтровальной бумаге. Контактный метод выполняли в двух модификациях: метод почвенных пластинок (60% полной полевой влагоемкости), и метод ИМС (на почвенной пластинке формировали амилолитическое микробное сообщество, инкубация в течение двух недель). Семена тест-растений раскладывали на поверхность. Результаты оценивали через 3 суток по степени ингибирования роста корня проростков.

Из 18 изученных тест-растений разных семейств наиболее чувствительными были крестоцветные, в дальнейшем использовали семена редиса (сорт «Жара»). Из тестируемых показателей наиболее информативным оказалось определение ингибирования роста корня проростка по сравнению с показателями всхожести семян и энергии прорастания.

Сравнительная оценка чувствительности трех методов определения фитотоксической активности почвы была проведена на примере городских почв г. Воронежа (табл.).

Фитотоксическая активность почв разных зон г. Воронежа

Ингибирование, %	Контроль	Городские зоны		
		рекреации	селитебные	транспортные
<i>Почвенная вытяжка</i>				
<u>min-max</u>	<u>4-5</u>	<u>4-6</u>	<u>3-7</u>	<u>6-13</u>
средн.	4,3	5,3	5,3	10,3
превышение контроля	–	1,2	1,2	2,4
<i>Почвенные пластинки (нативная почва)</i>				
<u>min-max</u>	<u>7-10</u>	<u>8-14</u>	<u>7-30</u>	<u>27-42</u>
средн.	8,3	10,0	28,7	36,3
превышение контроля	–	1,2	3,5	4,4
<i>Почвенные пластинки с ИМС</i>				
<u>min-max</u>	<u>8-10</u>	<u>7-15</u>	<u>22-40</u>	<u>42-54</u>
средн.	8,7	10,7	39,0	51,3
превышение контроля	–	1,3	4,3	5,9

Всеми методами в городских почвах Воронежа выявлена одинаковая тенденция – возрастание фитотоксической активности в ряду рекреации < селитебные зоны < транспортные зоны. Однако чувствительность методов заметно различалась.

При использовании метода элюатного тестирования различия с контролем (пригородная почва) обнаружено только в почве транспортной зоны, фитотоксическая активность была в 2,2–2,4 раза выше по показателям ингибирования всхожести семян и роста корня тест-растения.

При использовании контактного метода почвенных пластинок достоверные различия с контролем обнаружены уже для почвы рекреационных зон (фитотоксическая активность возрастала в 1,2–1,4 раза), в селитебных зонах рост показателя составил до 1,5–3,5 раз, а в транспортных зонах – до 4,1–4,4 раз. Эти результаты хорошо соответствуют росту уровня загрязнения почвы в городских зонах Воронежа [7].

Наибольшую чувствительность продемонстрировал контактный метод с ИМС. Различия с контролем достигали в почве селитебной зоны города 2,6–4,3 раз, а в почве транспортной зоны 4,6–5,9 раз. По разнице результатов, полученных этим методом и методом ИМС, можно установить вклад биогенного фактора в фитотоксикоз почвы, однако последний метод требует заметно большего времени.

В наиболее нарушенных и загрязненных почвах селитебной и транспортной зон Воронежа средние показатели фитотоксической активности заметно сдвинуты в сторону максимальных значений, что указывает на микромозаичность загрязнения почвы в этих городских зонах.

В целом, в качестве параметра биоиндикации почвы может быть рекомендовано определение фитотоксической активности почвы контактным методом по показателю ингибирования роста корня проростка с использованием в качестве тест-объекта семян редиса. Для оценки микромозаичности почвы необходимо в каждой точке отбора анализировать не средний образец, составлен-

ный из нескольких проб, а каждую пробу отдельно, и сравнивать средний показатель фитотоксической активности с диапазоном минимального – максимального значения.

Литература

1. Звягинцев Д. Г., Бабьева И. П., Зенова Г. М. Биология почв. М.: МГУ, 2005. 448 с.
2. Экология микроорганизмов / Под ред. А. И. Нетрусова. М.: Академия, 2007. 382 с.
3. Методы экспериментальной микологии / Под ред. В. И. Билай. Киев: Наукова думка, 1982. 552 с.
4. Бардина Т. В., Кулибаба В. В., Чугунова М. В. и др. Диагностика экотоксичности почв промышленных объектов с помощью биотест-систем // Проблемы региональной экологии. 2006. № 2. С. 20–25.
5. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Под ред. Д. Г. Звягинцева. М.: МГУ, 1991. 304 с.
6. Теппер Е. З., Шильникова В. К., Переверзева Г. И. Практикум по микробиологии. М.: Дрофа, 246 с.
7. Назаренко Н. Н., Каверина Н. В., Свистова И. Д. Оценка загрязнения тяжелыми металлами и углеводородами почв урбоэкосистемы Воронежа // Черноземы Центральной России: генезис, эволюция и проблемы рационального использования. Воронеж, 2017. С. 380–384.

ОСОБЕННОСТИ ПОЧВ МЕДВЕДСКОГО БОРА

Е. В. Дабах^{1,2}, Т. И. Кутявина¹

¹ *Вятский государственный университет, ecolab2@gmail.com*

² *Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН*

Медведский бор – ландшафтный памятник природы – находится в Нюльинском районе Кировской области. Площадь лесного массива составляет 6921,05 га, он расположен на 2 и 3-ей надпойменных террасах левого берега р. Вятки. Сосновые леса Медведского бора – предмет особого внимания кировских ученых [1, 2]. Ландшафты Медведского бора описаны в работах [3, 4]. Однако почвы этого уникального массива изучены недостаточно.

Н. Т. Росляковым и К. Г. Моховой [5] было показано, что почвы по всему профилю характеризуются песчаным гранулометрическим составом, содержание физической глины постепенно снижается вниз по профилю, не превышая 8% даже в гумусовом горизонте. Было отмечено, что почвы очень кислые, причем в органо-минеральном горизонте довольно высокая гидролитическая кислотность. Авторы статьи указывали на отсутствие морфологически выраженного подзолистого горизонта, по результатам гранулометрического и химического анализа почв отмечали отсутствие иллювиального накопления ила и полуторных оксидов в нижней части профиля. Таким образом, в условиях, предполагающих развитие осветленного подзолистого горизонта, этот горизонт в профиле не диагностировался.

В 2019 г. при обследовании озера Провального (оз. Чваниха) в 150 м к юго-юго-востоку от южной его оконечности был заложен почвенный разрез. Для Медведского бора характерны ландшафты надпойменно-террасного типа

[3]. Место заложения разреза находится на склоне дюны на границе карстового и древнеэолового подтипов этого типа ландшафтов в сосновом лесу с примесью ели и березы. В подросте отмечены ель, рябина, можжевельник, в напочвенном покрове – черника, мох, злаки.

Под лесной подстилкой мощностью 3 см залегает песчаный горизонт серого цвета, обозначенный как A1A2, мощность его составляет 5–7 см, далее вниз по профилю выделяется ржаво-бурый иллювиальный горизонт (до 24 см) и желтовато-бурый переходный к породе мелкозернисто-песчаный горизонт, постепенно переходящий в породу. Таким образом, профиль характеризуется небольшой мощностью, песчаным гранулометрическим составом и отсутствием морфологически выраженного подзолистого горизонта, «замаскированного» темными гумусовыми затеками. Рабочее название почвы – подзол песчаный мелкий на древнеаллювиальных песках.

Таблица

Свойства почв Медведского бора

Горизонт	Глубина взятия пробы, см	pH _{водн.}	pH _{сол.}	Нг	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	Е	V, %	Органическое вещество, %
				ммоль/кг				
A ₀	0–3(5)	4,7±0,1	3,5±0,1	но	121	но	но	18,20±1,80
A1A2	3(5)–10	4,4±0,1	3,6±0,1	97,2	28	125	22	4,70±0,70
B	15–20	4,8±0,1	4,1±0,1	38,1	20	58	34	1,87±0,37
BC	37–50	4,8±0,1	4,3±0,1	23,6	19	43	44	0,67±0,13

Примечание: Нг – гидролитическая кислотность, Е – емкость катионного обмена, «но» – определение не проводилось.

Почвы относятся к очень сильнокислым (pH_{сол.} ниже 4), причем особенно высокие значения гидролитической кислотности выявлены в гумусово-элювиальном горизонте A1A2 (табл.). Почвы отличаются низкой емкостью поглощения, не насыщены основаниями. Вниз по профилю степень насыщенности возрастает в 2 раза. В почвах отмечено высокое содержание органического вещества, вполне закономерное для горизонта подстилки вследствие обилия растительных остатков. Однако и нижележащие органоминеральный и иллювиальный горизонты необычайно богаты органическим веществом (4,70 и 1,87% соответственно). Вероятно, отчасти это объясняется специфичностью методики определения, не предусматривающей отбор корешков из пробы. Тем не менее, такие высокие показатели совсем не характерны для подзолов. По нашему мнению, в соответствии с новой классификацией почв [6] подобные почвы следует отнести к отделу альфегумусовых почв (как и подзолы), но по строению профиля они ближе к дерново-подбурам оподзоленным с профилем AYe-BF-C. Ранее такие почвы относили к дерново-подзолистым слабо дифференцированным и отмечали их распространение на песчаных породах в южной тайге. Таким образом, отсутствие выраженной элювиально-иллювиальной и элювиальной дифференциации профиля по морфологическим и химическим показателям дает повод усомниться в правильности отнесения этих почв к подзолам и требует детального исследования состава и свойств почв.

Литература

1. Тарасова Е. М. Государственный памятник природы «Медведский бор» // О состоянии окружающей природной среды Кировской области в 2000 году. Региональный доклад. Киров: ООО «Типография «Старая Вятка», 2001. С. 131–143.
2. Пересторонина О. Н., Савиных Н. П., Гальвас А. Г., Зыкин А. Е. Динамика биоразнообразия лесов на охраняемой территории (на примере памятника природы «Медведский бор») // Сохранение лесных экосистем: проблемы и пути их решения: Материалы Всерос. науч.-практ. конф. / Под ред. Н. П. Савиных, О. Н. Пересторониной, Е. А. Домниной, С. В. Шабалкиной, М. Н. Шаклеиной. Киров: ООО «Радуга-ПРЕСС», 2017. С. 81–87.
3. Матушкин А. С., Прокашев А. М. Сравнительный анализ структуры древнеэоловых ландшафтов памятника природы «Медведский бор» // Географический вестник. 2012. № 1. (20). С. 15–31.
4. Матушкин А. С. Опыт изучения структуры почвенного покрова и ландшафтов зандровых равнин Медведского бора // Проблемы региональной экологии в условиях устойчивого развития: Сб. материалов VI Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Ч. 1. Киров: Изд-во «О-Краткое», 2008. С. 66–72.
5. Росляков Н. Т., Мохова К. Г. Агрохимические свойства почв Медведского бора // Почва, биология растений и агротехника их возделывания: Тезисы докладов науч. конф. Киров: ВГСХА, 1996. С. 49–52.
6. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВ КИРОВСКОЙ ОБЛАСТИ ПО МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

В. В. Баранова, З. П. Макаренко, О. А. Точилина, Н. А. Краев
КОГОАУ «Лицей естественных наук»

Почва – сложное биокосное тело, образующееся при длительном взаимодействии между собой компонентов природы – материнской горной породы, рельефа, климата, почвенно-грунтовых вод, растительных, животных организмов, микроорганизмов. Разнообразие природных условий – причина различия свойств и плодородия почв Кировской области [1, 2]. Почвы Кировской области – это один из её ресурсов, требующий тщательного изучения.

Для исследования были взяты 6 типов почв: подзолы, серые лесные, болотные низинные, болотно-подзолистые, пойменные и дерново-подзолистые из пяти районов Кировской области: Кирово-Чепецкого, Слободского, Малмыжского, Омутнинского и из города Кирова.

Химический анализ почв показал, что среднее химическое загрязнение имеют почвы Омутнинского района, остальные образцы почв являются относительно чистыми. В средне загрязненных образцах почв наблюдается повышенное содержание сульфатов.

С использованием рентгеновской пленки была определена микробиологическая активность образцов почв. Наивысшая микробиологическая активность почв отмечена в болотных низинных (болотные) и в болотно-подзолистых (село Русское) почвах; средняя – в подзолах (Столбово), серых лесных (Малмыжский район) и дерново-подзолистых (Омутнинск поле) почвах; низкая – в подзолах (Шихово), пойменных и дерново-подзолистых (Омутнинск лес) почвах.

По изменению оптической плотности водных вытяжек образцов почв была также определена микробиологическая активность образцов почвы: наивысшая микробиологическая активность почв определена в подзолах (Шихово) и пойменных почвах; средняя – в серых лесных и дерново-подзолистых (Омутнинск, лесные) почвах; а низкая – в подзолах (Столбово), болотных низинных (болотные), в болотно-подзолистых (село Русское) и дерново-подзолистых (Омутнинск, луговые) почвах.

Опыт по измерению фитотоксичности показал, что все образцы почв, за исключением подзолов в Столбово, не фитотоксичны.

Исследования антиоксидантной активности позволили выявить образцы почв с наибольшей антиоксидантной активностью (АОА): болотно-подзолистые почвы в селе Русском. Наименьшей АОА обладают подзолы вблизи населенного п. Шихово, серые лесные почвы в 10 км от города Малмыж и дерново-подзолистые полевые почвы недалеко от города Омутнинска.

Микробиологический анализ протеолитических свойств микробов в образцах почв (микробиологическая активность почв) показал, что микроорганизмы из проб 6 (образец из Столбово – подзолы), 8 (образец почвы из Омутнинского района – дерново-подзолистые почвы), 9 (образец почвы из Малмыжа – лесные серые почвы) обладают протеолитической активностью. Данный трудоемкий и длительный анализ подтвердил результаты, полученные по разработанным ранее экспресс-методикам.

Математическая обработка результатов исследований показала, что имеется корреляция между содержанием органических веществ в почвах и освещенной площадью рентгеновской пленки с желатином (микробиологическая активность почв (МАП)), а также между содержанием органических веществ в почвах и изменением оптической плотности водных вытяжек почв.

Комплексная экологическая оценка почв Кировской области по всем исследованным параметрам показала, что наиболее плодородны с высокой микробиологической активностью подзолы (Шихово) и пойменные почвы; со средней – серые лесные (Малмыжский район) и дерново-подзолистые (Омутнинск, лес) почвы; а низкой – в подзолы (Столбово), болотные низинные (болотные), болотно-подзолистые (село Русское) и дерново-подзолистые (Омутнинск, луг) почвы.

Литература

1. Атлас-книга «География Кировской области» / Под. ред. Е. В. Колеватых, А. М. Прокашева, Г. А. Русских. Киров, 2015.

2. О состоянии окружающей среды Кировской области в 2018 году: Региональный доклад / Под общей ред. А. В. Албеговой. Киров, 2019. 144 с.

ОЦЕНКА АНТИБИОТИЧЕСКОЙ РЕЗИСТЕНТНОСТИ В ПОЧВАХ ООПТ КИРОВСКОЙ ОБЛАСТИ

И. Г. Широких

*Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
ФАНЦ Северо-Востока им. Н. В. Рудницкого, irgenal@mail.ru*

Необычайно обострившуюся в настоящее время проблему резистентности к антибиотикам (АР) обычно трактуют как результат чрезмерного их использования в медицине и сельском хозяйстве, что обеспечивает селективное давление и способствует распространению все более устойчивых штаммов. Вместе с тем, для решения этой глобальной проблемы необходимо учитывать значительный вклад окружающей среды в распространение резистентности, который, по мнению многих исследователей, в действительности питает глобальное распространение АР среди бактерий [1–3]. Получены доказательства того, что «проблема АР уходит своими корнями в сложные экологические и эволюционные отношения между самими микроорганизмами, сложившиеся задолго до появления человека как биологического вида» [3].

В природных экосистемах продуцируемые микробами антибиотики выполняют различные функции, например внутриклеточных сигнальных молекул, посредством которых осуществляется обмен информацией между представителями разных таксонов и обеспечивается тонкая настройка сообществ [4]. Антибиотики в высоких концентрациях подавляют развитие других микроорганизмов, а в меньших – субингибиторных – модулируют экспрессию генов и, тем самым, воздействуют на разнообразные внутриклеточные процессы. Поэтому АР может отражать способность того или иного сообщества к самовосстановлению при различных нарушениях [5]. Для лучшего понимания механизмов возникновения и распространения этого явления важно изучать АР не только в условиях, опосредованных деятельностью человека, но и в ненарушенных природных местообитаниях. Особо охраняемые природные территории (ООПТ), в силу своей пространственной изоляции от муниципальных, госпитальных, аграрных и иных объектов хозяйственной деятельности, представляют в этом плане особый интерес.

Цель работы – определение устойчивости к антибиотикам из разных классов и разного механизма действия у природных изолятов стрептомицетов из почв ООПТ Кировской области.

Культуры стрептомицетов с помощью селективных приемов выделяли из почвенных образцов, отобранных в пределах трех ООПТ Кировской области: 1) Государственный природный заповедник (ГПЗ) «Нургуш», 2) его кластерный участок «Тулашор», 3) памятник природы регионального значения «Медведский бор». Из каждого биотопа тестировали не менее 15 природных изолятов.

Чувствительность полученных штаммов к антибиотикам определяли, используя диски индикаторные ДИ-ПЛС-50-01 по ТУ 9398-001-39484474-2000 (НИЦФ, Россия, СПб) с антибиотиками в следующих концентрациях: 20/10 мкг амоксициллин/клавулановая кислота (АКК); 30 мкг налидиксовая кислота (НК);

1,25/23,75 мкг триметоприм/сульфаметоксазол (ТС); 30 мкг тетрациклин (ТЕТ); 30 мкг стрептомицин (СТР), 5 мкг рифампицин (РФМ); 300 ЕД полимиксин (ПМ); 15 мкг линкомицин (ЛНК). Интерпретацию результата проводили в соответствии с инструкцией на конкретную тест-систему.

Против изолятов из каждой почвы использовали одинаковый набор антибиотиков, включающий препараты с различными внутриклеточными мишенями: ингибитор синтеза нуклеиновых кислот из группы хинолонов (НК); ингибиторы синтеза белка на уровне 30S – рибосом (ТЕТ и СТР); ЛНК, нарушающий синтез белка на уровне 50S – рибосом; ингибитор синтеза клеточной стенки из группы пенициллинов с клавулановой кислотой, ингибитором бета-лактамазы (АКК); ингибитор ДНК-зависимой РНК-полимеразы (РИФ); ингибитор функций цитоплазматической мембраны (ПМ), а также антиметаболит фолиевой кислоты (ТС).

По результатам выполненной работы были построены антибиотикограммы, отражающие различия между исследуемыми почвами ООПТ по спектру АР (рис.).

Так, среди сравниваемых экотопов наиболее широким спектром АР отличались почвы Медведского бора. Резистентные штаммы из этого местообитания отмечены практически ко всем взятым в исследование антибиотикам. Особенно часто в стрептомицетном комплексе встречались представители с резистентностью к НК (92%), ЛНК (92%), ТС (83%) и РФМ (75%). Изредка (17%) отмечены также штаммы, проявившие устойчивость к СТР, тогда как в других исследованных почвах они не были выявлены.



Рис. Спектры устойчивости к антибиотикам изолятов стрептомицетов из почв ООПТ Кировской области. Пояснения в тексте

В почвах кластерного участка «Тулашор» доля резистентных к тем же тест-антибиотикам культур была достоверно меньше, чем в других местообитаниях. Среди стрептомицетов, выделенных в «Тулашоре», частота встречаемости устойчивых к антибиотикам штаммов, как правило, не превышала 50%, за исключением таких препаратов, как НК (57%) и ЛНК (71%). Кроме того, в почвах из «Тулашора» не обнаружены стрептомицеты, резистентные к РФМ и СТР, а доля устойчивых к ТЕТ культур составила всего 7%.

Промежуточное положение как по ширине спектра АР, так и по частоте встречаемости штаммов с устойчивостью к тем или другим антибиотикам занимают почвы из ГПЗ «Нургуш». Подобно комплексу участка «Тулашор», в почвенном комплексе стрептомицетов «Нургуша» отсутствуют или представлены незначительно (7%) штаммы, резистентные к РФМ, СТР и амоксиклаву. Но, в отличие от «Тулашора» и Медведского бора, здесь выявлена значительная доля культур, устойчивых к ТЕТ (87%). Высокая частота встречаемости в «Нургуше» устойчивых к ТС (80%) и ПМ (60%) штаммов, напротив, сближает его с комплексом стрептомицетов в почве Медведского бора.

Общими чертами сравниваемых стрептомицетных комплексов в почвах ООПТ Кировской области являются относительно высокая доля культур с резистентностью к ЛНК (71–92%) и НК (57–92%), низкая – с резистентностью к СТР (0–17%). Широкая вариабельность в почвенных комплексах показателей по другим антибиотикам отражает, по-видимому, геохимические особенности почвенного покрова, температурного режима, доступности кислорода, рН почвенного раствора и трофические характеристики почвы, а также процессы горизонтального переноса генов в микробных сообществах.

Литература

1. Graham D. W., Collignon P., Davies J., Larsson D. J., Snape J. Underappreciated role of regionally poor water quality on globally increasing antibiotic resistance // *Environ. Sci. Technol.* 2014. V. 48 (20). P. 11746–11747.
2. Finley R. L., Collignon P., Larsson D. J., McEwen S. A., Li X. Z., Gaze W. H., Topp E. The scourge of antibiotic resistance: the important role of the environment // *Clinical infectious diseases.* 2013. V. 57. P. 704–710.
3. Супотницкий М. В. Механизмы развития резистентности к антибиотикам у бактерий // *Биопрепараты.* 2011. № 2. С. 4–11.
4. Кожевин П. А., Виноградова К. А., Булгакова В. Г. Природные функции антибиотиков как «Информбиотиков» // *Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение.* 2014. № 3. С. 3–8.
5. Kozhevin P. A., Vinogradova K. A., Bulgakova V. G. The soil antibiotic resistome // *Moscow Univ. Soil Sci. Bull.* 2013. V. 68. № 2. P. 3–10.

ОЦЕНКА ФОРМИРОВАНИЯ БИОПЛЕНОК ЦИАНОБАКТЕРИЙ, А ТАКЖЕ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ В БОРЬБЕ С МИКРОМИЦЕТОМ *FUSARIUM CULMORUM*

*Л. И. Домрачева*¹, *П. А. Трушников*², *С. А. Вахмянина*¹, *А. И. Коротких*¹

¹ *Вятская государственная сельскохозяйственная академия,
nastya-malinina-1997@mail.ru*

² *Вятский государственный университет, dragon_coffee@mail.ru*

Почва – главный источник пищи на Земле, но она обладает ограниченным запасом плодородия и страдает от различных заболеваний, которые иногда не дают что-либо на ней выращивать. Данную проблему решают при помощи препаратов, которые обычно имеют синтетическую природу. Побочным эффектом такого подхода может быть загрязнение экосистемы, как самими препаратами,

так и продуктами их трансформации. Исходя из этого, актуальной становится задача поиска безопасного препарата естественной природы, который бы решал эти проблемы. Целью исследований стало наблюдение за совместным произрастанием цианобактерий (ЦБ) рода *Fischerella muscicola*, *Nostoc paludosum*, *Nostoc muscorum*, а также изучение их влияния на развитие фитопатогенного гриба *Fusarium culmorum*. Предпосылкой для исследования стала их способность синтезировать многие полезные вещества. Методом ВЭЖХ установлено, что в их культуральной жидкости есть витамины, фитогормоны, антиоксиданты и т. д. Кроме того, обнаружено наличие веществ, возможно обладающих антифунгальной активностью, например, борофицин, некоторые терпеноиды.

В чашки Петри с песком вносили по 30 см³ смесей согласно вариантам:

- вариант с монокультурой – 10 см³ цианобактериальной суспензии (*Fischerella muscicola*) и 20 см³ среды Громова № 6 без азота;
- в бинарных культурах – по 10 см³ суспензий двух видов (*Fischerella muscicola* + *Nostoc muscorum*, *Fischerella muscicola* + *Nostoc paludosum*, *Nostoc muscorum* + *Nostoc paludosum*) и 10 см³ среды Громова № 6 без азота;
- в тройных культурах – по 10 см³ суспензии всех видов (*Fischerella muscicola* + *Nostoc paludosum* + *Nostoc muscorum*);
- в варианте с фузариумом была добавлена среда Чапека.

Снятие опыта проводили при достижении в одном из вариантов 100%-ого покрытия песка биопленками (БП) ЦБ (38 суток).

В БП определяли численность клеток ЦБ (табл. 1) и пропагул гриба (табл. 2) методом прямого счета на мазках (n = 9).

Таблица 1

Интенсивность развития цианобактерий в биопленках

Вариант	Численность, кл./см ²	Длина нитей, м/см ²
<i>Fischerella muscicola</i>	4,1±0,7	283,0
<i>Fischerella muscicola</i> + <i>Nostoc muscorum</i>	18,3±1,5	732,4±58,4
<i>Fischerella muscicola</i> + <i>Nostoc paludosum</i>	10,7±1,5	429,2±59,2
<i>Nostoc muscorum</i> + <i>Nostoc paludosum</i>	6,4±1,0	254,0±40,4
<i>Fischerella muscicola</i> + <i>Nostoc paludosum</i> + <i>Nostoc muscorum</i>	16,3±4,2	650,0±16,8
Тройная культура + <i>Fusarium culmorum</i>	16,7±0,6	668,0

Таблица 2

Влияние цианобактерий на развитие *Fusarium culmorum*

Вариант	Количество пропагул/см ² , *10 ⁷	Длина мицелия, м/см ²
<i>Fusarium culmorum</i>	0,41±0,1	787,2±99,0
Тройная смесь ЦБ + <i>Fusarium culmorum</i>	0,11±0,2	62,0±7,0

Наибольшее количество клеток на см² обнаружено в вариантах с тройной культурой и *Fischerella muscicola* + *Nostoc muscorum*, в этих же вариантах самые большие значения величин длин нитей (табл. 1). Даже присутствие микромицета в комплексе с тройной культурой не помешало развитию ЦБ. Вариант

Nostoc muscorum + *Nostoc paludosum* показал худшие результаты среди комбинаций. Вариант *Fischerella muscicola* + *Nostoc paludosum* также отстает по количеству клеток и длине нитей от «лидеров», однако, в меньшей степени, чем *Nostoc muscorum* + *Nostoc paludosum*. В любом случае совместный рост ЦБ оказывается более продуктивным, чем в варианте с монокультурой, что указывает на роль метаболитов одних видов ЦБ в прямой или косвенной стимуляции роста других видов.

Результаты, представленные в таблице 2, указывают на ощутимое влияние смеси цианобактерий на торможение роста *Fusarium culmorum*. Количество пропагул в варианте с цианобактериями почти в 4 раза меньше, чем в чистой культуре *Fusarium culmorum*. Длина мицелия практически в 13 раз меньше, чем в чистой культуре *Fusarium culmorum*.

Эти данные говорят о проявлении антифунгальной активности комбинацией ЦБ и возможности создания на их основе препарата.

Таким образом, установлено, что виды ЦБ стимулируют развитие друг друга. В большей степени данный эффект обнаружен в варианте со смесью *Fischerella muscicola* + *Nostoc paludosum* + *Nostoc muscorum* и *Fischerella muscicola* + *Nostoc muscorum*. Кроме того, присутствие тройной смеси резко снижает развитие микромицета *Fusarium culmorum*. Данные явления доказывают возможность создания и использования биопрепарата на основе почвенных ЦБ, обладающего антифунгальной активностью.

ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ К АНТИБИОТИКАМ АКТИНОБАКТЕРИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ПОЧВ РАЗЛИЧНЫХ УЧАСТКОВ

Е. В. Товстик, В. А. Козвонин, А. В. Сазанов
Вятский государственный университет, tovstik2006@inbox.ru

В настоящее время знания в области микробной биогеографии почвенных микроорганизмов значительно расширились, в том числе за счет молекулярных методов анализа. Однако, несмотря на широкое внедрение передовых методов исследований, функциональная биогеография все еще остается недостаточно изученной [1].

Известно, что фенотипические признаки играют важную роль в структурировании микробных сообществ и могут сильно варьировать у тесно связанных микробных таксонов [2]. В исследованиях последних лет отмечается, что в очень разнообразной и конкурентной микробной среде, такой как почва, антибиотики могут влиять на взаимодействие среди сосуществующих видов бактерий [3]. При этом в большинстве случаев генные кластеры, кодирующие биосинтез антибиотиков, содержат в качестве защитного механизма от самоуничтожения гены устойчивости к ним. Таким образом, фенотипы, продуцирующие антибиотики, как правило, устойчивы к ним [4, 5].

Цель работы – сравнительная характеристика по фенотипам ингибирования и устойчивости к антибиотикам актинобактерий, выделенных из почв участков, расположенных вблизи г. Кирова (N 058030,380' E 049036,683'), и уда-

ленных от города участков (Фалёнский район Кировской области) (N 058021,558' E 051033,533'). Гипотетически предполагалось наличие большего процента антибиотикорезистентных штаммов актинобактерий вблизи г. Кирова в связи с высокой антропогенной нагрузкой на территорию. Помимо антропогенного фактора исследовали влияние естественных факторов – типа фитоценоза. Для этого на каждой площадке исследований проводили отбор проб почвы на участках массового роста *Heracleum sosnowskyi* Manden и контрольных по отношению к ним участках (разнотравные луговые фитоценозы).

Для изоляции штаммов актинобактерий из почвы использовали общепринятый метод серийных разведений с последующим высевом почвенных суспензий на казеин-глицериновый агар и среду с пропионатом натрия. Очистку и хранение изолятов осуществляли на минеральном агаре Гаузе 1 [6]. Всего из почв участков массового роста борщевика Сосновского, а также контрольных участков было выделено 80 штаммов актинобактерий, из них по 40 штаммов с каждой площадки исследований.

Чувствительность изолятов к антибиотикам определяли диско-диффузионным методом. Использовали диски из разных групп и классов антибиотиков: β-лактамы (цефазолин 30 мкг, амоксициллин 20 мкг), макролиды (эритромицин 15 мкг), ансамицины (рифампицин 5 мкг), аминогликозиды (канамицин 30 мкг, тетрациклин 30 мкг), хлорамфениколы (левомицетин 30 мкг, бацитрацин 10 Ед), полиены (нистатин 80 Ед).

С целью разграничения биологических эффектов, вызванных техногенным и естественным воздействием на почву, проводили дисперсионный анализ данных. Оценивали влияние таких факторов, как площадка исследований – фактор А (градации фактора: вблизи г. Кирова и в Фалёнском районе); тип фитоценоза – фактор В (градации фактора: сообщества борщевика Сосновского и прочая луговая растительность) (табл. 1).

Таблица 1

Оценка степени влияния факторов на чувствительность актинобактерий к антибиотикам по данным дисперсионного анализа

Источник варьирования	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
1	2	3	4	5
Цефазолин				
Площадка исследований	1	410,603	6,93	0,0103
Тип фитоценоза	1	59,4615	1,00	0,3197
Амоксициллин				
Площадка исследований	1	1077,18	7,73	0,0069
Тип фитоценоза	1	413,782	2,97	0,0890
Эритромицин				
Площадка исследований	1	3620,86	24,50	0,0000
Тип фитоценоза	1	248,114	1,68	0,1991
Рифампицин				
Площадка исследований	1	635,98	6,6	0,0122
Тип фитоценоза	1	63,45	0,66	0,4195
Канамицин				
Площадка исследований	1	1320,11	36,06	0,0000
Тип фитоценоза	1	100,11	2,73	0,1024

1	2	3	4	5
Тетрациклин				
Площадка исследований	1	3642,59	25,96	0,0000
Тип фитоценоза	1	19,0716	0,14	0,7134
Левомецетин				
Площадка исследований	1	0,55	0,00	0,9549
Тип фитоценоза	1	44,00	0,26	0,6147
Бацитрацин				
Площадка исследований	1	16,06	0,14	0,7142
Тип фитоценоза	1	361,68	3,04	0,0851
Нистатин				
Площадка исследований	1	3,87	1,79	0,1848
Тип фитоценоза	1	0,12	0,06	0,8115

Примечание: df – число степеней свободы; SS – сумма квадратов; F – критерий Фишера; p – уровень значимости.

Многофакторный дисперсионный анализ показал, что наибольшее достоверно значимое влияние на чувствительность к цефазолину, амоксициллину, эритромицину, рифампицину, канамицину, тетрациклину актинобактерий оказал фактор «Площадка исследований». В отличие от антропогенного фактора тип фитоценоза не оказал значимого влияния на исследуемый параметр.

В ходе сопоставительной оценки было установлено, что в почвах вблизи г. Кирова по сравнению с почвами Фалёнского района в количественном отношении преобладают штаммы актинобактерий с меньшей чувствительностью и большей устойчивостью к исследуемым антибиотикам (табл. 2).

Таблица 2

**Зона чувствительности актинобактерий к антибиотикам
в зависимости от площадки исследований**

Антибиотик	Зона чувствительности, мм	
	город Киров	Фалёнский район
Цефазолин	2,32±1,25	6,99±1,22
Амоксициллин	7,22±1,92	14,67±1,86
Эритромицин	10,59±1,97	24,24±1,92
Рифампицин	20,1±1,59	14,4±1,55
Канамицин	28,44±0,98	36,68±0,95
Тетрациклин	25,79±1,92	12,09±1,87

Штаммы актинобактерий, выделенные из почв Фалёнского района, проявляли большую чувствительность к цефазолину, амоксициллину, эритромицину, канамицину.

В доленом отношении в общей выборке исследуемых штаммов двух площадок исследований преобладали фенотипы, устойчивые к нистатину и цефазолину, при этом отсутствовали фенотипы устойчивые к канамицину (рис. а, б).

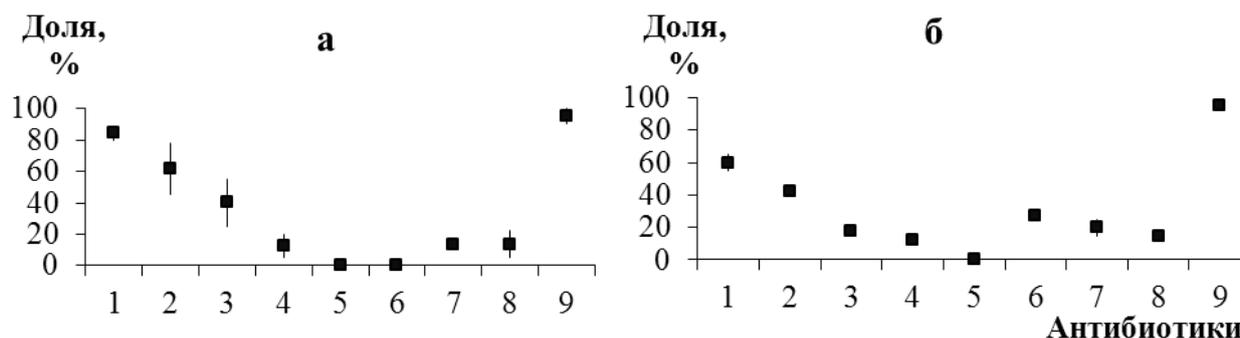


Рис. Доля устойчивых к цефазолону – 1; амоксициллину – 2; эритромицину – 3; рифампицину – 4; канамицину – 5; тетрациклину – 6, левомицетину – 7; бацитрацину – 8; нистатину – 9 фенотипов, актинобактерий, выделенных из почв вблизи г. Кирова (а) и Фалёнского района (б)

По данным литературы известно, что использование в растениеводстве в качестве удобрения отходов животноводства от предприятий, применяющих в цикле выращивания животных антибиотики, в частности тетрациклин, приводит к формированию у почвенного микробного сообщества устойчивости к данным антибиотикам [7]. Согласно полученным данным в почвах Фалёнского района доля устойчивых к тетрациклину фенотипов актинобактерий составила 27,5%, в то время как в почвах вблизи г. Кирова устойчивых к данному антибиотику фенотипов не было выявлено.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно заключить, что чувствительность актинобактерий к антибиотикам достаточно разнообразна. В почвах Фалёнского района преобладают штаммы, чувствительные к цефазолону, амоксициллину, эритромицину и канамицину, вблизи г. Кирова – рифампицину и тетрациклину. В антропогенно нагруженном районе рядом с г. Кировом в количественном отношении преобладают антибиотикорезистентные штаммы актинобактерий. Возникновение устойчивости к тетрациклину у актинобактерий, выделенных из почв Фалёнского района, возможно, связано с применением данного препарата в животноводстве.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук (МК-2880.2018.5).

Литература

1. Von Mering C., Hugenholtz P., Raes J., Tringe S. G., Doerks T., Jensen L. J., Ward N., Bork P. Quantitative phylogenetic assessment of microbial communities in diverse environments // *Science*. 2007. V. 315. Iss. 5815. P. 1126–1130.
2. Schlatter D. C., Davelos Baines A. L., Xiao K., Kinkel L. L. Resource use of soilborne *Streptomyces varies* with location, phylogeny, and nitrogen amendment // *Microb. Ecol.* 2013. V. 66. Iss. 4. P. 961–971.
3. Green J. L., Bohannan B. J., Whitaker R. J. Microbial biogeography: from taxonomy to traits // *Science*. 2008. V. 320. Iss. 5879. P. 1039–1043.
4. Dantas G., Sommer M. O., Oluwasegun R. D., Church G. M. Bacteria subsisting on antibiotics // *Science*. 2008. V. 320. Iss. 5872. P. 100–103.

5. Jauri P. V., Bakker M. G., Salomon C. E., Kinkel L. L. Subinhibitory Antibiotic Concentrations Mediate Nutrient Use and Competition among Soil *Streptomyces* // PLoS One. 2013. V. 8. Iss. e81064.

6. Гаузе Г. Ф., Преображенская Т. П., Свешникова М. А., Терехова Л. П., Максимова Т. С. Определитель актиномицетов. Роды *Sreptomycetes*, *Streptovercicillium*, *Chainia*. М.: Наука, 1983. 248 с.

7. Виноградова К. А., Булгакова В. Г., Полин А. Н., Кожевин П. А. Виноградова К. А., Булгакова В. Г., Полин А. Н., Кожевин П. А. Устойчивость микроорганизмов к антибиотикам: резистома, ее объем, разнообразие и развитие // Антибиотики и химиотерапия. 2013. Т. 58. № 5–6. С. 38–48.

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА ЕСТЕСТВЕННЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ПОЧВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ БЕЛАРУСИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

М. А. Глушук, М. Д. Морозова, Е. Е. Гаевский
Белорусский государственный университет, gaevski@rambler.ru

В настоящее время доказано, что биоиндикация загрязнения окружающей среды с использованием микробиологических показателей в большей части случаев более чувствительна, чем многие химические и физические методы [1].

Именно микроорганизмам принадлежит уникальная роль в очистке биосферы от загрязнений, так как микроорганизмы, благодаря своей высокой способности к адаптации, могут быстро трансформировать загрязняющие вещества – как чужеродные для биосферы, так и естественные.

Следовательно, можно сказать, что нарушение функционирования почвенной микробиоты может привести к утрате ею функций дезинфектора биосферы от поллютантов и еще большему их накоплению в биосфере. Многие загрязнители, например, такие ксенобиотические вещества, как пестициды и детергенты, впервые синтезированные в биосфере человеком и не имеющие в ней своих специальных деструкторов, могут быть разрушены только с помощью микроорганизмов [2].

Почва является естественной средой обитания микроорганизмов, которые играют основную роль в формировании и самоочищении почвы, а так же являются необходимым звеном в биогенном круговороте веществ, таких как углерода, азота, серы, фосфора, железа и т. д.

Каждый тип почв имеет свой микробиологический состав, который установился при образовании особых отношений между различными группами микроорганизмов для поддержания гомеостаза почв.

На микробный состав и структуру почв влияют такие экологические факторы как содержание органического вещества, влажность, кислотность среды и концентрация солей. Поэтому по каким-либо изменениям активности, состава и структуры микробиологических комплексов можно судить о влиянии различных факторов, в том числе и антропогенных.

С помощью индикаторных микроорганизмов можно получать информацию о плодородии почвы и ее способности к самоочищению от разного рода

химических и биологических загрязнителей. Для этого изучают такие показатели как численность (общая, численность бактерий различных функциональных или эколого-трофических групп) и видовое разнообразие почвенной микробиоты, структура микробных ценозов почв, интенсивность процессов нитрификации, азотфиксации, ферментативной и дыхательной активности, санитарно-гигиенические и некоторые другие показатели [3].

Для прогноза последствий деградации почв, поиска принципов природопользования и оценки степени их восстановления необходим анализ антропогенно-измененных экосистем (сельскохозяйственных) и структуры сообществ почвенных микроорганизмов.

Цель: определить качество естественных и антропогенных почв с использованием микробиологических показателей.

Учет численности микроорганизмов проводился по общепринятой методике на агаризованных питательных средах: гетеротрофные бактерии на мясопептонном агаре (МПА); олигонитрофилы – среда Эшби; аммонификаторы на мясопептонном агаре (МПА); микроскопические грибы – подкисленная среда Чапека; актиномицеты на крахмало-аммиачном агаре (КАА) [4-6].

Данная методика выбрана по той причине, что является одной из распространенных в практике исследований почвенной микробиоты, так как позволяет учитывать численность различных эколого-трофических и функциональных групп.

Отбор проб для определения численности микроорганизмов различных групп проводился в мае 2019 г. Пробы отбирались с пяти разных площадок: возле Минской кольцевой автомобильной дороги (МКАД); на обочине асфальтированной дороги напротив биологического факультета БГУ; на территории памятника природы республиканского значения «Дубрава»; на проселочной дороге в деревне Щомыслица; на сельскохозяйственном поле тритикале.

Определение численности микроорганизмов разных групп проводят методом посева почвенной суспензии на плотные и жидкие питательные среды. Для посевов отбирается средняя почвенная проба.

Для получения усредненного смешанного образца участок делился на три части. Далее из этих частей отбирались 3 отдельные пробы по диагонали, затем они объединялись.

На окультуренных почвах, например, на поле с тритикале, пробы отбирались на глубину пахотного горизонта.

В результате проведенных исследований установлено, что наибольшее количество олигонитрофилов обнаружено в пробе, взятой на обочине асфальтированной дороги возле биологического факультета БГУ. Меньшее количество олигонитрофилов обнаруживается в образце, взятом на поле тритикале.

Аммонификаторов больше всего в почве, взятой возле МКАДа и образце, взятом в «Дубраве». Меньше всего аммонифицирующих бактерий обнаруживается в пробах, взятых на обочине асфальтированной дороги и у проселочной дороги в д. Щомыслица. По результатам исследования выяснилось, что на всех участках аммонифицирующих бактерий меньше чем других групп микроорга-

низмов. В пробе, взятой возле МКАДа, отмечено самое высокое содержание аммонификаторов.

Наибольшее количество микроскопических грибов фиксируется в образце, взятом на проселочной дороге в д. Щомыслица, а меньшее количество в пробе, взятой у обочины асфальтированной дороги возле биологического факультета БГУ.

Наибольшее содержание гетеротрофов наблюдается в пробе, взятой на территории «Дубравы».

Самое большое количество актиномицетов фиксируется в пробе, взятой на поле тритикале, а самое маленькое – в образце, взятом на территории памятника природы «Дубрава». Из этого можно сделать вывод, что степень окультуренности влияет на численность актиномицетов. Памятник природы «Дубрава» – это естественный биоценоз, где деятельность человека минимальна, поэтому там фиксируется самое маленькое количество актиномицетов. Поле тритикале является окультуренным биоценозом, поэтому численность актиномицетов на данном участке самая большая, то же самое можно сказать о пробе, отобранной около МКАД.

При сравнении групп микроорганизмов можно сделать вывод, что доминирующей группой являются актиномицеты.

Литература

1. Кондакова Г. В. Биоиндикация. Микробиологические показатели: учеб. пособие. Ярославль: ЯрГУ, 2007. 136 с.
2. Марфенина О. Е. Микробиологические аспекты охраны почв. М.: Изд-во МГУ, 1991. 118 с.
3. Жукова А. А., Мастицкий С. Э. Биоиндикация качества природной среды. Мн.: БГУ, 2014. 112 с.
4. Андреев Е. И., Иутинская Г. А., Дульгеров А.Н. Почвенные микроорганизмы и интенсивное землепользование. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
5. Сэги Й. Методы почвенной микробиологии / пер. с венг. И. Ф. Куренного; под ред. и с предисл. Г. С. Муромцева. М: Колос, 1983. 296 с.
6. Нетрусов А. И. Практикум по микробиологии. М.: Издательский центр «Академия», 2005. 608 с.

ЭВОЛЮЦИЯ ПОДХОДОВ К ИЗМЕРЕНИЮ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ИНДЕКСОВ БЛАГОПОЛУЧИЯ ПОЧВ: МЕТОДЫ ОЦЕНКИ БИОИНДИКАЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

М. А. Пукальчик¹, В. А. Терехова^{2,3}

¹ Сколковский институт наук и технологий, *m.pikalchik@skoltech.ru*

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

³ Институт проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН,
vterekhova@gmail.com

Неуклонно ухудшающаяся экологическая обстановка обуславливает повсеместный интерес к оценке и нормированию почвенных экосистем, как ключевых депо загрязняющих веществ. Отмечается, что качество почв напрямую

зависит от их способности обеспечивать существование определенных форм жизни и поддерживать биологическое разнообразие, другими словами, от экологических функций почв [1].

Одним из самых известных в мировой литературе приемов интегральной оценки экологических рисков при загрязнении природных сред является «Триадный подход», позволяющий учитывать данные химических, биоиндикационных и токсикологических исследований. Триадный подход был разработан для оценки донных отложений [2], однако, в дальнейшем, был успешно адаптирован для оценки почв [3]. С 2017 г. концепция Триад легла в основу стандарта оценки экологического качества почв ISO 19204 [4], закрепляющего необходимость оценки биотических и экотоксикологических показателей помимо традиционной оценки почв по химическим показателям, однако не включающего методику расчетов.

В научной литературе известно несколько методических подходов к включению биотических и экотоксикологических показателей, различающихся по применяемому математическому аппарату. Однако сравнительных работ и исследований, показывающих как применение того или иного индекса, влияет на итоговые расчетные величины явно недостаточно; а “слепое” использование методов способно даже существенно повлиять на интерпретацию результатов исследований в негативном ключе [5].

Цель работы – охарактеризовать влияние гуминового препарата и биочара как агентов ремедиации почв с контрастным гумусным статусом при полиметаллическом загрязнении по спектру разнородных данных (биоиндикационные параметры) и провести анализ дескриптивной способности некоторых интегральных индексов.

Эксперимент проводили в лабораторных условиях в почвенных мезокосмах после загрязнения чернозема обыкновенного (Воронежская область, содержание углерода 5,4%) и агрозема (Калмыкия, содержание углерода 1,5%) комплексом тяжелых металлов, в состав которого входили соли Zn, Cu, Pb, из расчета 5 ОДК каждого из катионов в водном растворе. Через 1, 2 и 3 месяца от постановки эксперимента в почвах изучали показатели C/N, биомассы и микробного метаболического коэффициента, ферментативную активность по общепризнанным методикам. Результаты измерений представлены в таблице.

На основании полученных биоиндикационных данных были рассчитаны индекс «желательности» биоиндикационных и экотоксикологических показателей [3], а также весовой индекс вклада биоиндикационных показателей, основанный на методе главных компонент [6]. Проведенные расчеты показали, что внедрение «весового индекса», основанного на результатах линейного факторного анализа (метода главных компонент) позволяет более точно проанализировать влияние ремедиантов на биоиндикационные показатели и, в то же время, ранжировать биоиндикационные показатели по чувствительности к загрязнению.

Влияние внесения мелиорантов на биохимические показатели чернозема обыкновенного и агрозема в контрольных пробах и в присутствии тяжелых металлов на протяжении 3 месяцев экспозиции (результаты отражают обобщенные по всем временным отрезкам данные) ВС – биочар, HS – лигногумат, ТМ – тяжелые металлы, NA – контроль

Оцениваемый параметр		ВС	HS	ВС+HS	NA	ВС	HS	ВС+HS
		Контроль без ТМ			+ ТМ			
Чернозем обыкновенный	C/N	↑*	~	↑*	~	↑*	~	↑*
	Cmic	↓	~	↑	↓	↓	↓	↓
	qCO ₂	~	~	↓	↑	~	↑	↑
	β-глюкозидаза	~	↑*	↑*	↓	↓	↓	↓*
	уреаза	↓*	↑	↑	↓*	↓	~	↓
	фосфатаза	↑*	↓*	↑*	↓*	↓*	↓*	↓
Агрозем	C/N	↑*	~	↑*	~	↑*	~	↑*
	Cmic	↓	~	↓	↓*	↓*	↓*	↓*
	qCO ₂	~	~	~	↑	~	↑	↑
	β-глюкозидаза	~	~	↑*	↓	~	↑	↑*
	уреаза	↓	~	↓	↓*	↓*	↓*	↓
	фосфатаза	~	↑	↑*	~	↑	↓	↑

Примечание: Символы ↑ и ↓ обозначают тенденцию к ингибированию, или стимуляции соответствующего параметра относительно контрольных образцов без внесения тяжелых металлов и мелиорантов. Символ ~ отражает нулевой эффект. Надстрочный знак * символизирует, что указанная тенденция значимо отличается от контроля ($p = 0,95$).

Работа поддерживается РФФИ, грант 18-04-01218 а «Исследование особенностей распределения встречаемости видов микромицетов для оценки экологического риска загрязненных почв до и после ремедиации».

Литература

1. Терехова В. А., Шоба С. А. Функционирование почв в меняющихся условиях окружающей среды / отв. ред. В. А. Терехова, К. Б. Гонгальский, А. С. Зайцев и др. ГЕОС М., 2015. 164 с.
2. Chapman P. A., McDonald B. G., Lawrence G. S. Weight-of-evidence issues and frameworks for sediment quality (and other) assessments. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal. 2002. № 8. P. 1489–1515.
3. Dagnino A., Sforzini S., Dondero F., Fenoglio S., Bona E., Jensen J., Viarengo A. «Weight of Evidence» approach for the integration of environmental «Triad» data to assess ecological risk and biological vulnerability. Integr. Environ. Assess. Manag. 2008. № 4. P. 314–326.
4. ISO 19204:2017 Качество почвы. Методика оценки экологического риска локального загрязнения почвы (Триадный подход к оценке качества почвы).
5. Козлов М. В., Воробейчик Е. Л. Осторожно – некорректные подходы к анализу данных, или об использовании непараметрических методов в ботанических исследованиях // Ботанический журнал. 2012. № 3. С. 402–410.
6. Lessard I, Sauvé S, Deschênes L. Toxicity response of a new enzyme-based functional diversity methodology for Zn-contaminated field-collected soils. Soil Biol. Biochem., 71 (2014), P. 87–94.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОКСИКАНТОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ МЕТОДОМ ГХ-ДЭЗ/МС

И. В. Груздев, Б. М. Кондратёнок

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, gruzdev@ib.komisc.ru

Актуальность исследований в области аналитической химии гидрофильных ароматических соединений, к которым относятся фенолы и анилины, обусловлена тем, что в настоящее время в питьевой воде нормируется содержание нескольких десятков таких соединений. Строгого аналитического контроля требуют сточные воды предприятий деревообрабатывающей и фармацевтической промышленности, органического синтеза и нефтехимии, где фенолы и анилины являются основными или побочными продуктами технологического цикла. Их контакт с хлором в этих процессах ведет к образованию еще более токсичных хлорсодержащих продуктов. В естественных условиях соединения этих классов продуцируются при гидролитической и биохимической деструкции органического вещества почвы, а также широко применяемых антисептиков и пестицидов [1].

В последнее время, в связи с увеличением производства полимерных материалов, большое внимание уделяется алкилфенолам (октил-, нонилфенолы, бис-фенол). Так, бис-фенол активно применяется в производстве различных пластиков: поликарбонатного пластика (бутылки для воды и напитков, посуда, контейнеры для упаковки продуктов), компакт-дисков, автомобильных деталей, а также материалов, заменяющих металл, стекло и древесину. Опасность бис-фенола состоит в том, что по своей структуре он пространственно схож с некоторыми гормонами, в частности с эстрадиолом (рис. 1).

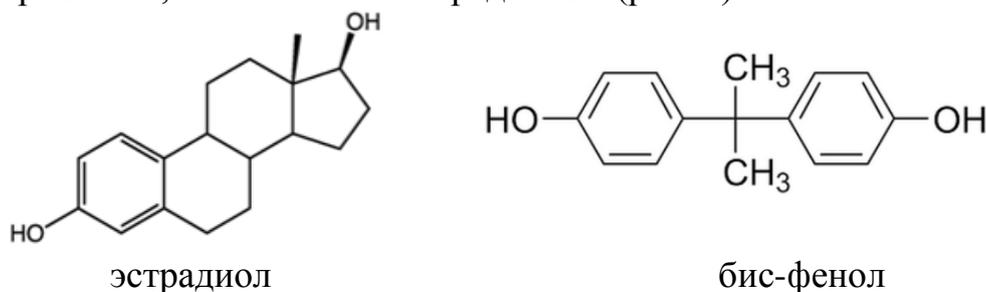


Рис. 1. Молекула гормона эстрадиола и бис-фенола

Распознаваясь организмом как гормон, он встраивается в эндокринную систему и нарушает ее функционирование. Накопление в организме этого вещества приводит к нарушению эндокринной функции организма, оказывает негативное влияние на репродуктивную систему, а также может служить причиной ряда онкологических заболеваний. Наиболее подвержены влиянию бис-фенола дети в ранний период развития, поскольку их эндокринная система еще полностью не сформирована [2].

Высокая токсичность фенолов и анилинов, предельно-допустимые концентрации которых в воде составляют 0.1–100 мкг/дм³, требует их селективного определения на уровне микроконцентраций. Эта задача решается только хрома-

тографическими методами, однако, прямые газохроматографические определения мало чувствительны (~ 10 мкг/дм³), что связано с низкой степенью извлечения при экстракционном концентрировании из-за высокой гидрофильности фенолов и анилинов [3].

Эффективным приемом улучшения свойств аналитов служит химическая модификация. Широкие возможности открывает наличие amino- и гидроксильных групп у аналитов, водород которых достаточно легко замещается. Основные цели получения таких производных – снижение полярности соединения за счет дезактивации функциональных групп и введение в состав молекул дополнительных атомов или групп для последующего определения на селективных детекторах [4].

Оптимальный подход состоит в создании условий для выделения максимально возможных количеств анализируемых веществ из водной фазы в экстракт и проведение дополнительной химической модификации уже в среде органического растворителя. Для реализации этого подхода нами предлагается использовать реакцию галогенирования (рис. 2).

Предлагаемый нами подход предусматривает значительное снижение гидрофильности аналитов за счет получения их бром- или иодпроизводных непосредственно в водной пробе, микрожидкостную экстракцию галогенпроизводных, проведение дериватизации по функциональной группе и высокочувствительное определение дериватов с галогенселективным детектором электронного захвата или масс-спектрометрически (ГХ-ДЭЗ/МС).

Нами установлены оптимальные условия получения галогенпроизводных фенолов и анилинов в водной фазе, изучено влияние различных веществ (аминокислоты, анионы неорганических солей) на образование галогензамещенных производных, определены экстракционные и газохроматографические характеристики получаемых дериватов.

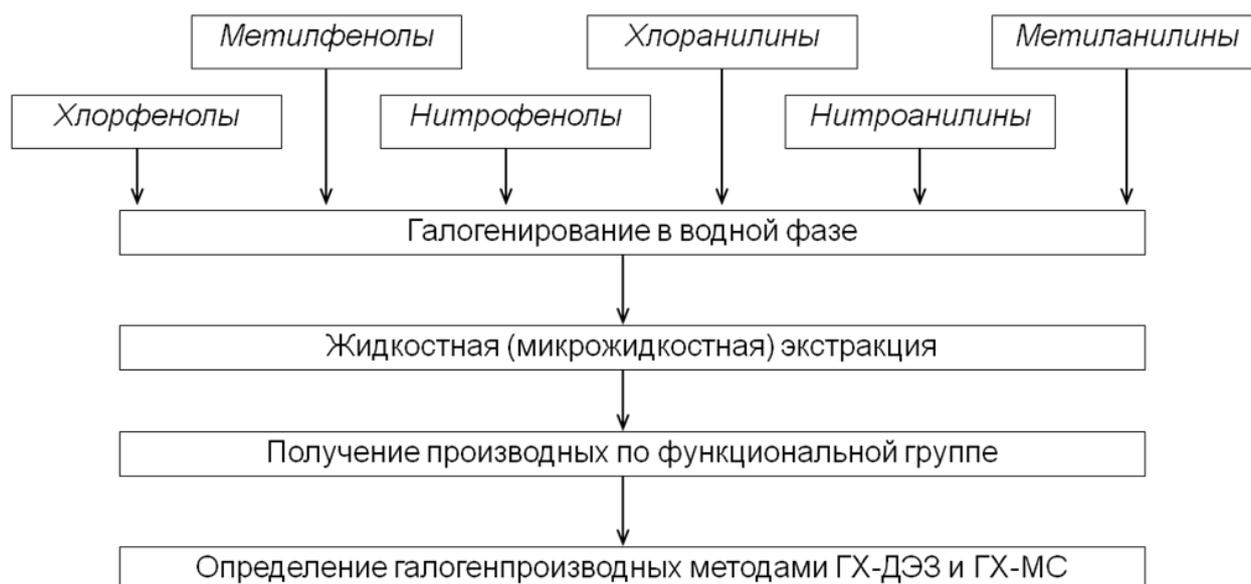


Рис. 2. Аналитический цикл газохроматографического определения гидрофильных органических токсикантов

На основе проведенных исследований разработан ряд методик определения хлорфенолов, хлоранилинов, алкилфенолов, метилфенолов, метиланилинов, нитроанилинов и нитрофенолов в различных водных объектах (питьевые, поверхностные и сточные воды). Эффективное проведение галогенирования и экстракционного концентрирования позволяет достичь пределов обнаружения фенолов и анилинов на уровне $\sim 5\text{--}10$ нг/дм³, что на 2–3 порядка ниже установленных для этих соединений ПДК. Кроме того, данный подход может быть реализован на стандартном газовом хроматографе и не требует дополнительного дорогостоящего оборудования и реагентов.

Литература

1. Елин Е. С. Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН, 2001. 386 с.
2. Rochester J. R. Bisphenol A and human health // *Reprod. Toxicol.* 2013. Vol. 42. P. 132–155.
3. Воробьева Т. В., Терлецкая А. В., Кущевская Н. Ф. Химия и технология воды. 2007. Т. 29. С. 370–390.
4. Poole C. F. Derivatization reactions for use with the electron-capture detector // *J. Chromatog. A.* 2013. Vol. 1296. P. 15–24.

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ р. ХЛЫНОВКИ В ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ЛЕНТОЧНОГО ПАРКА СТВОРАХ

Т. А. Мусихина, Е. В. Котряхова, А. С. Кожевникова, А. Д. Клиндухова
Вятский государственный университет,
usr04011@vyatsu.ru, ekaterinakotryahova@mail.ru

В южной части г. Кирова протекает малая река Хлыновка.

В 1998 г. в р. Хлыновку предприятием ОАО «Кировкраска» осуществлялся сброс ливневых сточных вод, еще один выпуск неорганизованных ливневых стоков осуществлялся на пятом километре от устья. В настоящее время организованных выпусков сточных вод в эту реку не осуществляется. Отсутствие в настоящее время организованных сбросов сточных вод дает основание для привлечения средств федерального бюджета для расчистки русла р. Хлыновки и создания городского ленточного парка. При этом планируется убрать древесные завалы в русле реки, вырубить погибшие и отмирающие, а также наклоненные деревья при опасности их вывала в границах водного объекта, а также очистить реку от загрязненных донных отложений на участках их аккумуляции. Кроме того, будут проведены другие работы на крутых размытых берегах на участках проявления береговой водной эрозии.

1	2	3
Магний, мг/дм ³	134 > 50	141 > 50
Кальций, мг/дм ³	72 < 180	104 < 180
Нефть, мг/дм ³	0,22 < 0,3	0,30 = 0,3
Фтор, мг/дм ³	0,23 < 1,2	0,26 < 1,2
Железо, мг/дм ³	0,5 > 0,3	0,6 > 0,3
ХПК, мгО/л	< 30 мг	< 30 мг

Сравнительный анализ полученных результатов по химическим показателям качества воды на исследуемых участках реки показал, что качество воды по большинству показателей с большой степенью вероятности можно отнести к нормативному, что говорит о возможности организации ленточного парка.

Превышение нормативов [3] наблюдается по магнию во всех створах в одинаковом диапазоне (около 3 ПДК_{х/п}).

На основании проведенных исследований, а также в соответствии с утвержденными нормативами [2], можно сказать, что состояние воды в р. Хлыновке, в основном, позволяют организовать ленточные парки.

Литература

1. Мусихина Т. А., Кацак Л. А., Кошкин И. Ю., Хозяинова М. Ф. Река Хлыновка как перспективный водный объект для создания ленточного парка в городе Кирове: Химия. Экология. Урбанистика: Материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Пермь, 2019. Т. 1.
2. ГОСТ 17.1.5.02-80 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Гигиенические требования к зонам рекреации водных объектов. URL:<http://docs.cntd.ru/document/1200008296> (Дата обращения: 28.10.2019).
3. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [электронный ресурс] Экосервис Технохим-М URL:<http://www.etch.ru/norma.php?art=4> (Дата обращения: 28.10.2019).
4. Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» URL:<http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/2070984> (Дата обращения: 28.10.2019).

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ р. ХЛЫНОВКИ ПО ХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

*Т. А. Мусихина, П. А. Трушников, И. В. Гнусова, Е. М. Кузнецова,
В. Н. Кулаков, Э. А. Иммамалиев*
Вятский государственный университет,
usr04011@vyatsu, kuznetsovajainrain666@gmail.com

Река Хлыновка берет свое начало в районе между Советским трактом и Южным обходом г. Кирова и впадает в р. Вятку у Трифонова монастыря. В

черте г. Кирова Хлыновка протекает по таким районам, как слобода Луговые, пос. Новый, мост на пересечении улиц Ленина и Блюхера.

Река Хлыновка является левым притоком р. Вятки, в нее впадает р. Мостовица и разгружается оз. Ержово.

Водоохранная зона реки составляет 100 метров. Длина реки – 18 км, ее относят к малым рекам. Площадь водосбора составляет 80,4 км². Глубина реки на всей протяженности в среднем составляет 20–50 см. Расход воды – 0,1 м³/сек. [1].

Для исследования качества воды р. Хлыновки был проведен химический анализ проб воды, отобранных в сентябре 2019 г. в 4 створах: 1-й (верхний) створ – сл. Луговые; 2-й створ – пос. Новый; 3-й – пересечение улиц Блюхера и Ленина в г. Кирове; 4-й (нижний, устье реки) – район Трифонова монастыря (табл. 1).

При отборе проб учитывалась скорость течения реки для расчета времени отбора. Расчет времени отбора проб осуществлялся приблизительно, в зависимости от скорости течения и расстояния от устья. На карте-схеме (рис.) нанесены точки отбора проб.

Таблица 1

Расположение створов

№ створа	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Местонахождение створа	сл. Луговые	пос. Новый	ул. Ленина (вблизи перекрестка ул. Ленина и ул. Блюхера)	Трифонов монастырь
Расстояние створа относительно устья, км	10,54	6,85	3,08	0,53

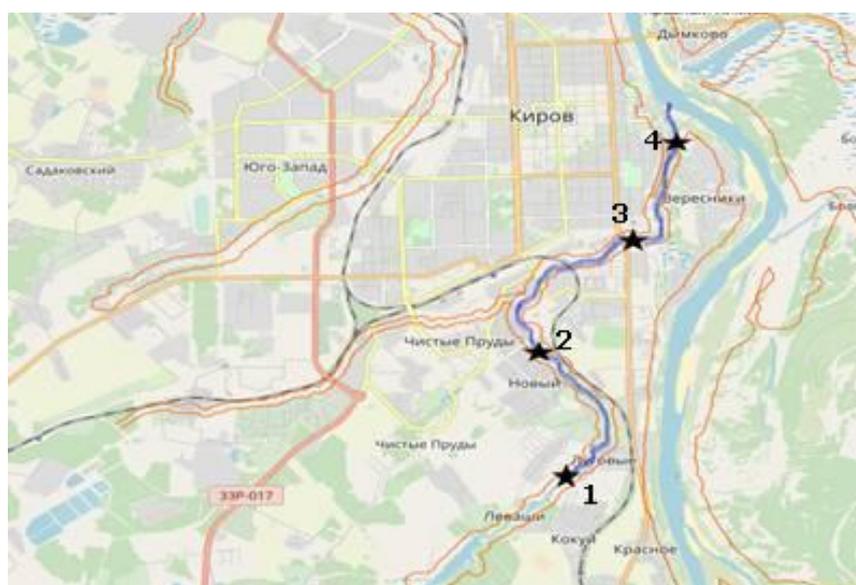


Рис. Точки отбора проб (створы) р. Хлыновки

Отбор проб проводился в сухую погоду в период летне-осенней межени, которая наблюдается в период от конца половодья до осенних паводков. То есть во время отбора проб питание реки осуществлялось в основном подзем-

ными водами. Это позволило более точно определить степень загрязнения воды р. Хлыновки грунтовыми водами, так как в этот период было исключено попадание в русло реки поверхностного стока с загрязненных территорий.

В таблице 2 показаны полученные результаты и соответствующие значения предельно допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [2, 3].

Таблица 2

Содержание веществ в воде р. Хлыновки

Показатель	Створ 1	Створ 2	Створ 3	Створ 4
	$C \leq$ или \geq ПДК			
Сульфаты, мг/дм ³	16,9 < 500	17,3 < 500	18,9 < 500	19,1 < 500
Хлориды, мг/дм ³	35,4 < 350	35,1 < 350	34,3 < 350	35,4 < 350
Магний, мг/дм ³	143 > 50	141 > 50	134 > 50	141 > 50
Кальций, мг/дм ³	112 < 180	68 < 180	72 < 180	104 < 180
Нефть, мг/дм ³	0,31 > 0,3	0,71 > 0,3	0,22 < 0,3	0,30 = 0,3
Фтор, мг/дм ³	0,07 < 1,2	0,15 < 1,2	0,23 < 1,2	0,26 < 1,2
Железо, мг/дм ³	0,5 > 0,3	0,2 < 0,3	0,5 > 0,3	0,6 > 0,3
Ортофосфаты, мг/дм ³	0,58	0,66	1,8	1,74
Полифосфаты, мг/дм ³	–	0,22	–	–
Общая щелочность, ммоль/дм ³	4,1	4,2	4,5	4,5
Сухой остаток, г/дм ³	0,024	0,020	0,014	0,009
ХПК, мгО/дм ³	< 30	< 30	< 30	< 30

Примечание: «–» ниже предела обнаружения.

Сравнительный анализ полученных результатов по створам показал, что значения большинства показателей во всех створах не превышают ПДК, что говорит о хорошем качестве воды в малой р. Хлыновке в сухой период.

Некоторые показатели превышают ПДК, что, возможно, объясняется естественными и антропогенными факторами, сроком хранения проб, качеством реактивов или иных факторов.

С учетом измерений [4] 2018 г. можно заключить, что в целом, качество воды в р. Хлыновке улучшается, особенно в период межени.

Кроме того, данные измерения могут послужить основой для начала наблюдений за состоянием малой р. Хлыновки, что поможет в создании рекреационной зоны в ее окрестностях.

Литература

1. Каталог малых рек Кировской области (утв. решением Кировского облисполкома №74 от 28.02.1991).

2. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [электронный ресурс] Экосервис Технохим-М URL:<http://www.etch.ru/norma.php?art=4> (Дата обращения: 28.10.2019).

3. Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том

числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения».

4. Мусихина Т. А., Кацак Л. А., Кондратьев Д. А., Клиндухова А. Д. Река Хлыновка, как перспективный водный объект для создания ленточного парка в городе Кирове // Экология родного края: Проблемы и пути их решения: Материалы XIV Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Киров, 2019. С. 34–38.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРПОЛЯЦИИ ДАННЫХ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОДЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КРУПНЫХ ВОДОЕМОВ

Т. И. Кутявина¹, В. В. Рутман¹, Т. Я. Ашихмина^{1,2}

¹ Вятский государственный университет, ecolab2@gmail.com

² Институт биологии Коми НЦ УрО РАН

Проведение оценки качества водных объектов необходимо для эффективного управления водными экосистемами, а также для разработки мер по их социальной защите и реабилитации. При этом важно получать более точные количественные данные, выявлять наиболее значимые информативные факторы в развитии процессов загрязнения водных объектов.

Одним из способов, позволяющих оценить качество воды на больших акваториях, является интерполяция данных количественного химического анализа. Этот метод позволяет приблизительно рассчитать какие-либо значения в каждой точке рассматриваемого объекта на основании результатов, полученных при исследовании проб, взятых в отдельных точках или при проведении замеров на этих точках. Чем больше точек отбора проб – опорных точек модели, тем точнее получается результат применения метода. В используемой нами геоинформационной системе QGIS доступны три вида интерполяций: построение теплокарт, применяемое при рассмотрении отдаленных друг от друга опорных точек, TIN (триангуляция), применяется при построении модели рельефа, где требуется множество опорных точек, и IDW (метод обратных взвешенных расстояний), при котором каждая опорная точка имеет локальный вес, изменяющийся с расстоянием. Результатом интерполяции является растровое изображение, на котором каждой точке растра присвоено расчетное значение.

Целью данной работы является выявление локальных участков, наиболее подверженных загрязнению органическими веществами.

Объектом изучения является Омутнинское водохранилище (пруд) Кировской области. Площадь зеркала составляет 9,5 км², объем 32,5 млн м³. В данном водоеме отмечены признаки эвтрофирования, в частности интенсивное «цветение» воды. Для Омутнинского пруда характерно высокое содержание в воде железа и органических веществ (ОВ), а также аммонийного азота.

Для данной работы был выбран IDW. Значения, полученные в результате применения этого метода, не могут подняться выше максимального и опуститься ниже минимального значения исходных данных, что ухудшает точность метода и создает пики значений в опорных точках – местах отбора проб. Однако, расчетов IDW-интерполяции достаточно для построения градиентных карт водоемов с изолиниями через равные промежутки значений.

По результатам физико-химического анализа проб воды из Омутнинского водохранилища [1] были построены: карта-схема распределения ОВ по акватории пруда (рис. 1) и карта-схема содержания растворенного кислорода в воде (рис. 2). Для оценки содержания ОВ использовали показатель химическое потребление кислорода (ХПК), один из основных показателей степени загрязнения питьевых, природных и сточных вод органическими соединениями (в основном антропогенного или техногенного характера) [2].

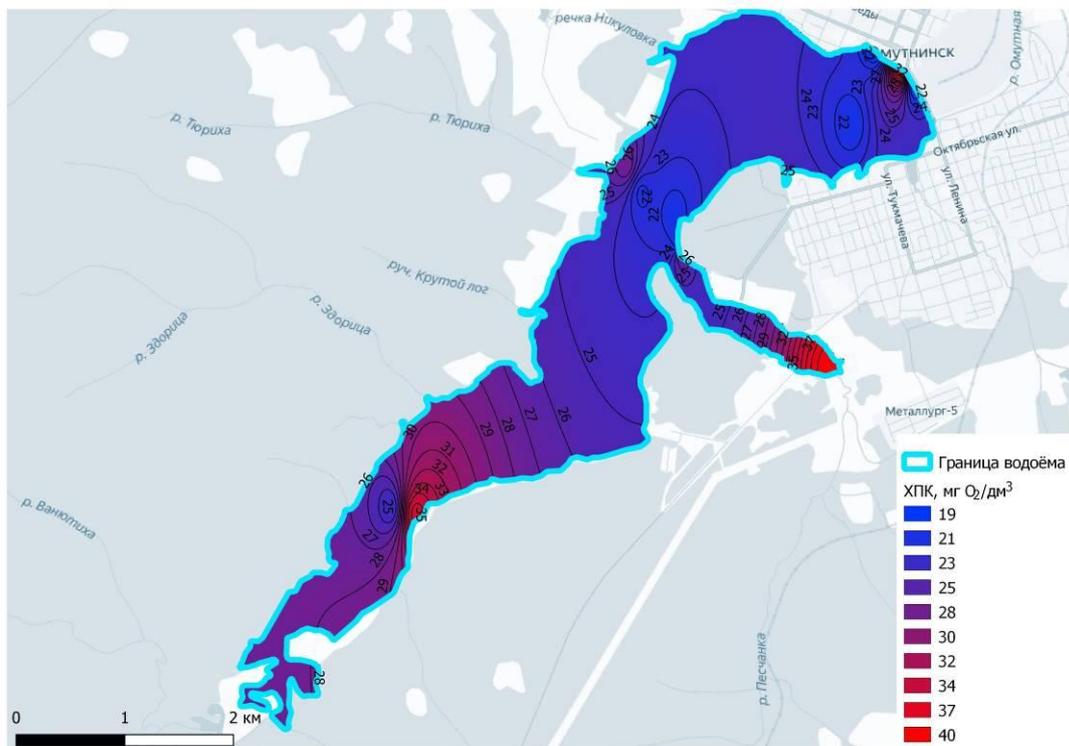


Рис. 1. Содержание органических веществ (по ХПК) в воде Омутнинского водохранилища

На рисунке 1 четко выделяются четыре участка, для которых характерно максимальное содержание ОВ (по показателю ХПК). Данные участки акватории находятся вблизи берегов, на которых расположены лечебно-оздоровительные учреждения, садоводческие общества и городская застройка. Участки в верховье и в приплотинной части пруда находятся вдали от устьев впадающих в водохранилище рек, а участки в центральной части водохранилища расположены рядом с устьями рек Тюриха и Песчанка. Эти данные позволяют предположить, что источником поступления ОВ в Омутнинское водохранилище является как поступление неорганизованного поверхностного стока с водосборной территории, так и воды питающих пруд рек Тюриха и Песчанка.

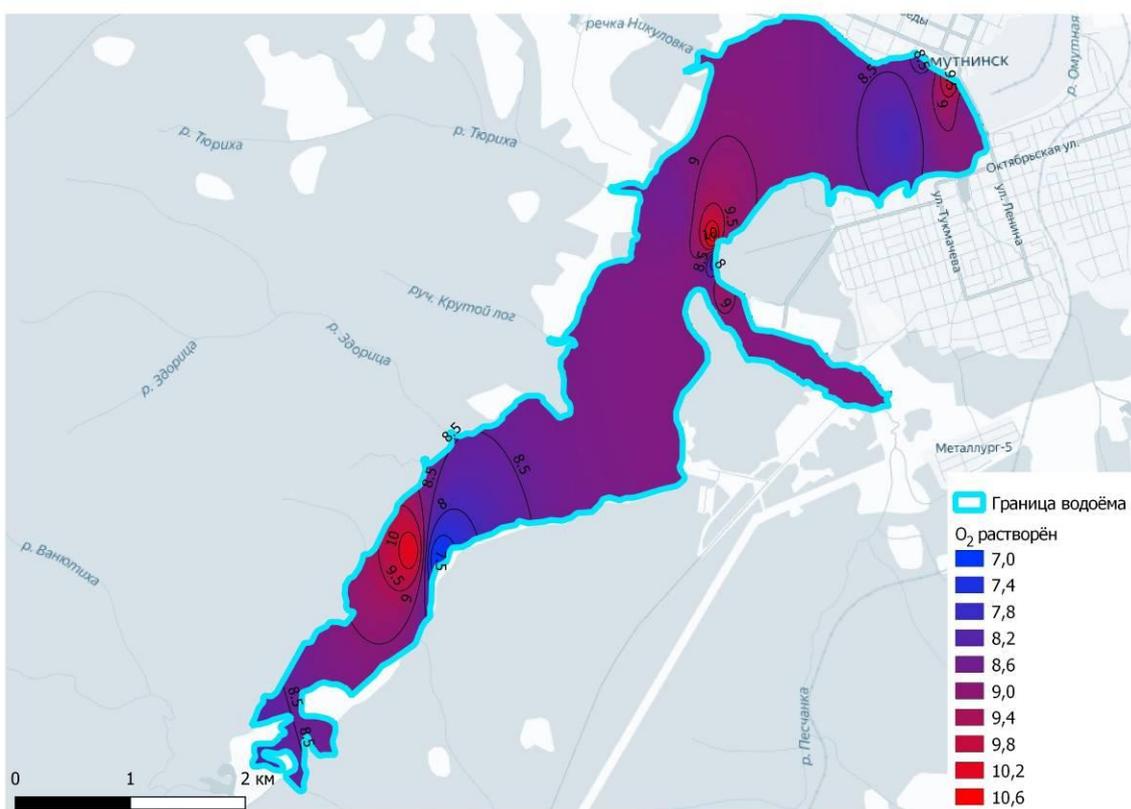


Рис. 2. Содержание растворенного кислорода в воде Омуртинского водохранилища

На рисунке 2 можно отметить два участка с минимальными концентрациями растворенного кислорода в воде, они соответствуют участкам с высоким значением ХПК, что вполне закономерно. Растворенный кислород, за счет деятельности аэробных бактерий, используется для окисления органических остатков животных и растительных организмов. При избытке органических веществ и недостатке растворенного кислорода процесс разложения органических веществ выполняется уже анаэробными бактериями. При этом вода приобретает гнилостный запах, могут наблюдаться заморы рыб.

Таким образом, с помощью методов интерполяции удалось выявить два участка акватории, наиболее подверженные загрязнению органическими веществами и развитию гнилостных процессов. Эти участки следует в первую очередь учитывать при разработке и реализации мероприятий по сокращению количества поступающих в водоем с водосбора биогенных элементов и загрязняющих органических веществ.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук (МК-86.2019.5).

Литература

1. Кутявина Т. И., Ашихмина Т. Я., Кондакова Л. В. Применение комплекса наземных методов исследования для диагностики загрязнения и процессов эвтрофирования водохранилищ Кировской области // Теоретическая и прикладная экология. 2019. № 2. С. 44–52.
2. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРУДОВ пгт ОРИЧИ

И. В. Синцова, Т. А. Адамович
Вятский государственный университет,
SintsovaTE@mail.ru, ttjnadamvich@rambler.ru

В настоящее время отмечается значительное снижение качества вод, связанное с воздействием на водные ресурсы деятельности предприятий различных отраслей [1]. Вклад в загрязнение водной среды вносит современное сельское хозяйство с его массовым развитием животноводства, интенсивным внесением удобрений и использованием средств защиты растений. Сбросы коммунально-бытовых вод играют тоже определенную роль в формировании качественного и количественного состава поверхностных вод. Сточные воды способны вызывать эвтрофирование водных экосистем, загрязнение органическими веществами и тяжелыми металлами, оказывать токсическое воздействие на гидробионтов, изменять структуры биоценозов, что является значимыми проблемами современности.

Целью работы является изучение физико-химического состава прудов пгт Оричи с использованием физико-химических методов.

Пробы воды были отобраны в сентябре 2018 г. с глубины 0,3 м в двух точках Братухинского пруда пгт Оричи и в пруду в деревне Свистоки Оричевского района.

В ходе исследования были получены следующие результаты. По органолептическим показателям оба пруда соответствуют норме для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. По водородному показателю воды из исследуемых водных объектов относятся к нейтральным и слабощелочным.

В результате исследования наибольшее содержание нитрат- и гидрокарбонат-ионов обнаружено в Братухинском пруду (табл.). Процессы окисления ионов аммония до нитратов в присутствии кислорода обуславливают наличие нитрат-ионов в природных водах. Концентрация нитрат-ионов в исследуемых водных объектах варьирует в интервале 28 мг/л в точке № 3 до 36 мг/л в точке № 2 при нормативе 45 мг/л.

Таблица

Содержание ионов и общего железа в пробах воды пгт Оричи, мг/л

Название пруда	Fe _{общ}	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	pH
Братухинский пруд, т. № 1	0,81±0,19	30±4	96±11	1,82±0,09	0,87±0,05	8,0±0,2
Братухинский пруд, т. № 2	1,22±0,29	36±5	98±11	2,89±0,14	0,92±0,05	7,6±0,2
Пруд в д. Свистоки, т. № 3	1,54±0,37	28±4	72±8	2,99±0,15	2,29±0,11	6,9±0,2
ПДК	0,3	45	–	3,3	1,93	–

Примечание: «–» – ПДК не установлено

Отмечено превышение ПДК по общему железу во всех исследуемых водных объектах. Максимальное содержание общего железа обнаружено в пруду д. Свистоки 1,54 мг/л, что превышает ПДК в 5,1 раз.

За счёт накопления органических остатков в водных объектах происходит процесс естественной сукцессии [2]. При разложении азотсодержащих органических веществ (аммонификация) в природных водах образуется аммоний. Максимальная концентрация ионов аммония зафиксирована в пруду деревни Свистоки (2,29 мг/л), что превышает значения ПДК в 1,2 раза. Повышенное содержание ионов аммония может быть связано с расположением вблизи деревни Свистоки небольшой свалки бытовых отходов. Кроме того вблизи находятся поля, которые обрабатываются удобрениями, содержащими азот. Содержание гидрокарбонат-ионов варьировало в интервале от 72 до 98 мг/л. Максимальное значение зафиксировано в т. № 2.

Таким образом, сравнение полученных результатов со значениями ПДК [3] показало, что во всех точках отбора проб содержание ионов находится в допустимых пределах, за исключением ионов аммония NH_4^+ в пруду деревни Свистоки. Кроме того, в исследуемых водных объектах отмечено превышение ПДК по общему железу.

Литература

1. Антропогенное воздействие на малые озера. Л.: Наука, 1980. 170 с.
2. Филенко О. Ф., Михеева И. В. Основы водной токсикологии. М.: Колос, 2007. 144 с.
3. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Министерство здравоохранения Российской Федерации, «Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Минздрава России», 2003.

МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БАКТЕРИОПЛАНКТОНА ОТКРЫТЫХ АКВАТОРИЙ СРЕДИЗЕМНОМОРСКОГО БАССЕЙНА

А. П. Гордиенко, В. Е. Ерохин

*Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН,
apgard@gmail.com*

Особенностью природных сообществ бактериопланктона является то, что в ответ на изменение условий среды происходит взаимосвязанная перестройка не только функциональной, но и морфологической организации популяций.

Исходя из этого, исследование динамики количественных и морфологических характеристик бактериопланктона представляет интерес для экологического мониторинга и оценки качества и трофности вод.

Целью работы являлся сравнительный анализ основных характеристик бактериопланктона, выявление особенности структуры и функционирования бактериопланктона открытых вод морей средиземноморского бассейна.

Для обсуждения использован экспедиционный материал, полученный авторами в морях средиземноморского типа в различные сезоны. В работе использованы стандартные методы отбора проб и их обработки [1, 2].

Развитие бактериопланктона, исследуемых районов, как правило, обусловлено особенностями динамики вод (локальных дивергенций и конвергенций). Зона фотосинтеза (0–100 м) по средним показателям отличалась более высоким развитием бактериальной жизни (в 2–4 раза), от нижележащего слоя 100–1000 м.

Морфологический состав бактериального населения представлен в основном мелкими кокками, преобладающими на всех глубинах (до 88%). Палочковидные формы, чаще всего встречались в районах, богатых детритными частицами (до 30%).

Вертикальная структура бактериального сообщества исследуемых акваторий довольно монотонна. Бактерии восточной и западной половин Средиземного моря представлены, в основном, мелкими кокками, коккобациллами и палочками. В восточной части встречались вибрионы. На глубине бактерии чаще всего были сосредоточены около остатков фитопланктона, взвешенных частиц (20–60 клеток). Встречались также редкие формы: спириллоподобные и нитевидные (восточный район), преимущественно на нижележащих горизонтах.

Выполненные нами работы по определению АТФ билюминесцентным методом в различных размерных группах микропланктона, включая бактериопланктон, подтвердили имеющиеся сведения, что организмы микропланктона имеют не только сезонную, пространственную (горизонтальную и вертикальную) изменчивость, но и переменную морфологическую структуру.

Так, по нашим наблюдениям, бактериопланктон открытых акваторий средиземноморского бассейна в осенний период (октябрь–ноябрь) был представлен мелкими кокковидными формами и палочками различных размеров. На отдельных горизонтах отмечены клетки типа вибрионов и спирилл, а также формы с биполярной окрашенностью (зернистостью).

На рисунке 1 показано соотношение палочек и кокков, полученное нами для открытых акваторий Черного и Средиземного морей. Как видно, на фильтрах преобладали кокковые формы бактерий. Однако, на некоторых горизонтах: в Черном море (ст. 2) на 10 м и 20 м, а в Эгейском (ст. 3) на 150 м было отмечено увеличение численности палочковидных форм (41%, 22% и 20%, соответственно).

Известно, что эффективное использование субстрата при его минимальных концентрациях достигается за счет увеличения отношения поверхности организма к объему. Наиболее высокие величины этого отношения характерны для мелких кокковидных форм, которые и доминируют в открытых акваториях.

Анализ литературных и собственных данных показал, что соотношение основных морфологических групп бактерий палочек и кокков является лабильной характеристикой бактериопланктона, которая зависит от целого ряда факторов, в первую очередь от трофических условий района. Существенным фактором влияния на зависимость величин этого соотношения является пространственная и сезонная динамика водных масс.

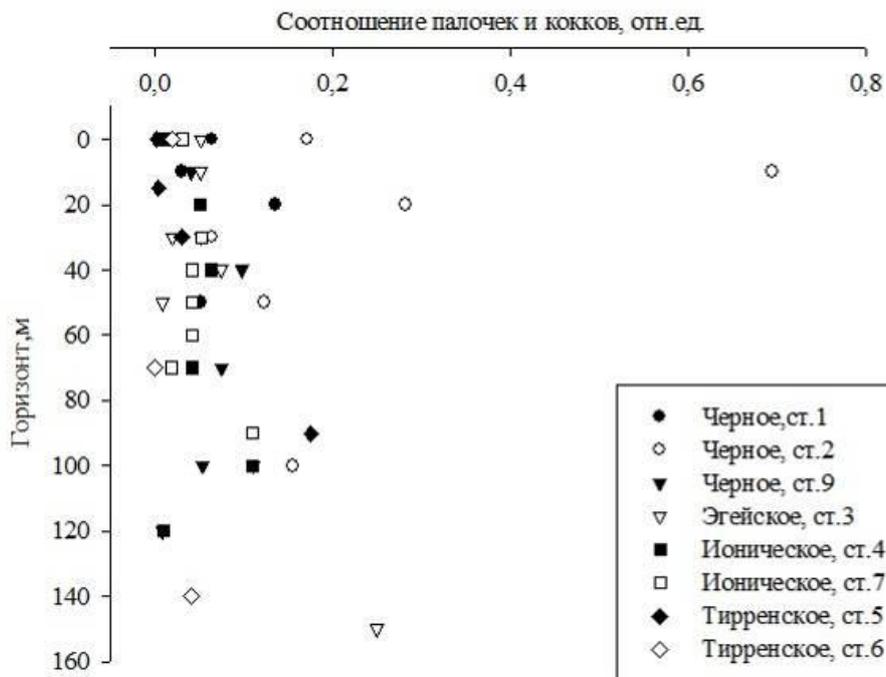


Рис. 1. Изменение соотношения палочек и кокков в осенний период в морях средиземноморского бассейна в зависимости от глубины (80 рейс НИС «Академик А. Ковалевский»)

На рисунке 2 показано, что основная масса бактериопланктона в исследованных районах в весенний период была представлена мелкими кокковидными формами. Увеличение содержания палочковидных форм зависит от наличия питательных веществ различного происхождения.

Анализ литературных и собственных данных свидетельствует о наличии зависимости величин соотношения основных морфологических групп бактериопланктона от пространственной и сезонной динамики водных масс.

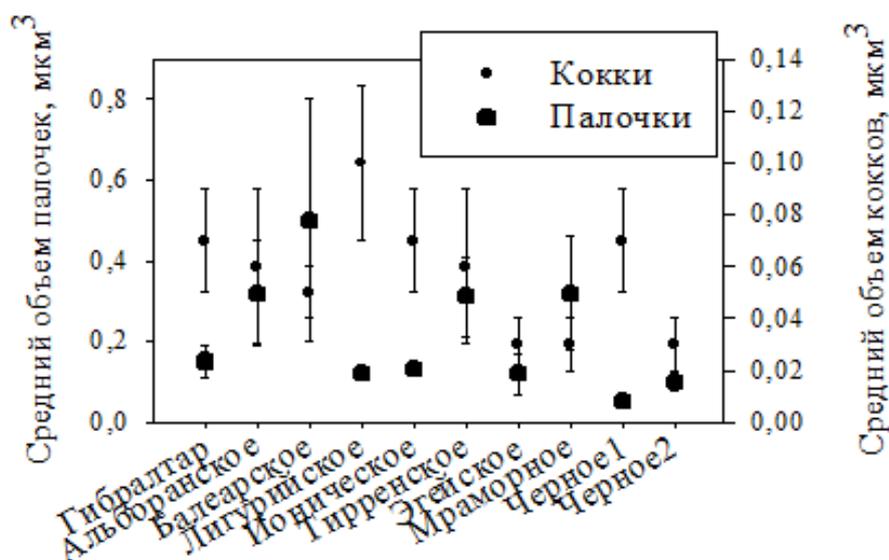


Рис. 2. Средние объемы кокков и палочек в средиземноморском бассейне. Указано стандартное отклонение σ . (15 рейс НИС «Академик Вернадский»)

Отмечено, что увеличение разнообразия морфологических форм связано с активизацией микробиологических процессов. Преобладание кокковидных форм бактерий можно отнести к особенностям открытых акваторий средиземноморского бассейна. Морфометрическая характеристика бактериопланктона позволяла определять объемы клеток, которые использовали для оценки биомассы.

В таблице представлены обработанные нами данные архивного первичного материала по изменению морфометрических характеристик бактериальных клеток на различных глубинах в Ионическом море (62 рейс НИС «Академик А. Ковалевский»), где сведены результаты количественного учета клеток пяти серий проб на суточной станции № 10.

Как видно из таблицы, объемы клеток, в целом, уменьшаются с глубиной. Отмечены пределы встречаемых объемов клеток от 0,02 мкм³ на глубине 750 м, до 0,96–0,98 мкм³ – на глубинах 0–25 м. Характерно, что в активном слое, обогащенном питательными веществами, наблюдается довольно значительная дисперсия объемов клеток.

Зона фотосинтеза (0-100 м) по средним показателям отличалась более высоким развитием бактериальной жизни (267–399 тыс.кл/мл⁻¹), от нижележащего слоя 100–1000 м (35–206 тыс.кл/мл⁻¹).

Таблица

Зависимость средних объемов (мкм³) клеток бактерий от глубины в Ионическом море

Параметры выборки	Горизонт, м											
	0	10	25	50	75	100	150	200	250	500	750	1000
x	0,39	0,40	0,41	0,28	0,25	0,35	0,19	0,36	0,27	0,22	0,13	0,18
σ	0,30	0,34	0,38	0,06	0,13	0,26	0,12	0,28	0,13	0,14	0,06	0,11
min	0,07	0,12	0,09	0,21	0,11	0,06	0,07	0,13	0,07	0,03	0,02	0,07
max	0,97	0,98	0,96	0,42	0,50	0,78	0,42	0,96	0,46	0,39	0,24	0,41

Примечание: x – среднее, σ – стандартное отклонение, min и max – крайние значения выборки.

Полученные данные показали, что исследованные районы по микробиологическим данным можно отнести к олиготрофным водам с довольно статичной морфологической структурой бактериального сообщества. Распределение численности и биомассы бактериопланктона по горизонтам, как правило, обусловлено особенностями динамики вод и трофическими взаимоотношениями в исследуемых акваториях.

Резюмируя изложенный материал, следует отметить, что приведенные данные представляют интерес для сравнительного анализа основных характеристик бактериопланктона при биомониторинге и выявления особенностей структуры и функционирования бактериопланктона открытых вод морей средиземноморского бассейна.

Работа подготовлена по темам государственного задания ФГБУН ФИЦ «ИнБЮМ им. А. О. Ковалевского РАН» «Структурно-функциональная организация продуктивности и устойчивости пелагических экосистем»; регистрационный номер НИОКР: АААА-А18-11820790229-7 и «Функциональные, метабо-

лические и токсикологические аспекты существования гидробионтов и их популяций в биотопах с различным физико-химическим режимом»; регистрационный номер НИОКР: АААА-А18-118021490093-4.

Литература

1. Гордиенко А. П. Об оценке соотношения различных размерных групп планктона по содержанию АТФ // Экология моря. Киев: Наукова думка, 1980. Вып. 3. С. 8–12.
2. Erokhin V. E., Gordienko A. P. The use of bioluminescent method of ATP determination in a complex of studies for finding optimum sites for mussel mariculture farms // Measures for Success (Kestemont P., Muir J., Sevilla F. and Williot P., Eds). Cemagref-Edition, 1994. P. 91–96.

БИОИНДИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РЕКИ ИЖ

Н. В. Холмогорова

Удмуртский государственный университет, nadjaholm@mail.ru

Река Иж – правый приток реки Камы, берущий начало из небольшого родника в Якшур-Бодьинском районе Удмуртской Республики. Длина 270 км, площадь бассейна 8510 км². Устье р. Иж с 1981 г. находится в подпоре Нижнекамского водохранилища (ВДХР) на территории республики Татарстан. Лесистость водосбора составляет 40%. Ширина русла в среднем течении изменяется от 15 до 30 м, в нижнем достигает 50–60 м. Глубина на перекатах изменяется от 0,5–1,0 м в верхнем течении до 1,5–3,3 м в среднем и нижнем. Средний уклон 0,6 м/км [2]. На р. Иж расположен г. Ижевск – столица Удмуртской Республики.

Антропогенное воздействие на водосборный бассейн реки Иж имеет хронический и комплексный характер. Река принимает стоки сельских населенных пунктов, нефтяных месторождений, промышленные, бытовые и ливневые стоки города Ижевска, кроме того значительный объем поллютантов несут многочисленные притоки.

Сбор материала проводили с мая по сентябрь 2011–2013 гг. по общепринятым методикам [1]. Всего на реке Иж было установлено 27 станций отбора проб. При камеральной обработке собранных материалов определяли видовой состав макрозообентоса, рассчитывали численность и биомассу, биотический индекс Вудивисса, индекс сапробности по Пантле-Букку, олигохетный индекс Гуднайт-Уитлея, индекс видового разнообразия Шеннона-Уивера и выравненность сообщества по Пиелу [3].

По характеру антропогенной нагрузки на реке Иж было выделено 3 участка: I – участок выше подпора Ижевского ВДХР; II – река Иж, протяженностью 10 км ниже плотины ВДХР; III – 10–137 км ниже плотины Ижевского ВДХР до подпора Нижнекамского ВДХР.

В верховьях р. Большой Иж на участке до 10 км от истока доминируют глинистый и глинисто-галечный типы грунта. Ниже по течению отмечаются песчаные и каменисто-песчаные грунты с наилком вдоль берегов.

Число видов бентоса в пробах верхнего течения изменялось от 3 до 30, достигая наибольших значений на станции № 9 (участок с каменистым дном

выше д. Забегалово). Численность и биомасса макрозообентоса менялись в пределах 260,0–162488,9 экз./м² и 1,5–18815,8 г/м².

В верхнем течении значительную роль в донных сообществах играли амфибиотические насекомые (136 видов): ручейники, поденки, веснянки, стрекозы, жуки, клопы, вислоккрылки и чешуекрылые. В истоках отмечались очень низкие значения биотического индекса от 1 до 3, ниже по течению, в пределах первого участка, значения менялись от 4 до 9. Это соответствует классу качества вод от загрязненных до чистых. Индекс сапробности менялся от 1,5 до 3,7, в среднем – 2,3 (β-мезосапробность).

Ниже плотины Ижевского ВДХР река на протяжении около 10 км течет по территории г. Ижевска, где принимает максимальное количество загрязненных стоков с городской территории, предприятий и очистных сооружений. На данном участке отмечался песчаный грунт с наилком и наносами детрита вдоль берегов.

Изменение экологической обстановки на участке реки ниже плотины водохранилища привело к резкому снижению уровня развития макрозообентоса (табл.). Средняя численность, биомасса и видовое богатство макрозообентоса заметно снижаются. Значительно возрастает роль олигохет в сообществе. В некоторых пробах бентос представлен исключительно олигохетами вида *Limnodrilus hoffmeisteri*.

Таблица

Средние показатели развития макрозообентоса на участках реки Иж

Участок реки	Численность, экз./м ²	Биомасса, г/м ²	Число видов в пробе	H', бит/экз	Сапробность	Биотический индекс Вудвисса	Доля олигохет %
I – участок выше подпора Ижевского ВДХР	4617,6	308,0	17,2	1,92	2,3	6,9	12,29
II – река Иж, протяженностью 10 км ниже плотины ВДХР	462,1	12,9	6,7	1,12	2,86	3,8	39,83
III – 10–137 км ниже плотины Ижевского ВДХР	695,44	76,6	9,3	1,53	2,63	4,3	25,51

В пределах города Ижевска в реке Иж отмечалось 29 видов амфибиотических насекомых. Из них 5 видов поденок, 4 – ручейников и по 3 вида жуков и стрекоз. Ручейники представлены только двумя семействами: *Limnephilidae* (*Halesus interpunctatus*, *Limnephilus rhombicus*, *Chaetopteryx sahlbergi*) и *Polycentropodidae* (*Neureclipsis bimaculata*), личинки поденок – семействами *Baetidae* и *Caenidae*.

Элиминация чувствительных личинок насекомых из сообщества наглядно отражается в показателях биотического индекса, средний показатель составляет 3,8 балла, что соответствует загрязненным водам. Индекс сапробности варьировал от 1,93 до 3,65 и по среднему показателю данный участок реки относился

к α -мезосапробной зоне. На третьем участке преобладают песчаные и глинистые грунты с наилком вдоль берегов. Здесь отмечался рост биоразнообразия организмов бентоса и восстановление типичных реофильных сообществ. Средняя плотность бентоса составляла 695,4 экз./м², средняя биомасса – 76,6 г/м². Основу численности составляли личинки комаров-звонцов 32,7 % и олигохеты 25,5%. Увеличились средние показатели индекса Шеннона до 1,53 бит./экз., биотического индекса Вудивисса до 4,3. Показатели сапробности изменялись от 1,73 до 3,65, но преобладали станции, относящиеся к α -мезосапробной зоне.

Группа реофилов на третьем участке была представлена личинками ручейников *Hydropsyche pellucidula*, *H. angustipennis*, *H. contubernalis*, *Neureclipsis bimaculata*, поденок *Heptagenia (H.) flava*, *H. (D.) coeruleans*, жуками семейства Elmidae (*Oulimnius sp.*, *Elmis sp.*, *Macronychus quadrituberculatus*, *Potamophilus acuminatus*).

Начиная с 97 км ниже плотины, в обрастаниях регулярно встречалась *Dreissena polymorpha*. На удалении 137 км ниже плотины в пробах отмечены узкопалые раки *Astacus leptodactylus*.

Выявлена отрицательная связь между концентрацией никеля ($r_s = -0,63$; $n = 48$; $p < 0,001$), цинка ($r_s = -0,46$; $n = 48$; $p < 0,001$) в донных отложениях и биотическим индексом Вудивисса. По нашему мнению, именно этот индекс из всех рассчитанных наиболее адекватно отражает степень загрязнения реки.

На основании биоиндикации выделен участок р. Иж, наиболее сильно подверженный антропогенной трансформации – это участок реки ниже Ижевского ВДХР в границах г. Ижевска.

Литература

1. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Зообентос и его продукция / Под ред. Ю. А. Барулина. Л.: ГосНИОРХ, 1984. 51 с.
2. Удмуртская Республика: энциклопедия. Ижевск: Изд-во «Удмуртия», 2008. 800 с.
3. Шитиков В. К., Розенберг Г. С., Зинченко Т. Д. Количественная гидроэкология: методы, критерии, решения. Кн. 1. Ин-т экологии Волж. бассейна. М.: Наука, 2005. 281 с.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ ЗАВОЛЖСКОГО И ФРУНЗЕНСКОГО РАЙОНОВ г. ЯРОСЛАВЛЯ

В. А. Топегина, О. А. Ботязова
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
a131167@yandex.ru , botyazh@bio.uni-yar.ac

Одним из самых важных требований для питьевой воды является ее эпидемиологическая безопасность, так как от нее напрямую зависит здоровье населения. В настоящее время известно большое число вирусных, бактериальных и паразитарных микроорганизмов питьевой воды, которые способны вызывать инфекционные заболевания различной локализации [1]. В связи с этим качество питьевой воды должно соответствовать нормативам по микробиологическим

показателям перед ее поступлением в распределительную сеть, а также в точках водозабора наружной и внутренней водопроводной сети [2].

Для г. Ярославля этот вопрос является одним из самых актуальных, потому что источники водопользования [3, 4] и системы водоснабжения города [5] не отвечают санитарно-эпидемиологическим требованиям. В 2011 г. доля неудовлетворительных проб воды по микробиологическим показателям составляла 5,38% [6].

Целью исследования являлся микробиологический контроль водопроводной воды Заволжского и Фрунзенского районов г. Ярославля.

Микробиологические исследования воды, предназначенной для питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения населения, проводили в соответствии с МУК 4.2. 1018-01 [7]. Стандартными методами определяли общее микробное число (ОМЧ, КОЭ/мл), споры сульфитредуцирующих клостридий (число спор в 20 мл), наличие общих колиформных бактерий (ОКБ, кл./100 мл) и термотолерантных колиформных бактерий (ТКБ, кл./100 мл).

Результаты микробиологического анализа водопроводной воды в осенние сезоны 2018 и 2019 гг. показали наличие бактерий, способных к росту на МПА. В пробах водопроводной воды Заволжского района общее микробное число составило 16 КОЭ/мл в осенний период 2018 г. и 44 КОЭ/мл осенью 2019 г. Сравнение данных по годам исследования показывает наличие межгодовой динамики: показатель ОМЧ 2019 г. превышал значение ОМЧ 2018 г. более чем в 2,5 раза. В пробах воды Фрунзенского района показатели ОМЧ составили 2 и 1 КОЭ/мл осенью 2018 и 2019 гг. соответственно, т. е. межгодовые отличия не существенны. Сопоставление значений общего микробного числа в воде двух обследованных районов города свидетельствует о более низком качестве водопроводной воды Заволжского района.

В целом значения общего микробного числа в обоих районах города соответствовали нормам СанПиН, так как показатель ОМЧ для питьевой воды не превышал 50 КОЕ/мл [8].

В водопроводной воде по исследованным адресам в зимний сезон 2018 г. бактерий способных к росту на МПА не обнаружено.

Результаты анализа воды на содержание спор сульфитредуцирующих клостридий показали их наличие в пробах обоих районов города в осенний период 2018 г. Количество спор в воде Фрунзенского района значительно превышало их содержание в воде Заволжского района. Данный показатель не соответствовал нормам СанПиН, так как споры сульфитредуцирующих клостридий в питьевой воде должны отсутствовать [8]. Возможно, наличие спор сульфитредуцирующих клостридий связано с тем, что данная группа анаэробных спорообразующих микроорганизмов способна существовать в воде значительно дольше, чем колиформные организмы, и они более устойчивы к обеззараживанию [9, 10].

По исследованным адресам в водопроводной воде в зимний сезон 2018 г. было отмечено отсутствие спор сульфитредуцирующих клостридий.

Микробиологический анализ водопроводной воды осенью 2018 г. по обследованным районам показал наличие признаков роста общих колиформных

бактерий и термотолерантных колиформных бактерий в жидкой среде Кесслера: помутнение, образование пленки и выделение газа. При посеве накопительных культур на плотную среду Эндо были обнаружены темно-красные без металлического блеска и зеленые с металлическим блеском колонии. При окрашивании по Грамму выявили грамотрицательные бактерии палочковидной формы. Согласно санитарно-эпидемиологическим нормам признаки роста общих и термотолерантных колиформных бактерий должны отсутствовать. В зимний период 2018 г. водопроводная вода по исследуемым адресам отвечала требованиям СанПиН [8].

Таким образом, микробиологические показатели водопроводной воды Заволжского и Фрунзенского районов города Ярославля не всегда соответствовали санитарно-гигиеническим нормам. В обоих районах в осенний сезон 2018 г. было отмечено наличие спор сульфитредуцирующих клостридий, общих колиформных и термотолерантных колиформных бактерий. Возможно, это связано с загрязнением поверхностных водоисточников, работой централизованных систем подготовки питьевой воды (методы очистки на станциях водоподготовки) и санитарно-техническим состоянием водоразводящих сетей. По результатам проведенного микробиологического анализа необходимо рекомендовать населению отстаивание, фильтрование и термическую обработку водопроводной воды, используемой для питьевых целей.

Литература

1. Амвросьева Т. В., Богуш З. Ф. Вирусное загрязнение источников водоснабжения и питьевых вод в республике Беларусь // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2008. № 4. С. 44–51.
2. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. 328 с.
3. Ботяжова О. А. Сезонная и пространственная динамика качества воды реки Которосли в 2006 году // Актуальные проблемы Ярославской области. 2008. Т. 1. № 4. С. 241–244.
4. Александров А. Поверхностные и подземные воды Ярославской области // Информационное агентство, освещающее проблемы экологии России и мира [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.ecoinform.ru/public/release/id_10041 (Дата обращения: 22.10.2019).
5. Хабаров М. В. В Ярославле две ТЭЦ сбрасывали в Волгу неочищенную воду Ярославль, 2017 [Электронный ресурс] <http://www.province.ru/yaroslavl/html.news/item/3862> (Дата обращения: 22.10.2019).
6. Пономаренко Ю. В. Качество воды в 2011 году. Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Ярославской области. Ярославская область, 2012.
7. МУК 4.2.1018-01. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы. Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды. Методические указания. Введ. 2001-07-01. М.: Минздрав России, 2001.
8. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Введ. 2002-01-01. М.: Изд-во стандартов, 2002. 46 с.
9. Кондакова Г. В. Биоиндикация. Микробиологические показатели: учеб. пособие. Ярославль: ЯрГУ, 2007. 136 с.
10. Сульфитредуцирующие клостридии. [Электронный ресурс] <http://www.water.ru/bz/param/clostrid.shtml> (Дата обращения: 22.10.2019).

МЕТОДЫ БИОДИАГНОСТИКИ В КОМПЛЕКСНОЙ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ И ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Г. М. Чуйко

*Институт биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина РАН,
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
gchuiko@mail.ru*

Антропогенное загрязнение окружающей водной среды продолжает оставаться одной из актуальных экологических проблем современного общества [1]. Для оценки степени и минимизации негативных последствий его воздействия на водные организмы и экосистемы, нормирования содержания загрязняющих веществ в водной среде, осуществления экологического мониторинга и прогнозирования экологических рисков необходима система комплексной оценки экологического состояния водных объектов, включающая анализ абиотических факторов окружающей среды и эффектов их действия на биоту.

В настоящее время такая система состоит из двух основных компонентов: инструментально-аналитического физико-химического анализа и биодиагностики (рис. 1) [2].

Аналитические физико-химические методы используются для качественной и количественной оценки антропогенных факторов окружающей среды методами физико-химического анализа, а биодиагностика – для оценки степени их воздействия на биоту по её реакциям на разных уровнях биологической организации (рис. 2). Биодиагностика, в свою очередь, включает биомаркирование, биотестирование и биоиндикацию.

Биомаркирование служит для оценки степени воздействия этих факторов на состояние здоровья гидробионтов с использованием биомаркеров – морфофункциональных показателей, регистрируемых на суборганизменном и организменном уровнях биологической организации, таких как молекулярно-генетический, биохимический, физиологический и гистологический [3, 4].



Рис. 1. Компоненты комплексной системы оценки эколого-токсикологического состояния водных объектов



Рис. 2. Блок-схема эффектов, вызываемых стресс-факторами на разных уровнях биологической организации

Биотестирование позволяет оценить токсичность воды и донных отложений по общим биологическим реакциям организма (выживаемость, размножение, рост, двигательная активность и т. п.) с использованием лабораторных культур тест-организмов разных экологических уровней (микроорганизмы, простейшие, одноклеточные водоросли, беспозвоночные, икра, мальки и взрослые рыбы).

Биоиндикация – это обнаружение и определение экологического значения антропогенных нагрузок на водный объект на основе определения качественных (видовой состав) и количественных (численность, биомасса, видовое разнообразие) характеристик различных биоценозов гидробионтов [5].

В основе системы комплексной оценки экологического состояния водных объектов лежит концепция связи дозы (концентрации) воздействующего фактора со степенью выраженности ответной биологической реакции биоты и причинно-следственных связей биологических ответов на разных уровнях биологической организации. При этом данные методы оценки не конкурируют, а взаимно дополняют друг друга. Каждый из них имеет свои преимущества и только

их использование в комплексе может дать полную картину экотоксикологического состояния водного объекта.

Главное преимущество биодиагностики перед физико-химическими методами анализа – способность выявить биологические последствия действия отдельно взятого стресс-фактора или их совокупности. При этом биодиагностические методы позволяют фиксировать аддитивные, синергические и антагонистические эффекты их совместного действия.

Биомаркирование от других методов биодиагностики (биотестирования и биоиндикации) отличает оперативность ответа от нескольких минут до нескольких дней, высокая чувствительность и достаточная специфичность, т.е. возможность зарегистрировать происходящие в биологической системе изменения на ранних этапах действия факторов при их низкой интенсивности и при этом идентифицировать природу стресс-фактора. В отношении ксенобиотиков (соединений, имеющих чужеродное для организма происхождение) – это выявление их действия на организм при хронических экспозициях в сублетальных дозах, когда другими методами это воздействие зарегистрировать не представляется возможным, и установление природы действующего вещества (тяжелые металлы, фосфорорганические пестициды, хлорорганические соединения, полициклические ароматические углеводороды и т.д.). Однако экологическая значимость ответа биомаркеров не столь очевидна [6, 7].

Биотестирование обладает меньшей оперативностью ответа, чем биомаркирование (от нескольких часов до нескольких недель), но экологическая значимость на уровне отдельной особи более очевидна: гибель организма, снижение репродуктивной способности вплоть до прекращения воспроизводства, нарушения роста, развития, различных типов поведения и т.д.

Биоиндикация характеризуется достаточно большим временем запаздывания ответных реакций надорганизменных биосистем (популяция, сообщество, экосистема) на действие стресс-фактора от нескольких недель до нескольких лет. В то же время она даёт возможность более адекватно и надёжно оценить изменения в экосистемах, произошедшие за длительный промежуток времени действия негативного фактора, спрогнозировать варианты дальнейшего развития экосистем, т. е. биоиндикация имеет высокую экологическую значимость.

Схема соотношения чувствительности и оперативности биологического ответа с его экологической значимостью для разных компонентов биодиагностики представлена на рисунке 3.

На современном этапе развития системы биодиагностики и ее полноценного практического использования одной из важных задач является выявление причинно-следственных связей между ответами, полученными на разных уровнях биологической организации: суборганизменном для биомаркеров, целого организма при биотестировании (выживаемость, рост, размножение) и надорганизменном при биоиндикации, характеризующем состояния популяции, сообщества, экосистемы. Вторая важная задача – установить зависимости «доза (концентрация) – биологический эффект» на всех уровнях биологической организации.

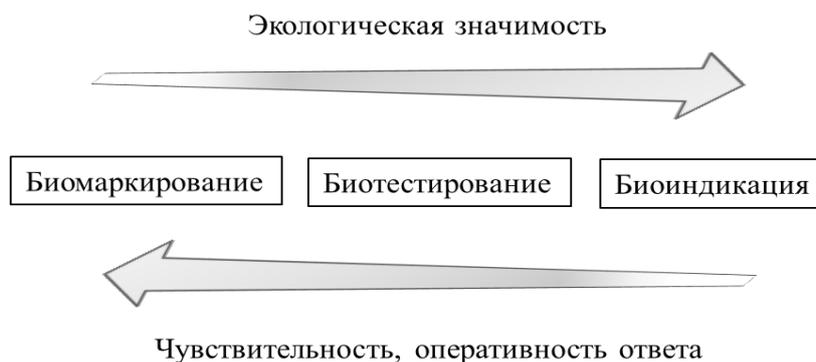


Рис. 3. Соотношение чувствительности и оперативности биологического ответа с его экологической значимостью для разных компонентов биодиагностики

В связи с особенностями ответных реакций на разных уровнях биологической организации биомаркирование и биотестирование чаще используется в оперативном, а биоиндикация – в долгосрочном биомониторинге экологического состояния пресноводных объектов и антропогенного влияния на них. При этом применяются как активные, так и пассивные приемы биомониторинга.

В случае активного экологического биомониторинга тест-организмы из лабораторных культур или из природных популяций в лабораторных условиях подвергают дозированным воздействиям природного (природные и сточные воды, донные отложения) или экспериментального (растворы химических веществ, физические воздействия) фактора или заселяют (помещают) их в тестируемую внешнюю среду *in situ*. У этих тест-организмов регистрируют биологические ответы и их динамику. При активном биомониторинге применяют такие методы биодиагностики как биомаркирование и биотестирование.

В случае пассивного экологического биомониторинга используются только тест-организмы из природных популяций, отловленные в естественных условиях при их постоянном контакте с факторами внешней среды. При этом наиболее подходящими биодиагностическими методами являются биомаркирование и биоиндикация.

Используя биомаркеры, следует иметь в виду, что их ответы при пассивном и активном экологическом биомониторинге могут несколько отличаться, так как в первом случае тест-организмы адаптированы к конкретным природным условиям, в том числе и к наличию в среде их обитания загрязняющих веществ, в то время как во втором случае они адаптированы к лабораторным условиям, характеризующимся стабильностью и отсутствием негативных факторов в среде их обитания.

Таким образом, биодиагностический подход, включающий биомаркирование, биотестирование и биоиндикацию, играет важную роль в современной комплексной системе оценки экологического состояния водных объектов и антропогенного влияния на них.

Работа выполнена в рамках плановой темы № г.р. АААА-А18-118012690123-4.

Литература

1. Моисеенко Т. И. Водная экотоксикология: Теоретические и прикладные аспекты. М.: Наука, 2009. 400 с.
2. Чуйко Г. М., Томилина И. И., Холмогорова Н. В. Комплексная оценка биоэкологических и химических систем: учеб. пособие. Ярославль: ЯрГУ, 2018. 140 с.
3. Лукьянова О. Н. Молекулярные биомаркеры. Владивосток: Изд-во ДВГАЭУ, 2001. 196 с.
4. Adams S. M. Biological indicators of aquatic ecosystem stress. Bethesda, Maryland: Am. Fish. Soc., 2002. 644 p.
5. Никаноров А. М., Иваник В. М. Словарь-справочник по гидрохимии и качеству вод суши. Ростов-на-Дону: ООО «Центр Печатных Технологий АртАртель», 2014. 548 с.
6. Чуйко Г. М. Биомаркеры в гидроэкотоксикологии: принципы, методы и методология, практика использования. Гл XV // Экологический мониторинг. Часть VIII. Современные проблемы мониторинга пресноводных экосистем: Учебное пособие / Под ред. проф. Д. Б. Гелашвили, проф. Г. В. Шургановой. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета, 2014. С. 310–326.
7. Triebkorn R., Adam S., Behrens A., Beier S., Böhmer J., Braunbeck T., Casper H., Dietze U., Gernhöfer M., Honnen W., Köhler H.-R., Körner W., Konradt J., Lehmann R., Luckenbach T., Oberemm A., Schwaiger J., Segner H., Strmac M., Schüürmann G., Siligato S., Traunspurger W. Establishing Causality between Pollution and Effects at Different Levels of Biological Organization: The VALIMAR Project // Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal. 2003. V. 9. Issue 1. P. 171–194.

Научное издание

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ:
ИННОВАЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Всероссийской научно-практической конференции
с международным участием
4 декабря 2019 г.

Компьютерная верстка: Е. М. Кардакова

Дизайн обложки: В. В. Рутман

Подписано в печать 26.11.2019 г. Печать цифровая.

Бумага для офисной техники.

Усл. печ. л. 17,02. Тираж 100 экз. Заказ № 6075.

Отпечатано с готового оригинал-макета

в центре полиграфических услуг

Вятского государственного университета

610000, г. Киров, ул. Московская, 36.