

www.thesa.ru
e-mail: mirt@thesa.ru; mirt_yuv@mail.ru

Журнал включен в Реферативный журнал и
Базы ВИНТИ РАН
Сведения о журнале ежегодно публикуются
в международной справочной системе по
периодическим изданиям
Ulrich Periodical Directory
Одновременное издание на русском и
английском языках делает его доступным
для широкого круга читателей во многих странах мира
Электронные версии журнала доступны
через **Elibrary (www.elibrary.ru,**
русскаяязычная версия) и **Springer**
(**www.springer.com,** англоязычная версия)

Уважаемые авторы и читатели журнала “Экологическая химия”!

С 2010 г. версия журнала “Экологическая химия” на английском языке
издается в качестве отдельного выпуска к журналу
“**Russian Journal of General Chemistry**” (Журнал общей химии)
издательством **Pleiades Publishing, Ltd.** и распространяется
компанией **Springer**

Адрес редакции:

Юридический адрес: 199178 Санкт-Петербург, Малый пр. В.О.. 58, лит. И
+7(921)6379163

Почтовый адрес: 190013 Санкт-Петербург, а/я 218, ООО “ТЕЗА”
+7(921)4021128



ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Биомасса борщевика как сырье
для получения 2D наночастиц углерода

Направления практического применения
тетраенового макролидного антибиотика
люцензомицина

Очистка сточных вод производства
тринитрорезорцината свинца

ТЕЗА
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

Экологическая химия

Издается Санкт-Петербургским Государственным Университетом, ООО «Теза» и Санкт-Петербургским Государственным Технологическим институтом (Техническим Университетом)

Редакционная коллегия

А.В. Гарабаджу – главный редактор, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)
Р.В. Богданов – заместитель главного редактора, Санкт-Петербургский государственный университет
И.В. Шугалей – заместитель главного редактора, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)
Я.В. Зачиняев – член редакционной коллегии, Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения
М.А. Илюшин – член редакционной коллегии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)
Г.Т. Фрумин – член редакционной коллегии, Российский государственный гидрометеорологический университет
Ю.В. Миртенбаум – выпускающий редактор, Издательство «Теза» (Санкт-Петербург)

Редакционный совет

Я. Бохач, Чешская Республика	Г.Г. Дука, Молдова	О. Роотс, Эстония	Ю.М. Чернобережский, Россия
С.М. Гращенко, Россия	Д. Мёллер, Германия	Б.Р.Т. Симонейт, США	Г.Д. Ильницкая, Украина
Г.А. Заварзин, Россия	А. Милукайте, Литва	Г.А. Софронов, Россия	С.П. Рожков, Россия
Х.М. Зейп, Норвегия	Л.Н. Москвин, Россия	Дж. Спенглер, США	Н.Н. Рожкова, Россия
Ю.А. Золотов, Россия	С.А. Остроумов, Россия	В. Сулковский, Польша	Крупская Л.Т., Россия
Л.С. Ивлев, Россия	С. Павловски, Польша	Д.Ю. Ступин, Россия	Гордиенко П.С., Россия
В.А. Исидоров, Россия	Т.Г. Лупашку, Молдова	В.Д. Тонкопий, Россия	Ярусова С.Б., Россия
И.К. Ларин, Россия	В.Г. Поваров, Россия	Р.М. Фергюсон, США	Зорин В.В., Россия

Тематика журнала

Журнал публикует оригинальные статьи и обзоры в соответствии с представленной ниже тематикой:

1. Экоотоксикология и влияние антропогенных экологических факторов на здоровье населения
2. Мониторинг атмосферы, гидросферы, литосферы (почвы) и построение моделей развития экосистем
3. Методы воздействия различных факторов на окружающую среду и достижения в области экологической аналитической химии
4. Проблемы экологического образования в высших учебных заведениях
5. Экологические проблемы мегаполисов: (экологические проблемы транспорта, жилища, переработки бытовых и промышленных отходов)
6. Экологические проблемы промышленных производств
7. Экологическая биотехнология
8. Экологические и токсикологические проблемы производства и применения наноматериалов
9. «Зеленый» органический синтез
10. Проблема тяжелых металлов в окружающей среде
11. Антропогенно-обусловленные процессы в окружающей среде
12. Пути восстановления качества окружающей среды
13. Радиационная экология
14. Технология защиты атмосферы и утилизация газовых выбросов
15. Экологические проблемы переработки возобновляемых и невозобновляемых ресурсов

Журнал «Экологическая химия» поступает в крупнейшие отечественные и зарубежные библиотеки, реферируется изданием «Chemical Abstracts», РЖ «Геофизика» и «Химия»

Журнал зарегистрирован Северо-Западным региональным управлением комитета по печати, Санкт-Петербург, № П 1435 от 25 мая 1999 г.

Авторы научных и рекламных материалов несут ответственность за достоверность представленных в редакцию журнала сведений и точность ссылок по цитируемой литературе. Редакция оставляет за собой право редакционной правки публикуемых материалов, не несет ответственности за присутствие в этих материалах данных, не подлежащих открытой публикации, и допускает к опубликованию статьи в порядке обсуждения, не всегда разделяя точку зрения авторов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна.

СОДЕРЖАНИЕ

Эколого-токсикологическая оценка качества воды озера Биенда-Стемме (западный Шпицберген) <i>Г. Т. Фрумин, А. С. Демешкин</i>	175
Очистка сточных вод производства тринитрорезорцината свинца с использованием поляризованного полимерного короноэлектрета <i>А. М. Зайнуллин, И. Г. Шайхиев, Р. З. Гильманов</i>	179
Элементный состав хвои семейства сосновые (<i>Pinaceae</i>) на территории с накопленным экологическим ущербом, Южное Прибайкалье <i>О. А. Белых, А. В. Мокрый, Е. В. Чупарина</i>	185
Биомасса борщевика как сырье для получения 2D наночастиц углерода. Экологический аспект <i>А. П. Возняковский, А. Ю. Неверовская, А. А. Возняковский, А. П. Карманов, И. В. Шугалей</i>	190
Адсорбция ионов меди(II) на модифицированной коре акации ушковидной (<i>Acacia auriculiformis</i>) <i>Р. З. Галимова, И. Г. Шайхиев, Т. К. Т. Нгуен</i>	196
Направления практического применения тетраенового макролидного антибиотика люцензимицина в качестве экологически безопасного фунгицидного препарата (обзор) <i>В. В. Белахов</i>	201
Выщелачивание элементов из отходов Токурской золотоизвлекательной фабрики: лабораторные и натурные исследования <i>В. И. Радомская, Л. М. Павлова, Т. В. Кезина, Л. М. Шумилова</i>	221



Экологическая химия 2020, 29(4); 175–178.

ЭКОЛОГО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ ОЗЕРА БИЕНДА-СТЕММЕ (ЗАПАДНЫЙ ШПИЦБЕРГЕН)

Г. Т. Фрумин^{а,б*}, А. С. Демешкин^{б}**

^а *Российский государственный гидрометеорологический университет,
ул. Воронежская 79, Санкт-Петербург, 192007 Россия*

**e-mail: gfrumin@mail.ru*

^б *Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия*

^б *Северо-Западный филиал “НПО “Тайфун”, ул. Беринга 38, Санкт-Петербург, 199397 Россия*

***e-mail: typhoon.ecol@mail.ru*

Поступило в редакцию 5 апреля 2020 г.

Приведена классификация качества воды в зависимости от величин комбинированных рисков. Для классификации качества воды по уровням их загрязнённости была использована модель “разломанного стержня”. Разработанный подход был применён для межгодовой оценки загрязнённости озера. Приведены результаты эколого-токсикологической оценки динамики загрязнённости (нитритами, нитратами, аммонием, железом, марганцем, цинком, медью, нефтепродуктами) озера Биенда-Стемме, расположенного в Западном Шпицбергене в весенний период апрель–май 2003–2019 гг. Установлено, что качество воды озера Биенда-Стемме варьировалось от “удовлетворительного” в 2009 г. и 2017 г. до “очень хорошего”. В среднем за период 2003–2019 гг. качество воды озера весной характеризовалось как “хорошее”.

Ключевые слова: озеро Биенда-Стемме, токсичность, дафнии, математические модели, качество воды

ВВЕДЕНИЕ

Озеро Биенда-Стемме (табл. 1), расположенное на западном берегу залива Гренфьорд (арх. Шпицберген) (рис. 1), является источником воды питьевого и хозяйственного назначения для жителей поселка Баренцбург [1]. Координаты: 78°3'18" с.ш. 13°57'55" в.д.

Особенности химического состава вод озера и его изменение являются основополагающими показателями при проведении разнообразных исследований природоохранной направленности. Озеро Биенда-Стемме расположено в межгорной котловине, вследствие чего питание озера осуществляется за счет притока вод ледника Вардеборг, расположенного севернее озера и вод ледника Вёринг, морена которого подпирает южный берег озера.

В Российской Федерации с 2002 г. степень загрязнённости вод оценивается гидрохимическими показателями с использованием “удельного комбинаторного индекса загрязнённости воды” (УКИЗВ) (РД 52.24.643–2002 “Метод комплексной оценки степени загрязнённости поверхностных вод по гидрохимическим показателям”). В качестве норматива используют предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов, а также водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – наиболее жесткие (минимальные) значения из совмещенных списков, рекомендуемых для подготовки информационных документов по качеству поверхностных вод [2].

Таблица 1. Морфометрические характеристики озера Биенда-Стемме

Характеристика	Величина
Площадь зеркала озера, км ²	0.013
Площадь водосбора, км ²	5.2
Максимальный объем озера, тыс. м ³	516
Длина озера, м	595
Ширина озера, м	377
Максимальная глубина, м	12.8
Средняя глубина, м	3.2

Во второй половине XX века в связи с необходимостью оценки токсичности природных и сточных вод, а также некоторых химических веществ, во многих странах мира стали использовать биотестирование на *Daphnia magna Straus*. *Daphnia magna Straus* признана самым универсальным тест-объектом по чувствительности и адекватности реагирования на различные загрязняющие вещества.

Цель проведенного исследования заключалась в оценке динамики качества воды озера Биенда-Стемме весной (апрель–май) 2003–2019 гг.

**Рис. 1.** Карта-схема архипелага Шпицберген.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По данным литературы о токсичности загрязняющих веществ для дафний (нитриты, нитраты, аммоний, железо, марганец, цинк, медь, нефтепродукты), были построены линейно-экспоненциальные математические модели, связывающие величины рисков (вероятности) летальных исходов при воздействии этих веществ на дафний в широком диапазоне варьирования концентраций (табл. 2).

Учитывая, что риск является вероятностной величиной, для определения риска комбинированного действия в соответствии с правилом умножения вероятностей, где в качестве сомножителей выступают не риски, а значения, характеризующие вероятности их отсутствия, было применено следующее уравнение [3]:

$$\text{Риск}_{\text{комб}} = 1 - (1 - \text{Риск}_1)(1 - \text{Риск}_2)(1 - \text{Риск}_3) \dots (1 - \text{Риск}_n), \quad (1)$$

где $\text{Риск}_{\text{комб}}$ – риск комбинированного действия совокупности загрязняющих веществ, Риск_i – риск воздействия индивидуальных загрязняющих веществ.

Для классификации качества воды по уровням их загрязненности была использована модель “разломанного стержня” [4] (табл. 3).

Для расчетов были использованы первичные данные Северо-Западного филиала ФГБУ “НПО “Тайфун”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенная методика, базирующаяся на моделях, приведенных в табл. 2 и формуле (1), была использована для оценки динамики качества воды озера Биенда-Стемме (табл. 4).

Как следует из данных, приведённых в табл. 3, в наибольшей степени загрязнены пробы воды, отобранные в 2009 г. и в 2017 г. В эти годы качество воды озера Биенда-Стемме характеризуется как “удовлетворительное”. Основной негативный вклад в загрязнённость озера Биенда-Стемме обусловлен соединениями меди, нефтепродуктами и нитрит-ионами.

Дополнительно к вышеизложенному, был определен линейный тренд комбинированных рисков за весенний период 2003–2019 гг. (рис. 2). Для оценки трендов была использована шкала Чеддока [5].

Таблица 2. Математические модели для расчётов рисков летальных исходов при воздействии загрязняющих веществ на дафний

Вещество	Модель
Нитрит-ион (NO_2^-)	Риск = $1 - \exp(-0.2861C^{0.8125})$
Нитраты (NO_3^-)	Риск = $1 - \exp(-0.00186C^{0.8103})$
Аммоний (NH_4^+)	Риск = $1 - \exp(-0.000000105C^{5.5345})$
Fe^{2+}	Риск = $1 - \exp(-0.017C^{1.319})$
Mn^{2+}	Риск = $1 - \exp(-0.007C^{1.489})$
Zn^{2+}	Риск = $1 - \exp(-2.02C^{1.168})$
Cu^{2+}	Риск = $1 - \exp(-25.103C^{0.956})$
Нефтепродукты	Риск = $1 - \exp(-0.3851C^{0.7124})$

Таблица 3. Классификация качества воды по величинам комбинированных рисков

Качество воды	Риск комбинированный, $\text{Риск}_{\text{комб}}$	Класс качества
Очень хорошее	0.00–0.04	I
Хорошее	0.04–0.09	II
Удовлетворительное	0.09–0.16	III
Плохое	0.16–0.26	IV
Очень плохое	0.26–1.00	V

Таблица 4. Динамика качества воды озера Биенда-Стемме в весенний период (апрель–май)

Год	Риск комбинированный, $\text{Риск}_{\text{комб}}$	Качество воды
2003	0.06	Хорошее
2004	0.05	Хорошее
2007	0.03	Очень хорошее
2008	0.03	Очень хорошее
2009	0.11	Удовлетворительное
2010	0.05	Хорошее
2011	0.03	Очень хорошее
2012	0.06	Хорошее
2013	0.00	Очень хорошее
2014	0.00	Очень хорошее
2015	0.08	Хорошее
2017	0.12	Удовлетворительное
2018	0.07	Хорошее
2019	0.03	Очень хорошее

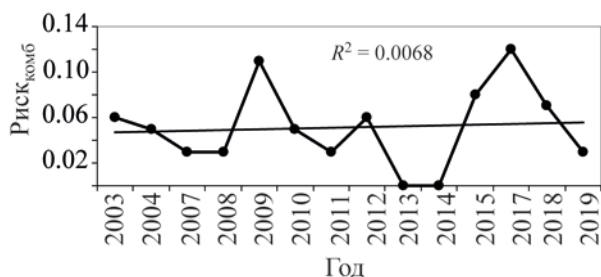


Рис. 2. Динамика качества воды озера Биенда-Стемме весной (апрель–май).

Приведённому на рис. 2 значению коэффициента детерминации $R^2 = 0.0068$ соответствует коэффициент корреляции $R = 0.08$. Согласно шкале Чеддока, это свидетельствует об отсутствии тренда загрязнённости и, соответственно, качества воды озера Биенда-Стемме в весенний период (апрель–май) 2003–2019 гг.

ВЫВОДЫ

Проведена комплексная эколого-токсикологическая оценка качества воды озера Биенда-Стемме в осенний период (апрель–май) 2003–2019 гг. Установлено отсутствие тренда качества воды. Основной негативный вклад в загрязнённость воды озера Биенда-Стемме обусловлен соединениями меди, нефтепродуктами и нитрит-ионами. Научная новизна рассмотренного эколого-токси-

кологического подхода к оценке качества воды заключается в совместном использовании гидрохимических и гидробиологических показателей, которые ранее использовались отдельно, в виде нового сочетания (новой математической модели).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ №19-05-00683а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дёмин, Ю.Н., Граевский, А.П., Демешкин, А.С., Власов, С.В., Крылов, С.С., Лалетин, Н.А., *Состояние и тенденции изменения загрязнения окружающей среды в местах хозяйственной деятельности предприятий на архипелаге Шпицберген (посёлок Баренцбург и сопредельные территории) за период 2002–2010 гг.*, Санкт-Петербург: ААНИИ, 2011, 316 с.
2. Фрумин, Г.Т., Малышева, Н.А., *Экол. Хим.*, 2019, Т. 28, № 5, с. 250.
3. Киселёв, А.В., Фридман, К.Б., *Оценка риска здоровью. Подходы к использованию в медико-экологических исследованиях и практике управления качеством окружающей среды*, Санкт-Петербург: Международный институт оценки риска здоровью, 1997, 103 с.
4. Мостеллер, Ф., *Пятьдесят занимательных вероятностных задач с решениями*, Москва: Наука, 1975, 112 с.
5. Макарова, Н.В., Трофимец, В.Я., *Статистика в Excel*, Москва: Финансы и статистика, 2002, 368 с.

Ecological-Toxicological Assessment of Water Quality of the Lake Bienda-Stemme (Western Spitsbergen)

G.T. Frumin^{a,b*} and A.S. Demeshkin^{c**}

^a Russian State Hydrometeorological University, St. Peterburg, 192007 Russia

*e-mail: gfrumin@mail.ru

^b Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia

^c North-Western branch of “NPO” Typhoon”, St. Petersburg, 199397 Russia

**e-mail: typhoon.ecol@mail.ru

Abstract—The classification of water quality is given depending on the magnitude of the combined risks. To classify water quality according to their level of contamination, the “broken rod” model was used. The developed approach was applied for an interannual assessment of lake pollution. The results of environmental and toxicological assessment of the dynamics of pollution (nitrites, nitrates, ammonium, iron, manganese, zinc, copper, oil products) of the Lake Bienda-Stemme, located in Western Svalbard, in the spring of May–April 2003–2019 are presented. It was established that the water quality of the Lake Bienda-Stemme varied from “satisfactory” in 2009 and 2017 to “very good”. On average for the period 2003–2019 the water quality of the lake in the spring was characterized as “good”.

Keywords: the Lake Bienda-Stemme, toxicity, daphnia, mathematical models, water quality



Экологическая химия 2020, 29(4); 179–184.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ТРИНИТРОРЕЗОРЦИНАТА СВИНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛЯРИЗОВАННОГО ПОЛИМЕРНОГО КОРОНОЭЛЕКТРЕТА

А. М. Зайнуллин*, И. Г. Шайхиев, Р. З. Гильманов

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса 68, г. Казань, 420015 Россия
e-mail: zainullin@list.ru

Поступило в редакцию 10 марта 2020 г.

Проведены исследования по электрохимической очистке сточных вод производства тринитрорезорцината свинца с использованием поляризованного полимерного короноэлектрета, которые показали, что после обработки значения ХПК сточной жидкости уменьшаются с 16480 мгО/дм³ до 14200 мгО/дм³. Также сточная жидкость после однократного воздействия электрического разряда окислялась в условиях реакции Фентона с варьированием дозировок H₂O₂ и FeSO₄. Определено, что значение ХПК, равное 987 мгО/дм³, достигается при обработке сточной воды при дозировке H₂O₂ – 50 см³/дм³ и FeSO₄ – 3 г/дм³. На основании полученных результатов предложена трехступенчатая технология очистки сточной воды производства тринитрорезорцината свинца.

Ключевые слова: тринитрорезорцинат свинца, сточные воды, электрохимическая очистка, короноэлектрет

ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения водных ресурсов является актуальной в связи с продолжающимся ростом антропогенной нагрузки на природную среду. Развитие промышленного производства отрицательно сказывается на состоянии водных объектов: ведёт не только к потреблению большого количества природных вод, но и к увеличению объёмов образующихся сточных вод (СВ). Недостаточно очищенные СВ промышленных предприятий являются основным источником загрязнения водоёмов. Загрязняющие вещества, попадая в природные водоёмы, приводят к качественным изменениям воды, которые, в основном, проявляются в изменении физических свойств воды: придают неприятный запах, привкус; происходит изменение химического состава воды и появления в ней токсичных веществ.

Вследствие ужесточения экологических норм для промышленных предприятий, в том числе и оборонных, возникает потребность в разработке эффективных технологий по локальной очистке СВ производств химических веществ.

Ранее нами исследовалась возможность очистки окрашенных СВ производства диазодинитрохинона [1–6], калиевой соли 4,6 динитробензофураксана [7–11], являющихся перспективными иницирующими взрывчатыми веществами (ИВВ), с использованием различных химических и физико-химических способов. Целью данной работы является изучение возможности физико-химической очистки СВ производства энергонасыщенных соединений на примере производства тринитрорезорцината свинца (ТНРС).

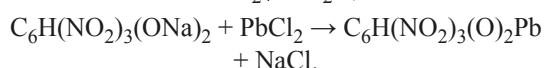
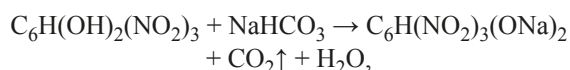
Таблица 1. Физико-химические показатели исходной сточной воды

Показатель	Размерность	Значение
ХПК	мгО/дм ³	16480
рН	–	8.94
Оптическая плотность (<i>D</i>)	–	0.69
Светопропускание (<i>T</i>)	%	21
Сухой остаток	г/дм ³	24
Прокаленный остаток	г/дм ³	20

На сегодняшний день производство ТНРС налажено на ряде предприятий страны. Большие объёмы производства предполагают образование больших объёмов СВ. На протяжении долгих лет на предприятиях не уделялось должного внимания вопросам ООС. По этим причинам создание локальной очистки СВ производства ТНРС является актуальной.

ТНРС – химическое соединение $C_6H(NO_2)_3O_2Pb$ – кристаллическое вещество от оранжевого до коричневого цвета, обладает сильными токсическими и взрывчатыми свойствами. ТНРС обладает хорошей чувствительностью к искре и пламени, поэтому используется в качестве ИВВ в капсюлях-детонаторах и воспламенителях. Не взаимодействует с металлами (медь, алюминий). Плохо растворим в воде и органических растворителях.

ТНРС получают нейтрализацией горячего водного раствора стифниновой кислоты гидрокарбонатом натрия и последующим взаимодействием образовавшегося стифната натрия с соответствующими растворимыми солями свинца (ацетатом или нитратом) при температуре около 70°C.



СВ производства ТНРС представляет собой жидкость ярко-жёлтого цвета с показателями, представленными в табл. 1.

Как видно из табл. 1, исходная СВ имеет высокое значение ХПК, что свидетельствует о наличии в ней органических соединений ароматического ряда.

К перспективным методам очистки СВ от токсичных веществ следует отнести метод электрохимической обработки [12], к достоинствам которого относят: универсальность, очистка до норм предельно допустимых концентраций (ПДК), возможность совместной утилизации различных по природе примесных компонентов, отсутствие вторичного загрязнения очищаемых вод, возможность возврата очищенной воды после корректировки рН. Ценность и практическая значимость электрохимической технологии в том, что при электролизе воды одновременно протекает ряд физико-химических процессов, вызванных электролизом. В этом случае вода не только обеззараживается, но и сама проявляет бактерицидные свойства, появляется возможность регулирования рН на всех этапах обработки воды и стоков.

Электрохимическая очистка стоков относится к безреагентным методам и благодаря применению электрического тока удобна и легко поддается управлению. Возможности электрохимической обработки воды (очистки, умягчения, обеззараживания и т.д.) более чем в 100 раз превосходят фильтрационные, сорбционные и ионообменные методы по экономичности, скорости и качеству [13]. Электрохимические методы позволяют без дополнительных затрат химических реагентов эффективно очищать отработанные водные стоки загрязненные нефтепродуктами, ПАВами, красителями, солями тяжёлых металлов и прочими токсичными веществами до технологических параметров водных растворов, обладающих практически любыми необходимыми функциональными свойствами.

В данной работе использовался фильтр из поляризованного полимерного короноэлектрета. Электретом называется диэлектрик, длительное время сохраняющий поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, которое привело к поляризации (или заряджению) этого диэлектрика и создающего в окружающем пространстве квазипостоянное электрическое поле. Электреты характеризуются гетеро- и гомозарядом. Гомозаряд появляется вследствие инъекции из электродов в диэлектрик носителей зарядов (например, ионов) того же знака, что и на электроде. Гетерозаряд возникает в результате электрической поляризации в объеме диэлектрика из-за

ориентации диполей, ионной (или электронной) поляризации, или смещения пространственного заряда. Существует несколько способов изготовления электретов. Коронозлектреты (характеризующиеся наличием гомозаряда) изготавливают воздействием поля постоянного коронного разряда на диэлектрик. При заряджении, на один из электродов, выполненный в виде иглы, набора игл, проволоки или ножа, подается высокое напряжение, обуславливающее возникновение ионизированного воздуха-плазмы, при этом диэлектрик должен находиться в контакте с заземленным металлическим электродом. Способ основан на известных фактах применения фильтров из электретов для очистки газов и разделения эмульсий, ускоренного разложения энергонасыщенных веществ в электрическом поле. Электрическое поле способствует ионизации компонентов СВ и их дальнейшему разложению [14–18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Суть эксперимента заключалась в следующем: СВ подвергались воздействию внешнего электрического поля. Впоследствии, обработанная СВ исследовалась на ряд физико-химических показателей. Далее обработанную сточную жидкость подвергали второму и третьему воздействию электрического поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

График изменения значений ХПК от количества обработок представлен на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что количество обработок приводит к планомерному снижению значений ХПК, что, в свою очередь, свидетельствует о протекании процесса разложения загрязняющих веществ СВ в электрическом поле. Следовательно, можно говорить о том, что способ результативен, наблюдается снижение значения ХПК до наименьшего – 12950 мгО/дм³ после трёх обработок, что соот-

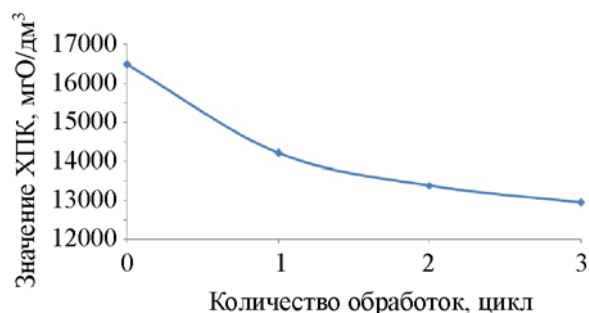


Рис. 1. Зависимость значений ХПК от количества обработок.

ветствует 21.41%-ной эффективности очистки. Остальные физико-химические показатели представлены в табл. 2.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что физико-химические показатели незначительно колеблются, значения сухого остатка снижаются, что свидетельствует об изменении химического состава СВ. Данный факт и уменьшение значений ХПК не позволяет сбрасывать СВ на биологическую очистку.

В этой связи, в дальнейшем, электрохимической обработке подвергли СВ предварительно окисленные пероксидом водорода в различной дозировке и условиях реакции Фентона [19–23], физико-химические показатели которой представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что эффективность очистки по ХПК достигает значений выше 80% при максимальных дозировках реагентов. Дальнейшее увеличение дозировок реагентов экономически нецелесообразно.

Физико-химические показатели сточных вод производства ТНРС, окисленных пероксидом водорода в различной дозировке и условиях реакции Фентона и в дальнейшем подвергнутых электрохимической очистке, представлены в табл. 4. Как

Таблица 2. Физико-химические показатели обработанной сточной воды после трёх циклов электрохимической обработки

Цикл	<i>D</i>	<i>T</i> , %	pH	ХПК, мгО/дм ³	Сухой остаток, г/дм ³	Прокаленный остаток, г/дм ³	Эффективность очистки, %
1	0.69	21	8.70	14200	23	19	13.83
2	0.69	22	8.60	13380	22	19	18.81
3	0.60	21	8.65	12950	21	18	21.41

Таблица 3. Физико-химические показатели сточных вод после окисления пероксидом водорода в различной дозировке и условиях реакции Фентона

Дозировка реагентов, г/дм ³		D	T, %	pH	ХПК, мгО/дм ³	Сухой остаток, г/дм ³	Прокаленный остаток, г/дм ³	Эффективность очистки, %
H ₂ O ₂	FeSO ₄							
3	–	0.68	21	9.01	14380	24	20	12.74
5	–	0.68	21	8.78	12100	26	26	26.57
10	–	0.66	22	8.37	9045	24	22	45.11
30	–	0.63	24	7.65	7675	24	20	53.42
50	–	0.60	25	6.88	6440	20	16	60.92
3	3	1.60	1	3.50	13800	28	20	16.26
5	3	1.30	6	3.01	10180	30	22	38.22
10	3	1.10	8	2.52	6180	34	20	62.50
30	3	0.75	17	2.40	3987	26	18	75.80
50	3	0.32	48	2.35	2060	18	18	87.50
8	1	0.60	25	6.74	7210	48	36	56.25
8	3	0.95	11	4.43	4348	40	32	73.61
8	5	1.25	7	2.38	3914	38	30	76.25
8	10	1.60	1	2.26	2987	32	30	81.87

Таблица 4. Физико-химические показатели сточных вод после электрохимической очистки, предварительно обработанные перекисью водорода

Дозировка реагентов, г/дм ³		D	T, %	pH	ХПК, мгО/дм ³	Сухой остаток, г/дм ³	Прокаленный остаток, г/дм ³	Эффективность очистки, %
H ₂ O ₂	FeSO ₄							
3	–	0.54	23	8.85	12050	20	15	26.88
5	–	0.51	23	8.34	9831	21	20	40.34
10	–	0.45	24	8.19	7153	20	18	56.60
30	–	0.42	26	6.30	5026	20	14	69.50
50	–	0.41	26	6.42	5300	18	11	67.84
3	3	1.30	2	3.10	11186	24	15	32.12
5	3	0.89	7	2.97	8526	25	17	48.26
10	3	1.10	9	2.12	5234	29	15	68.24
30	3	0.73	19	2.30	2864	21	14	82.62
50	3	0.24	49	2.24	987	14	13	94.01
8	1	0.60	26	6.59	7200	43	30	56.31
8	3	0.87	13	4.36	3260	36	27	80.21
8	5	1.20	9	2.28	2002	32	25	87.85
8	10	1.60	1	2.30	1075	29	24	93.48

видно из табл. 4, обработка СВ, подвергнутых предварительному окислению внешним электрическим полем приводит к уменьшению значений ХПК. Однако, в данном случае наблюдается значительное снижение показателей ХПК лишь до дозировки 10 г/дм³, далее происходит планомерное их уменьшение, достигая ХПК = 5300 мгО/дм³ при эффективности не более 70%.

Электрохимическая обработка СВ, предварительно окисленных в условиях реакции Фентона в различных дозировках перекиси водорода и сульфата железа (II), показала снижение значений ХПК с увеличением дозировки реагентов, показатели светопропускания повышаются, что свидетельствует об окислении примесей и уменьшении количества хромофорных групп, т.е. ненасыщенных групп атомов, обуславливающих цвет соединений.

Также эксперименты позволяют сделать вывод о том, что электрохимическая обработка позволяет снизить дозировку перекиси водорода более чем в 3 раза (табл. 3, 4) для достижения тех же значений ХПК, что и без обработки в короноземотре, значения ХПК при этом снижаются не менее чем в три раза. Наименьшее значение ХПК было достигнуто при дозировке H₂O₂ – 50 г/дм³ и FeSO₄ – 3 г/дм³ и составило 987 мгО/дм³ при эффективности очистки – 94.01.

На основании проведенных исследований обработки СВ электрохимическим способом в условиях реакции Фентона очевидно предположить, что количество обработок ведет к снижению ХПК.

ВЫВОДЫ

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что процессы очистки СВ производства ТНРС видятся следующим образом:

(а) окисление пероксидом водорода в условиях реакции Фентона, при условии следующих дозировок реагентов: FeSO₄ до 3 г/дм³; H₂O₂ до 50 г/дм³;

(б) электрохимическая доочистка.

Двухстадийная схема позволяет очистить СВ до следующих значений ХПК – не более 1000 мгО/дм³, светопропускание увеличивается более чем в 2 раза, что соответствует эффективности очистки не менее 94%. Как показали экспери-

менты, продолжительность обработки СВ производства ТНРС с использованием поляризованного полимерного короноземотрета позволяет регулировать конечные физико-химические показатели без увеличения дозировок реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайнуллин, А.М., Шайхиев, И.Г., Фридланд, С.В., *Экол. пром-ть России*, 2004, № 6, с. 20.
2. Зайнуллин, А.М., Шайхиев, И.Г., Фридланд, С.В., *Безоп-ть жизнедеят.*, 2005, № 7, с. 46.
3. Зайнуллин, А.М., *Дисс. канд. техн. наук*, Казань, 2006.
4. Зайнуллин, А.М., Шайхиев, И.Г., Фридланд, С.В., Мусин, Р.З., Ризванов, И.Х., *Хим. интерес. устойч. развит.*, 2007, Т. 15, № 4, с. 427.
5. Зайнуллин, А.М., Шайхиев, И.Г., Гильманов, Р.З., Фридланд, С.В., *Депонированная рукопись ВИНТИ*. № 781 в 2007. 27.07.2007.
6. Зайнуллин, А.М., Шайхиев, И.Г., Фридланд, С.В., *Безоп-ть жизнедеят.*, 2009, № 1 (97), с. 38.
7. Вахидов, Р.М., Вахидова, И.М., Зайнуллин, А.М., Шайхиев, И.Г., Галиханов, М.Ф., *Вестн. казан. техн. унив.*, 2010, № 7, с. 380.
8. Вахидова, И.М., Зайнуллин, А.М., Шайхиев, И.Г., Гильманов, Р.З., Хусаинов, Р.М., Вахидов, Р.М., Галиханов, М.Ф., Бобрешова, Е.Е., *Экол. пром-ть России*, 2010, № 10, с. 47.
9. Шайхиев, И.Г., Гатина, Ф.Р., Зайнуллин, А.М., Назмутдинова, Г.М., *Вестн. Технол. унив.*, 2015, Т. 18, № 14, с. 22.
10. Вахидова, И.М., Шайхиев, И.Г., Гильманов, Р.З., Хусаинов, Р.М., Зайнуллин, А.М., Вахидов, Р.М., *ББезоп-ть жизнедеят.*, 2013, № 9 (153), с. 9.
11. Зайнуллина, Л.Ф., Ибатуллина, В.Р., Зайнуллин, А.М., *Тез. IX международного конгресса "Чистая вода. Казань" (Казань, 19–21 сентября 2018г.)*, Казань, 2018, с. 105.
12. Краснобородько, И.Г., Светашова, Е.С., *Электрохимическая очистка сточных вод*, Ленинград: ЛИСИ, 1978, 89 С.
13. Филатова, Е.Г., Минаева, Л.А., Минаев, Д.В., *Экол. пром-ть России*, 2016, Т. 20, № 2, с. 18.
14. *Электреты*, Под ред. Сесслера, Г., Москва: Мир, 1983, 487 С.
15. Лушейкин, Г.А., *Полимерные электреты*, Москва: Химия, 1984, 184 С.
16. Борисова, М.Э., Галюков, О.В., Цацынкин, П.В., *Физика диэлектрических материалов, электроперенос и накопление заряда в диэлектриках*, Уч. посо-

- бие. СПб.: Изд-во Политехнического университета 2004, 140 С.
17. Губкин, А.Н., *Электреты*, Москва: Наука, 1978, 192 С.
18. Кабанов, А.А., Зингель, Е.М., *Усп. хим.*, 1975, Т. 44, № 7, с. 1194.
19. Зайнуллин, А.М., Зайнуллина, Л.Ф., Шафигуллина, Г.М., Шайхиев, И.Г., Дмитриева, Е.А., *Вестн. Технол. унив.*, 2017, Т. 20, № 13, с. 123.
20. Вахидова, И.М., Зайнуллин, А.М., Шайхиев, И.Г., Гильманов, Р.З., Хусаинов, Р.М., Вахидов, Р.М., Галиханов, М.Ф., Бобрешова, Е.Е., *Водоочистка*, 2010, № 11, сс. 34–38.
21. Шайхиев, И.Г., Гатина, Ф.Р., Зайнуллин, А.М., Назмутдинова, Г.М., *Вестн. Технол. унив.*, 2015, Т. 18, № 16, с. 316.
22. Шайхиев, И.Г., Гатина, Ф.И., Зайнуллин, А.М., Назмутдинова, Г.М., *Ж. эколог. пром. без-ти*, 2015, № 1–2, с. 65.
23. Шайхиев, И.Г., Зайнуллин, А.М., Шафигуллина, Г.М., Гильманов, Р.З., *Вестн. Технол. унив.*, 2016, Т. 19, № 12, с. 176.

Cleaning of Waste Water Production of Trinitroresorcinate Lead with the Use of Polarized Polymeric Coronoelectret

A. M. Zainullin*, I. G. Shaihiev, and R. Z. Gilmanov

*Kazan National Research Technological University,
Kazan, 420015 Russia*

**e-mail: zainullin@list.ru*

Abstract—Studies on the electrochemical treatment of wastewater produced by lead trinitroresorcinate using a polarized polymer coronoelectret have been carried out, which have shown that after treatment, the COD values of the waste liquid decrease from 16480 MgO/dm³ to 14200 MgO/dm³. Also, the waste liquid after a single exposure to an electric discharge was oxidized under Fenton reaction conditions with varying dosages of H₂O₂ and FeSO₄. It was determined that the COD value equal to 987 MgO/dm³ is achieved when treating wastewater at a dosage of H₂O₂ – 50 cm³/dm³ and FeSO₄ – 3 g/dm³. Based on the results obtained, a three-stage technology for treating wastewater produced by lead trinitroresorcinate is proposed.

Keywords: lead trinitroresorcinate, wastewater, electrochemical purification, corona electret



Экологическая химия 2020, 29(4); 185–189.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ХВОИ СЕМЕЙСТВА СОСНОВЫЕ (*Pinaceae*) НА ТЕРРИТОРИИ С НАКОПЛЕННЫМ ЭКОЛОГИЧЕСКИМ УЩЕРБОМ, ЮЖНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ

О. А. Белых^а, Е. В. Чупарина^б, А. В. Мокрый^{в*}

^аБайкальский государственный университет, ул. Ленина 11, Иркутск, 664033 Россия

^бИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского 1А, Иркутск, 664033 Россия

^вИркутский государственный аграрный университет,
пос. Молодежный, Иркутская область, 664038 Россия

*e-mail: mokry@list.ru

Поступило в редакцию 16 апреля 2020 г.

Приведены данные рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) хвои лесообразующих пород семейства сосновые: *Abies sibirica*, *Pinus sylvestris*, *Pinus sibirica*, *Picea obovata*. Методом РФА определено содержание 20 элементов. Особенности соотношений и рядов накопления элементов свидетельствуют о тенденции к накоплению техногенных и ингибированию накопления эссенциальных элементов. Сравнение результатов РФА с литературными данными по избыточным, или токсичным концентрациям показало, что содержание условно токсичных элементов не превышает уровней, установленных для наземных растений.

Ключевые слова: элементный состав, хвойные, экологический ущерб, методы контроля

ВВЕДЕНИЕ

Идея сохранения природной среды при одновременном экономическом развитии регионов Сибири привлекает сегодня ученых и политиков. Устойчивое развитие невозможно без сохранения здоровья людей и поддержания качества окружающей среды. В настоящее время, территорий с накопленным экологическим ущербом, т.е. загрязненных в процессе деятельности промышленных предприятий, становится все больше. Достижение целей устойчивого развития также невозможно без научно-обоснованных оценок и предложений в области экономики природопользования, что позволит обеспечить органы государственной власти и управления информацией, необходимой для принятия оперативных управленческих решений.

Прогрессирующее усыхание пихтарников на южном побережье оз. Байкал отмечено в начале

80-х гг, деградация водоохраных лесов на большой территории в условиях высокой эрозионной активности чревата опасными последствиями для экосистемы оз. Байкал в целом. С учетом этого, в лесах подвергаемых многолетней техногенной эмиссии г. Байкальска были проведены комплексные исследования специалистами ряда институтов СО РАН и Байкальского государственного заповедника, направленные на выявление причин ослабления темнохвойных лесов и прогноза их дальнейшего состояния [1–5].

Целью настоящей работы явилось изучение элементного состава хвои, отражающее физиологическое состояние лесообразующих пород семейства сосновые, для обоснования применения метода рентгенофлуоресцентного анализа в целях контроля за состоянием и динамикой лесных экосистем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Район исследования – юго-восточное побережье оз. Байкал и северо-западные склоны хребта Хамар-Дабан, обрамляющие территорию г. Байкальска Иркутской области. Объектами изучения послужили деревья семейства сосновые: пихта сибирская (*Abies sibirica*), сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris*), сосна кедровая (*Pinus sibirica*), ель сибирская (*Picea obovata*), подвергавшиеся действию атмосферных выбросов целлюлозно-бумажного производства. Фоновые образцы хвои сосны отбирали на расстоянии более 100 км за пределами действия промышленных выбросов.

В программу работы входила количественная оценка следующих физиолого-биохимических показателей – содержание в хвое макро- и микроэлементов. С применением современных аналитических методов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) было определено 20 макро- и микроэлементов, включая приоритетные тяжелые металлы.

Растительный материал собирали на высоте 2 м над землей с побегов второго года вегетации. Далее измельчали хвою в ручной кофемолке и истирали в агатовой ступке с добавлением нескольких капель этанола. Из 1 г материала пресовали таблетку-излучатель на подложке из борной кислоты. Измерения выполнены на волновом рентгеновском спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия), позволяющем последовательно измерять аналитические линии элементов. Рентгеновская трубка с Rh-анодом работала в режиме: напряжение на трубке – 30 кВ, сила тока – 60 мА при возбуждении сигнала от атомов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl и K. При измерении интенсивности линий элементов от Ca до Pb напряжение составило 50 кВ и сила тока 40 мА. Время набора импульсов изменялось от 10 до 100 с в зависимости от определяемого элемента [6]. Сигнал элементов от Na до Cr и Ba регистрировали проточным пропорциональным счетчиком; элементов от Mn до Pb – сцинтилляционным детектором.

Содержания рассчитывали с помощью градуировочных графиков, которые строили используя Государственные стандартные образцы [7]. Градуировочные и контрольные образцы готовили к РФА таким же способом, что и

исследуемые образцы хвои, прессуя 1 г стандарта на подложке из борной кислоты. Значения пределов обнаружения элементов рассчитывали по 3- σ критерию, используя стандартные образцы с малым содержанием элементов и стандартные отклонения, характеризующие воспроизводимость измерения интенсивности фона рядом с аналитическим пиком [8]. Пределы обнаружения составили, %: Na (0,006), Mg, Al, P, S, K, Ca (0,004), Si и Cl (0,010), Fe (0,008), Cr и Pb (0,0003), Ni (0,0001), Ti, Cu, Zn, Br, Sr и Rb (0,0005), Mn и Ba (0,0010). Погрешности, характеризующие сходимость результатов, для большинства элементов не превышали 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В районах промышленных выбросов г. Байкальска, леса темнохвойных формаций почти 50 лет подвергались комплексному воздействию промышленных поллютантов. К веществам, загрязнявшим атмосферу на Хамар-Дабане, относятся дрожжевая пыль, сульфит натрия, оксиды серы, углерода, азота, а также сероводород, метил-меркаптан, фурфурол, метанол, аммиак и другие соединения свойственные целлюлозно-му производству. Выбросы токсических веществ, переносимых воздушными потоками, оказали существенное отрицательное влияние на состояние лесных экосистем. Особенно сильное воздействие вредных химических соединений испытывает дровостой, расположенный по рекам и распадкам, открытым с севера и замкнутым с южной стороны. В этих природных “накопителях” концентрация токсикантов в почвах, и соответственно, в тканях деревьев достигала максимального значения [9]. После закрытия производства Байкальского Целлюлозно Бумажного комбината (БЦК) в 2013 г, проводились ежегодные исследования физико-химического состава и кислотности почв в лесах темнохвойных формаций на разном удалении от промплощадки. Результаты наблюдений позволяют отметить следующие особенности в изменении природных экосистем – кислую реакцию в почвенном горизонте пригородных лесов (рН от 3.00 до 4.40). Кислая почвенная среда способствует активизации процессов мобилизации ионов и ионного обмена. Почвы загрязнены тяжелыми металлами: свинцом, медью, алюминием, железом, никелем, хромом, а также макроэlemen-

Таблица 1. Сравнение содержания химических элементов в хвое лесобразующих пород в г. Байкальск с фоновыми территориями и литературными данными

Показатель	Элемент	Кедр (<i>Pinus sibirica</i>), данные РФА	Ель (<i>Picea obovata</i>), данные РФА	Пихта (<i>Abies sibirica</i>), данные РФА	Сосна (<i>Pinus sylvestris</i>), данные РФА	Среднее фоновое содержание в хвое	Литературные сведения [13–19]	Избыточное или токсичное содержание [8, 20, 21]
Элементный состав, %	Na	0.007 ± 0.0012	0.012 ± 0.0012	0.006 ± 0.0012	0.011 ± 0.0012	< 0.0060	0.0070–0.168	–
	Mg	0.101 ± 0.008	0.072 ± 0.008	0.091 ± 0.008	0.093 ± 0.008	0.057 ± 0.008	0.092–0.224	> 1.50
	Al	0.050 ± 0.009	0.032 ± 0.009	0.043 ± 0.009	0.076 ± 0.009	0.0112 ± 0.0020	0.003–0.3189	0.050
	Si	0.060 ± 0.010	0.288 ± 0.010	0.037 ± 0.010	0.090 ± 0.010	0.038 ± 0.004	0.016–0.060	–
	P	0.200 ± 0.007	0.157 ± 0.007	0.208 ± 0.007	0.184 ± 0.007	0.047 ± 0.006	0.063–0.276	> 1.0
	S	0.150 ± 0.008	0.123 ± 0.008	0.138 ± 0.008	0.140 ± 0.008	0.078 ± 0.007	0.100–0.170	> 3.0
	Cl	0.006 ± 0.008	0.004 ± 0.008	0.016 ± 0.008	0.016 ± 0.008	< 0.010	0.007–0.020	0.050–0.10
	K	0.671 ± 0.012	0.616 ± 0.012	0.815 ± 0.012	0.494 ± 0.012	0.356 ± 0.012	0.0699–0.500	> 6.0
	Ca	0.405 ± 0.020	1.087 ± 0.020	1.562 ± 0.020	0.327 ± 0.020	0.569 ± 0.016	0.480–0.816	> 5.0
	Fe	0.043 ± 0.005	0.033 ± 0.005	0.015 ± 0.005	0.028 ± 0.005	< 0.008	0.0035–0.0937	> 0.050
	Mn	900 ± 60	580 ± 60	1150 ± 60	360 ± 60	823 ± 50	81–2070	300–500
	Ti	22.5 ± 3	29.8 ± 3	9.4 ± 3	28.6 ± 3	< 5	7.3–11.9	50–200
	Cr	4.4 ± 0.8	5.2 ± 0.8	2.1 ± 0.7	3.8 ± 0.7	< 3	0.1–5.8	5–30
	Ni	4.0 ± 0.8	4.0 ± 0.8	4.7 ± 0.8	4.3 ± 0.8	1.2 ± 0.5	0.5–16.7	10
	Cu	11.2 ± 1.6	7.9 ± 1.6	8.0 ± 1.6	10.0 ± 1.6	< 5	1.8–6.3	20
	Zn	81.6 ± 8	85.8 ± 8	77.3 ± 8	83.7 ± 8	20 ± 6	11.7–427	100
Rb	14.4 ± 1	9.5 ± 1	16.0 ± 1	7.9 ± 1	< 3	0.1–12.9	–	
Sr	6.1 ± 1	36.8 ± 1	32.7 ± 1	13.3 ± 1	19 ± 5	9.27–31.6	–	
Ba	12.0 ± 9	89.6 ± 12	68.4 ± 12	16.5 ± 9	67 ± 9	72.6–141.9	> 500	
Pb	1.5 ± 0.5	1.6 ± 0.5	1.5 ± 0.5	3.1 ± 0.5	< 3	0.1–5.6	5–10	
Условно-токсичные элементы, мкг/г								

Таблица 2. Убывающие ряды накопления микроэлементов в зависимости от породы

Порода	Ряд накопления микроэлементов
Сосна кедровая (<i>Pinus sibirica</i>)	K > Ca > P > S > Mg > Si > Al > Fe > Cl > Na
Сосны обыкновенная (<i>Pinus sylvestris</i>)	K > Ca > P > S > Mg > Si > Al > Fe > Cl > Na
Ель (<i>Picea obovata</i>)	Ca > K > Si > P > Fe > S > Mg > Al > Na > Cl
Пихта (<i>Abies sibirica</i>)	Ca > K > P > S > Mg > Al > Si > Cl > Fe > Na

тами: серой, натрием и калием. При этом в почве возникает дефицит таких элементов, как марганец, магний, кальций, фосфор. Особенно интенсивно загрязнены почвы в 2–7 км зоне от промплощадки [10]. Поступавшие в составе промышленной пыли соединения тяжелых металлов концентрировались в подстилке и почве в количествах, превышающих фоновое значение. Ретроспективные данные показывают общее содержание микроэлементов в почве на участке удаленном на 2 км от промзоны – 775.34 мг/кг, что превышает среднее фоновое содержание (СФС), соответственно, на 59%. По мере удаления от завода, количество загрязняющих почву элементов сокращается. Большинство микроэлементов накапливается в верхнем 10–15 см перегнойном горизонте почвы (медь, цинк, свинец, железо, хром). По мнению ряда ученых, это объясняется образованием менее подвижных хелатных комплексов при взаимодействии ионов металлов и гуминовых кислот [11, 12]. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1.

В темнохвойных древостоях, произрастающих на почвах с высокой кислотностью, при повышенном содержанием серы, тяжелых металлов, при дефиците ряда минеральных элементов, происходят глубокие нарушения в поглотительной, синтетической и выделительной деятельности корней, в содержании питательных веществ в ассимиляционном аппарате, что приводит к угнетению и даже гибели деревьев. Средняя категория состояния пихтовых древостоев почти на всех площадях является промежуточной между оценкой “ослабленное” и “сильно ослабленное”. Значительное ухудшение состояния пихт наблюдается в ложбине у верхней границы леса, а также вдоль туристической тропы б. Бабха и г. Соболиная. Наблюдается очаговое усыхание вершин древостоя.

На основе анализа элементного состава в хвое разных пород построены убывающие ряды накопления микроэлементов (табл. 2).

Особенности соотношений и рядов накопления элементов свидетельствуют о тенденции к накоплению техногенных и ингибированию накопления эссенциальных элементов, что может быть обусловлено нарушением устойчивости деревьев. Виды рода *Pinus* показали полное сходство рядов. Вид *Abies sibirica* является признанным индикатором нарушения состояния лесных экосистем. Наиболее масштабные повреждения пихтарников отмечаются в горных экосистемах.

Нами установлено, что хвоя сосновых деревьев в условиях почвенного загрязнения промышленными выбросами характеризуется по сравнению с фоновыми территориями повышенным в 2 раза содержанием калия, в 4 раза – цинка и алюминия, в 5 раз – железа. Уровень содержания этих элементов зависит от степени повреждающего фактора – содержания токсических веществ в почве.

Сравнение результатов РФА с литературными данными по избыточным или токсичным концентрациям показывает, что содержание условно токсичных элементов (титан, хром, никель, медь, цинк, стронций, барий и свинец) не превышает уровней, установленных для наземных растений [8, 20, 21].

ВЫВОДЫ

Рентгенофлуоресцентный метод анализа обеспечивает получение необходимых данных об элементном составе растительных объектов для рассмотрения вопросов экологической оценки промышленно нагруженных экосистем.

Загрязнение темнохвойных лесов байкальских склонов Хамар-Дабана накопленными промвыбросами целлюлозного производства привело к нарушению эколого-функциональных особенностей природной территории вблизи оз. Байкал. В настоящее время за пределами буферной зоны отмечается достаточно стабильное состояние всех лесобразующих пород. Содержание в их хвое элементного состава не выявило предельно допустимых концентраций.

Полученные данные о корреляции устойчивости хвойных пород к повреждению накопленными почвенными поллютантами можно использовать при проведении специальных лесопатологических работ, направленных на выяснение причин ослабления древостоев и прогноза их дальнейшего состояния. Материалы анализа позволят создать научный задел для внедрения новых методов контроля за состоянием лесной растительности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьева, Л.В., Михайлова, Т.А., Кашин, В.А., *Растительные ресурсы*, 2010, Т. 46, Вып. 2, с. 51.
2. Михайлова, Т.А., Калугина, О.В., Афанасьева, Л.В., *Сибирский Экологический журнал*, 2010, № 10, с. 239.
3. Белова, Н.А., Морозова, Т.И., *Лесной вестник*, 2018, Т. 22, № 2, с. 5.
4. Измestьев, А.А., *Лесной вестник*, 2018, Т. 22, № 6, с. 5.
5. Белых, О.А., Мокрый, А.В., Галемина, М.А., *Известия Иркутской государственной экономической академии*, 2015, Т. 25, № 5, с. 913.
6. Чупарина, Е.В., Мартынов, А.М., *Журнал аналитической химии*, 2011, Т. 66, № 4, с. 399.
7. *Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред*, Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 2013, 75 С.
8. Ильин, В.Б., Сысо, А.И., *Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области*, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001, 229 С.
9. Санина, Н.Б., Чупарина, Е.В., Нестерова, А.А., *Сиб. экологический журнал*, 2004, № 1, с. 57.
10. Баенгуев, Б.А., Мокрый, А.В., Каницкая, Л.В., *Успехи современного естествознания*, 2016, № 8, с. 156.
11. Михайлова, Т.А., Шергина, О.В., Калугина, О.В., *Растительные ресурсы*, 2016, Т. 52, № 1, с. 28.
12. Помазкина, Л.В., *Агрехимия*, 2018, № 4, с. 78.
13. Kandziora-Ciupa, M., Nadgórska-Socha, A., Warczyk, G., Ciepał R., *Ecotoxicology*, 2017, vol. 26, p. 966. doi 10.1007/s10646-017-1825-0
14. Михайлова, Т.А., Бережная, Н.С., Игнатъева, О.В., *Элементный состав хвои и морфофизиологические параметры сосны обыкновенной в условиях техногенного загрязнения*, Иркутск: Изд-во ИГ СО РАН, 2006, 135 С.
15. Белоголова, Г.А., Коваль, П.В., Матяшенко, Г.В., Гуничева, Т.Н., Чупарина, Е.В., *Сиб. экологический журнал*, 2006, № 3, с. 359.
16. Санина, Н.Б., Чупарина, Е.В., Нестерова, А.А., *Сиб. экологический журнал*, 2004, № 1, с. 57.
17. Афанасьева, Л.В., Кашин, В.К., Плешанов, А.С., Михайлова, Т.А., Бережная, Н.С., *Хвойные бореальной зоны*, 2004, Т. 22, № 1–2, с. 112.
18. Федорова, Н.Н., Сверч, А., *Вестник Санкт-Петербургского университета*, Серия 3, Биология, 2004, № 2, с. 119.
19. Бажина, Е.В., *Региональная экология*, 2018, № 2 (52), с. 5.
20. Кабата – Пендиас, А., Кабата – Пендиас, Х., *Микроэлементы в почвах и растениях*, Москва: Мир, 1989, 439 С.
21. Kula, E., Wildova, E., Hrdlicka, P., *Environmental monitoring and Assessment*, vol. 190, no.4. p. 224.

Element Composition of Needles of *Pinaceae* in the Territory with Accumulated Environmental Damage, Southern Baikal Region

O. A. Belykh^a, E. V. Chuparina^b, and A. V. Mokry^{c*}

^a Baikal State University, Irkutsk, 664033 Russia

^b Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, 664033 Russia

^c Irkutsk State Agricultural University named after A.A. Ezhevsky, Molodezhny, Irkutsk oblast, 664038 Russia

*e-mail: mokry@list.ru

Abstract—The data of X-ray fluorescence (XRF) analysis of needles of forest-forming *Pinaceae* family species (*Abies sibirica*, *Pinus sylvestris*, *Pinus sibirica*, *Picea obovata*) are presented. Using the XRF method, the concentration of 20 elements was determined. Features of the ratios and series of accumulation of elements indicate a tendency to accumulation of technogenic and inhibition of accumulation of essential elements. Comparison of the results of XRF analysis with published data on excess or toxic concentrations showed that the content of conditionally toxic elements does not exceed the levels established for terrestrial plants.

Keywords: elemental composition, conifers, environmental damage, control methods



Экологическая химия 2020, 29(4); 190–195.

БИОМАССА БОРЩЕВИКА КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ 2D НАНОУГЛЕРОДОВ. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

**А. П. Возняковский^{а,*}, А. Ю. Неверовская^а, А. А. Возняковский^б,
А. П. Карманов^в, И. В. Шугалей^г**

^а Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В.Лебедева,
Санкт-Петербург, 198035 Россия

^б Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^в Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Коммунистическая 28, Сыктывкар, 167982 Россия

^г Санкт-Петербургский технологический институт (Технический университет),

пр. Московский 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: voznap@mail.ru

Поступило в редакцию 12 апреля 2020 г.

В настоящей работе изучена возможность карбонизации биомассы борщевика Сосновского в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Было установлено, что при карбонизации образцов биомассы борщевика, отобранных на стадии цветения и сухостоя, выход карбонизированного продукта составляет 30–40%. При карбонизации образца биомассы борщевика, взятого на ранней стадии вегетации (до цветения), выход карбонизированного продукта не превышал 2%. Такой низкий выход продукта карбонизации вероятно обусловлен особенностями формирования прекурсоров нанougлерода в процессе развития растения. Комплексом взаимодополняющих методов спектрального анализа (Рамановская спектроскопия, рентгеновская дифрактометрия), было показано, что по своим морфометрическим параметрам частицы полученного карбонизированного продукта соответствуют 2D нанougлероду в виде графеновых нанопластин.

Ключевые слова: борщевик Сосновского, карбонизация, процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, 2D нанougлерод, графеновые нанопластины

ВВЕДЕНИЕ

Борщевик Сосновского, как дикорастущий сорняк-агрессор, легко проникает в естественные экосистемы, вытесняя традиционные виды. В регионах России у борщевика Сосновского в экосистемах нет конкурентов, он не подвержен действию вредителей и болезней, что приводит к его неконтролируемому агрессивному распространению. Осложняет борьбу с борщевиком и опасность получить серьезные контактные повреждения кожных покровов [1–5].

Токсические свойства борщевика связаны с присутствием в наземной части растения алкалоидов, тритерпеновых сапонинов, флавоноидов, фуранокумаринов. Фуранокумарины обладают высокой фотодинамической активностью, в результате которой резко повышается чувствительность кожи человека к ультрафиолетовому излучению. В этом случае, даже незначительного попадания на кожу сока борщевика достаточно, чтобы под действием света на коже возникли сильные ожоги.

В настоящее время борщевик активно распространяется по территории России, а также по тер-

ритории стран Западной и Восточной Европы. В связи с этими обстоятельствами, борьба с, как минимум, распространением, а, в обозримое время, борьба за полный контроль над распространением борщевика становится одной из важнейших задач обеспечения благоприятной экологической ситуации и сохранения сельскохозяйственных угодий во многих регионах страны.

Следует отметить, что от характеристики борщевика как нового перспективного кормового растения, до понимания, что ситуация с его распространения выходит из-под контроля, прошло порядка 20 лет. После понимания опасности ситуации с неконтролируемым распространением борщевика, многие научные коллективы приступили к разработке методик борьбы с ним как с сорным растением.

Масштабы проблемы требуют незамедлительного проведения мероприятий по ограничению распространения борщевика. В современных условиях, наиболее доступным и, соответственно, наиболее широко используемым методом борьбы, является механизированное кошение. Как практически все экологические мероприятия, механическое кошение борщевика на больших площадях требует значительных невозвратных затрат. Частично снизить невозвратные затраты при кошении борщевика можно разработав методику утилизации скошенной биомассы с целью получения востребованного полезного продукта.

С химической точки зрения борщевик может являться источником природных, в том числе и биологически активных соединений. В нем содержится около 10% сахаров, до 16% белков, дубильные вещества, эфирное масло, глутамин, витамины С и Р, фолиевая кислота, галатон, арабан, фуранокумарины, 17 аминокислот, макро- и микроэлементы [6]. Большинство органических веществ (в частности, полисахариды, фуранкумарины, арабан), содержащихся в борщевике, представляют собой циклические углеродные структуры различной функциональности, рассматривающиеся в последнее время в качестве прекурсоров получения 2D нанокohlenstoffов – графеновых материалов [7–9]. В настоящее время с 2D нанокohlenstoffами связывают надежды на получение прорывных решений во многих областях науки и материаловедения [10–12].

Целью настоящей работы являлось исследование возможности использования биомассы борщевика Сосновского (*Hs*), полученной в результате механического кошения в качестве источника 2D нанокohlenstoffов.

Постановка задачи исследования. Наиболее часто упоминаемым представителем 2D нанокohlenstoffов является графен, выделение и характеристика которого было отмечено Нобелевской премией [10]. Графен – двумерная аллотропная форма углерода, в которой атомы углерода объединены в гексагональную решётку и образуют плоскостную структуру толщиной в один атом. Семейство 2D нанокohlenstoffов, кроме, собственно, графена, включает и его агломераты – частицы, содержащие от 2 до 1000 листов графена.

Так, 2D нанокohlenstoffы могут различаться планарными размерами, наличием/отсутствием дефектности графитового листа, а также химической природой терминальных функциональных групп листа графена. В качестве примеров можно привести наиболее часто упоминаемые в литературе графены – оксид графена (GO), восстановленный оксид графена (rGO), а также их агломераты [12]. Конкретные свойства частиц 2D нанокohlenstoffа, а, соответственно, и области их возможного практического применения будут зависеть от двух факторов – природы прекурсора и методики синтеза графеновых наноструктур.

Рассматривая методики синтеза графеновых наноструктур можно выделить 2 основных подхода: ”сверху вниз” (top-down) и ”снизу вверх” (bottom-up). В случае синтеза графеновых наноструктур по методу ”сверху-вниз” синтез происходит путем выделения графеновых структур из уже готовых материалов, в первую очередь из графита. К данной группе методик можно отнести отделение графеновых листов с помощью скотча, эксфолиация из графита с использованием ПАВ и УЗ облучения, а также получение графеновых наноструктур окислением графита по методу Хаммерса. В случае синтеза графеновых наноструктур по методу ”снизу-вверх”, синтез происходит путем сборки графеновых структур из углеродсодержащих кластеров. К данной группе методик относят CVD метод синтеза, а также эпитаксиальный рост.

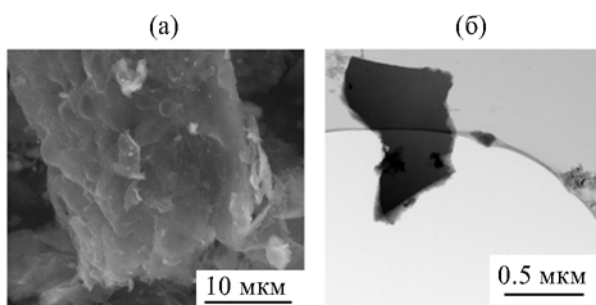


Рис. 1. Изображения графеновых наноструктур синтезированных из борщевика методом СВС. (а) – СЭМ изображение, линейная шкала 10 мкм, (б) – ПЭМ изображение, линейная шкала 0.5 мкм.

К достоинствам методик “сверху-вниз” относится возможность получать малодефектные графеновые структуры как в виде отдельных листов графена, так и в виде их агломератов – GNS и GNP. Недостатком методик “сверху-вниз” является невозможность получить графеновые структуры в количествах необходимых для реального материаловедения.

В основе методики синтеза 2D-графеновых наноструктур “снизу-вверх” лежит процесс термолитиза нативных сложных органических соединений с формированием диссипативных структур углеродных примитивов, которые в дальнейших процессах самоорганизации формируют устойчивые структуры в виде графеновых листов.

Естественно ожидать, что конкретные морфометрические параметры частиц 2D наноуглеродов будут определяться исходной молекулярной структурой органической молекулы.

В случае выбора в качестве прекурсора 2D наноуглеродов не индивидуального вещества, а сложно организованного комплекса имеющихся в борщевике разнообразных нативных органических веществ различной структуры, результат карбонизации сложно предсказуем что, несомненно, определяет как научный, так и чисто практический интерес проведения таких исследований.

При выборе методики карбонизации биомассы борщевика необходимо учитывать необходимость ее соответствия современным жестким экологическим требованиям. Кроме того, с учетом масштабов работы, методика должна быть высокопроизводительной и не требовать для реализации

дефицитного и дорогостоящего оборудования. С учетом этих требований, в качестве базового метода синтеза 2D углеродных наноструктур на основе биомассы борщевика Сосновского мы использовали методику карбонизации биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Физически СВС представляет собой процесс перемещения волны сильной экзотермической реакции по смеси реагентов (окислителя и восстановителя), в котором тепловыделение локализовано в тонком слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Типичными характеристиками процесса СВС являются: скорость распространения фронта пламени – (0.1–20) см/с; максимальная температура горения – (2300–3800) К; скорость нагрева вещества в волне – (103–106) град/с. Для проведения СВС-процесса не требуется уникальное аппаратное оформление, нет принципиальных масштабных ограничений. Также в случае процесса СВС нет необходимости постоянного подвода энергии от внешних источников. Кроме того, имеется возможность проведения синтеза в любой атмосфере или в вакууме, что позволяет, в определенной мере, получать конечный продукт с заранее заданными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Механическое кошение всех участков пораженных борщевиком, вследствие технической невозможности их одновременной обработки, вынужденно обрабатывается последовательно – от участка к участку. Соответственно, скошенная биомасса неоднородна и состоит как из растений на ранней стадии вегетации, так и из растений на зрелой стадии вегетации. Нельзя также исключить и необходимость скашивания сухостоя борщевика. Естественно предположить, что химический состав скошенной биомассы борщевика будет зависеть от степени его вегетации на момент кошения.

Учитывая особенности борьбы с борщевиком, в качестве исходного сырья были выбраны стебли борщевика Сосновского на стадии зрелой вегетации (июль 2019 г.).

Методы исследования. Измельчение биомассы борщевика. Скошенный борщевик измельчали

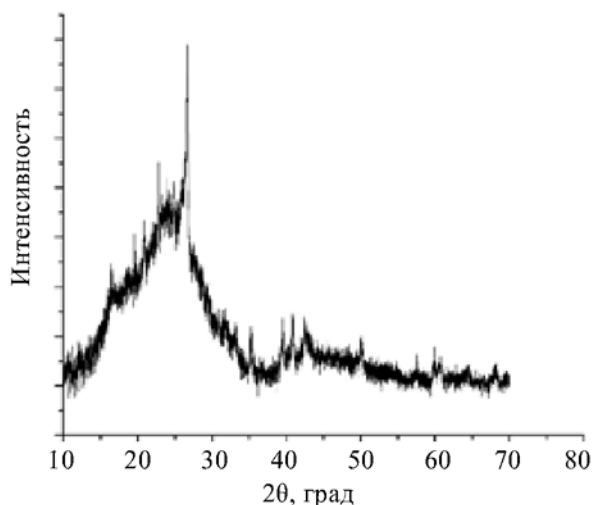


Рис. 2. Дифрактограмма порошка карбонизированного борщевика.

и сушили до постоянного веса в термостате при 80°C. Высушенный борщевик окончательно измельчали в лабораторной планетарной мельнице (LP-1 – HT Machinery, Jurron). Проведение СВС процесса осуществляли согласно методике, описанной нами ранее [10].

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Микрофотографии карбонизированного борщевика получали на приборе TESCAN Mira-3M с EDX приставкой Oxford instruments X-max (метод СЭМ).

Электронная микроскопия на просвет (ПЭМ). Для получения изображений порошков карбонизированного борщевика с более высоким разрешением использовали прибор FEI Tecnai G2 30 S-TWIN при ускоряющем напряжении 50 кВ. Для ПЭМ исследований взвесь порошка в этаноле обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. Полученная суспензия наносилась на углеродную сетку.

Рентгеновская дифрактометрия. Для исследования фазового состава синтезированных образцов сняты дифрактограммы на приборе XRD-7000, (CuK α -излучение, 0.154051 имп.) (Shimadzu, Japan).

Рамановская спектроскопия. Спектры Рамановской спектроскопии получали на приборе Horiba Yobin Yvon LabRam HR 800, лазер 532 нм, дифракционная решетка 1800 штрихов/мм, микро-раман (микроскоп, увеличение 20 \times).

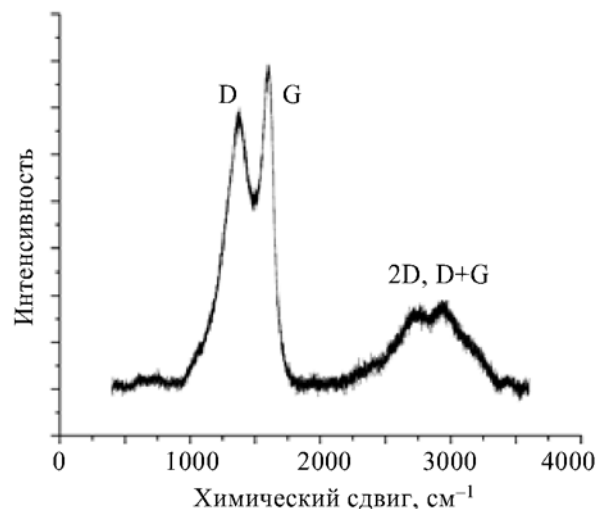


Рис. 3. Рамановский спектр графеновых наноструктур синтезированных методом СВС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные из биомассы борщевика методом СВС графеновые наноструктуры представляли из себя легколетучий порошок черного цвета.

На рис. 1 представлены результаты исследований синтезированных образцов методами СЭМ и ПЭМ. Как видно из рис. 1, частицы карбонизированного борщевика Сосновского, *HsC*, имеют пластинчатую структуру с линейными микронными размерами.

Для оценки количества слоев синтезированных образцов были проведены исследования методом рентгеновской дифрактометрии, Рамановской спектроскопии.

Метод рентгеновской дифрактометрии. Дифрактограмма порошка *HsC* представлена на рис. 2. Как видно из рис. 2, на дифрактограмме образца наблюдается аморфное гало и типичный для графенов пик при $2\theta = 26^\circ$, также следует отметить отсутствие пика при 55° , что позволяет исключить образование в ходе СВС процесса графита. Появление дублета кристаллических рефлексов на угле $2\theta = 26.5^\circ$ и 26.6° мы можем связать с терминальными кислородсодержащими группами, а именно с образованием графеноксидов.

Рамановская спектроскопия. Спектр Рамановского рассеяния представлен на рис. 3. Общий вид кривой как по виду, так по соответствующим максимумам пиков частотам (G пик –

1500–1630 cm^{-1} ; D пик – 1355 cm^{-1}), отвечает 2D-графеновым структурам. Соотношение интенсивностей D и G пиков составляет 0.85.

В отличие от спектров однослойного графена, Рамановские спектры образцов карбонизированного графена характеризуются высокой интенсивностью D полосы, а также большой шириной области 2D/2D+G, что можно связать с наличием большого количества терминальных кислородсодержащих функциональных групп, а также с наличием разноразмерных графеновых листов в стеке частицы HsC.

Обобщая массив полученных экспериментальных данных, можно заключить, что карбонизация борщевика в условиях процесса СВС приводит к формированию 2D нанотрубок, по комплексу своих морфометрических параметров отвечающих графеновым нанолентам – GNS.

ВЫВОДЫ

Индустрия нанодисперсных систем самым тесным образом связана с полимерным материаловедением. Последнее является единственным реальным рынком, на котором востребовано практически любое количество нанодисперсных углеродных материалов, что обуславливает реальную возможность создания масштабных предприятий наноиндустрии. В настоящее время сложно предсказать какая форма нанотрубки найдёт более широкое использование в полимерном материаловедении. Скорее всего, каждая из известных и доступных форм найдёт свою нишу. При отборе нанотрубчатых структур, востребованных современным материаловедением, в настоящее время предпочтение будет отдано тем, для которых будут найдены доступные возобновляемые источники сырья и разработаны надежные технологии получения, пригодные к реальному масштабированию. Таким образом, биомасса борщевика Сосновского может рассматриваться как перспективное сырьё для получения графеновых нанолент – важного нанотрубчатого материала, востребованного в различных отраслях науки и промышленности.

КОНФЛИКТЫ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-24129мк.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сацыперова, И.Ф., *Борщевики флоры СССР – новые кормовые растения*, Ленинград, Наука, 1984, 223 С.
2. Симонов, Г.А., Никульников, В.С., Зотеев, В.С., *Уч. зап. Орлов. гос. ун-ва*, 2011, № 3, с. 324.
3. Jahodová, S., Fröberg, L., Pysek, P., Geltman, D., Trybush, S., Karp, A., *Taxonomy, Identification, Genetic Relationships and Distribution of Large Heracleum Species in Europe, Ecology and Management of Giant Hogweed (Heracleum mantegazzianum)*, Pysek, P., Cock, M.J.W., Nentwig, W., Ravn, H.P., Eds., 2007, p. 352.
4. Далькэ, И., Захожий, И., Чадин, И., *Вест. Инст. биологии Коми НЦ УрО РАН*, 2018, no. 3 (205), с. 2. [https://doi.org/10.31140/j.vestnikib.2018.3\(205\).1](https://doi.org/10.31140/j.vestnikib.2018.3(205).1)
5. *The Giant Hogweed Best Practice Manual. Guidelines for the management and control of an invasive weed in Europe.*, Nielsen, C., Ravn, H.P., Nentwig, W., and Wade, M., Eds., Hoersholm: Forest and Landscape Denmark, 2005, 44 p.
6. Мусихин, П.В., Сигаев, А.И., *Фунд. исслед.*, 2006, № 3, сс. 65–67
7. Sytshev, A.E., Merzhanov, A.G., *Russ. Chem. Rev.*, 2004, 73, no. 2, p. 147.
8. Boyarchenko, O.D., Kostin, S.V., Krishenik, P.M., Rogachev, S.A., Sytshev, A.E., *Int. J. Self Prop, High Temp. Syn.*, 2015, vol. 24, no. 3, p. 115.
9. Азатян, В.В., *Усп. хим.*, 1999, Т. 68, В. 12, с. 1122. <https://doi.org/10.1070/RC1999v068n12ABEH000520>
10. Voznyakovskii, A.P., Savkin, D.I., Kalinin, A.V., Shugalei, I.V., Krutov, S.M., Mazur, A.S., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 13, p. 3008.
11. Okotrub, A.V., et al., *Physica status solidi (b)*. 2015, Т. 252, № 11, p. 2444.
12. Patterson, A.L., *Phys. Rev.*, 1939, Т. 56, № 10, p. 978.

Biomass of Hogweed as a Raw Material for Producing 2D Nanocarbons. Environmental Aspect

A. P. Voznyakovskii^{a*}, A. Yu. Neverovskaya^a, A. A. Voznyakovskii^b, A. P. Karmanov^c,
and I. V. Shugalei^d

^aResearch Institute for Synthetic Rubber, St. Petersburg, 198035 Russia

*e-mail: voznar@mail.ru

^bInstitute of Biology, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 194021 Russia

^cToffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 167982 Russia

^dSt. Petersburg Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

Abstract—In this work we studied the possibility of carbonization of the biomass of Sosnowski hogweed under the conditions of the self-propagating high-temperature synthesis (SHS). It was found that upon carbonization of the samples of cow parsnip biomass taken at the flowering and dead stages the yield of carbonized product is 30–40%. During the carbonization of the biomass sample of cow parsnip taken at an early stage of vegetation (before flowering) the yield of carbonized product did not exceed 2%. Such a low yield of carbonization product is probably due to the peculiarities of the formation of nanocarbon precursors in the process of plant development. A set of complementary spectral analysis methods (Raman spectroscopy, X-ray diffractometry) showed that in their morphometric parameters the particles of the carbonized product obtained correspond to 2D nanocarbon in the form of graphene nanoplates.

Keywords: Sosnowski hogweed, carbonization, self-propagating high temperature synthesis, 2D nanocarbon, graphene nanoplates



Экологическая химия 2020, 29(4); 196–200.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ(II) НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОРЕ АКАЦИИ УШКОВИДНОЙ (*Acacia Auriculiformis*)

Р. З. Галимова*, И. Г. Шайхиев, Т. К. Т. Нгуен

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса 68, Казань, 420015 Россия
*e-mail: rumiushka666@mail.ru

Поступило в редакцию 14 мая 2020 г.

Получено 9 модифицированных материалов на основе коры акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) путем обработки поверхности слабоконцентрированными растворами серной, азотной и фосфорной кислотами. Построены изотермы адсорбции ионов $Cu(II)$ кислотомодифицированными образцами коры акации, определены их максимальные сорбционные ёмкости. Обработкой изотерм в рамках мономолекулярных моделей сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радускевича и Темкина определены уравнения, наиболее адекватно описывающие исследуемые процессы, рассчитаны термодинамические параметры процессов: энергия Гиббса и энергия сорбции.

Ключевые слова: кора акации ушковидной, ионы $Cu(II)$, изотермы адсорбции, модели адсорбции, термодинамика процесса

ВВЕДЕНИЕ

Ионы тяжелых металлов (ИТМ), являясь основными поллютантами гальваностокков, попадая в природные воды, оказывают токсичное воздействие на живые и растительные организмы. ИТМ обладают способностью кумулироваться в живых организмах и передаваться по пищевым цепочкам, что усиливает их опасность для человека. Данное обстоятельство вызывает необходимость строгого контроля за их поступлением в окружающую среду, что требует на практике использования сравнительно недорогих, доступных методов их улавливания [1–4].

Среди большого разнообразия методов очистки сточных вод от ИТМ, адсорбционный метод обладает рядом преимуществ перед другими способами: высокая степень извлечения поллютантов и простота технологического оформления, возможность извлечения ИТМ в широком интерва-

ле их начальных концентраций в растворе и др. Наиболее часто в промышленном производстве в качестве сорбентов применяются активированные угли. Однако, проблема высокой стоимости последних и необходимость их регенерации способствовала развитию нового направления в исследовании адсорбционных процессов – созданию высокоэффективных, дешевых и доступных сорбционных материалов на основе целлюлозосодержащих отходов производств [5–8].

Деревья рода Акация широко распространены в тропических и субтропических областях обоих полушарий – между 35° северной широты и 42° южной широты. Ранее показано, что компоненты и отходы от переработки деревьев рода *Acacia* являются хорошими сорбционными материалами для удаления нефти и нефтепродуктов, красителей, ионов тяжелых металлов и др. [9, 10] из водных сред. Одним из таких видов является акация ушковид-

ная (*Acacia auriculiformis*), древесина которой пригодна для бумажного и мебельного производства. Выращенные на плантациях деревья используются для производства небеленой крафт-целлюлозы и высококачественной нейтральной сульфитной полухимической целлюлозы. Древесина имеет высокую базовую плотность (500–650 кг/м³), мелкозернистая, имеет привлекательный вид и хорошо обрабатывается. Естественно, широкое использование древесины акации ушковидной приводит к образованию большого количества отходов от ее переработки (кора, стружка, опилки, листья). Ранее показана возможность использования опилок *Acacia auriculiformis* для извлечения ИТМ из модельных и сточных вод. В этой связи, ранее нами были изучены сорбционные свойства нативной коры акации по отношению к ионам меди [11]. Выявлено, что нативная кора акации ушковидной имеет невысокое значение сорбционной характеристики по ионам Cu²⁺. Авторами работ [12–17] отмечено, что обработка целлюлозных материалов разбавленными растворами кислот способствует увеличению их адсорбционной ёмкости по ИТМ.

Цель исследования: определить адсорбционные свойства 9 образцов модифицированной коры акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) по отношению к ионам Cu(II) в статических условиях и сопоставить их со свойствами нативной коры акации ушковидной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики нативной коры акации ушковидной представлены в табл. 1.

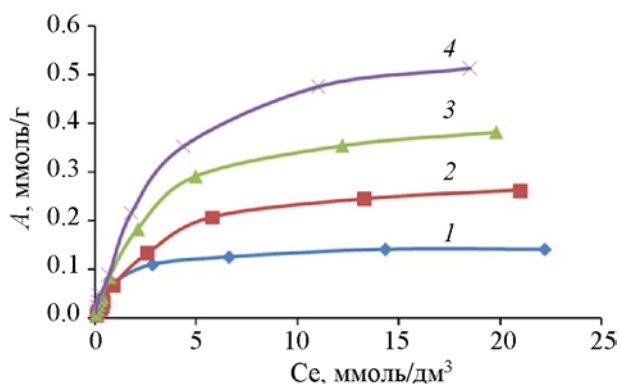


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов меди(II) 1 – нативной корой акации ушковидной и модифицированной: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3% растворами серной кислоты.

Таблица 1. Основные характеристики нативной коры акации ушковидной

Показатель	Значение
Влажность, %	6.51
Насыпная плотность, г/см ³	0.12
Зольность, %	0.01
Плавучесть, %	20.41
Фракционный состав в мм, %:	
> 2.0	6.63
0.5–2.0	61.41
0.25–0.5	22.24
0.1–0.25	9.61
0.1 >	0.11

Модифицированные образцы коры акации ушковидной получались путем выдерживания нативной коры в разбавленных растворах (1–3% масс.) минеральных кислот (H₂SO₄, HNO₃ и H₃PO₄) при температуре 20°C в течение 5 ч. Модифицированные материалы по окончании времени взаимодействия с растворами кислот промывались до нейтрального значения pH дистиллированной водой и высушивались.

Изначально готовились модельные водные растворы сульфата меди с содержанием ионов Cu²⁺ от 0 до 1500 мг/дм³. В полученные растворы объемом 100 см³ помещалась заранее взвешенная навеска сорбционного материала массой 1 г и полученная система интенсивно перемешивалась с использованием магнитной мешалки в течении 3 часов. По

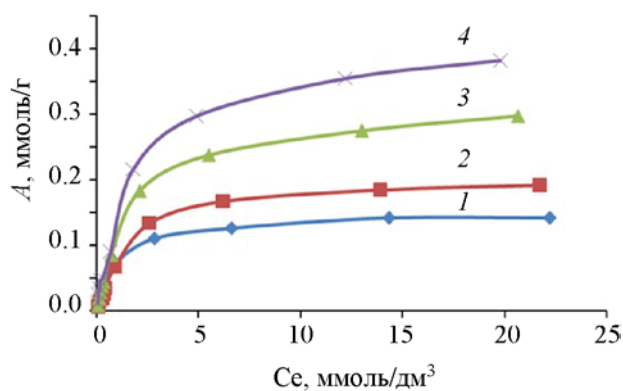
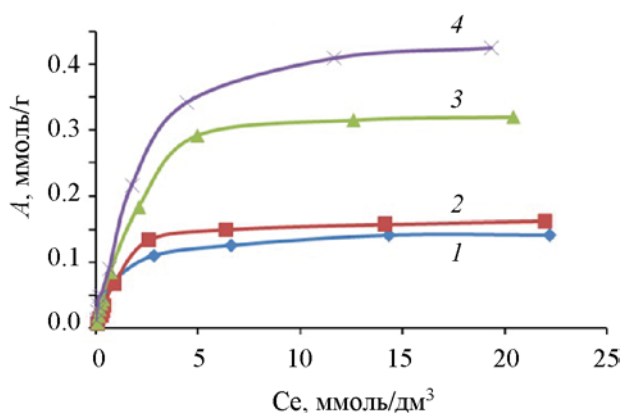


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов меди(II) 1 – нативной корой акации ушковидной и модифицированной: 2 – 1%, 3 – 2%, 4 – 3% растворами азотной кислоты.

Таблица 2. Результаты обработки изотерм сорбции ионов меди нативной и модифицированной корой акации ушковой в рамках мономолекулярных моделей адсорбции

Сорбционный материал	A_{∞} , ммоль/г	Модель сорбции Уравнение сорбции (R^2)	E , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
Нативная кора	0.14	Темкина $y = 0.026x + 0.069$ ($R^2 = 0.967$)	1.404	-1.531
Кора- H_2SO_4 1%	0.26	Фрейндлиха $y = 0.583x - 1.246$ ($R^2 = 0.954$)	2.024	-4.142
Кора- H_2SO_4 2%	0.38	Фрейндлиха $y = 0.587x - 1.257$ ($R^2 = 0.973$)	2.127	-3.959
Кора- H_2SO_4 3%	0.51	Фрейндлиха $y = 0.527x - 0.898$ ($R^2 = 0.977$)	3.660	-7.189
Кора- HNO_3 1%	0.19	Темкина $y = 0.037x - 0.082$ ($R^2 = 0.947$)	1.299	-1.868
Кора- HNO_3 2%	0.30	Фрейндлиха $y = 0.553x - 1.107$ ($R^2 = 0.960$)	1.732	-2.415
Кора- HNO_3 3%	0.38	Фрейндлиха $y = 0.511x - 0.963$ ($R^2 = 0.975$)	2.688	-4.514
Кора- H_3PO_4 1%	0.16	Ленгмюра $y = 7.917x + 10.47$ ($R^2 = 0.947$)	1.097	-0.681
Кора- H_3PO_4 2%	0.32	Ленгмюра $y = 4.607x + 5.932$ ($R^2 = 0.978$)	1.423	-0.616
Кора- H_3PO_4 3%	0.42	Ленгмюра $y = 2.209x + 5.466$ ($R^2 = 0.977$)	2.269	-2.207

полученным значениям начальной (C_s , ммоль/дм³) и равновесной (C_e , ммоль/дм³) концентрации ионов $Cu(II)$ в растворе рассчитывались адсорбционные ёмкости (A , ммоль/г) модифицированной коры акации ушковой по ионам Cu^{2+} .

**Рис. 3.** Изотермы сорбции ионов меди(II) 1 — нативной корой акации ушковой и модифицированной: 2 — 1%, 3 — 2%, 4 — 3% растворами фосфорной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы адсорбции ионов $Cu(II)$ модифицированной корой акации ушковой представлены на рис. 1–3, из которых очевидно, что полученные изотермы относятся к изотермам I типа, согласно классификации изотерм адсорбции ИЮПАК и описывают мономолекулярную сорбцию ионов меди на поверхности нативной и модифицированной коры акации ушковой [18]. Очевидно, что при обработке сорбционного материала растворами кислот, их сорбционная ёмкость по ионам $Cu(II)$ возрастает.

Обработкой изотерм сорбции в рамках мономолекулярных моделей сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина определены уравнения, наиболее адекватно описывающие исследуемые процессы и их коэффициенты аппроксимации (R^2). Используя константы уравнений Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича,

рассчитаны термодинамические параметры процессов адсорбции [19].

Максимальные экспериментальные адсорбционные ёмкости материалов по ионам Cu(II), уравнения процессов адсорбции и их коэффициенты аппроксимации, а также термодинамические параметры: энергия сорбции и энергия Гиббса представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что максимальная сорбционная ёмкость по ионам Cu(II) наблюдается для коры акации ушковидной, модифицированной 3%-ным раствором серной кислоты (0.51 ммоль/г или 32.64 мг/г), при этом сорбционная ёмкость материала по исследуемым ионам повышается более чем в 3.5 раза по сравнению с нативным образцом.

При этом, обработка коры акации малоконцентрированными растворами H_2SO_4 и HNO_3 приводит к образованию неоднородной поверхности, то есть с неравномерно распределёнными на ней активными центрами (модель Фрейндлиха). При обработке коры акации растворами H_3PO_4 приводит к образованию однородной поверхности, то есть с равномерно распределёнными активными центрами, где каждый активный центр может присоединить только одну молекулу сорбата (модель Ленгмюра).

Термодинамические параметры указывают на протекание физической адсорбции.

ВЫВОДЫ

Получено 9 модифицированных сорбционных материалов на основе коры акации ушковидной путём обработки её поверхности слабоконцентрированными растворами серной, азотной и фосфорной кислот. Построены изотермы адсорбции ионов Cu(II) модифицированными материалами, обработкой которой в рамках мономолекулярных моделей сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина определены уравнения процессов с высокими коэффициентами аппроксимации и термодинамические константы уравнений адсорбции: энергия адсорбции и энергия Гиббса. Определено, что обработка коры акации растворами кислот приводит к увеличению её сорбционной ёмкости до 3.5 раз (в случае 3% раствора серной кислоты). Термодинамические параметры процессов указывают на протекание физической адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юсупова, А.И., *Дисс. канд. техн. наук*, Казань, 2015.
2. Джигола, Л.А., Сютова, Е.А., *Изв. высш. уч. завед., Сер: Хим. хим. технол.*, 2018, Т. 61, № 9–10, с. 98.
3. Куртукова, Л.В., Сомин, В.А., Комарова, Л.Ф., *Вестн. Технол. унив.*, 2018, Т. 21, № 7, с. 54.
4. Kharlyamov, D.A., Albutova, D.A., Denisova, T.R., Mavrin, G.V., Suleimanov, I.F., *J. Comp. Theor. Nanosci.*, 2019, Т. 16, № 1, с. 188.
5. Чиркова, В.С., Собгайда, Н.А., Рзазаде, Ф.А., *Вестн. Технол. унив.*, 2015, Т. 18, № 20, с. 263.
6. Белюченко, И.С., *Экол. вест. Северного Кавказа*, 2016, Т. 12, № 1, с. 8.
7. Лыкова, О.В., *Дисс. канд. техн. наук*, Иркутск, 1998.
8. Левенец, О.О., *Горный инф.-аналит. бюлл. (научно-технический журнал)*, 2018, № S57, с. 162.
9. Шайхиев, И.Г., Нгуен, Т.К.Т., Шайхиева, К.И., *Вестн. Технол. унив.*, 2017, Т. 20, № 11, с. 153.
10. Шайхиев, И.Г., Нгуен, Т.К.Т., Шайхиева, К.И., *Вестн. Технол. унив.*, 2017, Т. 20, № 3, с. 171.
11. Нгуен, Т.К.Т., Сидоровнина, О.О., Замалиева, Л.А., Мифтахова, Ф.Р., Галимова, Р.З., Шайхиев, И.Г., Марвин, О.Б., *Вестн. Технол. унив.*, 2017, Т. 20, № 18, с. 159.
12. Касиков, А.Г., *Экол. пром. производ.*, 2006, № 4, с. 28.
13. Никифорова, Т.Е., Козлов, В.А., *Физикохим. поверхн. защит. матер.*, 2016, Т. 52, № 3, с. 243.
14. Denisova, T.R., Galimova, R.Z., Nizameev, I.R., Shaikhiev, I.G., Mavrin, G.V., *J. Fund. Appl. Sci.*, 2017, 9 (1S), p. 1480.
15. Ульянова, В.В., *Дисс. канд. техн. наук*, Казань, 2015.
16. Ngah, W.S.W., Hanafiah, M.A.K.M., *Biores. Technol.*, 2008, vol. 99, p. 3935.
17. Kumar, U., *Sci. Res. Essays*, 2006, vol. 1, p. 933.
18. Галимова, Р.З., Шайхиев, И.Г., Свергузова, С.В., *Обработка результатов исследования процессов адсорбции с использованием программного обеспечения MicrosoftExcel: практикум: учебное пособие*. Казань; Белгород: Изд-во БГТУ, 2017, 60 С.
19. Denisova, T.R., Mavrin, G.V., Galimova, R.Z., Shaikhiev, I.G., *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.*, 2016, Т. 7, № 5, p. 1765.

Adsorption of Copper(II) Ions on the Modified Acacia Bark (*Acacia Auriculiformis*)

R. Z. Galimova*, I. G. Shaikhiev, and T. K. T. Nguyen

*Kazan National Research Technological University,
Kazan, 420015 Russia*

**e-mail: rumiushka666@mail.ru*

Abstract—Nine modified materials based on the acacia bark (*Acacia auriculiformis*) were obtained by treating the surface with weakly concentrated solutions of sulfuric, nitric and phosphoric acids. Isotherms of adsorption of copper(II) ions by 9 samples of acid-modified acacia bark were constructed, their maximum sorption capacities were determined. Processing isotherms in the framework of monomolecular sorption models determined the equations that most adequately describe the processes under study, calculated the thermodynamic parameters of the processes: Gibbs energy and sorption energy.

Keywords: acacia bark, copper(II) ions, sorption, sorption isotherms, sorption models, sorption thermodynamics



Экологическая химия 2020, 29(4); 201–220.

НАПРАВЛЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ТЕТРАЕНОВОГО МАКРОЛИДНОГО АНТИБИОТИКА ЛЮЦЕНЗОМИЦИНА В КАЧЕСТВЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ФУНГИЦИДНОГО ПРЕПАРАТА (обзор)

В. В. Белахов*

Технион – Израильский институт технологии (химический факультет), Хайфа, 3200008 Израиль

**e-mail: chvalery@technion.ac.il*

Поступило в редакцию 6 мая 2020 г.

В обзоре систематизированы литературные данные, касающиеся получения, физико-химических характеристик и структуры тетраенового макролидного антибиотика люцензомицина. Обобщены результаты практического применения левористатина, главным образом в сельском хозяйстве и в пищевой промышленности, в качестве экологически безопасного фунгицидного препарата.

Ключевые слова: антибиотики немедицинского назначения, люцензомицин, биотехнология, фунгицидная активность, экологическая безопасность, защита растений, пищевая промышленность

ВВЕДЕНИЕ

Полиеновые макролидные антибиотики (ПМА) амфотерицин В, леворин, нистатин, пимарицин, кандицидин и другие широко применяются в медицинской практике для лечения как поверхностных, так и глубоких микозов [1–5]. ПМА составляют многочисленную группу природных соединений, к которой отнесено более 200 препаратов, проявляющих активность в отношении дрожжей, дрожжеподобных и нитчатых грибов, как сапрофитных, так и патогенных видов. Известно, что ПМА являются полифункциональными соединениями, которые характеризуются большими размерами лактонного кольца (от 26 до 33 атомов) и наличием сопряженных двойных связей (от 4 до 7) [6–11]. По числу двойных связей ПМА подразделяются на тетраены, пентаены, гексаены и гептаены.

Противогрибковый антибиотик люцензомицин, впервые полученный итальянскими исследова-

телями [12, 13], относится к группе тетраеновых макролидных антибиотиков. Люцензомицин получают микробиологическим синтезом с помощью продуцента *Streptomyces lucensis* [14], его структура [15–22], физико-химические [12, 13] и медико-биологические свойства [23, 24] подробно изучены. Однако, из-за неприемлемых медико-биологических свойств, связанных, главным образом, с высокой токсичностью и трудной переносимостью при системном использовании, люцензомицин не нашел применения в лекарственной терапии микозов в отличие от других тетраеновых макролидных антибиотиков нистатина [6–8, 25] и пимарицина [6, 7, 26], широко используемых в микологической практике для лечения многих клинических форм кандидозов. Это обстоятельство в значительной степени предопределило возможность использования люцензомицина в качестве противогрибкового препарата для немедицинских целей, т.к. одним из важнейших требований к антибиотикам,

применяемым в сельском хозяйстве и в пищевой промышленности, является то, что они не должны использоваться в медицинской практике во избежание возникновения и распространения резистентных к ним форм микроорганизмов. Известно, что эффективным методом борьбы с резистентностью микроорганизмов к действию антибиотиков, применяемых в медицинской практике, является использование антибиотиков немедицинского назначения (АНН) [27–31]. В последние годы отмечается всё более широкое применение АНН в ряде областей промышленности [32–37] и в сельском хозяйстве [38–42].

К наиболее важным факторам применения ПМА немедицинского назначения, таких как люцензомицин, тетраамицин, ауреофунгин и др., в качестве высокоэффективных фунгицидов относят не только их широкий спектр противогрибкового действия, а также легкую и быструю деградацию до нетоксичных соединений после использования [43–48]. Следовательно, практическое использование люцензомицина можно охарактеризовать как экологически безопасное и целесообразное.

В настоящем обзоре обобщены литературные данные, касающиеся открытия, получения микробиологическим синтезом, физико-химических свойств, структуры и направлений применения люцензомицина в качестве экологически безопасного фунгицида в сельском хозяйстве, в пищевой промышленности, а также для других практических целей.

Получение люцензомицина с помощью микробиологического синтеза. Тетраеновый макролидный антибиотик люцензомицин (первоначальное название этрускомицин) образуется культурой *Streptomyces lucensis* [12, 13]. После ферментации этот антибиотик извлекали из мицелия экстракцией с использованием бутанола, затем бутанольные экстракты объединяли, концентрировали под вакуумом, добавляли диэтиловый эфир к полученным бутанольным концентратам. Выпавший сырец люцензомицина промывали ацетоном, изопропанолом, обрабатывали раствором хлорида кальция (CaCl_2) в абсолютном метаноле и затем к полученному комплексу добавляли воду. Образующийся кристаллический осадок фильтровали и последовательно очищали с помощью окиси алюминия (Al_2O_3), сорбента Florisil (порошко-

образный гель, состоящий из окиси магния MgO , окиси кремния SiO_2 и сульфата натрия Na_2SO_4), сорбента Amberlite IRC-50 (H^+ -форма) и сорбента Duolite S-30. После хроматографической очистки сырья получали люцензомицин с активностью 164 ЕД/мг [13]. Группой авторов изучен процесс биосинтеза люцензомицина с использованием предшественников, содержащих изотопы атома углерода ^{14}C : [$3\text{-}^{14}\text{C}$], пропионата натрия и [$1\text{-}^{14}\text{C}$] ацетата натрия, позволяющий установить механизм образования этого антибиотика [14].

Китайскими исследователями изучен микробиологический синтез люцензомицина с использованием штамма *Streptomyces griseochromogenes* subsp. [49], химическая структура которого была подтверждена методами ЯМР-, ИК-, УФ- и масс-спектрологии [50]. В работе [51] разработаны инновационные методы биосинтеза, позволяющие получать новые полусинтетические производные люцензомицина.

Физико-химические характеристики люцензомицина, изучение его структуры методами спектроскопии. Люцензомицин был получен в виде белых кристаллов, не имеющих четкой температуры плавления и разлагающихся при температуре выше 150°C , величина его удельного оптического вращения составляет $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = +296^\circ$ (в пиридине) и $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = +50^\circ$ (0.1 н HCl в метаноле) [12, 13]. Брутто-формула люцензомицина: $\text{C}_{36}\text{H}_{53}\text{NO}_{13}$, его молекулярный вес: 707.814. Этот антибиотик растворим в диметилформамиде, пиридине, ледяной уксусной кислоте, умеренно растворим в водных растворах низших алифатических спиртов, не растворяется в воде, ацетоне, хлороформе, диэтиловом эфире, бензоле, гексане и других неполярных растворителях. В сухом состоянии люцензомицин является устойчивым соединением, его водные растворы наиболее устойчивы при pH 7.0. Люцензомицин может подвергаться деструкции под влиянием высокой температуры, света, кислорода воздуха.

Различными группами исследователей проведены исследования с использованием химических методов деструкции люцензомицина, приводящие к получению его структурных фрагментов, которые были идентифицированы физико-химическими и спектроскопическими методами [15–17, 52–56]. Так, для этих целей были использованы та-

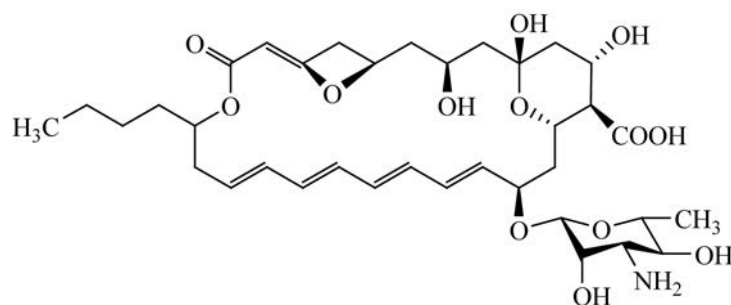


Рис. 1. Химическая структура люцензомицина.

кие химические методы, как гидрогенизация [52, 53], озонлиз [16], декарбоксилирование [54] восстановление алюмогидридом лития [55], ретро-альдольное расщепление [17], ацетолиз [52], окислительная деструкция [15], а также совокупность различных синтетических методов [56]. Изучение структуры фрагментов люцензомицина позволило установить химическое строение агликона этого антибиотика.

Химическая структура люцензомицина была установлена методами ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии. Различными группами авторов изучены спектры ^1H и ^{13}C ЯМР этого антибиотика, проведен сравнительный анализ параметров спектров с другими тетраеновыми макролидными антибиотиками пимарицином и нистатином [16–18, 20, 21]. Было установлено, что люцензомицин является гомологом пимарицина, в отличие от которого он содержит при атоме углерода C_{25} бутильную группу вместо метильной [52]. Изучение молекулярных пиков люцензомицина и их фрагментация изучены в работах [17, 19]. Наличие гемикетальной структуры в молекуле люцензомицина, аналогичной также для пимарицина и нистатина, подтверждено методом дисперсии оптического вращения, а также химическими превращениями [18, 20]. Абсолютная D-конфигурация углеродного атома C_{25} , который закрывает лактонное кольцо молекулы люцензомицина, определена в работе [15]. Исследование конфигурации углеводного фрагмента микозамина (3-амино-3,6-дидеокси-D-манозы), содержащегося в молекуле люцензомицина, а также соотношения α - и β -аномеров, детально проведено итальянскими авторами [22].

В УФ-спектрах поглощения люцензомицина имеются максимумы поглощения при длинах волн 290, 304–305 и 318 нм, свидетельствующие о наличии тетраеновой сопряженной системы [12, 13].

Полярографическое определение эпокси-группы, входящей в структуру люцензомицина, осуществлено немецкими исследователями [57]. Методом тонкослойной хроматографии в различных системах растворителей изучена индивидуальность люцензомицина, а также определены величины R_f [58].

Таким образом, на основании проведенных исследований химической структуры люцензомицина было установлено, что этот антибиотик относится к группе тетраеновых макролидных антибиотиков (рис. 1). Полное химическое название люцензомицина в соответствии с номенклатурой ИЮПАК (IUPAC):

(8*E*,14*E*,16*E*,18*E*,20*E*)-22-(3-амино-3,5-дигидрокси-6-метилоксан-2-ил)окси-12-бутил-1,3,26-тригидрокси-10-оксо-6,11,28-триоксатрицикло[22.3.1.0^{5,7}]октакоса-8,14,16,18,20-пентаен-25-карбоксильная кислота – [(8*E*,14*E*,16*E*,18*E*,20*E*)-22-(3-amino-3,5-dihydroxy-6-methyloxan-2-yl)oxy-12-butyl-1,3,26-trihydroxy-10-oxo-6,11,28-trioxatricyclo[22.3.1.0^{5,7}]octacos-8,14,16,18,20-pentaene-25-carboxylic acid].

Медико-биологические свойства люцензомицина: токсичность, спектр биологической активности, механизм биологического действия. Фармакологические исследования показали, что острая токсичность LD_{50} люцензомицина при внутривенном введении составляла 44.6 мг/кг, при внутривенном введении – 37.1 мг/кг и при пероральном введении – 1.263 г/кг [13, 23, 59]. Следует отметить, что люцензомицин проявил более высокую токсичность, чем тетраеновые антибиотики нистатин и пимарицин при внутривенном введении. Так, нистатин при таком способе введения проявил острую токсичность LD_{50} 78 мг/кг [59, 60], а пимарицин – 125 мг/кг [59, 61].

Таблица 1. Минимальная ингибирующая концентрация (мг/мл) люцезомицина в отношении патогенных грибковых микроорганизмов [23]

Тест-культура	Номер тест-культуры	Люцезомицин
<i>Aspergillus luchnensis</i>	220	> 100
<i>Aspergillus niger</i>	MS	5.0
<i>Candida tropicalis</i>	Husk	0.005
<i>Candida krusei</i>	Col. 1779	2.5
<i>Candida parakrusei</i>	1006	2.5
<i>Candida stellatoidea</i>	Col. 22	2.5
<i>Candida albicans</i>	1539	5.0
<i>Candida guilliermondii</i>	Col. 1771	12.5
<i>Cryptococcus neoformans</i>	Flam	2.5
<i>Cryptococcus neoformans</i>	P90-2	0.5
<i>Hormodendrum pedrosoi</i>	10221	5.0
<i>Microsporium audouinii</i>	Beatlo	37.5
<i>Microsporium audouinii</i>	Cruz	12.5
<i>Microsporium gypseum</i>	NYM	75.0
<i>Sporotrichum schenckii</i>	9523	0.5
<i>Trichophyton gallinae</i>	299.12	0.25
<i>Trichophyton gypseum</i>	NYM	37.5
<i>Trichophyton mentagrophytes</i>	10270	2.5
<i>Trichophyton rubrum</i>	Woodella	5.0
<i>Trichophyton rubrum</i>	NYSC	5.0
<i>Trichophyton sabourandi</i>	9292	25.0

Как показали биологические испытания, люцезомицин не проявлял антибактериальной активности в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий [24]. Было установлено, что люцезомицин проявлял высокую противогрибковую активность в отношении патогенных грибковых микроорганизмов различной этиологии, дрожжеподобных грибов и простейших [13, 23, 59, 62, 63]. Результаты изучения противогрибковой активности люцезомицина в отношении патогенных грибов и дрожжеподобных грибов приведены в табл. 1.

ПМА оказывают влияние на цитоплазматическую мембрану эукариотических клеток, причем эти антифунгальные препараты реагируют со стеринами мембран грибов, главным образом

с эргостеринами, которые являются основным структурным компонентом мембран [2, 3, 6, 7, 11]. Согласно имеющимся сведениям, люцезомицин, как и другие ПМА, является мембранотропным агентом, т.к. вступая во взаимодействие со стеринами, локализованными преимущественно в гидрофобной части клеточных и модельных мембран, этот антимикотик вызывает их переориентацию, что сопровождается необратимыми изменениями проницаемости для ионов и неэлектролитов [64–71]. Клетки грибковых микроорганизмов, подвергшиеся воздействию ПМА, и в том числе люцезомицина, теряют ионы и низкомолекулярные соединения (ионы калия, неорганический фосфат, карбоновые кислоты, аминокислоты и др.), в них наблюдается изменение интенсивности дыхания и замедление синтеза белка. Различными группами исследователей обнаружено, что чем значительнее изменения происходят в структуре мембраны, тем больше возрастают количество и размер различных важных компонентов грибных клеток, которые диффундируют из цитоплазмы, что приводит к их гибели [4–7, 10, 11, 72–75].

Исследования медико-биологических свойств люцезомицина с целью создания противогрибкового препарата на его основе для лечения микозов. Интенсивные исследования фармакологических, медико-биологических и биофармацевтических свойств люцезомицина начались ещё в 50–60-х годах 20 столетия после открытия люцезомицина [13–15, 23, 24, 62, 63]. Биологические испытания этого антибиотика были сконцентрированы, главным образом, на изучении спектра его антифунгальной активности в отношении патогенных грибковых микроорганизмов. В последующие годы эти исследования были продолжены и расширены [71, 76–80], причем дополнительными биологическими исследованиями была выявлена противоопухолевая активность люцезомицина [81–83]. Изучена возможность использования люцезомицина в комбинированной терапии микозов с использованием микоконазола и кетоканазола, которые относятся к антифунгальным антибиотикам имидазольного класса [84].

С целью снижения токсичности и улучшения медико-биологических свойств люцезомицина были получены различные производные люцезомицина. В последние годы широкую известность

получили подходы к снижению токсичности и улучшению фармакокинетики ПМА с биофармацевтических позиций [85, 86]. В этой связи получены различные липосомальные формы ПМА (главным образом, амфотерицина В и нистатина), характеризующиеся меньшей токсичностью, пролонгированной фармакинетикой и лучшей переносимостью [87–90]. В различных исследовательских лабораториях были получены и исследованы липосомальные производные люцезомицина, которые обладали меньшей токсичностью и проявили выраженную антифунгальную активность в отношении возбудителей целого ряда клинических форм кандидозов [91–96]. Было показано, что липосомальные формы люцезомицина представляют собой цельные сферические везикулы, формирующиеся при диспергировании в воде некоторых полярных липидов, таких как фосфолипиды и холестерин. При гомогенизации в водном растворе фосфолипиды образуют единичные или множественные концентрические бислоиные мембраны. Наличие липофильных групп у люцезомицина позволяют этому антибиотику встраиваться в липидный бислой липосом. Препарат распределяется в виде интактных липосом в тканях, в которых имеются очаги грибковой инфекции, причем высвобождение активного вещества происходит только при соприкосновении с клетками патогенных грибковых микроорганизмов, что обеспечивает интактность по отношению к нормальным тканям.

В патентах [97, 98] описаны полимерные производные люцезомицина, которые также, как и его липосомальные производные, позволили не только изменить способ доставки антибиотика к тканям организма, пораженным патогенными грибами, но и существенно улучшить его биофармацевтические и медико-биологические свойства. Методом солиubilизации с участием сахаридов или пептидов получены соответствующие гликозидные или пептидные производные люцезомицина, обладающие высокой растворимостью в воде или водных растворах, что существенно повышало их биодоступность [99].

В результате химической модификации нами получены полусинтетические производные люцезомицина: гидрофосфорильные [100], амидофосфатные [101] и N-бензильные [102]. Нами было

показано, что полученные полусинтетические производные этого тетраенового макролидного антибиотика проявили высокую противогрибковую активность, имели более низкую токсичность по сравнению с люцезомицином и характеризовались лучшей растворимостью в воде. Известно, что химическая модификация биологически активных веществ приводит к получению производных с расширенным спектром биологического действия [7–9, 11]. Так, дополнительными биологическими исследованиями было обнаружено, что гидрофосфорильные производные люцезомицина обладали выраженной противовирусной активностью в отношении инфекционных и онкогенных вирусов [100].

В патенте [103] предложено лечение инфекционных заболеваний глаз с помощью имплантатов, содержащих различные лекарственные препараты. При поражении глаз грибковыми инфекциями в имплантаты помещают антифунгальные средства и, в том числе, люцезомицин.

Однако, несмотря на проведенные широкие медико-биологические исследования люцезомицина и его производных, этот тетраеновый макролидный антибиотик не нашел широкого применения в лекарственной терапии микозов. В литературе отмечено только ограниченное применение люцезомицина в виде мази с торговым названием “Etruscomicina”, которая выпускается итальянской фармацевтической фирмой “Farmitalia” для лечения кожных грибковых инфекций, вызываемых патогенными грибами, и в частности дрожжеподобными грибами рода *Candida* [104].

Таким образом, ввиду очень ограниченного использования люцезомицина в медицинской практике, этот противогрибковый биопрепарат рассматривался исследователями в качестве АНН, который нашел применение в сельском хозяйстве и в пищевой промышленности.

Применение АНН в сельском хозяйстве для защиты растений. В последние десятилетия биологическим системам защиты растений уделяется большое внимание. Биопрепараты на основе микроорганизмов и их метаболитов, и прежде всего АНН, зарекомендовали себя как высокоэффективные биологически активные соединения, представляющие собой реальную альтернативу применению синтетических химических препаратов

[30, 32, 39, 42]. Им присуща бóльшая по сравнению с химическими препаратами специфичность, низкая токсичность, а также способность к деградации в естественных круговоротах веществ, что позволяет не нарушать природное равновесие в биоценозах при их использовании. Разнообразие химической природы биопрепаратов обуславливает низкую степень адаптации к ним вредных объектов. Ввиду этого, биопрепараты могут рассматриваться как высокоэффективные и экологически безопасные средства для борьбы с заболеваниями растений и вредными насекомыми. Антибиотики являются наиболее часто используемыми биопрепаратами для защиты растений [42, 44, 105]. Как уже было отмечено выше, одно из существенных требований к антибиотикам, применяемым для защиты растений, заключается в том, что их запрещено использовать в медицинской практике во избежание формирования устойчивости к ним фитопатогенных микроорганизмов, вызывающих заболевания растений различной этиологии, а также вредных насекомых [39, 41, 42, 106].

Известно, что тетраеновый макролидный антибиотик натамицин (пимарицин) является первым представителем полиеновых макролидных антибиотиков (ПМА), нашедшим широкое применение для защиты растений от грибковых поражений, продуктов питания, различных целлюлозно-бумажных изделий и др., и этот антифунгальный препарат применяется уже более 40 лет в сельском хозяйстве и пищевой промышленности [107–109]. Натамицин обладает высокой противогрибковой активностью в отношении всех видов плесневых грибов и дрожжей, которые вызывают порчу продуктов питания, и в частности сыров и колбасных изделий. Было обнаружено, что натамицин сохраняет фунгицидные свойства в течение длительного периода времени и не проникает внутрь продуктов питания ввиду очень низкой растворимости в воде, и таким образом не влияет на их качество, внешний вид, запах, цвет и вкус [110–112]. Отмечено, что этот тетраеновый макролидный антибиотик не оказывает никакого влияния на развитие молочнокислых бактерий, и поэтому не препятствует процессу созревания сыров [113]. В зависимости от метода созревания сыра натамицин наносят непосредственно на его корку в виде покрытий на основе водной или полимерной эмульсии, либо в виде водной суспензии, добавляя антибиотик в ре-

зервуар с рассолом [114]. Концентрация натамицина варьируется в зависимости от способа применения: при добавлении в резервуар – от 5 до 20 мг/л, при обработке поверхности – от 100 до 1000 мг/л и более с учетом необходимой или допустимой концентрации антибиотика и предполагаемого срока годности сыра. В последние годы созданы различные композиции для обработки сыров от плесневения, которые включают натамицин. Так, в литературе описаны композиции с этим антифунгальным антибиотиком: на основе казеина [115], изолятов сывороточного белка, глицерина, гуаровой камеди, подсолнечного масла и твина 20 [116], хитозана [117], а также на основе различных полимерных покрытий [118–121]. Для контроля содержания натамицина в сырах разработаны хроматографические методы его определения [122, 123].

Известно, что натамицин широко применяется в сельском хозяйстве для защиты урожая от фитопатогенных грибов, вызывающих заболевания растений [114, 124]. Группой авторов запатентовано применение натамицина в качестве эффективного фунгицида в промышленном производстве грибов, используемых в качестве продуктов питания [125–127]. Добавление натамицина в рацион питания сельскохозяйственных животных для предотвращения развития грибковых инфекций рассмотрено в патенте [128]. В патентах [129–134] приведены разработки различных композиций, содержащие в своем составе натамицин, которые используются для предотвращения грибковой контаминации продуктов питания.

Среди других ПМА, применяемых в качестве АНН в сельском хозяйстве и в пищевой промышленности, следует отметить тетраеновые макролидные антибиотики люцензомицин и тетраамицин, а также гептаеновый макролидный антибиотик ауреофунгин. Однако, как было отмечено выше, ближайшим структурным аналогом натамицина является именно люцензомицин, и это обстоятельство в значительной степени определяет его выраженное противогрибковое действие как в отношении фитопатогенных грибов, вызывающих заболевания сельскохозяйственных растений, так и в отношении плесневых грибов, приводящих к порче продуктов питания. В соответствии с вышеизложенными положениями, использование АНН люцензомицина в качестве фунгицидного

препарата в сельском хозяйстве для защиты почвы, семян, урожая, в пищевой промышленности для защиты продуктов питания, а также в других областях практического применения представляло несомненный интерес.

Использование люцензомицина для защиты почвы и семян сельскохозяйственных культур от фитопатогенов. Как известно, почва – самый поверхностный слой суши земного шара, возникший в результате изменения горных пород под воздействием живых и мертвых организмов (растительности, животных, микроорганизмов), солнечного тепла и атмосферных осадков [135]. Почва представляет собой совершенно особенное природное образование, обладающее только ей присущим строением, составом и свойствами, важнейшим из которых является её плодородие, т.е. способность обеспечить рост и развитие растений. Для того чтобы быть плодородной, почва должна обладать достаточным количеством питательных веществ и запасом воды, необходимым для питания растений. С другой стороны, почва – это невероятно сложная экосистема, характеризующаяся постоянным и множественным взаимодействием между разнообразными организмами существующими в ней [136, 137]. Почва содержит огромное количество разнообразных микроорганизмов, которые расщепляют органические соединения на питательные вещества, используемые для роста растений [138, 139]. Так, один грамм почвы может содержать миллионы отдельных микроорганизмов различной этиологии. В сбалансированной почвенной экосистеме отмечается также и сбалансированная микрофлора, способствующая оптимальному росту растений. Рациональное природное разнообразие различных видов бактерий и грибов играет важную роль во всей почвенной экосистеме и гарантирует здоровую почву и оптимальное развитие растений [140].

Однако, почва также является резервуаром для многих растительных патогенов, в результате чего растения постоянно подвергаются воздействию фитопатогенных микроорганизмов, которые содержатся в ней [141–143]. Эти грибковые, бактериальные и вирусные фитопатогены могут поражать растения, вызывая болезни, передающиеся через почву. В естественных условиях, как правило, достигается баланс между полезной и патоген-

ной микрофлорой. Однако, в сельском хозяйстве, в основном при выращивании монокультурных растений, заболевания почвенного покрова, вызываемые грибковыми, бактериальными или вирусными патогенами, развиваются гораздо легче. Ввиду этого, свободная от фитопатогенов почва имеет огромное значение для предотвращения развития заболеваний растений и, следовательно, для уменьшения потерь урожая сельскохозяйственных культур.

Фитопатогенные грибы играют основную роль в заболеваниях растений, которые передаются через почву, так как они способны выживать в самых неблагоприятных условиях и характеризуются широким спектром поражения самых различных сельскохозяйственных культур [144–146]. Так, известно, что фитопатогенные грибы вызывают 70% от общего числа заболеваний растений, причем с грибными болезнями связаны самые страшные эпифитотии (массовые заболевания растений) [147]. Наиболее распространенными почвенными патогенами являются плесневые грибы, относящиеся к таким классам как *Cylindrocladium*, *Armillaria*, *Pythium*, *Phytophthora* и *Rhizoctonia*. Плесневые грибы вызывают корневую гниль и заражают корни растений, что приводит к нарушению процесса поглощения воды и питательных веществ. Другие плесневые грибы вызывают гниение стебля и кроны. Распространенными грибковыми фитопатогенами, приводящими к увяданию растений, являются *Fusarium*, *Alternaria*, *Verticillium*, *Phytophthora*, *Rhizoctonia*, *Sclerotinia* и *Sclerotium*. Наконец, плесневые грибы, относящиеся к классам *Pythium*, *Phytophthora*, *Rhizoctonia* и *Sclerotium*, могут инфицировать прорастающие семена, что может привести к гибели растения.

Группой авторов предложено обрабатывать почву специальным комплексом, состоящим из люцензомицина и полиэлектролитной системы полианиона и поликатиона [148]. В качестве полианионов использовали ксантановую камедь, альгинат, лигнин, пектин, гуamat, глутаминовую кислоту, карбоксиметилцеллюлозу, декстрансульфат, гиалуроновую кислоту, полифосфорную кислоту и др. В качестве поликатионов применяли поли-L-лизин, поли-L-аргинин, хитозан и др. Предложенный комплекс характеризуется высокой стабильностью в водных условиях, обеспечивает улучшенную и

продолжительную адгезию люцензомицина как к почве, так и к различным фитопатогенам, а также позволяет предотвратить, уменьшить или полностью устранить присутствие фитопатогенных грибов, бактерий или вирусов в почве.

Люцензомицин в комплексе с лигносульфонатами, карбонатом кальция и поливинилпирролидоном использовали для защиты семян зерновых сельскохозяйственных культур, таких как пшеница, ячмень, рис, а также различных фруктов и овощей [149]. Использование люцензомицина для защиты семян соевых бобов описано в работе [150].

Использование люцензомицина для защиты урожая. В патенте голландских авторов предложено использовать препаративные формы пестицидов с использованием люцензомицина для защиты сельскохозяйственных культур, таких как цветочные луковичы, корневые клубни, лук и семенной картофель [151]. Предлагаемая препаративная форма фунгицида представляет собой композицию, состоящую из люцензомицина, фосфита калия, лигносульфоната и полифенола. Известно, что выращивание луковичных и клубневых растений является сложным процессом, и после сбора урожая луковичы или клубни хранятся в течение нескольких месяцев, прежде чем они снова будут посажены в землю. После пересадки требуется от нескольких недель до нескольких месяцев, прежде чем растение развивается. Кроме того, большинство этих культур выращивают на открытом воздухе, где они могут подвергаться негативному воздействию фитопатогенных микроорганизмов, насекомых, паразитов, а также погодных условий, таких как высокая влажность. Так, например, в Нидерландах экономические потери от заплесневения цветочных луковиц оцениваются в 200 млн. евро в год, несмотря на широкое использование синтетических фунгицидов [151]. На цветочных луковицах, из которых тюльпан и лилия являются наиболее важными культурами, фитопатогенные грибы, относящиеся к классам *Fusarium* и *Penicillium*, вызывают наибольшие потери урожая. Однако, на этих и других луковицах могут встречаться и другие классы грибковых фитопатогенов, такие как *Botrytis*, *Stagonospora*, *Rhizoctonia* и *Pythium*. На семенном картофеле фитопатогенные грибы классов *Fusarium*, *Penicillium*, *Rhizoctonia*, *Helminthosporium* и *Phoma* являются примерами

хорошо известных плесеней, которые причиняют урожаю картофеля огромные потери.

Большое значение для защиты сельскохозяйственной продукции имеет разработка фунгицидных композиций, которые основаны на синергидном действии фунгицидов, относящихся к различным химическим классам. Синергидное действие в данном конкретном случае – это усиливающий эффект взаимодействия двух или более фунгицидов, который характеризуется тем, что совместное фунгицидное действие этих соединений превосходит сумму действий каждого из них. Так, в целом ряде патентных разработок описаны различные препаративные формы фунгицидов, состоящие из люцензомицина и фунгицидов других химических классов, таких как морфолины [152], карбоксамиды [153], имидазолы [154], дитиокарбоматы [155] и триазолы [156, 157]. Авторами патентов показано, что фунгицидная активность всех разработанных комплексных форм пестицидов, проявляющих выраженный синергидный эффект, позволяет эффективно защищать урожай зерновых сельскохозяйственных культур, а также овощей и фруктов.

Перспективное направление использования комплексов люцензомицина и различных загустителей описано в патенте [158]. Авторами предложены следующие загустители: ксантановая камедь, метилгидроксиэтилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза и карбоксиметилцеллюлоза, которые в виде препаративных форм с люцензомицином позволяют защитить различную сельскохозяйственную продукцию от фитопатогенных грибов.

Применение люцензомицина для защиты продуктов питания. Одним из приоритетных направлений пищевых технологий XXI века является предотвращение потерь, сохранение качества и обеспечение биологической безопасности продуктов питания на всех стадиях производства и последующего хранения [159, 160]. Известно, что в результате деятельности микроорганизмов, главным образом плесневых грибов, во всем мире теряется более 25% пищевой продукции [161]. Основная причина порчи большинства пищевых заболеваний заключается в развитии микроорганизмов, которые могут попасть в пищевой продукт на любой стадии технологической цепи в процессе его производства, например на стадиях упаковки,

хранения или реализации [162]. Развитие микроорганизмов зависит от многих факторов:

(а) от класса микроорганизмов;

(б) от свойств самого продукта питания и сырья из которого он произведен;

(в) от наличия благоприятной среды: воды, температуры, уровня рН, присутствия кислорода и др. [163, 164].

Низкие температуры препятствуют развитию большинства микроорганизмов, причем чем ниже температура, тем длительнее срок хранения продуктов питания. Высокая температура также неблагоприятна для репродукции и роста микроорганизмов вызывающих порчу, и прежде всего плесневение продуктов питания. На губительном воздействии высоких температур основаны многие приемы уничтожения микроорганизмов в пищевых продуктах, такие как кипячение, варка, обжаривание, бланширование, а в пищевой промышленности широко используются пастеризация и стерилизация [162]. Для сохранности сухих продуктов питания большое значение имеет относительная влажность воздуха, т.к. избыточная влага может конденсироваться на поверхности продуктов, что приводит к их микробиологической обсемененности и порче. Значение рН существенным образом влияет на интенсивность роста микроорганизмов и их видовой состав, причем неблагоприятное действие кислой среды на микробиоту положено в основу хранения некоторых пищевых продуктов в маринованном и квашенном виде. Концентрация растворенного кислорода определяет степень аэробности или анаэробности, которая может быть охарактеризована величиной окислительно-восстановительного потенциала, регулируя который можно замедлить или активизировать рост тех или иных микроорганизмов [163, 164]. Развитие микроорганизмов можно предотвратить или замедлить путем контроля условий производства и хранения, а также в результате применения АНН, в том числе люцензомицина, разрешенных к использованию в пищевой промышленности для защиты продуктов питания.

Различными группами исследователей предложены композиции люцензомицина с фунгицидами, относящимися к различным классам органических соединений, для защиты продуктов питания от плесневых грибов. Было показано, что

разработанные композиции проявляют синергидное действие и позволяют эффективно защитить от плесневения различные продукты питания: фрукты (яблоки, бананы, апельсины, мандарины, ананасы), ягоды (клубника), овощи (сладкие перцы). Так, авторами патентов предложены композиции люцензомицина с анилонопиридинами [165], дикарбосимидами [166], пиримидинами [167], фениламидами [168], амидами карбоксильных кислот [169], стробилуринами [170], пиразолами [171] и фенилпиразолами [172].

В патенте [173] предложен эффективный препарат, полученный путем комбинации люцензомицина с низшими алифатическими спиртами (метанол, этанол, пропанол и др.) и карбоксильных кислот (уксусная кислота, пропионовая кислота, лимонная кислота и др.) для защиты цитрусовых, таких как апельсины и лимоны. В разработанных композициях растворимость люцензомицина достаточна для проникновения в кожуру цитрусовых до такого уровня, при котором рост плесени практически полностью ингибируется даже в течение длительных периодов транспортировки или хранения. Кроме того, было обнаружено, что вышеуказанные композиции могут также применяться для защиты других фруктов, а также овощей и винограда.

Известно, что бананы и ананасы являются одними из самых популярных тропических фруктов в мире, причем на их долю приходится более 20% мирового производства всех тропических фруктов [174]. В настоящее время бананы выращивают более чем в 100 странах мира, причем 44% общего объема производства приходится на Индию, Бразилию, Уганду, Эквадор и Колумбию [175]. Следует отметить, что более 500 млн. человек, проживающих в африканских и азиатских странах, используют эти фрукты в качестве одних из основных продуктов питания [176]. Однако, бананы подвержены серьезным заболеваниям и одной из самых больших угроз урожаю бананов является так называемая “Панамская болезнь”, вызываемая фитопатогенным грибом *Fusarium oxysporum f. sp. cubense*, а также желтая и черная сигатоки, которые вызываются паразитическими грибами *Mycosphaerella musicola* и *Mycosphaerella fijiensis var. difformis* соответственно [175, 177, 178, 179]. Для защиты бананов и ананасов предложены ком-

позиции люцензомицина с фосфатами или фосфитами щелочных металлов (натрий, калий и др.) и щелочноземельных металлов (кальций, магний и др.), позволяющие эффективно подавлять рост патогенных грибковых микроорганизмов, вызывающих заболевания этих тропических фруктов [174, 176, 180]. Очень интересным направлением применения пестицидов для защиты бананов и ананасов является использование фунгицидных композиций, содержащих люцензомицин и алюмокалиевые квасцы [181]. Было показано, что такие фунгицидные композиции могут также успешно применяться для защиты от плесневения круп из пшеницы, ячменя, ржи, риса и сорго, а также различных овощей, фруктов и ягод.

Одной из важных задач, стоящих перед сыродельной отраслью во всем мире, является совершенствование способов использования фунгицидных препаратов для защиты сыров от развития плесени, и её решение имеет большое значение для обеспечения безопасности и экологической чистоты вырабатываемых сыров, а также рентабельности сыродельных предприятий [114, 162–164, 182–186]. С этой целью многими группами исследователей предложены патентные разработки, в которых описаны различные композиции с использованием люцензомицина, подавляющие развитие плесневых грибов на поверхности сыров. Предложены фунгицидные композиции, включающие люцензомицин, загустители (метилцеллюлоза, ксантановая камедь, геллановая камедь, каррагинан, камедь арабского происхождения и др.), хлориды натрия или калия и дефлокулянты (карбоксиметилцеллюлоза, полиэтиленгликоль, глицерин и др.) [187–190]. Наиболее подходящими для обработки такими композициями, которые представляют собой суспензии, являются головки полутвердых или твердых сыров, которые прошли стадию подсолки. Отмечено, что суспензии нужно постоянно и тщательно перемешивать в специальных резервуарах, чтобы добиться однородного распределения всех компонентов, а сам процесс опускания головок сыра является очень быстрым и составляет от 1 до 5 минут. Было показано, что защитное покрытие, нанесенное на поверхность головок сыров, обеспечивает ингибирование роста плесневых грибов на весь срок их хранения.

Для защиты сыров предложены композиции люцензомицина, содержащие в своем составе органические кислоты, такие как уксусная, пропионовая, бензойная, лимонная, fumarовая, аскорбиновая, молочная и др., или их соли с щелочными или щелочноземельными металлами [191, 192]. Использование водорастворимой композиции люцензомицина, полученной в результате обработки этого антибиотика разбавленными растворами кислот (серной, соляной, лимонной или молочной), или разбавленными растворами гидрооксидов (натрия, калия или аммония), является очень перспективной разработкой для защиты сыров от плесневения, которая характеризуется простотой получения и использования, а также невысокой стоимостью [193].

Группой авторов предложено обрабатывать сыры и колбасные изделия специальным комплексом, состоящим из люцензомицина и полиэлектролитной системы полианиона и поликатиона [194]. В качестве полианионов использовали ксантановую камедь, лигнин, пектин, глютаминовую кислоту, карбоксиметилцеллюлозу, декстрансульфат, гиалуриновую кислоту, полифосфорную кислоту, поли-L-лактид и др. В качестве поликатионов применяли поли-L-лизин, поли-L-аргинин, поли-аллиламин, хитозан и др. В патенте [195] предложены капсулированные формы, содержащие люцензомицин и катионные поверхностно-активные вещества (жирные кислоты, двухосновные аминокислоты и др.) для защиты от плесневых грибов сыров, мясопродуктов и хлебобулочных изделий. Полученные капсулированные композиции имеют пролонгированное действие, что обеспечивает длительный защитный эффект продуктов питания от их порчи грибковыми микроорганизмами. Композиции люцензомицина с рисовой мукой или с мукой из крахмала могут быть использованы для защиты колбасных изделий и сыров [196].

Голландскими исследователями предложено использовать композицию люцензомицина с ферментом лактопероксидаза, бромидов или иодидов натрия или калия, а также перекись водорода, которая создает систему лактопероксидазной защиты широкого ассортимента продуктов питания от плесневых грибов различной этиологии [197]. Лактопероксидаза (КФ 1.11.1.7) – это фермент класса оксидоредуктаз, который относится к се-

мейству пероксидаз млекопитающих и впервые был обнаружен в молоке [198, 199]. Для активизации лактопероксидазы необходимо присутствие двух кофакторов, а именно: ионов галогенов и перекиси водорода. Активированная лактопероксидаза в присутствии кислорода воздуха катализирует окисление бромид-, иодид- и тиоцианат-ионов с помощью перекиси водорода. Образующаяся система лактопероксидазной защиты, содержащая гипобромид-ионы ($OB\Gamma^-$), гипоиодид-ионы (OI^-) и гипотиоцианат-ионы ($OSCN^-$), ингибирует рост клеток плесневых грибов. В то же время, эти ионы не причиняют вреда клеткам организма человека, который имеет эффективные ферментные системы, способные быстро их инактивировать.

Интересным направлением разработки средств защиты от плесневых грибов мясомолочных продуктов питания, таких как сыры, творог, йогурты, маргарин, сметана, колбасные изделия, сосиски и др., является создание композиций, содержащих люцензомицин и антибиотиков из класса бактериоцинов [200]. Бактериоцины – это антибактериальные вещества белковой природы, вырабатываемые бактериями и подавляющие жизнедеятельность других штаммов того же вида или родственных видов (активный антагонизм) [30]. Называют бактериоцины обычно в соответствии с видовым названием продуцента, например, *Escherichia coli* образует так называемые колицины, *Pasteurella pestis* – пестицины. Механизм действия бактериоцинов связан с повреждением цитоплазматических мембран, нарушением синтеза ДНК, РНК и белка. Спектр антимикробной активности бактериоцинов в отличие от других антибактериальных антибиотиков узок и определяется наличием у бактерий специальных рецепторов для адсорбции [201]. Среди всех известных бактериоцинов наибольшее применение в пищевой промышленности имеет низин, который является общепризнанным безопасным препаратом и широко используется для защиты различных продуктов питания [202]. Низин термостабилен, может выдерживать температуры стерилизации с минимальной потерей активности, и не оказывает токсического действия на человека. Авторами предложена композиция, состоящая из люцензомицина и низина, позволяющая эффективно защитить продукты питания как от грибковой, так и бактериальной микрофлоры [200].

Итальянскими и голландскими исследователями предложены упаковочные материалы из термопластичной пленки, содержащей люцензомицин для защиты сыров от плесневения [203, 204]. Российскими авторами разработан инновационный подход для защиты продуктов питания, который заключается в создании полимерной композиции с использованием люцензомицина с контролируемым и пролонгируемым выделением биологически активного соединения, что обеспечивает повышенную эффективность подавления роста плесневых грибов при сравнительно низких концентрациях антибиотика [205]. Полимерная композиция состоит из люцензомицина, органической кислоты (бензойной, пропионовой или сорбиновой) и сополимера N-винилпирролидона и аллилглицидилового эфира.

Для защиты фруктовых соков, вина, пива и лимонада предложен комбинированный метод, заключающийся в использовании метода электропорации и фунгицидной композиции, состоящей из люцензомицина, органических кислот (бензойной, сорбиновой или молочной), или их солей и имидазола [206, 207]. Метод электропорации заключается в том, что сильное импульсное электрическое поле вызывает лизис мембран вегетативных клеток плесневых грибов, что приводит к их гибели. Было установлено, что в ряде случаев споры грибов не разрушаются с помощью метода электропорации, однако использование фунгицидной композиции, содержащей люцензомицин и др. компоненты, позволяет ингибировать процесс спорообразования.

Важная роль люцензомицина в борьбе с плесневыми грибами, продуцирующими микотоксины. Следует особо подчеркнуть, что использование противогрибковых АНН, и в том числе люцензомицина, для борьбы с плесневыми грибами имеет очень важное значение для снижения или полного прекращения их способности продуцировать токсичные вторичные метаболиты, известные как микотоксины. Микотоксины – это низкомолекулярные натуральные продукты, которые токсичны для людей и животных даже в низких концентрациях [208]. Плесневые грибы паразитируют на многих видах сельскохозяйственной продукции, причем появление плесени может иметь место как до, так и после уборки урожая, на этапе хранения или на готовых продуктах питания в условиях бла-

гоприятной температуры и высокой влажности [209, 210]. Большинство микотоксинов отличается химической стабильностью и не разрушается в процессе термической обработки. Некоторые присутствующие в продуктах питания микотоксины вызывают острую интоксикацию, симптомы которой развиваются вскоре после употребления контаминированных продуктов питания [211]. Другие микотоксины, поражающие продукты питания, могут оказывать хроническое воздействие на здоровье, в частности, провоцируя онкологические заболевания и иммунодефицит. Из выделенных более 300 микотоксинов, около десятка из них являются объектом наиболее пристального внимания ввиду серьезного ущерба, который они способны причинить здоровью человека из-за их присутствия в продуктах питания [212]. К ним относятся афлатоксины, некоторые трихотеценовые микотоксины (дезоксиниваленол, ниваленол, Т-2 токсин), охратоксин А, патулин, зеараленон и фумонизины. В связи с изложенными выше литературными данными по защите сельскохозяйственной продукции с использованием фунгицидных композиций люцензомицина, применение этого биопрепарата имеет очень большое значение, главным образом, для получения высококачественных экологически приемлемых продуктов питания, не наносящих вред здоровью людей.

Дополнительные исследования свойств и возможности практического использования люцензомицина. Известно, что защита сельскохозяйственных растений от вредных членистоногих, таких как тли, оранжерейная белокрылка, трипсы, обыкновенный паутинный клещ и др., наносящих огромный ущерб сельскому хозяйству, является актуальной задачей [213–215]. Особо опасную группу представляют сосущие членистоногие благодаря их значительной вредоносности, связанной с высоким потенциалом размножения, большой распространенностью и широкой полифагией [216–218]. Нами было показано, что люцензомицин проявил высокую инсектицидную активность против виковой тли *Megoura viciae* Buckt., относящейся к сосущим членистоногим [219].

В патенте [220] предложена композиция, используемая в качестве субстрата для культивирования грибов, которая состоит из люцензомицина, низших алифатических спиртов (метанола, этано-

ла, пропанола), глицерина, гликоля, а также уксусной кислоты.

Известно, что биологическое повреждение (биоповреждение) – это любое изменение (нарушение) структурных и функциональных характеристик у объекта антропогенного происхождения, или используемых в качестве сырья природных объектов, которые возникают в результате деятельности живых организмов (биологических факторов) [221–223]. Под биологическим фактором подразумевают живые организмы, и в том числе микроскопические грибы (микромитеты), воздействия которых на объект вызывает изменение его свойств в нежелательную для человека сторону [224].

Вызываемые микромитетами биоповреждения наносят не только значительный экономический ущерб во многих областях человеческой деятельности, но оказывают также негативное воздействие на окружающую среду, что связано с широким применением химических соединений различной структуры, используемых для защиты от микоповреждений [225–227]. Химические вещества в результате систематического и длительного применения стали постоянно действующим экологическим фактором, негативное воздействие которого с течением времени усиливается. Ситуация усугубляется возникновением у грибов резистентности к фунгицидам и, как следствие, необходимостью увеличения их ингибиторной дозы, а также частоты применения [226, 228]. С экологических позиций перспективным направлением является постепенная замена химических фунгицидов на природные экологически чистые препараты, и прежде всего на антибиотики, причем, главным образом, на АНН. Так, известно, что в последние десятилетия осуществляются попытки применения АНН в качестве средств защиты биоповреждений различных промышленных материалов и изделий [229–232]. Различными группами исследователей показано, что такие АНН как гексаеновый макролидный антибиотик [233], а также антибиотик имбрицин [234], который является аналогом неполиенового макролидного антибиотика азаломицина F₄, эффективно защищают от биоповреждений различные промышленные материалы и изделия. В этой связи использование люцензомицина для защиты от биоповреждений, вызванных микромитетами, может быть перспективным.

ВЫВОДЫ

АНН, и в том числе люцензомицин, представляют собой важную группу биопрепаратов, использование которых позволяет обеспечить экологическую безопасность для окружающей среды при условии рационального и комплексного применения их в промышленности и сельском хозяйстве. Основные положения экологически безопасного использования биопрепаратов, к которым относятся АНН, приведены в недавно опубликованных монографиях и обзорах [42, 44, 235–242].

На основании обобщения литературы, представленной в настоящем обзоре, можно сделать вывод о том, что наиболее целесообразным является использование люцензомицина в качестве экологически безопасного фунгицидного препарата для защиты сельскохозяйственных растений от болезней, вызванных фитопатогенными грибами различной этиологии и в пищевой промышленности для защиты продуктов питания от плесневых грибов. Кроме того, поиск других направлений практического использования люцензомицина является актуальной задачей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Antifungal Agents: Advances and Problems*, Special Topic: Progress in Drug Research, Jucker E., Ed., Basel: Birkhaeuser Verlag, 2003, 248 P.
2. Сергеев, А.Ю., Сергеев, Ю.В., *Грибковые инфекции. Рук-во для врачей*, Москва: БИНОМ, 2008, с. 142.
3. Козлов, С.Н., Страчунский, Л.С., *Современная антимикробная химиотерапия*, Москва: ООО “Медицинское информационное агентство”, 2009, с. 19.
4. *Medical Mycology: Current Trends and Future Prospects*, Razzaghi-Abyaneh, M., Shams-Ghahfarokhi, M., Rai, M., Eds., Boca Raton (FL, USA): CRC Press, 2015, 442 p.
5. *Antifungals: From Genomics to Resistance and the Development of Novel Agents*, Coste, A.T., Vandeputte P. Eds., Norfolk (UK): Caister Academic Press, 2015, 344 p.
6. Omura, S., Tanaka, H., In Book: *Macrolide Antibiotics: Chemistry, Biology and Practice*, Omura, S., Ed., New York: Academic Press, 1984, p. 351.
7. Шенин, Ю.Д., Белахов, В.В., *Химия полиеновых макролидных антибиотиков*, Москва: ВНИИСЭНТИ, 1989, вып. 6, 44 с.
8. Shenin, Yu. D., Belakhov, V.V., Araviisky, R.A., *Pharm. Chem. J.*, 1993, vol. 27, no. 2, p. 84.
9. Шенин, Ю.Д., Белахов, В.В., *Антибиот. и химиотер.*, 1997, Т. 42, № 4, с. 34.
10. Zotchev, S.B., *Cur. Med. Chem.*, 2003, vol. 10, no. 3, p. 211.
11. Belakhov, V.V., Garabadzhiu, A.V., Chistyakova, T.B., *Pharm. Chem. J.*, 2019, vol. 52, no. 11, p. 890.
12. Arcamone, F., Bertazzoli, C., Canevazi, G., Di Marco, A., Ghione, M., Grein, A., *G. Microbio.*, 1957, vol. 4, p. 119.
13. Arcamone, F., Perego, M., *Ann. Chim.*, 1959, vol. 49, p. 345.
14. Manwaring, D.G., Rikards, R.W., Gaudiano, G., Nicolla, V., *J. Antibiot.*, 1969, vol. 22, no. 11, p. 545.
15. Gaudiano, G., Bravo, P., Mauri, G., *Chim. Ind.*, 1966, vol. 48, no. 12, p. 1327.
16. Gaudiano, G., Bravo, P., Quilico, A., *Tetrahedron Lett.*, 1966, vol. 7, no. 30, p. 3559.
17. Gaudiano, G., Bravo, P., Quilico, A., Golding, B.T., Rikards, R.W., *Tetrahedron Lett.*, 1966, vol. 7, no. 30, p. 3567.
18. Chong, C.N., Rickards, R.W., *Tetrahedron Lett.*, 1972, vol. 13, no. 49, p. 5053.
19. Dornberger, K., Voigt, D., Ihn, W., Vokoun, J., Thrum, H., *Tetrahedron*, 1976, vol. 32, no. 24, p. 3069.
20. Dornberger, K., Thrum, H., Engelhardt, G., *Tetrahedron Lett.*, 1976, vol. 17, no. 49, p. 4469.
21. Pandey, R.C., Renehart, K.L., *J. Antibiot.*, 1976, vol. 29, no. 10, p. 1035.
22. Boicelli, A., Rappi, G., Ricci, A., Chelli, M., Giananneschi, M., *Tetrahedron Lett.*, 1978, vol. 19, no. 14, p. 1213.
23. Graessle, O.E., Phares, H.F., Robinson, H.J., *Antibiot. Chemother.*, 1962, vol. 12, no. 10, p. 608.
24. Kawabe, Y., Takimoto, G., Ikeda T., Kanazawa, T., Miyamoto, A., *Chemotherapy*, 1966, vol. 14, no. 43, p. 309.
25. *Antifungal Drug Therapy (a Complete Guide for the Practitioner)*, Jacobs, P.H., Nall, L., Eds., New York: M. Dekker Inc., 1990, 368 p.
26. Малова, И.О., Петрунин, Д.Д., *Вест. дерм. венер.*, 2015, № 3, с. 161.
27. Hook, D.J., *Basic Biotechnology*, Ratledge, C., Kristiansen, B., Eds., 3rd ed., Cambridge (UK): Cambridge University Press, 2006, 679 P.
28. Corcoran, J.W., *Biosynthesis*, Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2012, 382 P.

29. Martin, J.-F., Garcia-Estrada, C., Zeilinger, S., *Biosynthesis and Molecular Genetics of Fungal Secondary Metabolites*, New York: Springer-Verlag, 2014, 351 P.
30. Егоров, Н.С., *Основы учения об антибиотиках*, Москва: Изд-во МГУ, 6-е издание, 2004, с. 492.
31. Schmid, R.D., *Taschenatlas der Biotechnologie und Gentechnik*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, 360 P.
32. Волова, Т.Г., *Введение в биотехнологию*, Красноярск: Изд-во Сибир. фед. универ., 2008, с. 162.
33. Чхенкели, В.А., *Биотехнология*, Санкт-Петербург: Проспект Науки, 2014, с. 190.
34. Быковский, С.Н., Гусарова, Д.А., *“Красная биотехнология”: от науки к промышленности*, Москва: Перо, 2017, 240 С.
35. Коваленко, Л.В., *Биохимические основы химии биологически активных веществ*, Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010, 229 С.
36. Безбородов, А.М., Квеситадзе, Г.И., *Микробиологический синтез*, Санкт-Петербург: Проспект Науки, 2011, с. 60.
37. Луканин, А.В., *Инженерная биотехнология: основы технологии микробиологических производств*, Москва: ИНФРА-М, 2017, 304 С.
38. Vidaver, A.K., *Clin. Infect. Dis.*, 2002, vol. 34, suppl. 3, p. S107.
39. McManus, P.S., Stockwell, V.O., Sundin, G.W., Jones, A.L., *Ann. Rev. Phytopath.*, 2002, vol. 40, p. 443.
40. Kumar, K., Gupta, S.C., Chander Y., Singh, A.K., In Book: *Advances in Agronomy*, Sparks, D., Ed., Oxford (UK), 2005, vol. 87, p. 1.
41. Stockwell, V.O., Duffy, B., *Rev. scietif. techniq. (Inter-Office of Epizootics)*, 2012, vol. 31, no. 1, p. 199.
42. *Antibiotics: Current Innovations and Future Trends*, Sanchez, S., Demain, A.L., Eds., Norfolk (UK): Caister Academic Press, 2015, p. 113.
43. Manyi-Loh, C., Mamphweli, S., Meyer, E., Okoh, A., *Molecules*, 2018, vol. 23, no. 4, p. 795/1.
44. *Basic and Applied Aspects of Biopesticides*, Sahayaraj, K., (ed.), New Delhi (India): Springer, 2014, 384 p.
45. Tereshin, I.M., *Polyene Antibiotics – Present and Future*, Tokyo: University of Tokyo Press, 1976, 144 p.
46. Штерншис, М.В., *Биологическая защита растений*, Москва: Колос, 2004, 264 С.
47. Watson, D., *Pesticide Management and Insecticide Resistance*, New York: Elsevier Science, 2012, 658 P.
48. Singh, D.K., *Pesticide Chemistry and Toxicology*, Danvers (MA, USA): Bentham Science Publishers, 2012, vol. 1, 142 P.
49. Jiang, Q., Guo, T., Li, N., Li, W., Zhang, Y., He, J., *Chin. J. Antibiotics*, 2009, vol. 34, no. 3, p. 148.
50. Li, N., Li, W., Sha, Yi, He, J.-Y., Jiang, Q., Li, X., *Chin. J. Magn. Reson.*, 2008, vol. 25, no. 4, p. 514.
51. Santos-Aberturas, J., Engel, J., Dickerhoff, J., Dorr, M., Rudroff, F., Weisz, K., Bornscheuer, U.T., *Chem-CatChem*, 2015, vol. 7, no. 3, p. 490.
52. Gaudiano, G., Bravo, P., Quilico, A., *Atti della Accademia Nazionale del Lincei*, 1964, vol. 36, no. 5, p. 589.
53. Gaudiano, G., Bravo, P., Quilico, A., *G. Chim. Ital.*, 1966, vol. 96, no. 11, p. 1470.
54. Gaudiano, G., Bravo, P., Quilico, A., *G. Chim. Ital.*, 1966, vol. 96, no. 10, p. 1322.
55. Gaudiano, G., Bravo, P., Quilico, A., *G. Chim. Ital.*, 1966, vol. 96, no. 10, p. 1351.
56. Gaudiano, G., Bravo, P., Quilico, A., *G. Chim. Ital.*, 1966, vol. 96, no. 11, p. 1492.
57. Dornberger, K., Luthardt, U., *J. Prakt. Chem. (Leipzig)*, 1979, vol. 321, no. 6, p. 1053.
58. Шенин, Ю.Д., Омельченко, В.Н., Северинец, Л.Я., Моргунова, А.Ф., В кн.: *Труды Ленинградского научно-исследовательского института (ЛНИИА)*, Ленинград: Изд-во ЛНИИА, 1972, Т. 9, с. 155.
59. Ветлугина, Л.А., Никитина, Е.Т., *Противогрибковые полиеновые антибиотики*, Алма-Ата: Наука, 1980, с. 7.
60. Brown, R., Hazen, E.L., *Trans. N.Y. Acad. Sci.*, Ser. II, 1957, vol. 19, p. 447.
61. Struyk, A.P., Hoette, I., Drost, G., Waisvic, J.M., Van Eek T., Hoogerheide, J.C., *Antibiotics Ann. 1957–1958*, 1958, p. 878.
62. Biggio, P., Lostia, A., *Rassegna medica sarda*, 1962, vol. 64, p. 585.
63. Rongel, A., *Folha medica*, 1965, vol. 51, no. 2, p. 177.
64. Ghione, M., Sanfilippo, A., Mazzoleni, R., Migliacci, A., *Giornale di Microbiologia*, 1961, vol. 9, p. 73.
65. Weissmann, G., Sessa, G., *J. Biol. Chem.*, 1967, vol. 242, no. 4, p. 616.
66. Demel, R.A., Crombag, F.J.L., Van Deenen, L.L.M., Kinsky, S.C., *Biochim. Biophys. Acta*, 1968, vol. 150, no. 1, p. 1.
67. Strom, R., Blumberg, W.E., Dale, R.E., Crifo, C., *Biophys. J.*, 1976, vol. 16, no. 11, p. 1297.
68. Chantres Antoranz, J.R., Otero Aenlle, E., Portilo Iglesias, M.P., *Anales de la Real Academia de Farmacia*, 1977, vol. 43, no. 1, p. 81.
69. Chantres Antoranz, J.R., Otero Aenlle, E., Portilo Iglesias, M.P., *Anales de la Real Academia de Farmacia*, 1977, vol. 43, no. 2, p. 171.

70. Chantres Antoranz, J.R., Otero Aenlle, E., Portilo Iglesias, M.P., *Anales de la Real Academia de Farmacia*, 1977, vol. 43, no. 3, p. 353.
71. Kotler-Brajtburg, J., Medoff, G., Kobayashi, G.S., Boggs, S., Schlessinger, D., Pandey, R.C., Rinehart, K.L., *Antimicrob. Agent. Chemother.*, 1979, vol. 15, no. 5, p. 716.
72. Катлинский, А.В., Сазыкин, Ю.О., Бибилова, М.В., Орехов, С.Н., *Антибиот. и химиотер.*, 2003, Т. 48, № 9, с. 20.
73. *Pathogenic Fungi: Insights in Molecular Biology*, San-Blas, G., Calderone, R.A., Eds., Norfolk (UK): Caister Academic Press, 2008, 264 p.
74. Reiss, E., Shadomy, H.J., Lyon, G.M., *Fundamental Medical Mycology*, Hoboken (NJ, USA): Willey-Blackwell, 2011, 656 p.
75. *Human Pathogenic Fungi: Molecular Biology and Pathogenic Mechanisms*, D.J. Sullivan, D.J., Morgan G.P., (Eds.), Norfolk (UK): Caister Academic Press, 2014, 362 p.
76. Molzahn, S.W., Woods, R.A., *J. Gen. Microbio.*, 1972, vol. 72, no. 2, p. 339.
77. Grabowski, M.W., Rottem, S., Barile, M.F., *J. Clin. Microbiol.*, 1976, vol. 3, no. 2, p. 110.
78. Beezer, A.E., Chowdhry, B.Z., Newell, R.D., Tyrrell, H.J.V., *Analytical Chem.*, 1977, vol. 49, no. 12, p. 1781.
79. Nadeau, P., Gruda, I., Medoff, G., Brajtburg, J., *Antimicrob. Agent. Chemother.*, 1982, vol. 21, no. 4, p. 545.
80. Capuozzo, E., Crifo, C., Salerno, C., *Biochem. Pharm.*, 1993, vol. 45, no. 3, p. 766.
81. Mondovi, B., Strom, R., Finazzi Agro, A., Caifa, P., De Sole, P., Bozzi, A., Rotilio, G., Rossi Fanelli, A., *Cancer Research*, 1971, vol. 31, no. 5, p. 505.
82. Strom, R., Bozzi, A., Scioscia Santoro, A., Crifo, C., Mondovi, B., Rossi Fanelli, A., *Cancer Research*, 1972, vol. 32, no. 4, p. 868.
83. Mehta, R., In Book: *Proceedings of the 16th International Cancer Congress*, Rao, R.S., Ed., 1994, Bologna (Italy): Publisher Monduzzi Editore, vol. 1, p. 275.
84. Brajtburg, J., Kobayashi, D., Medoff, G., Kobayashi, G.S., *J. Infect. Dis.*, 1982, vol. 146, no. 2, p. 138.
85. ElBayoumi, T.A., Torchilin, V.P., In Book: *Methods in Molecular Biology*, Weissig, V., Ed., Totowa (NJ, USA): Publisher Humana Press Inc., 2010, vol. 605 (Liposomes, vol. 1), p. 1.
86. Сейфулла, Р.Д., *Фармокология липосомальных препаратов*, Москва: Глобус Континенталь, 2010, 241 С.
87. Канео, Y., Taguchi, K., Tanaka, T., Yamamoto, S., *J. Drug Deliv. Sci. Techn.*, 2014, vol. 24, no. 4, p. 344.
88. Stone, N.R., Bicanic, T., Salim, R., Hope, W., *Drugs*, 2016, vol. 76, no. 4, p. 485.
89. Khan, M.A., Aljarbou, A., Khan, A., Owais, M., *FEMC Immun. M. Microbiol.*, 2012, vol. 66, no. 1, p. 88.
90. Samein, L.H., *Int. J. Pharm. Pharmaceutical Sci.*, 2014, vol. 6, no. 2, p. 592.
91. Strom, R., Blumberg, W.E., Dale, R.E., Crifo, C., *Biophys. J.*, 1976, vol. 16, no. 11, p. 1297.
92. Pierce, A.M., Pierce, H.D., Unrau, A.M., Oehischlager, A.C., *Canad. J. Biochem.*, 1978, vol. 56, no. 2, p. 135.
93. Teerlink, T., De Kruijff, B., Demel, R.A., *Biochim. Biophys. Acta*, 1980, vol. 599, no. 2, p. 484.
94. Capuozzo, E., Bolard, J., *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.*, 1985, vol. 820, no. 1, p. 63.
95. Salerno, C., Capuozzo, E., Crifo, C., *J. Lip. Res.*, 1993, vol. 3, no. 3, p. 671.
96. Hu, N., Jensen, G.M., Yang, S., Su-Ming, C., Patent no. 5032849 (Japan), published September 26, 2012, *Chem. Abstr.*, 2005, vol. 143, 179636.
97. Uhrich, K.E., Patent No. 6486214 (USA), published November 26, 2002, *Chem. Abstr.*, 2002, vol. 136, 156463.
98. Uhrich, K.E., Patent no. 8241668 (USA), published August 14, 2012, *Chem. Abstr.*, 2002, vol. 136, 156464.
99. Ched, L., Lefrancier, P., Patent No. 2664813 (France), published January 13, 1995, *Chem. Abstr.*, 1992, vol. 117, 157625.
100. Belakhov, V.V., Kolodyaznaya, V.A., Ionin, B.I., *Russ. J. Appl. Chem.*, 2012, vol. 85, no. 9, p. 1454.
101. Belakhov, V.V., Kolodyaznaya, V.A., Garabadzhiu, A.V., Chistyakova, T.B., Smirnov, I.A., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 3, p. 570.
102. Belakhov, V.V., Garabadzhiu, A.V., Kolodyaznaya, V.A., Topkova, O.V., *Pharm. Chem. J.*, 2016, vol. 50, no. 3, p. 143.
103. Нивагжиоли, Т., Аллерган, И., Пат. РФ 2357709 (2006), *Chem. Abstr.*, 2006, vol. 145, 299630.
104. Arcamone, F.-M., *Chem. Europ. J.*, 2009, vol. 15, no. 32, p. 7774.
105. *The Pesticide Manual*, J.A. Turner, J.A., Ed., 18th Ed., Hampshire (UK): BCPC (British Crop Production Council), 2018, 1408 P.
106. Chang, Q., Wang, W., Regev-Yochay, G., Lipsitch, M., Hanage, W.P., *Evolut. App.*, 2015, vol. 8, no. 3, p. 240.
107. Morris, H.A., Hart, P.A., *Cult. D. Prod.*, 1978, vol. 13, no. 3, p. 22.
108. Brik, H, In Book: *Analytical Profiles of Drug Substances*, New York: Academic Press, Inc., 1981, vol. 10, p. 513.

109. Brik, H., In Book: *Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients*, New York: Academic Press, Inc., 1994, vol. 23, p. 399.
110. Gould, G.W., In Book: *Food Ingredients*, Williams, R.A., Eds., New York: Publisher: Van Nostrand Reinhold, 1991, chapter 19, p. 461.
111. Davidson, P.M., Doan, C.H., In Book: *Food Science and Technology*, Issue *Antimicrobials in Foods*, 2nd ed., Davidson, P.M., Branen, A.L., Eds., Boca Raton (FL, USA): CRC Press Taylor & Francis Group, 1993, vol. 57, chapter 11, p. 395.
112. Mattia, A., Cernlgila, C., Balnes, J., In Book: *Food Additives Series*, Issue *Safety Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants*, Geneva: Publisher World Health Organization, 2002, vol. 48, p. 46.
113. Delves-Broughton, J., Thomas, L.V., Doan, C.H., Davidson, P.M., In Book: *Food Science and Technology*, Issue *Antimicrobials in Foods*, 3rd ed., Davidson, P.M., Sofos, J.N., Branen, A.L., Eds., Boca Raton (FL, USA): CRC Press Taylor & Francis Group, 2005, vol. 145, chapter 8, p. 275.
114. Stark, J., Tan, H.S., in Book: *Food Preservatives*, 2nd ed., Russell, N.J., Gould, G.W., Eds., New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, chapter 9 "Natamycin", 2003, p. 179.
115. Yildirim, M., Gulec, F., Bayram, M., Yildirim, Z., *Ital. J. Food Sci.*, 2006, vol. 18, no. 2, p. 127.
116. Ramos, O.L., Pereira, J.O., Silva, S.I., Fernandes, J.C., Franco, M.I., Lopes-da-Silva, J.A., Pintado, M.E., Malcata, F.X., *J. Dairy Sci.*, 2012, vol. 95, no. 11, p. 6282.
117. Fajardo, P., Martins, J.T., Fucinos, C., Pastrana, L., Teixeira, J.A., Vicente, A.A., *J. Food Eng.*, 2010, vol. 111, no. 4, p. 349.
118. Ture, H., Eroglu, E., Ozen, B., Soyer, F., *Inter. J. Food Sci. Tech.*, 2011, vol. 46, no. 1, p. 154.
119. Lantano, C., Alfieri, I., Cavazza, A., Corradini, C., Lorenzi, A., Zucchetto, N., Montenero, A., *Food Chem.*, 2014, vol. 165, p. 342.
120. Resa, C.P.O., Gerschenson, L.N., Jagus, R.J., *Food Control*, 2014, vol. 44, p. 146.
121. Dalhoff, A.A.H., Levy, S.B., *Inter. J. Antimicrob. Agents*, 2015, vol. 45, no. 6, p. 564.
122. Guarino, C., Fusseli, F., La Mantia, A., Longo, L., *Food Chem.*, 2011, vol. 127, p. 1294.
123. Fuselli, F., Guarino, C., La Mantia, A., Longo, L., Faberi, A., Marianella, R.M., *J. Chromat. B: Analyt. Tech. Biomed. L. Sci.*, 2012, vol. 906, p. 9.
124. Stark, J., Jans, C.G.J.M., Van Der Krieken, W.M., PCT International Application (PCT/NL2016/050627), WO 2017/043972 A1, published March 16, 2017, *Chem. Abstr.*, 2017, vol. 166, 304239.
125. Stark, J., PCT International Application (PCT/EP2013/065025), WO 2014/012938 A1, published January 23, 2014, *Chem. Abstr.*, 2014, vol. 160, 213880.
126. Stark, J., PCT International Application (PCT/EP2013/065026), WO 2014/012939 A1, published January 23, 2014, *Chem. Abstr.*, 2014, vol. 160, 213882.
127. Stark, J., PCT International Application (PCT/EP2013/065026), WO 2014/012940 A1, published January 23, 2014, *Chem. Abstr.*, 2014, vol. 160, 213881.
128. Carter, A.F., Patent No. 4600706 (USA), published July 15, 1986, *Chem. Abstr.*, 1986, vol. 105, 132565.
129. Van Rijn, F.T., Stark, J., Tan, H.S., Van Zoest, W.J., Barendse, N.C., Patent No. 5821233 (USA), published October 13, 1998, *Chem. Abstr.*, 1995, vol. 123, 31767.
130. De Haan, B.R., Stark, J., Bozzetti, V., Patent No. 5962510 (USA), published October 5, 1999, *Chem. Abstr.*, 1998, vol. 129, 275109.
131. Warmerdam, M.J.M., Van Rijn, F.T., Stark, J., PCT International Application (PCT/EP02/14815), WO 03/053172 A1, published July 3, 2003, *Chem. Abstr.*, 2003, vol. 139, 68257.
132. Van Rijn, F.T., Stark, J., Tan, H.S., Van Zoest, W.J., Barendse, N.C., Patent No. 6369036 (USA), published April 9, 2002, *Chem. Abstr.*, 1995, vol. 123, 31767.
133. Noordam, B., Stark, J., De Haan, B.R., European Patent 678241, published November 7, 2001, *Chem. Abstr.*, 1995, vol. 123, 332747.
134. Stark, J., Dutreux, N.L., PCT International Application (PCT/EP2006/068932), WO 2007/063043 A1, published June 7, 2007, *Chem. Abstr.*, 2007, vol. 147, 39330.
135. Вернадский, В.И., *Химическое строение биосферы Земли и ее окружения*, Москва: Наука, 1965, 374 с.
136. Вернадский, В.И., *Биосфера и ноосфера*, Москва: Наука, 1989, 264 с.
137. Вернадский, В.И., *Биосфера*, Москва: "Ноосфера", 2001, 243 с.

138. Добровольский, Г.В. (ред.), *Структурно-функциональная роль почв и почвенной биоты в биосфере*, Москва: Наука, 2003, 364 с.
139. Добровольский Г.В., *Избранные труды по почвоведению*. Т. 1. *Общие вопросы теории и развития почвоведения*, Москва: Изд-во МГУ, 2005, 530 с.
140. Добровольский, Г.В., Никитин, Е.Д., *Функции почв в биосфере и экосистемах. (Экологическое значение почв)*. Москва: Наука, 1990, 261 С.
141. Шкаликов, В.А., Белошапкина, О.О., Букреев, Д.Д., Горбачев, И.В., Джалилов, Ф.С.-У., Корсак, И.В., Минаев, В.Ю., Стройков, Ю.М., *Защита растений от болезней*, Москва: Колос, 2004, 255 с.
142. *Pesticide Chemistry: Crop Protection, Public Health, Environmental Safety*, 1st Ed., Okawa, H., Mijagawa, H., Lee, P.W., Eds., Weinheim (Germany): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, 538 p.
143. Carlie W.R., Coules, A., *Control of Crop Diseases*, 3rd Ed., Cambridge (UK): Cambridge University Press, 2012, 192 p.
144. Knogge, W., *Plant Cell*, 1996, vol. 8, no. 10, p. 1711.
145. Гагкаева, Т.Ю., Гаврилова, О.П., Левитин, М.М., Новожилов, К.В., *Фузариоз зерновых культур, (приложение к журналу. "Защита и карантин растений)*, 2011, № 5, 94 с.
146. Овсянкина, А.В., в кн.: *"Современная микология в России"*, материалы III международного микологического форума, Москва: Изд-во Национальной академии микологии, 2015, Т. 5, с. 101.
147. Дьяков, Ю.Т., в кн.: *Материалы VII Всероссийской микологической конф. "Биотические связи грибов: мосты между царствами"*, Москва: Изд-во МГУ, 2015, с. 39.
148. Stark, J., Van der Krieken, W.M., Jans, C.G.J.M., PCT International Application (PCT/US2016/0192643), WO 2015/034359 A2, published July 7, 2016, *Chem. Abstr.*, 2015, vol. 162, 410131.
149. Schreurs, F.J.H., Stark, J., De Rijk, A., Patent No. 9295190 (USA), published March 29, 2016, *Chem. Abstr.*, 2016, vol. 167, 147179.
150. Guilhabert-Goya, M., Margolis, J.S., PCT International Application (PCT/US2014/0148336), WO 2014/085565 A1, published May 29, 2014, *Chem. Abstr.*, 2014, vol. 161, 20460.
151. Stark, J., Van Rijn, F.T.J., Van Der Krieken, W.M., Stevens, L.H., Patent No. 8524635 (USA), September 3, 2013, *Chem. Abstr.*, 2008, vol. 148, 137600.
152. Stark, J., Sack, E.L.W., International Publication Number: PCT WO 2013/164238 A1, November 7, 2013, *Chem. Abstr.*, 2013, vol. 159, 710992.
153. Stark, J., Sack, E.L.W., International Publication Number: PCT WO 2013/164239 A1, November 7, 2013, *Chem. Abstr.*, 2013, vol. 159, 710990.
154. Stark, J., De Rijk, A., International Publication Number: PCT WO 2012/117058 A1, September 7, 2012, *Chem. Abstr.*, 2013, vol. 157, 430045.
155. Stark, J., Sack, E.L.W., International Publication Number: PCT WO 2013/164240 A1, November 7, 2013, *Chem. Abstr.*, 2013, vol. 159, 710991.
156. Stark, J., De Rijk, A., European Patent No. 2680691, January 7, 2015, *Chem. Abstr.*, 2012, vol. 157, 430044.
157. Stark, J., De Rijk, A., Patent No. 8946121 (USA), February 3, 2015, *Chem. Abstr.*, 2016, vol. 167, 325560.
158. Stark, J., Van Rijn, F.T.J., Vis, A.-J., European Patent no. 2398327, December 19, 2012, *Chem. Abstr.*, 2010, vol. 153, 357458.
159. Weidenborner, M., *Mycotoxins in Foodstuffs*, 2nd ed., New York: Springer, 2016, 739 p.
160. *Food Safety & Mycotoxins*, Wu, A., Ed., Singapore: Springer Singapore, 2019, 169 p.
161. Salas, M.L., Mounier, J., Valence, F., Coton, M., Thierry, A., Coton, E., *Microorganisms*, 2017, vol. 5, no. 3, p. 37/1.
162. *Health and Safety Aspects of Food Processing Technologies*, Malik, A., Erginkaya, Z., Erten, H., Eds., Cham (Switzerland): Springer, 2019, 672 p.
163. *Микробиологическая порча пищевых продуктов*, Блекберн, К.В. (ред.), Санкт-Петербург: Профессия, 2008, 784 с.
164. Джей, Д.М., Лесснер, М.Д., Гольден, Д.А., *Современная пищевая микробиология*, Москва: Бином, 2014, 886 с.
165. Stark, J., De Rijk, A., Patent No. 9155317 (USA), October 13, 2015, *Chem. Abstr.*, 2012, vol. 157, 348792.
166. Stark, J., De Rijk, A., International Publication Number: PCT WO 2012/117055 A1, September 7, 2012, *Chem. Abstr.*, 2012, vol. 157, 402202.
167. Stark, J., Sack, E.L.W., European Patent Application: EP 2659774 A1, November 6, 2013, *Chem. Abstr.*, 2013, vol. 159, 662549.

168. Stark, J., Sack, E.L.W., European Patent Application: EP 2659775 A1, November 6, 2013, *Chem. Abstr.*, 2013, vol. 159, 693107.
169. Stark, J., Sack, E.L.W., European Patent Application: EP 2659776 A1, November 6, 2013, *Chem. Abstr.*, 2013, vol. 159, 662550.
170. Stark, J., De Rijk, A., Patent No. 9034792 (USA), May 19, 2015, *Chem. Abstr.*, 2016, vol. 166, 511144.
171. Stark, J., De Rijk, A., Patent No. 9167822 (USA), October 27, 2015, *Chem. Abstr.*, 2016, vol. 167, 375774.
172. Stark, J., Sack, E.L.W., Patent No. 9468212 (USA), October 18, 2016, *Chem. Abstr.*, 2014, vol. 161, 228670.
173. Smink, D.A., Patent No. 4148891 (USA), April 10, 1979, *Chem. Abstr.*, 1976, vol. 84, 131486.
174. Stark, J., De Rijk, A., International Publication Number: PCT WO 2012/095486 A1, July 19, 2012, *Chem. Abstr.*, 2012, vol. 157, 227918.
175. Martin, D.H., Romero, R.A., Guzman, M., Sutton, T.B., *Plant Disease*, 2003, vol. 87, no. 3, p. 208.
176. Stark, J., Van Rijn, F.T.J., Van Der Krieken, W.M., Stevens, L.H., Patent No. 8729342 (USA), May 20, 2014, *Chem. Abstr.*, 2009, vol. 151, 71376.
177. Stover, R. *Ann. Rev. Phytopath.*, 1986, vol. 24, no. 1, pp.83.
178. Yonow, T., Ramirez-Villegas, J., Abadie, C., Darnell, R.E., Ota, N., Kriticicos, D.J., *PLoS One*, 2019, vol. 14, no. 8, e0220601.
179. Dekker, A., Dutreux, N.L., Stark, J., International Publication Number: PCT WO 2005/074687 A1, August 18, 2005, *Chem. Abstr.*, 2005, vol. 143, 188300.
180. Stark, J., Van Rijn, F.T.J., Hunik, J.H., Patent No. 8722134 (USA), May 13, 2014, *Chem. Abstr.*, 2008, vol. 149, 3128.
181. Stark, J., De Rijk, A., International Publication Number: PCT WO 2013/000986 A1, January 3, 2013, *Chem. Abstr.*, 2013, vol. 158, 124851.
182. Ефимов, К.М., Снежко, А.Г., Дитюк, А.И., Богданов, А.И., *Сыроделие и маслоделие*, 2009, № 3, с. 22.
183. Роздов, И.А., Орлова, Е.А., Большакова, Е.А., *Сыроделие и маслоделие*, 2011, № 3, с. 20.
184. Снежко, А.Г., Губанова, М.И., Раманаукас, Р., Гальгинайтине, Л., *Сыроделие и маслоделие*, 2013, № 3, с. 17.
185. Розаленок Т.А., Сидорин, Ю.Ю., *Тех. и технол. пищ. произв.*, 2014, № 2, с. 130.
186. Богданова, Л.Л., Фролов, И.Б., *Пищ. промышл. наука и технол.*, Минск, Республика Беларусь, 2016, № 3, с. 63.
187. Noordam, B., Stark, J., De Haan, B.R., Tan, H.S., Patent No. 5552151 (USA), September 3, 1996, *Chem. Abstr.*, 1995, vol. 123, 332747.
188. Warmerdam, M.J.M., De Haan, B.R., International Publication Number: PCT WO 2003/101213 A1, December 11, 2003, *Chem. Abstr.*, 2003, vol. 140, 4365.
189. De Haan, B.R., Stark, J., Bozzetti, V., European Patent No. 867124, June 9, 2004, *Chem. Abstr.*, 1998, vol. 129, 275109.
190. Van Hee, P., Van Santen, L.C.A., Faragher, J.M., Patent No. 9018178 (USA), April 28, 2015, *Chem. Abstr.*, 2009, vol. 150, 120301.
191. Van Rijn, F.T.J., Tan, H.S., Warmerdam, M.J.M., Patent No. 5597598 (USA), January 28, 1997, *Chem. Abstr.*, 1994, vol. 121, 178316.
192. Van Rijn, F.T.J., Tan, H.S., Warmerdam, M.J.M., European Patent No. 608944, October 1, 1997, *Chem. Abstr.*, 1994, vol. 121, 178316.
193. Stark, J., Van Rijn, F.T.J., Patent No. 7816332 (USA), October 19, 2010, *Chem. Abstr.*, 2004, vol. 142, 2112.
194. Stark, J., Van der Krieken, W.M., Jans, C.G.J.M., European Patent No. 3041367, October 25, 2017, *Chem. Abstr.*, 2015, vol. 162, 412682.
195. Rocabayera Bonvila, X., Figueras Roca, S., Segret Pons, R., Piera Eroles, E., European Patent No. 2184991, September 2, 2015, *Chem. Abstr.*, 2009, vol. 150, 328591.
196. Warmerdam, M.J.M., De Haan, B.R., International Publication Number: PCT WO 2004/014158 A2, February 19, 2004, *Chem. Abstr.*, 2004, vol. 140, 180575.
197. Stark, J., Ravensberg, W.J., Weber, P.G., International Publication Number: PCT WO 2014/083048 A1, June 5, 2014, *Chem. Abstr.*, 2014, vol. 161, 20461.
198. Pruitt, K.M., *The Lactoperoxidase System*, Boca Raton (FL, USA): (USA): CRC Press Inc. (Taylor & Francis Inc.), 1985, 272 p.
199. *Ферменты в пищевой промышленности*, Уайтхерст, Р.Д., ван Оорт, М. (ред.), Санкт-Петербург: Профессия, 2014, 408 с.
200. Dutreux, N.L., De Haan, B.R., Stark, J., Patent No. 8574645 (USA), November 5, 2013, *Chem. Abstr.*, 2016, vol. 166, 441484.
201. Захарова, Н.Г., Вершинина, В.И., Ильинская, О.Н., *Краткий курс по микробиологии, вирусологии*

- и иммунологии*, Казань: Изд-во Казанского (Приволжского) фед. унив., 2015, 799 с.
202. Ibarra-Sanchez, L.A., El-Haddad, N., Mahmoud, D., Miller, M.J., Karam, L., *J. Dairy Sci.*, 2020, vol. 103, no. 3, p. 2041.
203. Bianchi, E., Palla, G., Negrari, R., *Sci. Tecn. Lattiero-Casearia*, 1980, vol. 31, no. 1, p. 40.
204. Hoof, C.J., Van Rijn, F.T.J., Stark, J., Vis, A.-J., Krijgsman, J., Patent No. 9192175 (USA), November 24, 2015, *Chem. Abstr.*, 2010, vol. 153, 357581.
205. Кусков, А.Н., Горячая, А.В., Артюхов, А.А., Штильман, М.И., Пат. РФ 2432741 (2011), *Chem. Abstr.*, 2011, vol. 155, 608293.
206. Stark, J., Dutreux, N.L., International Publication Number: PCT WO 2003/070026 A1, August 28, 2003, *Chem. Abstr.*, 2003, vol. 139, 196596.
207. Laessker, R., Ritzer, E., International Publication Number: PCT WO 2011/023739A1, March 3, 2011, *Chem. Abstr.*, 2011, vol. 154, 334932.
208. Kabak, B., Dobson, A.D., Var, I., *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2006, vol. 46, no. 8, p. 593.
209. Flores-Flores, M.E., Lizarraga, E., Lopez de Cerain, A., *Food Control*, 2015, vol. 53, p. 163.
210. Benkerroum, N., *International Dairy Journal*, 2016, vol. 62, p. 63.
211. Trucksess, M.W., Diaz-Amigo, In Book: *Encyclopedia of Environmental Health*, Nriagu, J.O., Ed., Amsterdam: Elsevier, 2011, p. 888.
212. Тутельян, В.А., Кравченко, Л.В., Сергеев, А.Ю., в кн.: *Микология сегодня*, Дьяков, Ю.Т., Сергеев, Ю.В. (ред.), Т. 1, Москва: изд-во Национальная академия микологии, 2007, с. 283.
213. Oerke, E.-C., *J. Agricult. Sci.*, 2006, vol. 144, no. 1, p. 31.
214. Sanchez-Bayo, F., Wyckhuys, A.G., *Bio. Convers.*, 2019, vol. 232, p. 8.
215. Russo, D., Bosso, L., Ancilloto, L., *Agricult., Ecosyst. Environm.*, 2018, vol. 266, p. 31.
216. Zehnder, G., Gurr, G.M., Kuhne, S., Wade, M.R., Wratten, S.D., Wyss, E., *Ann. Rev. Entomol.*, 2007, vol. 52, p. 57.
217. Mitchell, M.G.E., Bennett, E.M., Gonzalez, A., *Agricult. Ecosyst. Environm.*, 2014, vol. 192, p. 144–151.
218. Culliney, T., In Book: *Integrated Pest Management*, Pimentel, D., Pershin, R., Eds., vol. 3, Dordrecht (Netherlands): Springer, 2014, p. 201.
219. Belakhov, V.V., Boikova, I.V., Novikova I.I., Kolodyaznaya, V.A., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, no. 13, p. 2982.
220. Stark, J., Wach, M.P., Gejp, E.M.L., Van Rijn, F.T.J., MacDonald, L.A., Smarthers, J.W., Patent No. 6655081 (USA), December 2, 2003, *Chem. Abstr.*, 2001, vol. 134, 82179.
221. Rose, A.H., *Microbial Deterioration*, New York: Academic Press, 1981, 516 P.
222. Semenov, S.A., Gumargalieva, K.Z., Zaikov, G.E., *Biodegradation and Durability of Materials under the Action of Microorganism*, Utrecht (Netherlands): VSP International Science Publishers, 2003, 199 p.
223. Карамова, Н.С., Надеева, Г.В., Багаева, Т.В., *Методы исследования и оценки биоповреждений, вызываемых микроорганизмами*, Казань: Изд-во Казанского (Приволжского) фед. унив., 2014, 36 С.
224. Семенов, С.А., Гумаргалиева, К.З., Калинина, И.Г., Заиков, Г.Е., *Вест. Моск. инст. тонкой хим. технол. (МИТХТ)*, 2007, Т. 2, № 6, с. 3.
225. Бочаров, Б.В., *Защита от биоповреждений с помощью биоцидов. Актуальные вопросы биоповреждений*, Москва: Наука, 1983, 81 С.
226. Горленко, М.В., в кн.: *Микроорганизмы и низшие растения-разрушители материалов и изделий*, Москва: Наука, 1979, с. 59.
227. Ильичев, М.В., Бочаров, Б.В., Горленко, М.В., *Экологические основы защиты от биоповреждений*, Москва: Наука, 1985, 264 С.
228. Бочаров, Б.В., Прокофьев, А.К., в кн.: *Биоповреждения и защита материалов биоцидами*, Москва: Наука, 1988, с. 20.
229. *Системные фунгициды*, Под ред. Мельникова, Н.Н., Москва: Мир, 1975, 304 С.
230. *Recent Progress in Antifungal Chemotherapy*, Yamaguchi, H., Kobayashi, G.S., and Takahashi, H., Eds., New York: Dekker Inc., 1992, p. 427.
231. Гольшин, Н.М., *Фунгициды*, Москва: Колос, 1993, 319 С.
232. Сухаревич, В.И., Кузикова, И.Л., Медведева, Н.Г., *Защита от биоповреждений, вызываемых грибами*, Санкт-Петербург: ЭЛБИ-СПб, 2009, 207 с.
233. Кузикова, И.Л., Сухаревич, В.И., Шенин, Ю.Д., Медведева, Н.Г., *Известия РАН, серия биологическая* 2010, № 2, с. 238.

234. Belakhov, V.V., Yakovleva, E.P., Kolodyaznaya, V.A., Boikova, I. V., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 13, p. 3220.
235. Knapp, C.W., Dolfing, J., Ehlert, P.A.I., Graham, D.W., *Environ. Sci. Tech.*, 2010, vol. 44, no. 2, p. 580.
236. Nollet, L.M.L., Rathore, H.S., *Biopesticides Handbook*, Boca Raton (FL, USA): CRC Press Taylor & Francis Group, 2015, 308 p.
237. *Biopesticides: State of the Art and Future Opportunities*, Gross, A., Coats, J.R., Duke, S.O., Seiber, J.N., Eds., Washington: Publisher American Chemical Society, 2015, 304 p.
238. Штерншис, М.В., *Вест. Томск. гос.унив.*, 2012, № 2, с. 92.
239. Гольдин, Е.Б., *Геополитика и экогеодинамика регионов*, Изд-во Крым. фед. унив., 2014, Т. 10, № 2, с. 99.
240. Жемчужин, С.Г., *Агрохимия*, 2014, № 3, с. 90.
241. Захаренко, В.А., *Агрохимия*, 2015, № 6, с. 64.
242. Штерншис, М.В., Андреева, И.В., Томилова, О.Г., *Биологическая защита растений*, Санкт-Петербург: Лань, 2018, с. 271.

Directions of Practical Application of Tetraene Macrolide Antibiotic Lucensomycin as Ecologically Safe Fungicide (Review)

V. V. Belakhov*

Schulich Faculty of Chemistry, Technion – Israel Institute of Technology, Haifa, 3200008 Israel

**e-mail: chvalery@technion.ac.il*

Abstract—The current review systematically describes the published data, related to preparation, physical and chemical properties, chemical structure, and biological activity of tetraene macrolide antibiotic lucensomycin. The different directions of practical using of lucensomycin, mainly, in agriculture and food industry as an ecologically safe fungicidal preparation are summarized.

Keywords: antibiotics for non-medical application, lucensomycin, biotechnology, fungicidal activity, ecological safety, protection of plants, food industry



Экологическая химия 2020, 29(4); 221–232.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ТОКУРСКОЙ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ: ЛАБОРАТОРНЫЕ И НАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В. И. Радомская^{a*}, Л. М. Павлова^a, Т. В. Кезина^б, Л. М. Шумилова^a

^a *Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук, пер. Релочный 1, Благовещенск, 675000 Россия*

**e-mail: radomskaya@ascnet.ru*

^б *Амурский государственный университет, ш. Игнатъевское, 21, Благовещенск, 675027 Россия*

Поступило в редакцию 21 апреля 2020 г.

На основе анализа вещественного состава хвостохранилища Токурской золотоизвлекательной фабрики и данных экспериментального моделирования оценен риск привноса токсичных металлов и металлоидов в окружающую среду. Количество водорастворимых соединений токсичных элементов, способных мигрировать из материала хвостохранилища, определяли путем выщелачивания снеготалой водой. Оценку состава стоков в условиях окисления и разрушения минеральной матрицы выполнили с помощью пероксидного эксперимента. Химический состав минерального вещества хвостохранилища и экспериментальных растворов определяли ИСП-АЭС и методами классической аналитической химии. Выявлено, что отвалы Токурского хвостохранилища имеют высокие концентрации As, Hg по сравнению с фоном. В составе поверхностных водотоков в зоне влияния хвостохранилища (р. Малый Караурак) обнаружены повышенные концентрации As, Hg, Fe, Mn, Cu. Взвешенные вещества р. Малый Караурак обогащены относительно среднего состава земной коры As, W, Sb, Hg. Полученные результаты свидетельствуют, что отвалы хвостохранилища могут быть источником таких токсичных элементов как As, Hg, Cu, Mn, Fe, Zn, Al.

Ключевые слова: хвостохранилище, вытяжка снеготалой водой; пероксидный эксперимент, мышьяк, ртуть

ВВЕДЕНИЕ

Для горнодобывающей промышленности характерно интенсивное воздействие на окружающую природную среду. Из-за несовершенства технологии извлечения, в отходах производства могут содержаться значительные концентрации рудных компонентов. При проведении технологических процессов породы дробятся, в результате увеличивается их проницаемость для воды, интенсифицируются процессы выветривания. Поэтому отходы горнодобывающих предприятий являются

мощным источником поступления ряда токсичных элементов в грунтовые и поверхностные воды.

Токурское золоторудное месторождение является старейшим в Амурской области. Открыто месторождение было в 1939 г., в 2003 г. его законсервировали. Переработка золоторудных руд осуществлялась по гравитационно-флотационной схеме с последующей амальгамацией гравитационного концентрата с расходом ртути на 1 тонну до 6–7 г. Отходы переработки золотоизвлекательной фабрики (ЗИФ) складировались в хвостохранилище.

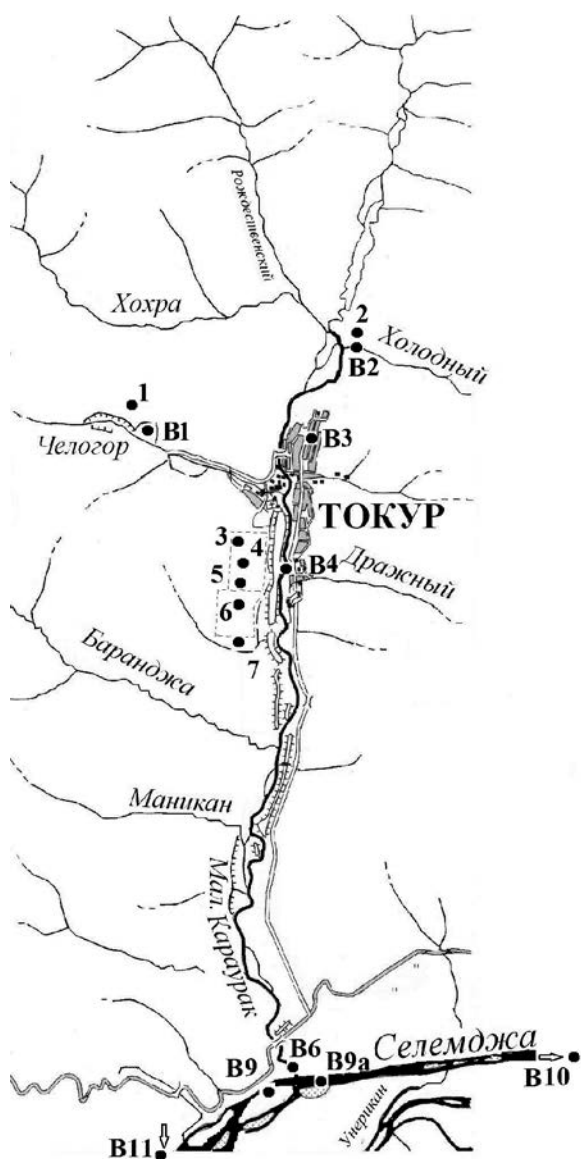


Рис. 1. Карта-схема района хвостохранилища Токурской ЗИФ: (•) – точки отбора проб.

Хвостохранилище Токурской ЗИФ имеет старую (800×200 м) и новую площадки (770×350 м), которые расположены в правобережной части долины р. Малый Караурак (левый приток р. Селемджи). Сброс пульпы на новую площадку был начат в 1980-х гг. Размещена она на 200 м южнее старой площадки хвостохранилища. С севера и востока хвостохранилище отграничено дамбой. Отличительной чертой морфологии отвалов хвостохранилища Токурской ЗИФ является их слабая уплотненность. Изначально дамба пред-

ставляла собой насыпь из валунно-галечных отложений, но по мере функционирования ЗИФ наращивалась отходами ее переработки [1]. В дождливый период дамба подвергается водной эрозии, в результате чего отходы хвостохранилища, из которых наращивалась дамба, переносятся потоками воды в р. М. Караурак.

Наличие в оградительной дамбе разломов, размывов, каналов и трещин, наряду с поверхностным подтоплением хвостохранилища, неоднократно приводило к прорыву дамбы, выходу стоков и их распространению вниз по долине реки. Дренажные воды из хвостохранилища могут выносить большое количество металлов и металлоидов и негативно воздействовать на окружающую среду.

Целью данной работы является экспериментальное определение элементов, извлекаемых из грунтов Токурской ЗИФ в результате выщелачивания. Эти данные необходимы для оценки влияния горнодобывающей промышленности на окружающую среду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования явились техногенные грунты хвостохранилища Токурской золотоизвлекательной фабрики, донные отложения и вода реки М. Караурак. Образцы для исследования отбирали в летне-осенний периоды в 2014–2016 гг. Расположение точек отбора (рис. 1): условно фоновые почвы находятся выше зоны хвостохранилища и рудника (т. 1, 2); грунты на старой (т. 3, 4, 5) и новой площадках хвостохранилища (т. 6, 7). Отбор грунтов осуществляли методом конверта (10×10 м) из слоя 0–10 см. Составляли объединенную пробу из 5 весом 1 кг.

Отобранные пробы тщательно гомогенизировали многократным перемешиванием, квартовали. Одну часть истерли до –200 меш для определения элементного состава. Параллельно были отобраны пробы воды: В1 – лужа в перемытых промприбором отвалах пород шахты Токур; В2 – ключ Холодный выше Токура (фоновая точка), В3 – питьевая вода из колонки пос. Токур; В4 – река М. Караурак в районе хвостохранилища; В6 – устье реки М. Караурак; В9а – р. Селемджа выше впадения р. М. Караурак; В9 – р. Селемджа ниже впадения р. М. Караурак; В10 – р. Селемджа в

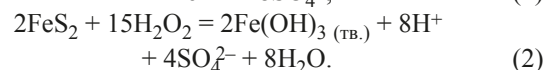
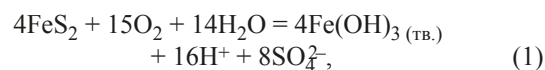
районе пос. Экимчан; В11 – р. Селемджа в районе пос. Селемджинск (рис. 1).

Пробы воды отбирали по ГОСТ Р51592–2000, ГОСТ 17.1.5.05-85 в пластиковые пробирки. Пробы, предназначенные для изучения микроэлементного состава воды, консервировали азотной кислотой; на содержание ртути – консервировали бихроматом калия и азотной кислотой. Также в каждой пробе воды был исследован осадок после фильтрации – взвешенные вещества.

Анализы химического состава вод: pH, содержание минеральных азотсодержащих веществ, хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов, ортофосфатов, а также сульфидной серы в отходах Токурской золотоизвлекательной фабрики выполнены по стандартным методикам [2, 3] в аналитическом центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН. Минеральный состав грунтов хвостохранилища проведен с помощью бинокулярного микроскопа МБС-10.

Для установления вероятных последствий влияния дренажных потоков на естественные экосистемы применяется метод прогнозных оценок подвижности токсичных компонентов при взаимодействии сезонных потоков (снеготалых и дождевых вод) с веществом отвалов [4–5]. Нами были проведены эксперименты с веществом хвостохранилища для оценки миграционной способности элементов. Для этого использовали образцы техногенного грунта: проба 4 (старая площадка хвостохранилища) и проба 7 (новая площадка). Пробоподготовка образцов заключалась в их сушке на воздухе до постоянной массы. В этих пробах определяли водорастворимые формы элементов. Для этого 10 г навески техногенных грунтов заливали 50 мл снеготалой воды; экстрагировали 18 ч при периодическом взбалтывании. Раствор отделяли центрифугированием при 7000 об/мин в течение 15 мин.

Был проведен эксперимент, в котором в качестве экстрагента использовали перекись водорода, вследствие чего происходит окисление присутствующих в веществе сульфидных минералов, минералов мышьяка [6]. При окислении сульфидов кислородом в присутствии воды (1) и при окислении их раствором перекиси водорода (2) образуются сходные продукты [7].



Поэтому, пероксидный эксперимент считается методом быстрого получения раствора, аналогичного естественному дренажному раствору, образующемуся при выветривании сульфидсодержащего вещества за длительный промежуток времени [8].

При проведении пероксидного эксперимента использовали 15% раствор H_2O_2 с $\text{pH} = 7$. К навеске пробы 1 г было добавлено 100 мл перекиси водорода, колбу закрывали стеклом. Раствор выдерживали двое суток при комнатной температуре. Затем колбу помещали на плиту и ее содержимое постепенно нагревали до 70°C для удаления остатков перекиси. После охлаждения отделяли твердый осадок при помощи центрифугирования и определяли концентрации металлов.

Определение элементного состава отобранных проб с хвостохранилища, содержания основных катионов и микроэлементов в составе экстрактов выполняли атомно-эмиссионным (iCAP-6500, *Thermo Scientific*, США) и масс-спектральным (X-7, *Thermo Elemental*, США) методами. Работу осуществляли в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН по методикам НСАМ № 520-АЭС/МС и НСАМ № 499-АЭС/МС.

Состав природной воды определяли в Институте тектоники и геофизики ДВО РАН (г. Хабаровск). Для анализа по технологии ICP-MS вскрытие образцов осуществлялось по методике ПНД Ф 14.1.2.4.135-98. Измерения проводились на приборе Elan 9000 PerkinElmer (США).

Статистическую обработку данных химического состава проводили с помощью программы STATISTIKA 6.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав отвалов Токурской ЗИФ. В минералогическом составе отвалов Токурского хвостохранилища преобладают осколки пород, которые представляют собой сростки минералов кварца, полевого шпата, амфибола, слюды, карбоната в различных соотношениях. Содержание кварца в отвалах – 8–32%, кальцита – 4–11%, полевых шпа-

Таблица 1. Химический состав отвалов Токурской ЗИФ (концентрации оксидов от Na₂O до SiO₂ выражены в %, микроэлементов – в мг/кг)

Компонент	X^a	X_{med}^b	min ^в	max ^г	Континентальная кора [9]	K_k	ПДК _{почв} [10]
Na ₂ O	2.33±0.08	2.36	2.17	2.46	2.79	0.84	–
MgO	1.44±0.27	1.52	0.99	1.83	2.93	0.49	–
Al ₂ O ₃	12.27±1.2	12.6	9.25	13.52	14.38	0.85	–
P ₂ O ₅	0.12±0.01	0.12	0.1	0.14	0.16	0.75	–
K ₂ O	3.27±0.28	3.36	2.58	3.54	2.69	1.22	–
CaO	1.75±0.45	1.72	1.1	2.53	5.44	0.32	–
TiO ₂	0.53±0.07	0.52	0.39	0.62	0.66	0.8	–
MnO	0.08±0.01	0.08	0.05	0.09	0.099	0.81	0.19
Fe ₂ O ₃	4.16±0.67	4.31	3.03	5.12	5.8	0.72	–
SiO ₂	68.60±1.69	68.57	66.69	71.27	60.58	1.13	–
Sc	8.19±0.89	8.43	6.41	9.12	15.6	0.53	–
V	64.80±8.40	66.05	50.46	75.66	120	0.54	150
Cr	40.78±18.64	35.53	25.61	91.3	92.4	0.44	–
Co	7.18±0.84	7.3	5.48	8.45	17	0.42	–
Ni	15.34±3.14	15.4	9.25	21.88	50	0.31	–
Cu	24.22±13.17	18	9.68	49.44	39	0.62	–
Zn	62.25±12.08	59.31	43.64	91.24	75	0.83	–
Ga	13.51±1.07	13.47	11.18	15.24	19	0.71	–
As	1508±740	1293	803	3281	5.6	269.3	2
Rb	70.5±9.56	66.59	59.34	85.64	98	0.72	–
Sr	149±27.34	150	109	188	270	0.55	–
Y	10.83±2.02	10.44	7.22	14.33	26	0.42	–
Zr	65.12±16.55	64.17	42.64	95.55	160	0.41	–
Nb	7.57±1.63	7.65	5.05	9.55	29	0.26	–
Mo	0.87±0.14	0.83	0.69	1.19	1.56	0.56	–
Cd	0.06±0.02	0.06	0.04	0.09	0.64	0.09	–
Sn	1.13±0.23	1.09	0.92	1.78	3.5	0.32	–
Sb	7.23±2.16	6.41	5.24	12.2	0.81	8.93	4.5
Cs	2.72±0.33	2.72	2.05	3.24	5.5	0.49	–
Ba	814±64.79	78	755	956	510	1.6	–
Ta	0.66±0.14	0.63	0.46	0.84	1.4	0.47	–
W	32.61±10.16	32.49	18.65	47.9	2.03	16.06	–
Hg	0.52±0.33	0.59	0.01	0.97	0.065	8	2.1
Tl	0.36±0.05	0.35	0.3	0.43	0.77	0.47	–
Pb	19.83±3.72	18.66	15.79	26.41	17	1.17	32
Bi	0.66±1.05	0.15	0.06	3.44	0.29	2.28	–
Th	7.57±0.85	7.6	5.84	9.25	9.1	0.83	–
U	1.32±0.17	1.29	1.1	1.65	2.5	0.53	–

^а X – среднее, ^б X_{med} – медиана, ^в min – минимум, ^г max – максимум; “–” нет значений.

тов – до 21%. Часто кварц, полевые шпаты, кальцит содержатся в пленках гидроокислов железа.

Содержание шлама достигает 32%. Шлам представляет собой глинисто-пылевидный материал темно-бурого цвета, отмученный в воде, в составе которого преобладает кварц, полевой шпат, амфиболы, кальцит, слюда, рыхлые гидроокислы железа. Рудные минералы имеют незначительное распространение. Наиболее распространенный сульфидный минерал – пирит, его содержание достигает 0.2%. Реже встречаются арсенопирит, сфалерит. Химический состав отвалов Токурской ЗИФ представлен в табл. 1.

Среди компонентов отвалов наибольший разброс содержаний отмечен для Hg и Bi, разница между минимальными и максимальными концентрациями составляет 97 и 57 раз. Остальные компоненты распределены более равномерно.

Расчитанный коэффициент концентраций (Кк), как отношение среднего содержания элемента в техногенных грунтах к кларку элемента в верхней части континентальной коры по Григорьеву Н.А. [9] показал, что средний состав отвалов Токурской ЗИФ в сравнении с верхней частью континентальной коры характеризуется относительным дефицитом многих элементов. Избыток содержания выявлен для As, Sb, W, Hg.

Валовое содержание As и Sb в отвалах Токурской ЗИФ превышают установленные санитарно-гигиенические нормативы [10]. Превышения ПДК для почв по As составляют 400–1640 раз, для Sb – 1.1–27 раза.

Водорастворимые формы нахождения элементов в отвалах Токурской ЗИФ. Определение валового содержания элементов является важной частью анализа объектов окружающей среды. Однако, для прогноза возможного направления протекания гидрогеохимических процессов, формирующих состав дренажных вод отвалов, необходима оценка геохимической подвижности элементов. Растворами, которые могут взаимодействовать с веществом хвостохранилища, являются атмосферные осадки. В нашем случае это снеготалая вода.

Сравнивая значения содержаний элементов в вытяжке снеготалой воды и их ПДК_{рхн} (предельно допустимые концентрации химических веществ в

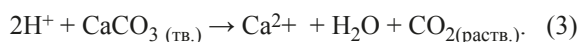
водах водных объектов рыбохозяйственного значения [11]) можно спрогнозировать специфику вредного воздействия овалов Токурской ЗИФ на окружающую среду.

Для таких элементов, как Al, Mn, Fe, Zn, As, Cu, Hg уровень ПДК_{рхн} в водных вытяжках превышен [11]. Максимальные концентрации As, Hg превышают ПДК_{рхн} в 20–30 раз (табл. 2).

Таким образом, можно предположить, что дождевые и талые воды, дренирующие техногенные грунты хвостохранилища, могут содержать опасные концентрации таких элементов как As, Hg, Cu, Mn, Fe, Zn, Al.

Характеристика растворов пероксидного эксперимента. Значения pH всех растворов пероксидного эксперимента соответствуют слабощелочной области (табл. 3), что свидетельствует о нейтрализующей способности отвальных пород.

Присутствующие в отходах Токурской ЗИФ сульфидные минералы могут окисляться до серной кислоты согласно реакции (1). Основным источником окисляющейся серы является пирит (FeS₂). Однако, присутствующий в отвалах фабрики кальцит, по данным минералогического анализа его содержание достигает 11%, нейтрализует кислые растворы. Кальцит взаимодействует с ионами водорода согласно следующей схеме:



Превышение санитарно-нормативных показателей ПДК_{рхн} [11] отмечено для Al, Fe, As, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W, Hg (табл. 3). Наибольшее превышение ПДК_{рхн} наблюдалось для Hg (в 330 раз по среднему содержанию), Mn (в 85 раз), As (в 30 раз). Концентрации Be, Sc, V, Ga, Ge, Se, Zr, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Hf, Ta, Tl, Bi ниже предела обнаружения.

Следует отметить, что кларк гидросферы по элементам приведенным в табл. 3 ниже, чем результаты, полученные в пероксидном эксперименте. Этот факт свидетельствует о том, что содержание элементов в дренажных водах хвостохранилища Токурской ЗИФ, поступающих в реку М. Караурак, будет выше среднего содержания элементов в незагрязненных речных водах.

В результате проведенных экспериментов по выщелачиванию вещества отвалов Токурской ЗИФ

Таблица 2. Содержание элементов в вытяжке снеготалой водой, мкг/л

Элемент	Старое хвостохранилище			Новое хвостохранилище			ПДК _{рхн} , мкг/л [11]
	min ^а	max ^б	X ^в	min ^а	max ^б	X ^в	
Li	1.4	6.5	2.1	1.7	6.2	2.3	80
Na	1267	7973	3585	1407	9933	2148	120000
Mg	4633	8561	6854	4131	6123	5222	40000
Al	97.3	198.8	139.1	101	191	146	40
Si	1015	2847	1799	1228	2531	1813	–
P	11.0	29	21	< 10	39.4	24.1	–
K	986	3399	1235	1250	4080	1634	50000
Ca	23969	37468	30089	18506	23948	21257	180000
Sc	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	–
Ti	< 1	2.5	1.17	< 1	1.5	0.83	60
V	0.3	1.9	1.1	0.4	3.1	1.5	1
Cr	< 0.5	2.8	1.1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	70
Mn	24.8	185.1	91.0	22.7	31	26.2	10
Fe	110.2	918.3	448.9	15.2	170	60.8	100
Co	< 0.2	3.6	1.27	< 0.2	< 0.2	< 0.2	10
Ni	1.5	7.0	4.7	1.3	3.1	2.0	10
Cu	3.0	18.1	10.7	4.0	14.9	10.0	1
Zn	2.7	17.5	8.9	1.3	7.6	4.5	10
Ga	< 0.2	0.85	0.2	< 0.2	1.1	0.2	–
As	495	1011	758	488	1392	913	50
Rb	1.4	2.95	1.7	1.8	3.95	1.9	100
Sr	187	317.9	249.8	135	174	153.8	–
Y	< 0.03	0.69	0.25	< 0.03	0.063	0.039	–
Zr	0.09	0.50	0.32	0.067	0.2	0.114	70
Nb	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	–
Mo	1.1	6.5	2.6	1.4	9.3	2.6	–
Cd	< 0.02	1.6	0.62	< 0.02	0.22	0.13	5
Sn	< 0.06	1.2	0.42	0.06	0.16	0.11	112
Sb	2.2	11.7	6.8	2.9	15.9	8.9	–
Cs	0.11	0.24	0.16	0.07	0.27	0.16	1000
Ba	55.3	80.7	69.2	40.0	77	61.5	740
Ta	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	–
W	0.7	1.5	0.98	0.9	2.79	1.5	–
Hg	0.09	0.37	0.23	0.12	0.40	0.32	0.01
Tl	< 0.003	0.029	0.013	0.005	0.039	0.019	–
Pb	0.62	9.57	3.67	0.29	3.1	1.49	6
Bi	< 0.01	1.1	0.19	< 0.01	0.08	0.04	–
Th	< 0.01	0.095	0.043	< 0.01	0.046	0.019	–
U	0.13	1.8	0.8	0.2	1.84	0.9	–

^а min – минимум, ^б max – максимум, ^в X – среднее; “–” нет значений.

Таблица 3. Состав экспериментальных растворов после пероксидного эксперимента (содержание Na–Sr в мг/л, Li–U в мкг/л)

Элемент	\bar{X}^a	min ^b	max ^b	S^r	Состав речных вод [12]
pH	7.35	7.13	8.26	0.35	–
Na	29.11	26.26	33.80	2.41	6.3
Mg	5.20	4.31	6.86	0.80	4.1
Al	0.28	0.07	0.61	0.19	0.05
Si	2.26	1.75	2.98	0.42	6.5
P	29.90	24.15	32.48	3.12	0.02
S	17.11	11.50	26.54	5.68	3.7
K	1.83	1.69	1.98	0.11	2.3
Ca	25.22	21.90	32.40	3.61	0.15
Fe	0.11	< 0.043	0.57	0.19	0.04
As	1.49	1.08	2.01	0.36	0.002
Mn	0.85	0.53	1.37	0.29	0.007
Sr	0.21	0.17	0.28	0.04	0.07
Li	2.49	2.10	2.90	0.26	3
Ti	7.64	< 4	33.10	10.29	3
Cr	9.89	< 2	22.10	8.66	1
Co	12.3	8.2	16.7	3.4	0.1
Ni	19.3	9.9	32.0	8.3	0.3
Cu	19.2	13.5	30.2	5.9	7
Zn	35.2	23.1	59.4	13.0	20
Rb	1.30	1.00	1.50	0.19	1
Mo	19.0	15.0	22.5	2.8	0.6
Sb	4.03	3.00	4.70	0.60	0.07
Cs	0.66	0.42	0.90	0.16	0.02
Ba	116.8	69.5	232.0	55.1	20
W	2.36	1.70	3.10	0.57	0.03
Hg	3.30	0.41	8.70	3.22	0.07
Pb	1.36	0.54	2.70	0.66	1
Th	0.06	< 0.03	0.14	0.04	<0.1
U	2.84	2.00	3.60	0.56	0.04

^a \bar{X} – среднее, ^b min – минимум, ^b max – максимум, ^r S – стандартное отклонение.

снеготалой водой и пероксидного выщелачивания установлено, что активной миграции подвержены Al, Mn, Fe, Zn, As, Cu, Hg. Это свидетельствует о том, что в потенциале формируется мощный источник техногенного загрязнения с ассоциацией токсичных химических элементов в отходах горнорудного производства. Эти элементы будут

оказывать значительное влияние на компоненты ландшафта – на состав воды как поверхностных, так и подземных водотоков, почвы, растительную и животную продукцию.

Содержание растворенных форм элементов в природных водотоках. Река М. Караурак является правым притоком р. Селемджа. Протяженность

Таблица 4. Средний химический состав воды, мг/дм³

Компонент	Точки отбора									ПДК _{рхн} [11]
	В1	В2	В3	В4	В6	В9	В9а	В10	В11	
pH	7.6	6.8	7.3	6.2	7.1	7.4	6.98	7.31	7.1	— ^а
Na	6.21	2.63	3.63	3.31	3.82	3.85	2.30	5.92	2.95	120
K	0.93	0.15	0.06	1.01	1.08	2.35	1.41	1.56	0.56	50
Ca	57.10	6.00	16.14	12.7	16.04	16.28	5.02	25.79	9.66	180
Mg	16.33	1.14	1.71	1.96	2.43	2.46	1.37	8.24	1.46	40
PO ₄ ³⁻	0.024	0.009	0.003	0.030	0.015	0.04	0.099	0.076	0.006	— ^а
NH ₄ ⁺	< 0.01	0.1	< 0.01	0.6	< 0.01	0.6	0.30	< 0.01	0.10	0.5
Cl ⁻	0.73	0.55	0.51	0.73	0.81	0.99	1.06	2.84	0.66	300
NO ₂ ⁻	0.16	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15	0.019	0.046	0.14	0.08
NO ₃ ⁻	0.15	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	3.50	5.00	< 0.1	40
HCO ₃ ⁻	181.8	24.4	69.5	43.9	52.5	59.8	30.6	126.9	32.94	— ^а
SO ₄ ²⁻	78.0	6.1	4.4	6.1	7.1	7.9	< 1.0	4.97	4.1	100

^а “—” нет значений.

реки от истоков до впадения в реку Селемджу 30 км, направление течения с севера на юг. Река М. Караурак быстро реагирует на поступление осадков, уровень воды в реке резко повышается и с прекращением дождей столь же быстро падает. В зимний период подледный сток отсутствует. В летний период, при обильных осадках, паводки на реке достигают катастрофических размеров. В меженное время расходы реки невелики.

Известно, что величина pH является важным показателем геохимического состояния вод, от которого зависит устойчивость форм миграции химических элементов и степень неравновесности вод относительно подстилающих пород. В соответствии с принятыми в РФ нормативами, значения pH не должны выходить за пределы диапазона 6.5–8.5 единиц (табл. 4). Для поверхностных вод нарушения установленного диапазона выявлены в точке В4 – река М. Караурак в районе хвостохранилища (pH 6.2). Кислые дренажные растворы могут образовываться при окислении сульфидных минералов, содержащихся в отходах ЗИФ. Причем, вероятно, кислота образуется быстрее, чем происходит нейтрализация карбонатами. Такая ситуация происходит из-за тонкодисперсного состояния вещества хвостохранилища.

Анионный состав воды представлен бикарбонат-ионом, сульфат-ионом и хлорид-ионом.

Источник ионов бикарбонатов в природных водах связан с растворением карбонатных пород в присутствии диоксида углерода. Содержание сульфат-ионов в речной воде определяется литологией пород, распространенных в водном бассейне. Анализ изменения содержания сульфат-иона в водах бассейна показывает, что увеличение содержания сульфатов связано, вероятно, с бытовыми водами и поступлением из хвостохранилища.

Содержание хлорид-ионов незначительно. Более высокие содержания в точке В10, вероятно, обусловлены сбросом сточных вод п. Экимчан, содержащих хлор, как обеззараживающее вещество.

Согласно данным, приведенным в табл. 4, в речных водах района исследований отмечается нарушение рыбохозяйственных нормативов по содержанию ионов аммония, нитрит-ионов. Вероятно, это связано, во-первых, с отсутствием очистных сооружений, а также с природными факторами, в частности, с трансформацией органического вещества в лесных ландшафтах и последующим выносом образующихся продуктов в речную сеть.

Изученные воды, по классификации приведенной в [13], относятся к нейтральным и слабощелочным (табл. 4); по химическому составу относятся к гидрокарбонатным кальциевым и, согласно классификации О.А. Алёкина [13], воды пресные или ультрапресные с малой минерализацией.

Концентрации железа и микроэлементов в водах рассматриваемой территории изменяются в очень широком диапазоне (табл. 5).

При этом, если среднее содержание растворенных U, Ba, Mo, Rb соответствует среднему для рек мира [14], то концентрации Pb, Cs, Sb, Sr, As, Zr, Zn, Cu, Ni, Co, Cr устойчиво превышают среднемировые значения, что может быть связано с региональной геохимической специализацией территории.

Подавляющая часть микрокомпонентов содержится в концентрациях ниже ПДК_{рхн}. По Fe, Mn, Cu отмечено превышение рыбохозяйственных нормативов в значительной части проб поверхностных вод. Возможно это обусловлено выносом элементов из коренных пород и почвогрунтов.

Элементами, имеющими наиболее высокий уровень концентраций в отвалах Токурского хвостохранилища по сравнению с фоном и в поверхностных водах, являются мышьяк и ртуть. Мышьяк, входящий в состав минералов пород и руд Токурского месторождения, проявляет высокую мобильность. Пробы В4, В6 характеризуют состав вод р. Малого Караурака на территории и ниже хвостохранилища, В9 – р. Селемджи, сразу после впадения р. М. Караурак, а проба В1 – воды в отвалах пород шахты Токур. Оказалось, что содержание мышьяка в этих водах высокое и колеблется в районе 26–100 мкг/дм³ и превышает как ПДК для воды общехозяйственного назначения, так и нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения. Следует обратить внимание, что в воде, на состав которой не сказывается влияние хвостохранилища, концентрация мышьяка значительно снижается и составляет 0.3–2.5 мкг/дм³. Это свидетельствует о существенном водном массопереносе мышьяка из отвалов ЗИФ.

Что же касается ртути, то наибольшая ее концентрация, равная 0.082 мкг/дм³, обнаружена в пробах питьевой воды из артезианской скважины в поселке Токур. Вероятно, загрязнение ртутью связано с ее поступлением с грунтовыми водами из старых техногенных отложений содержащих ртуть. Загрязнению ртутью подвергаются и поверхностные воды в районе поселка и вниз по течению р. М. Караурак, а также р. Селемджа ниже

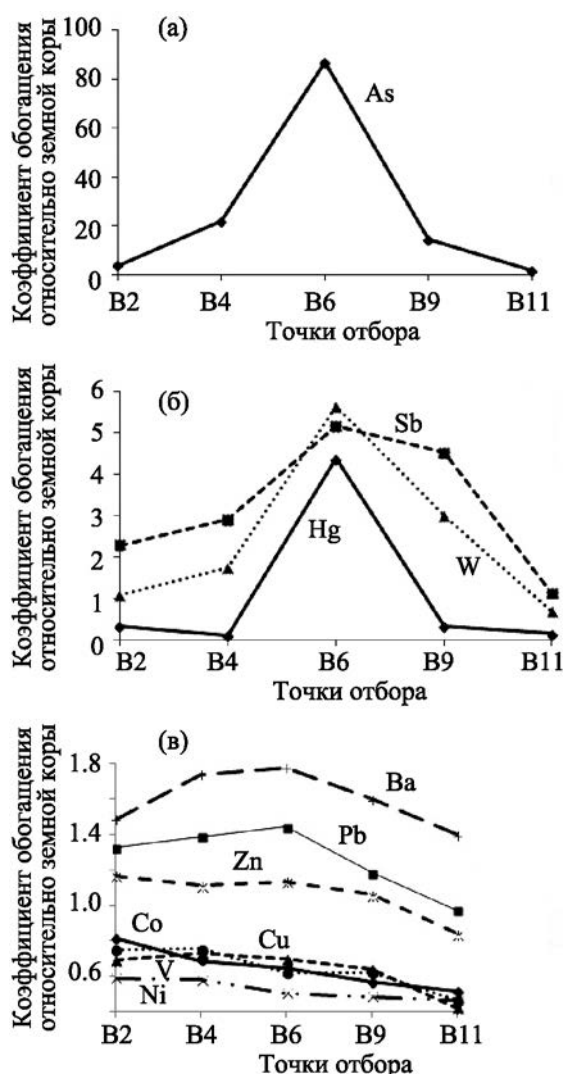


Рис. 2. Коэффициенты обогащения взвешенных веществ в реках М. Караурак, Селемджа относительно среднего состава земной коры.

устья р. М. Караурак. Содержание ртути в этих точках варьировалось от 0.014 до 0.033 мкг/дм³, что превышает ПДК_{врх} для водных объектов рыбохозяйственного значения.

Взвешенные вещества. Изучение взвешенных веществ имеет особое значение, так как в ее составе накапливаются загрязнители, которые адсорбируясь твердыми частицами переносятся на значительные расстояния вдоль русла реки.

По [15] коэффициенты обогащения, рассчитанные для взвешенных веществ имеющих терригенное происхождение, должны соответствовать соотношению этих элементов в земной коре. Были

Таблица 5. Среднее содержание микроэлементов в водах, в мкг/дм³ а

Элемент	Точки отбора									Среднее для рек мира [14]
	B1	B2	B3	B4	B6	B9	B9a	B10	B11	
Sc	0.89	0.60	1.01	0.57	0.48	0.57	< 0.07	< 0.07	0.60	1.2
Ti	1.06	0.38	0.05	0.20	0.23	0.99	2.2	< 0.7	0.21	0.489
V	< 0.001	0.03	< 0.001	0.05	< 0.001	0.07	0.33	0.73	0.01	0.71
Cr	2.35	0.82	1.02	1.22	1.12	0.96	3.2	< 0.6	1.31	0.7
Mn	0.60	39.9	27.04	6.19	2.87	43.5	63.1	88.1	3.25	34
Fe	151	44.2	58.4	44.9	50.7	222	184	105	39.9	66
Co	0.07	0.09	0.03	0.05	0.04	0.16	0.14	< 0.06	0.07	0.148
Ni	1.36	2.95	0.69	1.90	0.49	2.73	3.0	0.50	1.00	0.801
Cu	1.06	2.10	0.70	11	0.88	18.9	6.3	2.5	1.29	1.48
Zn	1.94	0.64	2.29	0.36	1.24	21.5	8.3	6.8	3.89	0.60
Ga	0.01	0.01	0.002	0.01	0.003	0.01	< 0.03	< 0.03	0.003	0.03
As	58.06	0.44	0.30	53.2	104.3	25.9	0.87	2.5	1.25	0.62
Rb	0.49	0.47	0.19	1.48	0.70	4.14	1.81	1.09	0.89	1.63
Sr	630	46.9	179	107	147	236	34.3	294	51.67	60.0
Y	0.04	0.39	0.07	0.23	0.10	0.21	0.29	0.063	0.20	0.04
Zr	0.03	0.14	0.01	0.06	0.02	0.23	0.17	0.057	0.12	0.039
Nb	0.03	0.005	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.009	< 0.007	< 0.001	0.0017
Mo	1.00	0.12	0.30	0.27	0.19	0.56	0.30	0.60	0.10	0.42
Cd	0.02	0.01	0.01	0.0001	0.002	0.04	0.015	0.015	14.9	0.08
Sn	0.02	0.01	< 0.001	0.33	< 0.001	0.23	0.43	0.15	0.01	–
Sb	1.02	0.08	0.08	0.22	0.27	0.35	0.15	0.23	0.09	0.07
Te	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.005	< 0.005	< 0.001	–
Cs	0.11	0.01	0.02	0.03	0.03	0.09	0.020	0.014	0.01	0.011
Ba	26.60	6.53	9.45	12.02	24.51	80.08	23.0	70.8	12.68	23
Ta	0.01	0.003	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.0011
W	0.11	0.01	< 0.001	0.06	< 0.001	< 0.001	0.044	0.057	< 0.001	0.1
Tl	0.03	0.01	< 0.001	0.003	< 0.001	0.01	0.0078	0.0057	< 0.001	–
Pb	0.01	0.06	0.03	0.04	0.03	2.21	1.2	0.61	0.03	0.079
Bi	0.004	0.0009	< 0.001	0.0008	< 0.001	0.02	0.080	0.053	< 0.001	–
Th	0.005	0.04	0.00003	0.01	0.0004	0.01	0.042	0.011	0.02	0.041
U	3.15	0.04	0.07	0.04	0.02	0.07	0.050	0.17	0.04	0.372
Hg	< 0.007	< 0.007	0.082	0.014	0.027	0.033	–	< 0.007	< 0.007	–

а “–” нет значений.

рассчитаны коэффициенты обогащения по отношению к Al. Расчет коэффициентов обогащения ($K_{об}$) взвешенных веществ в пробах химическими элементами производили по формуле:

$$K_{об} = (C_x/C_{Al})_{взв} / (C_x/C_{Al})_{земн.кора} \quad (4)$$

где $C_{x\ взв}$ – концентрация химического элемента во взвешенном веществе, мг/кг, $C_{Al\ взв}$ – концентрация алюминия во взвешенном веществе, мг/кг,

$C_{\text{х земн. кора}}$ – кларк химического элемента для земной коры, мг/кг [9], $C_{\text{Al земн. кора}}$ – кларк алюминия для земной коры, мг/кг [9].

Согласно этой формуле, коэффициент обогащения взвеси, имеющей терригенное происхождение, должен быть близок к единице. В действительности обогащение определенными элементами может происходить в той или иной степени за счет природных процессов и химических свойств соединений (фракционирование, летучесть). Полезным свойством коэффициентов обогащения является то, что они с большей чувствительностью отражают влияние антропогенных источников в сравнении с концентрациями.

Результаты расчетов коэффициентов обогащения для взвешенных веществ в пробах относительно земной коры показали, что пробы наиболее обогащены As (2–87) (рис. 2а), W (0.7–5.7), Sb (1.1–5.2), Hg (0.2–4.4) (рис. 2б) и Ba (1.4–1.8) (рис. 2 в) относительно среднего состава земной коры.

Как видно из рис. 2, распределение As, Hg, Sb, W во взвешенном веществе характеризуется значительной неоднородностью. Максимальные концентрации этих элементов наблюдались во взвешенном веществе в точке отбора В6 – устье р. М. Кураурак (концентрации As, Hg, Sb, W составляют 373, 0.23, 3.9, 8.8 мкг/г соответственно).

Согласно рассчитанным коэффициентам, максимальное обогащение взвешенного вещества элементами наблюдается в точках В4, В6 и разубоживается в р. Селемджа (рис. 2).

Таким образом, горнодобывающая промышленность обуславливает формирование геохимических аномалий в реке М. Караурах, принимающей сток дренирующих водотоков с Токурского хвостохранилища.

ВЫВОДЫ

(а) Валовое содержание As и Sb в отвалах Токурской ЗИФ превышает установленные санитарно-гигиенические нормативы. Превышения ПДК по As составляют 400–1640 раз, для Sb – 1.1–2.7 раза.

(б) Отвалы ЗИФ, образовавшиеся при отработке Токурского месторождения, представляют опасность для окружающей среды при взаимо-

действии сезонных осадков с веществом отвалов. Модельный водный раствор, полученный при взаимодействии снеготалой воды с грунтами хвостохранилища, содержит ряд микроэлементов (As, Hg, Cu, Mn, Fe, Zn, Al) в концентрациях, превышающих их ПДК_{вrx}.

(в) По данным пероксидного эксперимента, при окислении минеральной матрицы большую опасность в дренирующих стоках могут представлять As, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W, Hg, Fe, Al.

(г) Согласно натурным исследованиям отмечено превышение рыбохозяйственных нормативов As, Hg, Fe, Mn Cu в значительной части проб поверхностных вод. Самые высокие концентрации растворенных форм As отмечены в зоне влияния хвостохранилища.

(д) Взвешенные вещества, отобранные в районе влияния хвостохранилища, относительно среднего состава земной коры обогащены As, W, Sb, Hg. Максимальные концентрации этих элементов наблюдались во взвешенном веществе в точке отбора В6 – устье р. М. Караурак, вниз по течению в р. Селемджа происходит уменьшения их концентрации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радомская, В.И., Павлова, Л.М., *Разведка и охрана недр*, 2019, № 6, с. 55.
2. Фомин, Г.С., *Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклопед. Справочник*, Москва: Протектор, 1995, 625 С.
3. ГОСТ 8269.1-97. *Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы химического анализа*, Москва: Госстрой России, ГУП ЦПП, 1998, 63 С.
4. Dold, B., *J. Geochem. Explor.*, 2017, vol. 172, p. 120.
5. Hageman, P. L., Seal, R. R., Diehl, S.F., Piatak, N.M., Lowers, H.A., *Appl. Geochem.*, 2015, vol. 57, p. 125.
6. Stewart, W., Stuart, M., Smart, R., *J. Am. Soc. Min.Rec.*, 2006, p. 2098.
7. Lengke, M.F., Davis, A., Bucknam, C., *Mine Water Environ.*, 2010, vol. 29, p. 29.

8. Евдеев, А.В., *Геология и геофизика*, 2013, Т. 54, № 1, с. 144.
9. Григорьев, Н.А., *Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры*, Екатеринбург: УРО РАН, 2009, 383 с.
10. ГН 2.1.7.2041-06. *Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве*. http://files.stroyinf.ru/Index_2/1/4293850/4293850511.htm. Дата обращения 06.03.2020.
11. *Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (утв. приказом Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20)*. <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/2070984/> Дата обращения 28.01.2020.
12. Тейлор, С.Р., Мак-Леннан, С.М., *Континентальная кора: ее состав и эволюция*, Москва: Мир, 1988, 384 С.
13. Гусева, Т.В., Молчанова, Я.П., Заика, Е.А., Виниченко, В.Н., Аверочкин, Е.М. *Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. Справочные материалы*, Москва: Эколайн, 1999, 74 С.
14. Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., *Treatise on Geochemistry*, 2014, vol. 5, pp. 195–235.
15. Добровольский, В.В., *Основы биогеохимии*, Москва: Издательский центр “Академия”, 2003, 400 С.

Leaching Elements from Tokur Gold-Processing Plant Waste: Laboratory and Field Study

V. I. Radomskaya^{a*}, L. M. Pavlova^a, T. V. Kezina^b, and L. P. Shumilova^a

^a *Institute of Geology and Nature Management, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Blagoveshchensk, 675000 Russia*

**e-mail: radomskaya@ascnet.ru*

^b *Amur State University, Blagoveshchensk, 675027 Russia*

Abstract—Based on the material composition analysis of the Tokur gold-processing plant tailing dump and experimental modeling data, the risk of toxic metals and metalloids input into the environment is assessed. The amount of water-soluble toxic elements compounds that are able to migrate from tailing dump materials was determined by leaching with snow-melted water. The wastewater composition was determined under the conditions of mineral matrix oxidation and destruction, and performed by use of the peroxide experiment. The chemical composition of the tailing dump mineral substance and experimental solutions was determined by ICP-AES and classical analytical chemistry methods. It's revealed the Tokur tailing dumps have the high concentrations of As, Hg compared to the background. Higher concentrations of As, Hg, Fe, Mn and Cu were detected in the surface watercourses composition in the tailing dump effect (the Small Karaurak River). Suspended substances of the Small Karaurak River are enriched of As, W, Sb, Hg relatively the average composition of earth's crust. The obtained results indicate tailing dumps are the source of such toxic elements as As, Hg, Cu, Mn, Fe, Zn, Al.

Keywords: tailing dump, snowmelt exudate; peroxide experiment, arsenic, mercury