

ИНДЕКС 83037

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

Вопросы рекультивации
нарушенных земель

Загрязнение атмосферного воздуха
городов Красноярского края

Эпилимнион, металимнион и
гиполимнион мезотрофной
водной экосистемы

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

Эпилимнион, металимнион и гиполимнион мезотрофной водной экосистемы: функциональная роль вертикальной структуры экосистемы водоема по гидрохимическим и биологическим параметрам <i>А. П. Садчиков, С. А. Остроумов</i>	59
Температурная зависимость и активационные параметры реакций аммонификации и нитрификации в воде Онежского озера <i>А. В. Рыжиков</i>	65
Содержание ряда металлов в дикорастущей крапиве двудомной (<i>Urtica dioica</i>) и тимьяне обыкновенном (<i>Thymus vulgaris</i>) <i>Л. Р. Арутюнян, А. В. Манукян, Р. С. Арутюнян</i>	71
Загрязнение атмосферного воздуха городов Красноярского края полициклическими ароматическими углеводородами <i>А. О. Корунов, И. С. Халиков, В. А. Сурнин, М. А. Запечалов, В. Г. Булгаков</i>	82
Оценка воздействия имидаклоприда на некоторые гео- и гидробионты в республике Башкортостан <i>М. И. Маллябаева, С. В. Балакирева, Т. В. Тюмкина, Г. М. Кузнецова, В. М. Яныбин</i>	94
Содержание редкоземельных элементов в почвах техногеохимических аномалий <i>А. А. Артеменков</i>	101
Вопросы рекультивации нарушенных земель в процессе добычи Кара-Кечинского буроугольного разреза <i>Д. С. Шаршенова</i>	113



Экологическая химия 2020, 29(2); 59–64.

ЭПИЛИМНИОН, МЕТАЛИМНИОН И ГИПОЛИМНИОН МЕЗОТРОФНОЙ ВОДНОЙ ЭКОСИСТЕМЫ: ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ РОЛЬ ВЕРТИКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ЭКОСИСТЕМЫ ВОДОЕМА ПО ГИДРОХИМИЧЕСКИМ И БИОЛОГИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ

А. П. Садчиков, С. А. Остроумов*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

**e-mail: ostroumov@mail.bio.msu.ru*

Поступило в редакцию 24 сентября 2019 г.

Для понимания вертикальной структуры и функционирования водных экосистем имеет большое значение изучение эпилимниона, металимниона и гипolimниона. В статье установлены новые факты, связанные со стратификацией пресноводной экосистемы. В качестве объекта изучения служило озеро Глубокое (Московская область). Изучали концентрацию растворенного кислорода, температуру и гидробиологические показатели на разных глубинах от 0 до 30 м. В металимнионе (термоклин), где имеет место значительный перепад температуры воды, скапливается большое количество детрита, наблюдается повышенное содержание бактерий и клеток водорослей (фитопланктона). Повышенное содержание органического вещества и водных организмов сопровождается интенсивными деструкционными процессами, что проявляется в снижении концентрации кислорода.

Ключевые слова: термоклин, эпилимнион, металимнион, гипolimнион, растворенный кислород, фитопланктон, бактериопланктон, детрит, деструкционные процессы

ВВЕДЕНИЕ

Концентрация кислорода в воде природных водных экосистем является одним из важнейших химических параметров, характеризующих качество воды.

Качество воды и ее химические параметры в водных экосистемах зависят от многих факторов, включая функционирования биоты в этих экосистемах. Подробное изучение связи между

химическими параметрами и процессами, с одной стороны, и биотой, с другой стороны, имеет особенно большое значение для пресноводных экосистем, поскольку пресная вода используется для питьевого водоснабжения и многих других целей. Роль биоты для формирования качества воды изучалась в работах, которые привели к созданию теории экологического самоочищения воды в экосистемах [1–4].

Многие аспекты связи характеристик водной среды с функционированием водной экосистемы описаны в [5–16].

Одним из важных показателей качества воды является содержание в ней органического вещества. Концентрация органического вещества очень сильно зависит от наличия и функционирования водных организмов.

Толщу водоемов подразделяют на верхний слой озера (эпилимнион), средний (металимнион) и (нижний) гипolimнион (“лимнос”, греч. – озеро). Границы слоев в течение сезона варьируются и зависят от температуры толщи воды.

Разрушение органического вещества осуществляется во всей толще водоема. В средней части водоема (металимнионе) температура воды скачкообразно понижается. За счет перепада температуры воды образуется термоклин. Толщина металимниона может составлять несколько метров, в зависимости от интенсивности прогрева воды.

Четкое расслоение толщи воды наблюдается в водоемах, в которых отсутствует перемешивание вод (за счет течений или ветровых явлений). Именно таким водоемом является озеро Глубокое (Московская область, Европейская часть Российской Федерации), что делает его особенно ценным объектом для исследования.

Цель данной публикации – сообщить о результатах комплексного изучения некоторых параметров конкретной водной экосистемы, существенных для более полного понимания явления стратификации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работу проводили на озере Глубокое (Московская область, Российская Федерация). Озеро Глубокое имеет небольшую площадь (около 60 га) и глубину 32 м. Оно окружено лесом и в небольшой степени подвержено ветровому воздействию. В более крупных по площади водоемах (либо водоемах, не окруженных лесом) металимнион за счет ветрового перемешивания вод может быстро размываться, поэтому именно это озеро является уникальным и ценным объектом

для исследования стратификации. Многолетние исследования на этом озере (в течение более 50 лет) показали, что термоклин в водной толще этого озера существует постоянно. На озере Глубокое расположена биологическая станция Института проблем экологии и эволюции имени А.Н. Северцова РАН, которая была организована в 1891 году. Уже более ста лет в озере проводятся гидробиологические работы, в том числе и гидрохимические. Результаты многолетних исследований обобщены в монографиях А.П. Щербакова (1967) [15] и С.И. Кузнецова (1970) [6].

Кислород, растворенный в воде, определяли методом Винклера. Температуру воды измеряли послойно через каждый метр термометром, находящимся внутри батометра Рутнера. Прозрачность водоема – с помощью диска Секки [14]. Биомассу фитопланктона определяли методом приравнивания формы клеток водорослей к наиболее близкому геометрическому телу (метод геометрического подобия фигур) [13]. Численность и продукцию бактерий определяли стандартными микробиологическими методами [12].

Для изучения детрита проводили прямую микроскопию образцов воды, отобранных на различной глубине.

Для изучения зоопланктона использовали метод прямого наблюдения образцов воды с использованием микроскопии и бинокулярной лупы.

Анализы проводили несколько раз в течение каждого месяца, с июня по октябрь. В данной статье приводятся и обсуждаются результаты измерений, проведенных во второй половине августа (конкретно 21 августа).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные – результаты измерения концентрации кислорода в воде и температуры на различных глубинах, а также биологических показателей (биомасса водорослей и численность бактерий) в изученной водной экосистеме – приведены в табл. 1.

Как известно, вода обладает некоторой теплопроводностью, отдает тепло нижележащим слоям, поэтому толща вод озера прогре-

Таблица 1. Гидробиологические показатели, температура, содержание кислорода в толще воды озера Глубокое (Московская область) 21 августа

Глубина, м	Температура, °С	Концентрация кислорода, мг/л	Численность бактерий, млн клеток/мл	Биомасса фитопланктона, мг/л
0	18.1	8.6	5.4	2.0
1	18.1	8.6	4.5	4.0
2	18.1	8.6	4.2	8.5
3	18.1	8.6	4.0	8.0
4	17.9	8.0	3.8	15.0
5	16.2	6.0	3.6	22.5
6	13.0	2.1	4.6	2.5
7	9.8	1.8	4.2	1.5
8	7.8	3.5	2.6	1.0
9	7.0	3.8	2.3	0.0
10	6.4	3.8	2.3	0.0
15	6.0	2.7	2.2	0.0
20	5.8	1.8	2.2	0.0
25	5.6	0.3	2.1	0.0
30	5.4	0.0	2.4	0.0

вается, но медленно. К началу августа температура верхнего слоя в изученном водоеме могла прогреваться до 20°C и более. С увеличением глубины, температура воды постепенно понижается. На глубине 5–7 м вода более холодная, чем в поверхностном слое. Теплая вода эпилимниона, как менее плотная, “лежит” на холодной и более плотной воде. Это приводит к появлению так называемого “слоеного пирога”. Конечно, при сильном ветровом волнении, эти слои могут перемешиваться и такого явного расслоения может и не наблюдаться.

В металимнионе наблюдается резкий перепад температуры [8, 9, 15].

Результаты измерений, суммированные в таблице, показывают следующее. До глубины 5 м (т.е. на глубинах 0–4 м) температура почти не изменялась и составляла 17.9–18.1°C (табл. 1). Ниже термоклина (на глубине 9 м и ниже) температура составляла 7°C и меньше.

Наиболее резкий перепад температуры имел место на глубинах 5–6 м. Об этом свидетельствует следующее. На глубине 4 м температура составляла

17.9°C, на глубине 6 м – 13.0°C, на глубине 7 м – всего 9.8°C.

Наиболее резкий перепад температур происходит на глубинах 5–7 м. Выше этого слоя температура 17.9°C и более. Ниже этого слоя температура 7.8°C и менее. Таким образом, в данном случае разница температур выше и ниже термоклина составляла 10.1°C и более.

Выполненные в данной работе исследования водорослей показали, что именно в этом слое наблюдается резкое повышение биомассы фитопланктона. А именно, выше этого слоя биомасса фитопланктона составляла 15 мг/л и значительно менее (табл. 1). Ниже этого слоя биомасса фитопланктона еще меньше – 1.5 мг/л и менее. При этом в этом слое термоклина, на глубине 5 м, концентрация фитопланктона достигает максимального значения свыше 22 мг/л.

Изучение в данной работе планктонных беспозвоночных показало, что в слое термоклина имело место повышение численности не только фитопланктона и бактерий, но и зоопланктона.

Обитающие в водоеме планктонные организмы в результате жизнедеятельности постепенно отмирают. Одни из них живут несколько дней, другие – до одного месяца или немного больше. Это могут быть микроскопические водоросли, бактерии, зоопланктон и др. Отмирая, они медленно оседают в толще воды. Чем меньше частицы, тем медленнее они оседают. Планктонные, ракообразные и коловратки в процессе жизнедеятельности выделяют экскременты, а при линьке – сбрасывают экзувии (панцири), которые также оседают на дно. Обитающие в толще воды бактерии минерализуют поступающее в воду органическое вещество.

Прямые микроскопические обследования образцов воды с различных глубин, проведенные в данной работе, обнаружили, что значительная часть оседающих частиц детрита задерживается в металимнионе. Размеры большинства частиц составляли несколько десятков микрон, и они оседают на дно крайне медленно. Наши наблюдения выявили, что оседанию частиц препятствует термоклин. Слой температурного скачка отличается от вышележащих слоев воды повышенной плотностью, что способствует задержанию в нем мелких частиц, оседающих и без того с низкой скоростью. Наблюдаемого перепада плотности воды в металимнионе было достаточно, чтобы мелкие частицы, если не задерживались, то хотя бы резко снижали и без того невысокую скорость оседания. В слое температурного скачка наблюдалось присутствие большого количества различных частиц (детрита), особенно после отмирания водорослей [7–9]. Они, как бы, лежат в этом слое, постепенно разлагаясь под воздействием микроорганизмов. Из-за этого металимнион образно называют вторым дном [12]. Если батометром отобрать воду из этого слоя, можно даже невооруженным глазом обнаружить взвесь. Под микроскопом наблюдаются хлопья слипшихся частиц. Эта взвесь является детритом. Оседая на дно водоема, детрит вносит вклад в формирование органического вещества в составе донных осадков. Экологическая и геохимическая роль детрита изучалась нами в других публикациях [16–20].

Наличие большого количества органического субстрата и достаточного количества кислорода в металимнионе создают благоприятные условия для жизнедеятельности бактерий, а скопления пищевых объектов (детрита, бактерий) привлекает в этот слой зоопланктон (ракообразных, коловраток, простейших), который вместе с бактериями принимает участие в минерализации органического вещества и потреблении кислорода [7]. В результате концентрация кислорода, как показано в таблице, в слое металимниона резко уменьшается. Интенсивные деструкционные процессы в металимнионе приводят к появлению в этом слое металимниального минимума кислорода. Такое явление прослеживается в озере Глубокое уже в течение нескольких десятков лет [15].

Складывается следующая картина: в эпилимнионе количество кислорода велико (в поверхностном слое воды от 0 до глубины 3 м концентрация кислорода 8.6 мг/л), в металимнионе понижается до минимальных значений (на глубине 7 м концентрация кислорода 1.8 мг/л), а ниже металимниона, в верхней части гипolimниона, несколько повышается до 3.5 мг/л (таблица). В более глубоких слоях гипolimниона концентрация кислорода опять понижается и вблизи дна, на глубине 30 м, концентрация кислорода падала практически до нуля.

Разложение органического вещества приводит к обогащению этого слоя минеральными веществами, которые в эпилимнионе всегда в дефиците, особенно во второй половине лета. Водоросли опускаются на глубину до 4–5 м, чтобы получить доступ к минеральным веществам. На этих глубинах света недостаточно для полноценного фотосинтеза (прозрачность воды по диску Секки – 4.2 м), однако минеральные вещества имеются в наличии, что привлекает сюда фитопланктон.

Фотосинтез протекает преимущественно в верхних двух метрах (измеряли кислородным методом). Основная масса водорослей находится на глубине 5 м, над слоем температурного скачка, где, по-видимому, в достаточном количестве имеются биогенные элементы [10]. В этом слое

по биомассе доминировали следующие виды фитопланктона: цианобактерии *Coelosphaerium kuetszingianum*, *Microcystis aeruginosa*, *Oscillatoria agardhii*, зеленая водоросль *Sphaerocystis polycoeca* и динофитовая водоросль *Peridinium cinctum*. В этом слое в больших количествах присутствуют ракообразные и коловратки [5, 7, 11].

Интенсивные деструкционные процессы (окислительная деструкция) приводят к практически почти полному использованию кислорода в металимнионе: в середине августа количество растворенного кислорода снизилось до 1.8 мг O₂/л, при этом в верхней части гиполимниона количество кислорода оставалось на уровне более 3–4 мг O₂/л. (таблица).

Полученные результаты дополняют ранее полученные данные о различных аспектах функционирования водных экосистем ([19–28] и др.), о роли водных организмов для формирования химических параметров экосистем и показателей качества воды [1–4].

ВЫВОДЫ

Установлены новые факты и закономерности при изучении содержания растворенного кислорода, температуры, содержания фитопланктона и численности бактерий на разных глубинах в воде пресноводной экосистемы (озеро Глубокое, Московская область).

Изучен металимнион этого озера – слой водоема, где наблюдается резкий перепад температуры. В частности, в озере Глубокое в четырехметровом слое он достигает – при измерениях во второй половине августа – 10°C.

Впервые методом прямой микроскопии образцов воды было охарактеризовано содержание детрита в воде на различных глубинах и выявлено, что в результате разной плотности воды в металимнионе скапливается большое количество взвешенного вещества (детрита).

Комплексные исследования выявили, что в термоклине (металимнион) наблюдается повышенное содержание бактериопланктона и водорослей (фитопланктона), сопровождаемое резким снижением концентрации кислорода в

воде. Наблюдаемое в металимнионе снижение концентрации кислорода до крайне малых значений свидетельствует об интенсивных деструкционных процессах (окислительная деструкция органического вещества).

Таким образом, впервые получены свидетельства того, что в металимнионе интенсивность деструкционных процессов (окислительная деструкция) связана одновременно с тремя факторами:

- (а) температурное расслоение толщи воды;
- (б) количество живой биомассы (водоросли, бактерии, зоопланктон);
- (в) количество мертвого органического вещества (детрит).

Результаты вносят вклад в понимание закономерностей формирования качества воды в водоемах этого типа.

Авторы благодарят коллег из Московского государственного университета и Российской академии наук за обсуждение затронутых в статье вопросов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Остроумов, С.А., *Гидробионты в самоочищении вод и биогенной миграции элементов*, Москва: МАКС-Пресс, 2008.
2. Остроумов, С.А., *Докл. Акад. Наук*, 2004. Т. 396. № 1. с. 136.
3. Ostroumov, S.A., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87(13), p. 3199.
4. Ostroumov, S.A., *The Caucasus*, 2015, vol. 7, no. 1, p. 38.
5. Гиляров, А.М., Чекрыжева, Т.А., Садчиков, А.П., *Гидробиол. Журн.*, 1979, Т. 15, № 4, с. 10.
6. Кузнецов, С.И., *Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность*, Ленинград: Наука, 1970.
7. Матвеев, В.Ф., Садчиков, А.П., *Биоиндикация водоемов Подмосковья*. В кн. *Биоиндикация состояния окружающей среды Москвы и Подмосковья*, Москва: Наука, 1982, 61. С
8. Садчиков, А.П., *Некоторые гидрохимические характеристики озера Глубокое*. В кн. *Влияние антропогенных факторов на структуру и функционирование биогеоценозов*, Калинин: Калининский унив., 1981, с. 3.

9. Садчиков, А.П., *Температурный режим, прозрачность и распределение кислорода*. В кн. *Биоценозы мезотрофного озера Глубокое*, Москва: Наука, 1983, с. 181.
10. Садчиков, А.П., *Биологические науки*, 1982, № 2, с. 59.
11. Садчиков, А.П., Чекрыжева, Т.А., Колосов, В.Р., *Гидробиол. Ж.*, 1983, Т. 19, № 5, с. 64.
12. Садчиков, А.П., Филиппова, Т.Г., Куликов, А.С., *Микробиол. Ж.*, 1982, Т. 44, Вып. 1, с. 28.
13. Садчиков, А.П., *Методы изучения пресноводного фитопланктона: методическое руководство*, Москва: Университет и школа, 2003.
14. Строганов, Н.С., Бузинова, Н.С., *Практическое руководство по гидрохимии*, Москва: Московский университет, 1980.
15. Щербаков, А.П., *Озеро Глубокое. Гидробиологический очерк*, Москва: Наука. 1967.
16. Остроумов, С.А., *Экол. Хим.*, 2017, Т. 26(6), С. 301.
17. Садчиков, А.П., Остроумов, С.А., *Экол. Хим.*, 2017, Т. 26(5), с. 262.
18. Садчиков, А.П., Котелевцев, С.В., Остроумов, С.А., *Black Sea Sci. J. Acad. Res.*, 2017, Т. 19, № 4, с. 31.
19. Садчиков, А. П., Котелевцев, С.В., Остроумов, С.А., *The Caucasus*, 2017, vol. 18, № 3, с. 50.
20. Остроумов, С.А., Садчиков, А.П., *Экол. Хим.*, 2018, Т. 27(4), с. 201.
21. Котелевцев, С.В., Остроумов, С.А., Садчиков, А.П., *Black Sea Sci. J. Acad. Res.*, 2016, Т. 29, № 3, с. 55.
22. Садчиков, А.П., Котелевцев, С.В., Остроумов, С.А., *Black Sea Sci. J. Acad. Res.*, 2017, Т. 19, № 4, с. 37.
23. Садчиков, А.П., Котелевцев, С.В., Орлов, С.Н., Остроумов, С.А., *Использование и охрана природных ресурсов в России*, 2018, № 1, с. 26.
24. Остроумов С.А., Джонсон М.Е., Тайсон Дж Ф., Шин Б., *Экол. Хим.*, 2015, Т. 24(2), с. 93.
25. Harding, L.W., Mallonee, M.E., Perry, E.S., Miller, W.D., Adolf, J.E., Gallegos, C.L., Paerl, H.W., *Sci. Rep.*, 2019, vol. 9(1), p. 6709.
26. Yu, C., Huang, X., Chen, H., Godfray, H.C.J., Wright, J.S., Hall, J.W., Gong, P., Ni, S., Qiao, S., Huang, G., Xiao, Y., *Nature*, 2019, vol. 567(7749), p. 516.
27. Laini, A., Viaroli, P., Bolpagni, R., Cancellario, T., Racchetti, E., Guareschi, S., *Water*, 2019, vol. 11(7), p. 1478.
28. Brooks B.W., Conkle, J.L., *Comp. Biochem. Physiol., C*, 2019, vol. 217, p. 1.

Epilimnion, Metalimnion, and Hypolimnion of a Mesotrophic Aquatic Ecosystem: Functional Role of the Vertical Structure of the Reservoir Ecosystem in Terms of Hydrochemical and Biological Parameters

A. P. Sadchikov and S. A. Ostroumov*

Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ostroumov@mail.bio.msu.ru

Abstract—To understand the vertical structure and functioning of aquatic ecosystems, it is important to study epilimnion, metalimnion, and hypolimnion. The article presents new facts related to the stratification of a freshwater ecosystem. Glubokoe Lake (Moscow Region) served as an object of the study. We studied the concentration of dissolved oxygen, temperature and hydrobiological parameters, as well as amount of suspended particles of detritus, at different depths from 0 to 30 m. Due to the difference in water temperature and density, a large amount of detritus accumulates in the metalimnion (thermocline); an increased content of bacteria and phytoplankton was observed. The increased content of organic matter and aquatic organisms lead to intense destruction processes, and to a decrease in oxygen concentration as a result of oxygen consumption associated with oxidative destruction of the organic matter.

Keywords: thermocline, epilimnion, metalimnion, hypolimnion, dissolved oxygen, phytoplankton, bacterioplankton, detritus, destruction processes



Экологическая химия 2020, 29(2); 65–70.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ И АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИЙ АММОНИФИКАЦИИ И НИТРИФИКАЦИИ В ВОДЕ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА

А. В. Рыжаков*

*Институт водных проблем Севера – обособленное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
“Карельский научный центр Российской академии наук” (ИВПС КарНЦ РАН),
пр. А. Невского 50, Петрозаводск, 185030 Россия
e-mail: ryzhakov@nwp.i.krc.karelia.ru

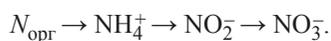
Поступило в редакцию 21 января 2020 г.

Методом лабораторного моделирования “из одной пробы” определена температурная зависимость констант скоростей и активационные параметры реакций аммонификации и нитрификации в воде Петрозаводской губы Онежского озера. Низкая величина энтальпии активации свидетельствует о невысоком активационном барьере, а большое отрицательное значение энтропии активации – о серьезных стерических препятствиях при образовании переходного состояния этих реакций.

Ключевые слова: биогенные элементы, скорость реакции, переходное состояние, фермент-субстратный комплекс, энергия активации, энтальпия активации, энтропия активации, лабораторное моделирование, Онежское озеро

ВВЕДЕНИЕ

Изучение круговорота азота и его отдельных стадий в природных водах представляет собой актуальную задачу гидрохимии. Важнейшими процессами трансформации соединений этого биогенного элемента являются аммонификация и нитрификация, состоящая из двух стадий:



Данные процессы представляют собой последовательность реакций первого порядка [1], а их интенсивность характеризуется константами скоростей аммонификации, первой и второй стадий нитрификации (k_1 , k_2 и k_3 соответственно). Это

биохимические процессы протекающие через образование фермент-субстратных комплексов на пути к которым возникает переходное состояние (активированный комплекс).

Поскольку первая стадия нитрификации протекает намного медленнее чем вторая, то константа k_2 в целом определяет интенсивность этого процесса, а концентрация нитрит-ионов в природных водах в отсутствие серьезного антропогенного воздействия намного ниже концентрации других неорганических соединений азота [2].

Определение скорости трансформации биогенных элементов в природных водах по натур-

ным данным представляет собой трудную задачу, поэтому на практике обычно используют методы лабораторного моделирования, когда пробу воды изолируют от окружающей среды и создают условия для устранения мешающих влияний. Например, для определения скорости аммонификации и нитрификации применяют следующие методы: определение интенсивности аммонификации по скорости разложения ^{14}C -мочевины [3] или азоторганических веществ, таких как фенилаланин, анилин, белки и др. добавляемых к пробам воды [4]; определение скорости нитрификации с использованием магнийаммонийфосфата, т.е. определение «нитрифицирующей способности» воды [5]; определение скорости нитрификации с использованием хлората калия [6] или нитрапирина (*N-serve*) [7], как специфических ингибиторов второй стадии этого процесса. Большинство из перечисленных методов требуют использования дорогостоящего лабораторного оборудования, специфических реагентов, радиоизотопов. Ранее нами был предложен простой метод совместного определения скоростей этих двух реакций, основанный на применении теории кинетики последовательных реакций первого порядка [8]. В частности методом лабораторного моделирования при 20°C были определены кинетические характеристики процессов аммонификации и нитрификации в воде центральной части Онежского озера и разнотипных озерах на территории Карелии [9].

В представленной статье данный подход использован нами для определения термодинамических (активационных) параметров этих реакций – температурных коэффициентов, энергии активации (E_a), энтальпии активации (ΔH^\ddagger) и энтропии активации (ΔS^\ddagger). Опыты проводили при трех значениях температуры – 10, 20 и 24°C. Установление этих характеристик позволяет получить полезную информацию о механизмах реакций и составить прогноз об их интенсивности в зависимости от изменений условий (температуры) в окружающей среде. Кроме того, активационные параметры этих реакций могут дать полезную информацию о структуре их переходных состояний, образующихся на пути фермент-субстратным комплексам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили с водой объемом 6 л, отобранной 11.11.19 г. с берега Петрозаводской губы Онежского озера с поверхностного (0.5 м) горизонта в центральной части г. Петрозаводска. В исходной воде по аттестованным методикам [10–13] определяли начальные концентрации всех форм азота: общего ($N_{\text{общ}}$), аммонийного, нитритного и нитратного. По разности $N_{\text{общ}}$ и минеральных форм азота рассчитывали содержание органического азота ($N_{\text{орг}}$). Также определяли другие показатели воды, отражающие гидрохимический режим водного объекта – pH, минеральный и общий фосфор, перманганатную (ПО) и бихроматную (БО) окисляемость воды по методикам [14]. Из пробы воды выделили три части по 1.5 л каждая. Одну из них инкубировали при 10, другую – при 20 и третью – при 24°C в темноте в неплотно закрытых сосудах для обеспечения доступа кислорода из воздуха. Время разделения проб принимали за t_0 . Через каждые 3–4 сут определяли содержание ионов аммония во всех пробах, а после завершения опыта (05.12.2019 г.) – конечные концентрации всех форм азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вода Петрозаводской губы Онежского озера согласно гидрохимическим данным содержит достаточное количество органического вещества и биогенных элементов – значения ПО и БО составляют 7.5 и 17.3 мгО/л, а концентрация минерального и органического фосфора 5 и 18 мкг/л соответственно. Это обеспечивает необходимые условия для протекания продукционно-деструкционных процессов и трансформации биогенных элементов. Величина pH составляет 7.23 ед. Начальные концентрации $N_{\text{общ}}$, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- и $N_{\text{орг}}$ равнялись 0.390, 0.011, 0.011, 0.240 и 0.128 мгN/л соответственно.

Динамика содержания ионов аммония в опытных пробах при различных значениях температуры представлена на рис. 1. Концентрация NH_4^+ начинает расти без какого-либо инкубационного периода и достигает максимума через 17–19 сут в зависимости от температуры и далее плавно падает. Кривые, изображенные на рис. 1, описываются

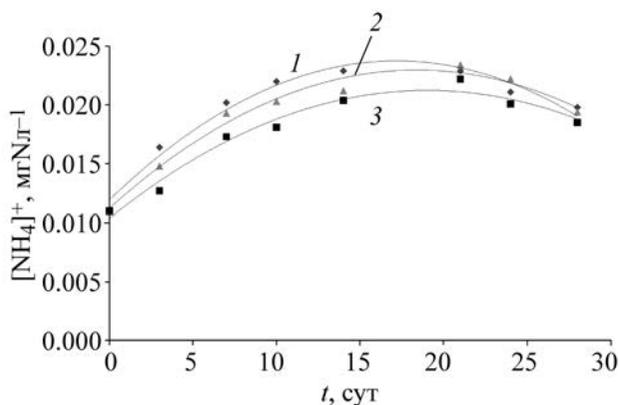


Рис.1. Изменение концентрации ионов аммония в опытных пробах: (1) 24°C, $y = -0.000040x^2 + 0.001379x + 0.011905$; $R^2 = 0.971581$, (2) 20°C, $y = -0.000035x^2 + 0.001280x + 0.011205$; $R^2 = 0.977173$, (3) 10°C, $y = -0.000030x^2 + 0.001141x + 0.010363$; $R^2 = 0.969727$.

полиномиальными функциями, дифференцирование которых дает положение их экстремумов. Это дает возможность определить константы скоростей обеих реакций – аммонификации и нитрификации, согласно подходу описанному в монографии [8]. Из рис. 1 видно, что максимальная концентрация ионов NH_4^+ достигается раньше и имеет немного более высокое значение при 24°C, чем при других температурах. Однако эти отличия не очень значительны, что отражается на значениях констант скоростей и активационных параметров изучаемых реакций.

Очевидно, что до момента достижения максимума концентрации ионов NH_4^+ скорость аммонификации выше, чем скорость нитрификации, а после достижения максимума – наоборот. Соответственно, в точке максимума скорости этих реакции становятся равны:

$$v_1 = v_2 \text{ или } k_1[N_{\text{орг}}]^* = k_2[\text{NH}_4^+]_{\text{макс}}$$

где $[\text{NH}_4^+]_{\text{макс}}$ – максимальная концентрация ионов аммония на кинетических кривых, а $[N_{\text{орг}}]^*$ – концентрация органического азота в точке максимума концентрации аммонийного азота; она рассчитывается как разность начальной концентрации $[N_{\text{орг}}]_0$ (0.128 мгN/л) и концентрации органического азота, израсходованного за это время (она равна приросту концентрации аммонийного азота). Последнее уравнение позволяет по экспе-

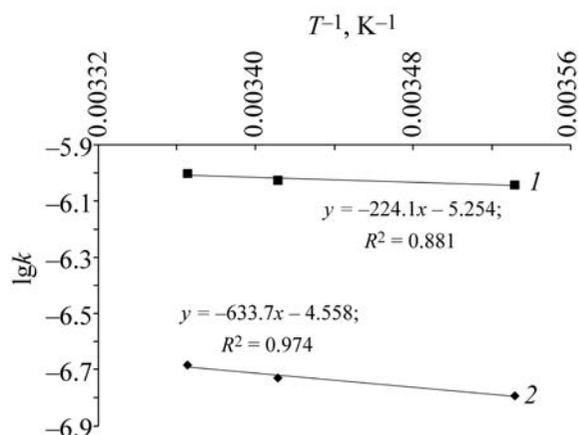


Рис. 2. Температурная зависимость реакций аммонификации и нитрификации в координатах Аррениуса: (1) нитрификация, (2) аммонификация.

риментальным данным рассчитать соотношение констант скоростей (α) изучаемых реакций:

$$\alpha = k_2 / k_1.$$

Далее по уравнению:

$$\frac{-\alpha([\text{NH}_4^+]_0(\alpha - 1) - [N_{\text{орг}}]_0)}{[N_{\text{орг}}]_0} = e^{k_1 t_{\text{макс}}(\alpha - 1)},$$

где $t_{\text{макс}}$ – время достижения максимума концентрации NH_4^+ , вычисляем значение k_1 .

Это уравнение подразумевает общий случай, когда исходная концентрация промежуточного вещества (в нашем случае – иона аммония) не равна 0. Если она равна 0, данное уравнение приобретает более простой вид [8]:

$$\alpha = e^{k_1 t_{\text{M}}(\alpha - 1)}.$$

Периоды полупревращения реакций аммонификации (τ_1) и нитрификации (τ_2) при различной температуре определяли по уравнению $\tau = \ln 2 / k$, которое используется для процессов первого порядка. В таблице приведены результаты обработки кинетических кривых, изображенных на рис. 1.

Из этих данных видно, что константа скорости нитрификации приблизительно в 5 раз выше, чем константа скорости аммонификации и обе эти константы немного увеличиваются при повышении температуры. Соответственно, период полупре-

Таблица. Кинетические характеристики реакций аммонификации и нитрификации и экспериментальные данные для их расчета

$T, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{макс}}, \text{сут}$	$[\text{NH}_4^+]_{\text{макс}}, \text{мгN/л}$	$[\text{N}_{\text{орг}}]^*, \text{мгN/л}$	$k_1, \text{сут}^{-1}$	$k_2, \text{сут}^{-1}$	τ_1	τ_2
10	19.02	0.021	0.118	0.014	0.078	49.86	8.91
20	18.29	0.023	0.116	0.016	0.081	43.04	8.53
24	17.24	0.024	0.115	0.018	0.086	38.72	8.08

вращения τ_1 выше, чем τ_2 . Температурный коэффициент (γ) для интервала 10–20°C реакции аммонификации равен 1.14, а нитрификации – всего 1.04, что существенно ниже, чем для большинства химических реакций. Однако, он примерно соответствует температурному коэффициенту реакции биохимического разложения в природной воде некоторых азотсодержащих органических соединений (например, нитрозобензола или нитробензола), который был ранее установлен методом добавок [15]. Очевидно, что такие низкие величины γ определяются свойствами ферментов катализирующих данные биохимические процессы.

Определение энергии активации реакций аммонификации и нитрификации проводили графическим методом (рис. 2) в координатах Аррениуса: $\lg k = f(T^{-1})$, где k имеет размерность с^{-1} . Тангенс угла наклона прямых дает значение E_a равное 3016 и 1120 кал/моль для этих реакций соответственно. Энтальпию активации для температуры 20°C рассчитывали по уравнению:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT.$$

Для аммонификации величина ΔH^\ddagger составила 2434, а для нитрификации – 537 кал/моль. Это небольшие значения, которые характерны именно для биохимических процессов. Ферменты существенно снижают активационный барьер реакций за счет возникновения фермент-субстратного комплекса, а переходное состояние получается без образования богатых энергией частиц – ионов или радикалов. Существенные изменения в структуре исходных веществ (азоторганических соединений и ионов аммония) происходят только в составе фермент-субстратных комплексов, но не на стадии переходного состояния.

Энтропию активации рассчитывали по уравнению [16]:

$$\Delta S^\ddagger = 4.576 \lg(k/T) + (\Delta H^\ddagger/T) - 49.21.$$

Значения ΔS^\ddagger для температуры 20°C составили для реакции аммонификации –53.6, а для нитрификации –50.4 кал·моль⁻¹·град⁻¹. Такие значительные отрицательные величины ΔS^\ddagger свидетельствуют о высоких стерических препятствиях при образовании переходных состояний рассматриваемых реакций, что характерно для бимолекулярных процессов с участием субстрата и фермента [16].

Одновременно с измерением содержания ионов NH_4^+ в опытных пробах определяли концентрацию нитрит-ионов. Однако, уже через 3 сут после начала опыта она упала до 0.001 мгN/л во всех пробах, что составляет предел обнаружения NO_2^- ионов и далее оставалась на этом уровне до конца эксперимента. Это объясняется тем, что вторая стадия нитрификации протекает очень быстро и константа k_3 намного выше, чем k_2 . Что касается других форм азота, то в конце эксперимента, концентрация $N_{\text{общ}}$ практически не изменилась по сравнению с начальным значением и равнялась 0.40 мгN/л во всех опытах, то есть баланс суммы форм азота сохранился. Содержание нитратов ожидаемо возросло и составило 0.257 мгN/л.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что теория последовательных реакций первого порядка позволяет определять не только кинетические (константы скорости и периоды полупревращения), но и термодинамические (активационные) параметры реакций протекающих в водной среде. Обнаружено, что константа скорости реакции нитрификации значительно выше, чем реакции аммонификации. Для реакций аммонификации и нитрификации в воде Петрозаводской губы Онежского озера установлены невысокие температурные коэффициенты, что свидетельствует о

слабой зависимости их скоростей от температуры. Найденные значения γ могут быть использованы для прогноза изменения интенсивности круговорота азота в природных водах при изменении температуры. Низкие значения энергии активации обоих процессов свидетельствуют о преобладании биохимического направления исследованных превращений и невысоком энергетическом барьере при образовании переходного состояния на пути к образованию фермент-субстратного комплекса. Однако, согласно значительным отрицательным значениям энтропии активации, пространственные требования к образованию этих комплексов достаточно велики.

В заключение следует отметить, скорость реакций аммонификации и нитрификации при том содержании различных форм азота, которое наблюдается в незагрязненных природных водах, будет лимитироваться в первую очередь их концентрациями. Полученные нами кинетические закономерности применимы именно к таким условиям. Однако, при более высоких концентрациях азотсодержащих веществ интенсивность рассматриваемых реакций согласно кинетике Михаэлиса-Ментен станет определяться также и содержанием аммонифицирующих и нитрифицирующих организмов [17].

Автор благодарит ведущего химика О.И. Икко за выполнение химико-аналитических работ по определению форм азота в опытных пробах воды, а также д.ф.-м.н. С.Р. Богданова за участие в обсуждении полученных результатов.

Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (Института водных проблем Севера).

ЛИТЕРАТУРА

1. Леонов, А.В., Айзатуллин, Т.А., *Итоги науки и техники. Общая экология. Биоценология. Гидробиология*, Т. 4, 1977, Москва: ВИНТИ, с. 100.
2. Лозовик, П.А., Бородулина, Г.С., *Водные ресурсы*, 2009, Т. 36, № 6, с. 694.
3. Mitamura, O., Saijo, Y., *Mar. Biol.* 1980, vol. 58, № 2, p. 147.
4. Рыжаков, А.В., Лозовик, П.А., Куринная А.А., *Экологич. химия*, 2002. Т. 11, № 4, с. 237.
5. Кузнецов, С.И., Саралов, А.И., Назина Т.Н., *Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах*, Москва: Наука, 1985, 213 С.
6. Belser, L.W., Mays, E.L., *Appl. Environ. Microbiol.*, 1980, vol. 39, no 3, p. 505.
7. Somville, M.A. *Water Res.*, 1978, vol. 12, no 10, p. 843.
8. Эммануэль, Н.М., Кнорре, Д.Г., *Курс химической кинетики*, Москва.: Высшая школа, 1974, с. 181.
9. Рыжаков, А.В., Лозовик, П.А., Кукконен, Н.А., *Водные ресурсы*, 2010, Т. 37, № 1, с. 70.
10. РД 52.24.364-95. *Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего азота в водах фотометрическим методом после окисления персульфатом калия. Государственный стандарт СССР по гидрометеорологии. Гидрохимический институт. Ростов-на-Дону, 1995. 20 С.*
11. РД 52.24.380-95. *Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитратов в водах фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редуторе. Государственный комитет СССР по гидрометеорологии. Гидрохимический институт. Ростов-на-Дону, 1995. 16 С.*
12. РД 52.24.381-95. *Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитритов в водах фотометрическим методом с реактивом Грисса. Государственный комитет СССР по гидрометеорологии. Гидрохимический институт. Ростов-на-Дону, 1995. 11 С.*
13. РД 52.24.383-95. *Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония в водах фотометрическим методом в виде индофенолового синего. Государственный комитет СССР по гидрометеорологии. Гидрохимический институт. Ростов-на-Дону, 1995. 17 С.*
14. *Аналитические, кинетические и расчетные методы в гидрохимической практике*, Под ред. П.А. Лозовика, Н.А. Ефременко, СПб.: Нестор-История, 2017, 464 С.
15. Рыжаков, А.В., *Экол. хим*, 2006, Т. 15, Вып. 4, с.117.
16. Беккер, Г., *Введение в электронную теорию органических реакций*, Москва: Мир, 1977, с. 143.
17. Вапиров, В.В., Рыжаков, А.В., *Экол. хим.*, 2018, Т. 27, № 5, с. 258.

Temperature Dependence and Activation Parameters of the Ammonification and Nitrification Reactions in the Waters of Onega Lake

A. V. Ryzakov*

*Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences,
pr. A. Nevskogo 50, Petrozavodsk, 185030 Russia
e-mail: ryzhakov@nwpi.krc.karelia.ru

Abstract—Using the method of laboratory modeling “from a single sample” the temperature dependence of rate constants and activation parameters of the ammonification and nitrification reactions in Petrozavodsk Bay waters of Onega Lake were determined. A low value of activation enthalpy indicates a low activation barrier, and the large negative value of activation entropy indicates serious steric obstacles in the formation of the transition state of these reactions.

Keywords: biogenic elements, reaction rate, transition state, enzyme-substrate complex, activation energy, activation enthalpy, activation entropy, laboratory modeling, Onega Lake



Экологическая химия 2020, 29(2); 71–81.

СОДЕРЖАНИЕ РЯДА МЕТАЛЛОВ В ДИКОРАСТУЩЕЙ КРАПИВЕ ДВУДОМНОЙ (*Urtica dioica*) И ТИМЬЯНЕ ОБЫКНОВЕННОМ (*Thymus vulgaris*), КАК ИНДИКАТОР ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Л. Р. Арутюнян^{а,б*}, А. В. Манукян^в, Р. С. Арутюнян^б

^аНациональный аграрный университет Армении, ул. Теряна 74, Ереван, 0009 Армения

^бЕреванский государственный университет, ул. А. Манукяна 1, Ереван, 0025 Армения,

*e-mail: lusinehar@ysu.am

^вЦентральная аналитическая лаборатория, ЗАО “Лернаметалургияи Институт”,
ул. Ханджяна 19, Ереван, 0010 Армения

Поступило в редакцию 14 августа 2019 г.

Изучено содержание ряда металлов – Cu, Mo, Pb, Fe, Mn, Zn, в золе и в отваре крапивы двудомной (*Urtica dioica*) и тимьяне обыкновенном (*Thymus vulgaris*), которые широко применяются населением Республики Армения в пищу, в качестве лечебных отваров и чая. Образцы, в основном, собраны вблизи горнодобывающего и горно-обогачительного промышленных объектов, которые являются основными крупными источниками загрязнения окружающей среды в Республики Армения и в прилегающих местностях.

Ключевые слова: содержание металлов в растениях, крапива двудомная, тимьян обыкновенный, загрязненность окружающей среды, лекарственные растения

ВВЕДЕНИЕ

Все растения имеют способность накапливать разные вещества, в том числе металлы из среды обитания. Благодаря этому свойству, растения служат “индикатором” загрязненности окружающей среды [1–5]. Целенаправленное изучение растений на содержание металлов связано со следующими факторами:

(а) Посредством изучения содержания металлов в растениях можно определить степень загрязненности окружающей среды в данном локальном регионе;

(б) Выявив степень загрязнения растений металлами, можно оценить допустимость применения растений данного региона для разных целей.

В качестве объектов изучения выбраны два вида дикорастущих пищевых, лекарственных растений – крапива двудомная (*Urtica dioica*) и тимьян обыкновенный (*Thymus vulgaris*), которые растут повсюду и широко применяются населением Республики Армения (РА). Крапиву употребляют, в основном, в отварном виде (т.е. после термической обработки), тимьян – в качестве заварки чая (особенно сельское население),

а отвар крапивы и тимьяна – в лечебных целях [6, 7]. Выбор крапивы и тимьяна в качестве объектов исследований также обусловлено тем, что крапива из окружающей среды интенсивно накапливает Cu [1] – один из главных металлов-загрязнителей РА, так как является одним из основных добываемых металлов на территории РА, а тимьян, согласно [1], интенсивно накапливает Pb – один из наиболее опасных металлов для организма человека. Интерес к изучению содержания металлов в дикорастущих растениях, которые применяют в пищу и для фармацевтических целей, обусловлен еще и тем, что эти растения часто растут в непосредственной близости очагов загрязнения, и, тем самым, отражают последствия антропогенного воздействия [8–10].

На территории РА широко развита горнодобывающая и горно-обогатительная промышленность. Крупнейшими горнодобывающими промышленными комбинатами являются ЗАО “Зангезурский медно-молибденовый комбинат”, ЗАО “Капанский горно-обогатительный комбинат”, ЗАО “Агаракский медно-молибденовый комбинат”, которые сосредоточены на территории Сюникской области и ЗАО “Ахталинский горно-обогатительный комбинат”, Алавердский медеплавильный комбинат, находящиеся на территории Лорийской области. Эти предприятия занимаются эксплуатацией крупнейших месторождений Cu и Mo, сопутствующими металлами которых являются Fe, Zn, Mn, Pb, Au и т.д. [11]. В ходе горнодобывающих и горно-перерабатывающих работ значительное количество тяжелых металлов выбрасывается в окружающую среду. Антропогенное загрязнение окружающей среды токсичными металлами – одно из наиболее серьезных проблем современного мира. Несмотря на определенные усилия по снижению выбросов во многих странах, выбросы в окружающую среду ряда тяжелых металлов в результате деятельности человека составляют десятки (Cu, Ni, Zn, Cr) и сотни (Pb, V) тыс. тонн в год [12, 13].

Тяжелые металлы, как загрязнители окружающей среды, имеют ряд особенностей. Они не принимают участие в процессах самоочистки: в процессе миграции меняются только их

концентрации и формы содержания. Будучи вовлеченными во всевозможные пути и виды миграции и в биологический круговорот веществ, тяжелые металлы приводят к загрязнению всех естественных сфер жизнеобеспечения – вода, воздух, почва, и оказываются в пищевой цепочке [14]. В организм человека, который находится на вершине пищевой пирамиды, с пищей поступает 40–50% токсичных веществ, в том числе и тяжелые металлы [15]. Способность тяжелых металлов накапливаться в живых организмах приводит к возникновению как специфических болезней (природные аномалии и отклонения развития, соматические хронические и эндокринные болезни), так и к ослаблению иммунной системы и росту уровня общих заболеваний. Кроме прямого токсичного действия, тяжелым металлам свойственны так называемые долговременные эффекты, которые разлагают основоположительные функции организма – репродуктивность и наследственность. Это особо тревожно, так как опасность возникает не для отдельных организмов, а для последующих поколений.

Важность представленных исследований определяется некоторыми факторами:

(а) целью исследований является анализ содержания металлов в дикорастущих крапиве и тимьяне, которые, как уже было отмечено выше, широко применяются населением РА, растут повсюду на территории РА и являются растениями, которые хорошо накапливают металлы из окружающей среды [1, 2], тем самым имея цель выявить воздействие промышленных объектов, главным образом горнодобывающей и горно-обогатительной промышленности, на загрязненность растений (окружающей среды) металлами;

(б) важно было выявить, растения (окружающая среда), которые растут вдали от очагов загрязнения, также подвергаются воздействию промышленных выбросов или нет;

(в) выявить содержание металлов в отваре крапивы и тимьяна, которые широко применяются населением РА.

Для этих целей было изучено содержание Cu, Mo, Pb, Fe, Mn, Zn в золе и в отваре высушенных образцов крапивы двудомной (*Urtica dioica*)

Таблица 1. Нормирование содержания микроэлементов в растениях^а

Показатель	Содержание металлов в золе, мг/кг (сухого вещества)					
	Cu	Mo	Pb	Fe	Mn	Zn
Содержание [18]:						
– дефицитное	< 5.0	<1.0	–	< 50.0	< 20.0	< 20.0
– нормальное	6.0–15.0	1.0–20.0	2.0–14.0	50.0–250.0	25.0–250.0	25.0–250.0
– токсичное	> 20.0	–	–	–	> 500.0	> 400.0
Минеев В.Г. [19]	2.0–12.0	–	0.1–5.0	–	–	15.0–150.0
Среднее в растительности континентов [20]	8.0	–	1.3	200.0	205.0	30.0
ПДК для чая [21, 22]	100.0	–	6.0–10.0	–	–	–
Приказ N06 МЗ РА [23]	0.5	–	–	–	–	–

^а “–” – нет данных

и тимьяна обыкновенного (*Thymus vulgaris*), собранных в разных регионах РА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Образцы крапивы двудомной (*Urtica dioica*) и тимьяна обыкновенного (*Thymus vulgaris*) – партии соцветий с прилегающими стеблями и листьями, были собраны в июле 2018 г.; согласно [14], именно к этому времени накопление металлов в растениях достигает максимума. Образцы были собраны из разных местностей: г. Ереван – Разданское ущелье, административный район Канакер–Зейтун; Котайская область – склоны горы Атис, г. Цахкадзор (центральная часть города), склоны горы Цахкунянц, окрестности монастыря Гегард, г. Раздан, территория ЗАО “Раздан-Цемент”, поселок-санаторий Анкаван; Вайоцзорская область – с. Малишка; Гехаркуникская область – г. Мартуни, с. Туджур; Сюникская область – г. Каджаран, с. Каджаран, с. Лернадзор, отрезок дороги с. Лернадзор – г. Капан, с. Татев; Лорийская область – г. Алаверди, монастырь Ахпат, монастырь Ахтала, с. Ахтала, г. Ванадзор (центральная часть города), местность Теж Лер (местность, прилегающая к шоссе Дилижан-Ванадзор), г. Степанаван, с. Мецаван; Тавушская область – г. Дилижан, г. Иджеван, г. Ноемберян, монастырь Гошаванк, с. Цахкаван; Ширакская область – г. Гюмри, монастырь

Аричаванк. Количество каждого индивидуального образца, которое было анализировано, равно 10, в таблицах представлено среднее содержание металлов.

Методы. Собранные образцы растений были тщательно вымыты дистиллированной водой для удаления пыли и загрязнений с поверхности растений, высушены на воздухе в тени и измельчены механической мельницей до порошкообразного состояния. Образцы озоляли в микроволновке при 400°C в течение 2 ч. Для экстракции подвижных форм металлов 1 г золы помещали в 250–300 мл колбу, добавляли 30–40 мл “царской водки”, после чего кипятили в течение 3 ч до получения остатка в 10–15 мл, остужали до комнатной температуры и фильтровали [16]. Полученную кислотную смесь подвергали анализу методом атомной абсорбции на спектрометре PG-990 для количественного определения металлов в образцах золы [17].

Отвар тимьяна/крапивы приготавливали в соответствии с указаниями Государственной Фармакопеи РФ ОФС.1.4.1.0018.15: Настои и отвары. Содержание металлов в жидкости определяли методом атомной абсорбции на спектрометре PG-990.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание металлов в золе крапивы/ тимьяна. Литературные значения содержания ме-

таллов в растениях и экспериментально определенные значения содержания металлов в крапиве и тимьяне представлены в табл. 1–3.

Как следует из данных табл. 2, содержание Mo и Zn в образцах крапивы, собранных на территории г. Еревана, практически находится в норме. В то же время, содержание Cu, Pb, Fe в образцах крапивы, собранных на территории г. Еревана, превышает нормативные значения. На территории г. Еревана отсутствуют крупные производственные объекты, в результате эксплуатации которых в окружающую среду могли бы выбрасываться тяжелые металлы. Следовательно, основным источником загрязнения являются выбросы автотранспорта: как известно, вместе с выхлопными газами автомобилей в окружающую среду выбрасывается большое количество металлов [24]. Следует особо отметить, что образцы крапивы были собраны вдали от автострад и полученные данные являются отражением общего экологического состояния г. Еревана. О высоком содержании металлов в растениях, растущих на территории г. Еревана, указано также в [25–28]. Содержание изученных металлов в образцах крапивы и тимьяна, собранных со склон горы Агис, кроме Mo, превышает средние значения содержания металлов в золе растений, особо опасным является высокое содержание канцерогенного Pb (образцы были собраны с высоко расположенной местности, непосредственно вблизи горы Агис отсутствуют промышленные объекты, а также не осуществляется добыча ископаемых). Гора Агис является потухшим вулканическим массивом, на котором расположено Абовянское апатит-магнетитовое месторождение [29]. Можно предположить, что именно этим фактором обусловлено высокое содержание металлов.

Цахкадзор – популярный горнолыжный и климатический курорт, расположенный у подножия горы Цахкунянц. Как следует из данных, представленных в табл. 2, содержание металлов в образцах крапивы, собранных в центре г. Цахкадзор, значительно превышает нормативные значения. Можно предположить, что это также является результатом интенсивного автомобильного движения в г. Цахкадзор. В то же время, в образцах крапивы, собранных со склона горы Цахкунянц, содержание Pb находится в пределах допустимого,

хотя содержание Cu превышает допустимую концентрацию. Похожие результаты получены и для образцов, собранных вблизи монастыря Гегард. Однако, в образцах крапивы, собранных на территории поселка-санатория Анкаван, содержание Pb почти вдвое превышает норму. В образцах крапивы, собранных на территории г. Раздан и ЗАО “Раздан-Цемент” содержание Pb, Cu, Fe в несколько раз превышает допустимые значения, но как причину однозначно обозначить деятельность предприятия ЗАО “Раздан-Цемент”, исходя из общей картины полученных результатов, считаем некорректным.

В образцах крапивы, растущей на территории с. Малишка Вайоцзорской области РА, содержание Pb, Mn и Zn не превышает средние допустимые значения. В Вайоцзорской области РА отсутствуют крупные производственные объекты, и область находится далеко от горнодобывающих и горнообогатительных центров (очагов загрязнений).

В образцах крапивы, собранных в Гехаркуникской области, содержание Mo и Zn находится в пределах допустимого, а содержание остальных металлов превышает средние значения. В то же время, в образцах тимьяна содержание только Mo находится в пределах допустимого. На территории Гехаркуникской области производится добыча золота (Сотское золоторудное месторождение), в результате которой тяжелые металлы в окружающую среду практически не выбрасываются. Согласно стратегической программе регионального развития Гехаркуникской области 2017 г. [30] качество воды рек Гехаркуникской области, оценивалось как “средний” (3-й класс загрязненности), или “неудовлетворительный” (4-й класс загрязненности). Исходя из этого, можно предположить, что высокое содержание металлов в образцах крапивы и тимьяна, собранных на территории Гехаркуникской области, является результатом миграции металлов загрязненными водами рек.

Как уже отмечалось, в Сюникской области сосредоточены крупнейшие горнодобывающие и горно-перерабатывающие комбинаты РА – Зангезурский медно-молибденовый комби-

Таблица 2. Среднее содержание металлов в золе крапивы растущей на территории РА^а

Местность	Содержание металлов в золе, мг/кг (сухого вещества)					
	Cu	Mo	Pb	Fe	Mn	Zn
г. Ереван (столица РА)						
Разданское ущелье	60.0	20.0	60.0	2000.0	–	140.0
Административный район Канакер-Зейтун	60.0	10.0	70.0	2800.0	–	150.0
Котайская область						
Склоны горы Атис	60.0	10.0	100.0	17900.0	500.0	210.0
г. Цахкадзор (центральная часть города)	90.0	30.0	50.0	2300.0	140.0	240.0
Склоны горы Цахкунянц	50.0	10.0	1.0	900.0	660.0	420.0
Окрестности монастыря Гегард	40.0	20.0	1.0	1400.0	160.0	280.0
г. Раздан	40.0	10.0	50.0	3100.0	–	160.0
Территория ЗАО “Раздан-Цемент”	50.0	10.0	60.0	3400.0	–	120.0
Поселок-санаторий Анкаван	40.0	10.0	30.0	1800.0	–	140.0
Войцзорская область						
с. Малишка	50.0	10.0	2.0	3100.0	150.0	220.0
Гехаркуникская область						
г. Мартуни	80.0	10.0	30.0	520.0	150.0	160.0
Сюникская область						
г. Каджаран	700.0	1900.0	2200.0	11500.0	–	350.0
с. Каджаран	2000.0	720.0	360.0	8000.0	–	150.0
с. Лернадзор	1100.0	200.0	100.0	12200.0	–	250.0
Отрезок дороги с. Лернадзор –	370.0	100.0	250.0	11500.0	–	250.0
г. Капан						
с. Татев	80.0	10.0	1.8	2100.0	–	140.0
Лорийская область						
г. Алаверди	440.0	10.0	400.0	11500.0	–	480.0
Монастырь Ахпат	310.0	10.0	50.0	2400.0	–	240.0
Монастырь Ахтала	240.0	10.0	10.0	11000.0	–	380.0
с. Ахтала	190.0	10.0	30.0	3700.0	–	400.0
г. Ванадзор	40.0	10.0	10.0	3600.0	–	190.0
Местность Теж Лер (шоссе Дилижан-Ванадзор)	50.0	10.0	30.0	1400.0	–	270.0
г. Степанаван	30.0	10.0	10.0	5000.0	–	150.0
г. Ташир	50.0	10.0	10.0	11400.0	–	170.0
с. Мецаван	10.0	10.0	10.0	3000.0	–	100.0

Таблица 2. (продолжение)

Тавушская область						
г. Дилижан	40.0	3.0	10.0	1300.0	–	530.0
г. Иджеван	20.0	10.0	20.0	9600.0	–	120.0
г. Ноемберян	30.0	20.0	2.0	3500.0	–	170.0
Монастырь Гошаванк	30.0	1.0	2.0	1600.0	–	170.0
с. Цахкаван	10.0	10.0	2.5	5000.0	–	100.0
Ширакская область						
г. Гюмри	10.0	10.0	2.0	2000.0	–	110.0
Монастырь Аричаванк	4.0	20.0	10.0	3600.0	–	90.0

^a “–” – нет данных

Таблица 3. Среднее содержание металлов в золе тимьяна растущего на территории РА^a

Местность	Содержание металлов в золе, мг/кг (сухого вещества)					
	Cu	Mo	Pb	Fe	Mn	Zn
Котайская область						
Склоны горы Атис	210.0	10.0	130.0	2400.0	800.0	350.0
Гехаркуникская область						
г. Мартуни	120.0	10.0	40.0	3200.0	310.0	380.0
с. Туджур	140.0	10.0	120.0	5000.0	270.0	320.0
Сюникская область						
с. Татев	18.0	10.0	20.0	3900.0	–	200.0
Лорийская область						
г. Степанаван	60.0	6.0	3.0	2800.0	–	240.0
с. Мецаван	70.0	10.0	10.0	6300.0	–	480.0
Тавушская область						
с. Цахкаван	40.0	10.0	2.0	4000.0	–	180.0
Ширакская область						
г. Гюмри	30.0	10.0	20.0	7400.0	–	480.0

^a “–” – нет данных

нат (вблизи г. Каджаран), Капанский горно-обога- тительный комбинат (г. Капан), Агаракский мед- но-молибденовый комбинат (вблизи г. Агарак). Как результат, наиболее высокое содержание ме- таллов среди исследованных образцов крапивы выявлено именно в образцах, собранных вблизи г. Каджаран и Капан (содержание Pb, Cu и Mo на несколько порядков превышает средние до- пустимые значения). Каджаранское место- рождение эксплуатируется открытым способом и это особо негативно сказывается на состоя- нии окружающей среды локальной местности.

Высокое содержание ряда тяжелых металлов– Mo, Cu, Pb, Ni, также было обнаружено в почве г. Каджаран, вблизи Зангезурского медно-молиб- денового комбината и в водах рек, протекающих вблизи хвостохранилищ Зангезурского медно-мо- либденового комбината и Капанского горно-обо- гатительного комбината [31, 32]. В то же время, в образцах крапивы и тимьяна из с. Татев, которое находится на расстоянии ~50 км от ближайшего очага загрязнения (Капанский горно-обога- тительный комбинат, г. Капан), содержание Mo и Pb нахо- дится в пределах средних допустимых значений.

Из данных, приведенных в табл. 2 также следует, что в образцах крапивы, собранных на территории г. Алаверди, с. Ахтала, монастырей Ахтала и Ахпат (находится ~ 10 км от г. Алаверди), содержание Pb и Cu выше средних допустимых значений, однако содержание Mo находится в пределах средних допустимых значений. В г. Алаверди находится медеплавильный комбинат, а в пределах с. Ахтала, напротив монастыря Ахтала, находится горнодобывающий и горно-обогащительный ЗАО “Ахталинский горнообогащительный комбинат”. Следовательно, высокое содержание Pb и Cu в образцах крапивы, собранных из этих мест, надо рассматривать как следствие загрязнения окружающей среды выбросами медеплавильного и горнодобывающего комбинатов. Согласно литературным данным [33], высокое содержание Cu (приблизительно в 20 раз превышающее предельно допустимую концентрацию [ПДК]) и Pb (приблизительно в 1.7 раз превышающее ПДК) наблюдалось также при анализе почвы г. Алаверди. В образцах крапивы, собранных в других местностях Лорийской области, содержание Pb и Mo – находится в пределах допустимых значений, Cu – выше средне-допустимого значения. Те же закономерности выявлены и для тимьяна. В образцах крапивы, собранных в местности Теж Лер, содержание Pb превышает допустимое значение; местность находится на пути от Дилижана в Ванадзор, эта часть дороги также является частью автомагистрали Ереван-Тбилиси,



Рис. 1. Карта Республики Армения. Содержание металлов в норме в образцах крапивы и тимьяна, растущих на территории, отмеченной зелеными кружками, содержание металлов выше нормы в образцах крапивы и тимьяна, растущих на территории, отмеченной красными кружками.

и можно предположить, что высокое содержание Pb результат загрязнения окружающей среды выбросами выхлопных газов [24]. Из данных табл. 2, 3 можно сделать важное заключение: определенные значения содержания особо опасных металлов в образцах крапивы и тимьяна, собранных на расстоянии в 45–50 км от

Таблица 4. Содержание металлов в отваре крапивы, растущей на территории РА^{а, б}

Местность	Содержание металлов в отваре, мг/л					
	Cu	Mo	Pb	Fe	Mn	Zn
г. Мартуни	*	0.005	*	0.210	*	0.910
с. Цахкаван	*	0.020	0.040	*	–	0.190
с. Татев	*	0.160	*	*	–	1.520
г. Степанаван	*	0.030	0.040	*	–	0.450
г. Ташир	*	0.040	0.030	*	–	0.310
с. Мецаван	*	0.020	0.020	–	–	0.190
г. Иджеван	*	*	0.010	0.020	–	0.045
г. Гюмри	*	0.030	0.040	*	–	0.450
Монастырь Аричаванк	*	0.060	0.030	*	–	0.600

а “–” – нет данных; б “*” – не обнаруживаются.

Таблица 5. Содержание металлов в отваре тимьяна растущего на территории РА^{а, б}

Местность	Содержание металлов в отваре, мг/л					
	Cu	Mo	Pb	Fe	Mn	Zn
Склоны горы Атис	*	0.013	*	0.100	0.390	0.011
г. Мартуни	*	0.012	*	0.100	0.440	0.010
с. Туджур	*	0.013	*	0.100	0.480	0.013
с. Цахкаван	*	*	0.010	*	–	0.060
г. Степанаван	*	*	0.010	*	–	0.110
с. Мецаван	*	*	0.010	*	–	0.160
г. Ноемберян	*	*	0.020	*	–	0.080
г. Гюмри	*	*	0.010	*	–	0.090

а “–” – нет данных; б “*” – не обнаруживаются.

источников загрязнения (расстояние Алаверди-Степанаван ~45.5 км, Алаверди-Ташир – ~50 км; Алаверди-Ванадзор – ~50 км) указывают, что выбросы комбинатов не распространяются очень далеко и, в основном, оказывают вред окружающей среде локальной местности.

В образцах крапивы и тимьяна, собранных в Тавушской и Ширакской областях, где отсутствуют крупные производственные объекты, содержание металлов практически находится в пределах допустимого, кроме Cu.

На рис. 1 представлена карта Армении, на которой красными кружками отмечены регионы, загрязненные металлами, зелеными- незагрязненные.

Содержание металлов в отваре крапивы/ тимьяна. Отвар, настой и чай – водные извлечения растений, в которые переходит лишь некоторая часть металлов (в некоторых случаях от 50 до 90%) [34]. Отвары изученных растений, как уже отмечалось, применяются в лекарственных целях [6, 7] и в качестве чая. Исходя из этого, было определено количество металлов в отваре крапивы и тимьяна. Содержание металлов в отваре изучено в тех образцах, которые наименее загрязнены тяжелыми металлами (содержание металлов в отварах крапивы и тимьяна, которые растут непосредственно вблизи очагов загрязнения, не изучалось). Полученные данные представлены в табл. 4, 5. В РА содержание металлов в лекарственных растительных отварах и чаях не нормируется и, для оценки допусти-

мости содержания металлов в отварах крапивы и тимьяна, полученные данные сравнивались с ПДК металлов в питьевой воде. Согласно [35], в питьевой воде ПДК для Cu – 1.00 мг/л, Mo – 0.25 мг/л, Pb – 0.03 мг/л, Fe – 0.30 мг/л, Mn – 0.10 мг/л, Zn – 5.00 мг/л. Данные табл. 4, 5 выявили, что содержание металлов в отваре крапивы и тимьяна практически не превышает ПДК для питьевой воды. Исключением является Mn, содержание которого в отваре тимьяна в 4–6 раз превышает ПДК. К сожалению, у нас нет данных о содержании Mn в отваре крапивы и сделать обобщенный вывод невозможно.

ВЫВОДЫ

Анализируя полученные данные можно обобщить:

(а) В образцах крапивы, собранных в г. Каджаран, Алаверди и с. Ахтала, которые являются центрами горнодобывающей и горно-обогачительной промышленности, обнаружено высокое содержание наиболее опасных металлов – Pb, Cu, Mo, свидетельствующее, что окружающая среда в этих регионах сильно загрязнена перечисленными металлами (согласно статистическим данным Национального института здравоохранения Армении [36], наиболее высокий показатель обнаружения новообразований наблюдается в Лорийской области, в тоже время согласно данным всемирной организации здравоохранения по показателям смертности от онкологических заболеваний за 2018 г. Армения занимает 2 место в мире [37]).

(б) В образцах крапивы, собранных вдали от центров горнодобывающей отрасли (~40–50 км), содержание Pb и Mo находится в пределах допустимых концентраций, что дает основание заключить, что регионы, находящиеся сравнительно далеко от центров горнодобывающей и горно-обогатительной отраслей, не загрязнены металлами-загрязнителями горнодобывающей промышленности. К таким же выводам пришли Казарян и др. [38].

(в) Во всех образцах крапивы содержание Cu превышает нормативные значения. Как уже отмечалось, для крапивы характерно накопление Cu в большом количестве [1].

(г) Содержание Pb высоко в образцах тимьяна, растущего вдали от центров горнодобывающей и горно-перерабатывающей промышленности (с. Татев, с. Туджур, г. Мартуни, г. Гюмри). Отметим, что высокое содержание Pb было установлено для многих видов растений РА [39].

(д) Во всех образцах крапивы и тимьяна содержание Fe на 10–20 порядков выше нормативного содержания. К сожалению, в литературе отсутствуют данные о содержании Fe в растениях РА. Для крапивы и тимьяна, растущих в других гео-климатических условиях, содержание Fe невелико, в пределах 20–700 мг/кг [40–47];

(е) В отваре крапивы и тимьяна, собранных вдали от очагов загрязнения, не содержится Cu, а содержание особо опасных Pb и Mo практически находится в пределах допустимого;

(ж) В отваре тимьяна содержание Mn превышает ПДК для питьевой воды, однако ввиду того, что содержание других металлов находится ниже ПДК, можно допустить, что каждодневное использование отвара тимьяна в качестве чая не нанесет существенный вред организму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чистяков, Ю.В., *Основы бионеорганической химии*, Москва: Химия-КолосС, 2007, 539 С.
2. Чертко, Н.К., Чертко, Э.Н., *Геохимия и экология химических элементов*, Минск: Издательский центр БГУ, 2008, 140 С.
3. Khoramnejadian, S., Saeb, K., *J. Earth, Environ. Health Sci.*, 2015, vol. 1, pp. 58–60.
4. Malandrino, M., Abollino, O., Buoso, S., Giacomino, A., Gioia, C., Mentasti, E., *Chemosphere*, 2011, vol. 82, pp. 169–178.
5. Nouri, J., Khorasani, N., Lorestani, B., Karami, M., Hassani, A.H., Yousefi, N., *Environmental Earth Science*, 2009, vol. 59, pp. 315–323.
6. Золотницкая, С.Я., *Лекарственные ресурсы флоры Армении*, Ереван: Авторское издание, 2014, Т. 1, с. 249.
7. Золотницкая, С.Я., *Лекарственные ресурсы флоры Армении*, Ереван: Авторское издание, 2014, Т. 2, с. 295.
8. Baranowska, I., Srogi, K., Włochowicz, A., Szczepanik, K., *Polish J. Environ. Studies*, 2002, vol. 11, pp. 467–471.
9. Zheljazkov, V.D., Jeliaskova, E.A., Kovacheva, N., Dzhurmanski, A., *Environ. Exp. Botany*, 2008, vol. 64, pp. 207–216.
10. Трубина, М.Р., Воробейчик, Е.Л., *Растит. рес.*, 2013, Вып. 3, сс. 203–222.
11. *World Bank. 2016. Armenia: strategic mineral sector sustainability assessment*. Washington, D.C.: World Bank Group, 2016.
12. Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., *Trace elements from soil to human*, Berlin: Springer-Verlag, 2007, 550 P.
13. Emenike, C.U., Jayanthi, B., Agamuthu, P., Fauziah, S.H., *Environmental Review*, 2018, vol. 26, pp. 156–168.
14. Chaplygin, V., Minkina, T., Mandzhieva, S., Burachevskaya, M., Sushkova, S., Poluektov, E., Antonenko, E., Kumacheva, V., *Environ. Monitor. Asses.*, 2018, vol. 190, pp. 124–142.
15. Карпова, Е.А., *Труды биогеохимической лаборатории*. Т. 24. Москва: Наука, 2003, сс. 76–87.
16. *Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. ГОСТ 26929-94*. Москва: Стандартинформ, 2010, сс. 112–122.
17. *Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов. ГОСТ 30178-96*. Москва: Стандартинформ, 2010, сс. 24–32.
18. Ильин, В.Б., *Тяжелые металлы в системе почва-растение*. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1991, 151 С.

19. Минеев, В.Г., *Экологические проблемы агрохимии*. Москва: Издательство МГУ, 1988, с. 285.
20. Добровольский, В.В., *Почвоведение*, 1997, № 4, сс. 431–441.
21. СанПин 2.3.2.560-96. *Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов*. Москва, 1996.
22. СанПин 2.3.2.1078—01. *Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов*. Москва, 2001.
23. *Гигиенические требования, предъявляемые к безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов*. Приказ МЗ РА, 2010.
24. Голохваст, К.С., Чернышев, В.В., Угай, С.М., *Экология человека*, 2016, № 1, сс. 9–14.
25. Нерсисян, Г.С., Оганесян, А.А., *Известия государственного аграрного университета Армении*, 2009, № 3, сс. 44–49.
26. Оганесян, А.А., Нерсисян, Г.С., Хачатрян, Л.Р., *Альм. совр. науки и образования*, 2015, № 8, сс. 100–104.
27. Сагателян, А.К., *Особенности распределения тяжелых металлов на территории Армении*, Ереван: Изд. ЦЭНИС НАН РА, 2004, 157 с.
28. Калачян, Л.М., Кочарян, К.А., Аристакесян, А.А., Асагрян, А.З., *Биологический журнал Армении*, 2015, Т. 1, № 67, сс. 50–54.
29. Саруханян, Л.Б., *Минералогия, геохимия и генезис Абовянского апатит магнетитового месторождения*. Ереван: Изд. АН Армянского ССР, 1970, 183 С.
30. *Стратегическая программа регионального развития Гехаркуникской области за 2017–2025 гг.* Гавар, Армения, 2017.
31. Gevorgyan, G.A., Movsesyan, H.A., Grigoryan, K., Ghazaryan, K.A., *Proceedings of the YSU (Chemistry and Biology)*, 2015, № 2, pp. 50–55.
32. Gevorgyan, G.A., Danielyan, A.A., Grigoryan, K.V., Minasyan, S.H., *Proceedings of the YSU (Chemistry and Biology)*, 2011, № 3, pp. 50–53 (in Armenian).
33. Ишханян, Ю.Р., Сантросян, А.В., Андреасян, Н.А., *Мед. наука Армении НАН РА*, 2017, Т. LVII, № 4, сс. 105–113.
34. Ефремов, А.А., Шаталина, Н.В., Стрижева, Е.Н., Первышина, Г.Г., *Хим. раст. сырья*, 2002, № 3, сс. 53–56.
35. *Вода питьевая. Гигиенические требования, предъявляемые к качеству воды центральных систем водоснабжения. Контроль качества*. Приказ МЗ Республики Армения № 876 от 25 декабря 2002 г. N 2-III-U.2-1 об утверждении санитарных норм и правил.
36. Андреасян, Д., Базарчян, А., Симонян, С., Мурадян, Г., Симонян, А., Матевосян, М., Торосян, А., Саргсян, Ш., Галстян Н., *Статическая годовая книга “Здоровье и здравоохранение”*, Национальный институт здравоохранения им. академика С. Авдаляна, Ереван, Армения, 2018, 248 С. (на армянском).
37. WHO, *Global health observatory data responsibility, cancer, age-standardized death rates by country*. <http://apps.who.int/gho/data/view.main.A1110>.
38. Ghazaryan, K.A., Gevorgyan, G.A., Movsesyan, H.S., Ghazaryan, N.P., Grigoryan, K.V., *Int. J. Environ. Ecol. Eng.*, 2015, vol. 9, № 5, pp. 422–427.
39. Межунц, Б.Х., *Бюлл. ботан. сада Саратов. гос. унив.*, 2005, Т. 4, сс. 155–160.
40. Dreshaj, A., Nikqi, H., Muzlijaj, H., Fekaj, F., Beqiraj, I., *Int. J. Therm. Technol.*, 2013, vol. 3, pp. 60–62.
41. Rafajlovska, V., Kavrakovski, Z., Simonovska, J., Srbinska, M., *Quality of Life*, 2013, vol. 4, pp. 26–30.
42. Dimitrijević, V.D., Krstić, N.S., Stanković, M.N., Arsić, I., Nikolić, R.S., *Adv. Technol.*, 2016, vol. 5, pp. 17–22.
43. Adhikari, B.M., Bajracharya, A., Shrestha, A.K., *Food Science and Nutrition*, 2016, vol. 4, pp. 119–124.
44. Dghaim, R., Khatib, S.A., Rasol, H., Khan, M.A., *J. Environ. Public Health*, 2015, vol. 4, pp. 1–6.
45. Ababneh, F.A., *Int. J. Anal. Chem.*, 2017, vol. 14, pp. 1209–1212.
46. Mihaljev, Z., Zivkov-Balos, M., Cupić, Z., Jaksić, S., *Acta Polon. Pharm.*, 2014, vol. 71, pp. 385–391.
47. Pytlakowska, K., Kita, A., Janoska, P., Połowniak, M., Kozik, V., *Food Chemistry*, 2012, vol. 135, pp. 494–501.

Content of a Number of Metals in Wild-Growing Stinging Nettle (*Urtica Dioica*) and Thyme (*Thymus Vulgaris*), as Indicator of Environmental Pollution of Republic of Armenia

L. R. Harutyunyan^{a,b*}, A. M. Manukyan^c, and R. S. Harutyunyan^b

^a Chair of General Chemistry, Armenian National Agrarian University,
Teryan 74, Yerevan, 0009 Armenia
*e-mail: lusinehar@ysu.am

^b Chair of Inorganic and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Yerevan State University,
A. Manukyan 1, Yerevan, 0025 Armenia

^c "Lernametalurgiayi Institute" CJSC, Khanjyan 19, Yerevan, 0010 Armenia

Abstract—The content of a number of metals – Cu, Mo, Pb, Fe, Mn, Zn, have been studied in ash and infusion of stinging nettle (*Urtica dioica*) and thyme (*Thymus vulgaris*), which are widely used by population of Republic of Armenia in food, as herbal infusions and tea. The samples mainly have been collected near mining and processing industrial objects, which are main major sources of environmental pollution in Republic of Armenia, and in the surrounding area.

Keywords: metals content, stinging nettle, thyme, environmental pollution, herbal plants



Экологическая химия 2020, 29(2); 82–93.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ГОРОДОВ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

**А. О. Корунов*, И. С. Халиков, В. А. Сурнин,
М. А. Запевалов, В. Г. Булгаков**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение
“Научно-производственное объединение “Тайфун”,
ул. Победы 4, г. Обнинск, 249038 Россия
e-mail: korunov-ao@rpatyphoon.ru

Поступило в редакцию 21 января 2020 г.

Представлены результаты анализа содержания бенз(а)пирена и других высокомолекулярных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в пробах атмосферного воздуха, отобранных в 2018 г. в промышленных городах Красноярского края на государственной наблюдательной сети Росгидромета. Измерения ПАУ проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием флуориметрического детектора. Среднемесячные концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе превышали 10 ПДК_{с.с.} в г. Минусинске, г. Лесосибирске, г. Красноярске и г. Ачинске. Максимальное среднемесячное содержание бенз(а)пирена за период наблюдений в 2018 г. было обнаружено в г. Минусинске (январь, 90 ПДК_{с.с.}) и г. Лесосибирске (январь, 59 ПДК_{с.с.}). Исследованы основные причины, формирующие повышенные уровни загрязнения атмосферного воздуха ПАУ. Показана сезонная изменчивость в содержании бенз(а)пирена и других ПАУ в атмосферном воздухе городов Красноярского края с максимумом в зимнее время и минимумом в летний сезон. Среднегодовая концентрация бенз(а)пирена в атмосферном воздухе в 2018 г. убывала в ряду г. Минусинск (17.2 нг/м³), г. Лесосибирск (12.4 нг/м³), г. Красноярск (6.5 нг/м³), г. Ачинск (3.6 нг/м³), г. Норильск (0.6 нг/м³). Такая же тенденция снижения концентраций в этом ряду городов характерна и для других ПАУ. Уровень загрязнения атмосферного воздуха бенз(а)пиреном в городах Минусинск, Лесосибирск, Красноярск в 2018 г. характеризуется как “очень высокий”. Показана пирогенная природа ПАУ в атмосфере обследованных городов Красноярского края с помощью молекулярных соотношений.

Ключевые слова: загрязнение, воздух, бенз(а)пирен, ПАУ, Красноярский край, ВЭЖХ

ВВЕДЕНИЕ

Наблюдения за уровнем загрязнения атмосферного воздуха городов являются одной из основных задач государственной системы мониторинга природной среды и осуществляются территориальными подразделениями Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромета).

Одной из наиболее острых проблем городов Красноярского края является загрязнение атмосферного воздуха. Уровень загрязнения атмосферы в городах Красноярск, Лесосибирск, Минусинск, Норильск характеризуется как “очень высокий”, в г. Ачинске – “высокий” [6]. Данные города включены в приоритетный список городов с наибольшим уровнем загрязнения атмосферы в Российской

Федерации. Среди веществ, определяющих высокий уровень загрязнения атмосферного воздуха, одно из ведущих мест занимает бенз(а)пирен (БаП).

В годовом ходе концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе России обычно возрастают в зимний период при максимальном режиме работы объектов теплоэнергетики и наибольших выбросов, а также при снижении переноса атмосферного воздуха [1].

Бенз(а)пирен, единственный из приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), подлежит в России обязательному контролю (ПДК_{с.с.} в воздухе – 1 нг/м³), включен в перечень загрязняющих веществ, в отношении которых для атмосферного воздуха применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды [5, 8].

Бенз(а)пирен является высокомолекулярным ПАУ, к этой группе обычно относят вещества с довольно высокой молекулярной массой ($M > 250$), содержащие от 5 и более конденсированных ароматических колец. В атмосферном воздухе они преимущественно сорбированы на твердых аэрозольных частицах, которые могут переноситься воздушными массами, и, в отличие от низкомолекулярных ПАУ с меньшим числом циклов (от 2 до 3), меньше подвержены разложению и обладают наибольшей канцерогенной и мутагенной активностью и другими токсичными свойствами [10, 17, 23]. В промежуточном положении между низкомолекулярными и высокомолекулярными ПАУ находятся флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен и хризен, которые имеют 4 конденсированных ароматических кольца, и в зависимости от температуры могут быть как в газовой фазе, так и на аэрозольных частицах.

Для решения задач, связанных с идентификацией наиболее вероятных источников загрязнения атмосферного воздуха, актуальным является определение не только одного бенз(а)пирена, индикаторного представителя ПАУ, но и изучение состава других полициклических ароматических

углеводородов. Состав ПАУ в зависимости от происхождения (биогенное, петрогенное, пирогенное) может существенно различаться, что можно использовать для идентификации источников их поступления, природных или антропогенных.

Молекулярные соотношения изомерных ПАУ являются классическими показателями, которые позволяют предварительно идентифицировать источники их поступления в природные объекты [12–14, 21].

Источники поступления ПАУ в атмосферный воздух, связанные в основном с процессами горения органических веществ, достаточно многочисленны и имеют как природное, так и антропогенное происхождение [18]. К главным источникам загрязнения атмосферного воздуха городов полициклическими ароматическими углеводородами входят объекты топливно-энергетического, металлургического, нефтехимического, машиностроительного комплексов и автомобильный транспорт [7, 11, 12]. Считается, что “техногенная” составляющая ПАУ в максимальной степени представлена высокомолекулярными 4 – 6-циклическими соединениями [10].

Формирование уровней загрязнения ПАУ атмосферного воздуха городов определяется объемами и составом выбросов из антропогенных источников, а также особенностями ландшафта и метеорологических условий распространения загрязняющих веществ. Наблюдаемые концентрации ПАУ в любой момент времени представляют собой баланс прямой эмиссии, с одной стороны, трансформации, сухого осаждения и вымывания осадками – с другой.

Для надежного определения ПАУ в объектах природной среды, в том числе атмосферном воздухе, используют современные методы анализа с высокой селективностью и чувствительностью, метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуориметрическим детектированием является одним из них [2, 19].

Целью настоящей работы являлась оценка уровней содержания бенз(а)пирена и других ПАУ

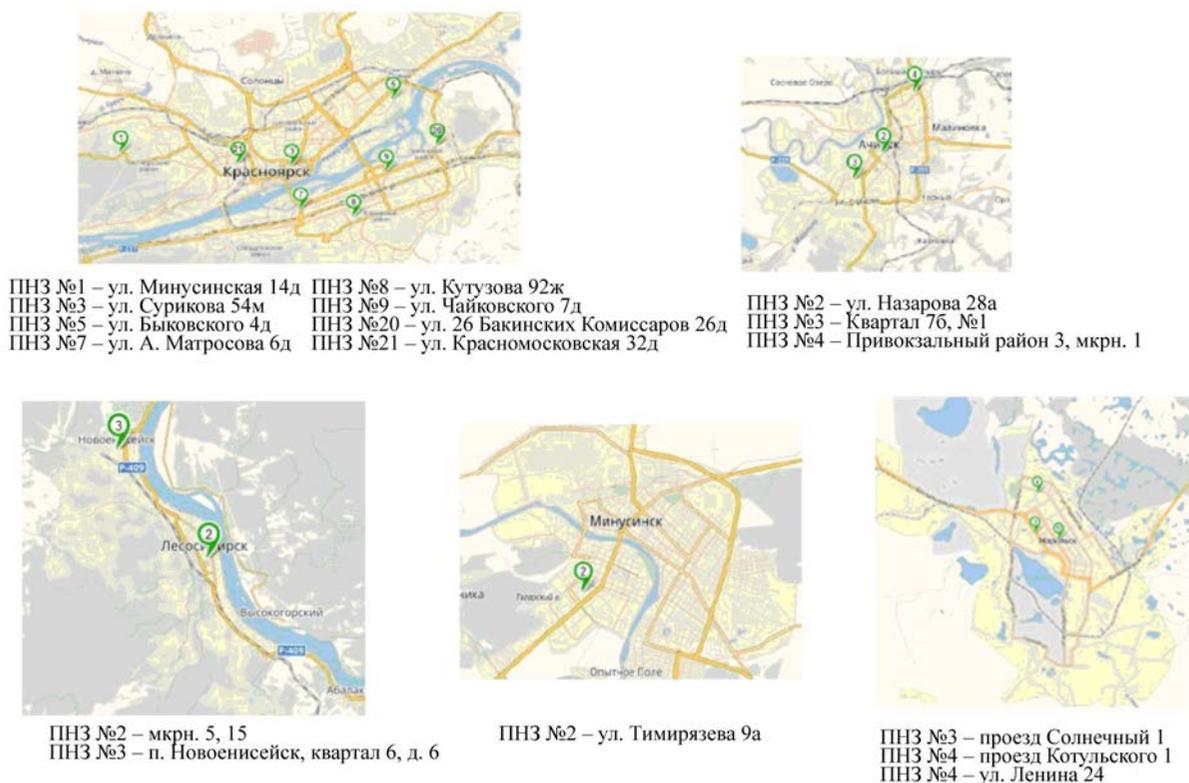


Рис. 1. Схемы размещения стационарных постов наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха в городах: Красноярск, Ачинск, Лесосибирск, Минусинск, Норильск.

в атмосферном воздухе промышленных центров Красноярского края в 2018 году с использованием метода ВЭЖХ и идентификация вероятных источников их поступления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор проб. Наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха ПАУ проводились в пяти крупных промышленных центрах – Красноярске, Ачинске, Минусинске, Лесосибирске, Норильске, расположенных на территории Красноярского края в 2018 г.

Отбор проб воздуха осуществлялся по действующим программам на 17 стационарных постах государственной наблюдательной сети подразделением ФГБУ “Среднесибирское УГМС” Росгидромета в соответствии с требованиями РД.52.04.186-89.

Схемы размещения стационарных постов отбора проб для каждого города приведены на рис. 1.

Наиболее плотная сеть наблюдений ФГБУ “Среднесибирское УГМС” действует в г. Красноярске. Она состоит из 8 стационарных постов наблюдений за загрязнениями (далее – ПНЗ), расположенных на территории 7 районов города (рис. 1).

Отбор проб на содержание ПАУ проводили на стационарных постах в соответствии с РД.52.04.186.89 путем прокачки атмосферного воздуха через аэрозольные фильтры марки АФА–ВП–20 со скоростью примерно 100 дм³/мин в течение 20–30 мин шесть дней в неделю в 01, 07, 13 и 19 ч по местному времени. Одновременно фиксировали метеорологические параметры (направление и скорость ветра, температура и влажность воздуха, атмосферное давление). Анализ объединенных месячных проб на содержание ПАУ проводили в аккредитованной лаборатории Института проблем мониторинга ФГБУ “НПО “Тайфун” (г. Обнинск).

Пробоподготовка и анализ. Фильтры с аэрозольными частицами, отобранные в течение месяца в соответствии с планом, объединяли для каждого ПНЗ, помещали в стеклянную колонку объемом 150–250 см³ и экстрагировали гексаном (объемом до 200 мл). Экстракт упаривали, растворяли в 1.8 мл ацетонитрила, переносили в виалу и анализировали аликвоту методом ВЭЖХ.

Для идентификации и количественного определения индивидуальных ПАУ использовали метод ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием. Измерения проводили на хроматографе “LC–20 Prominence” (Shimadzu), состоящего из детектора “RF–20A”, вакуумного дегазатора DGU–20A₃, насоса LC–20AD, автосамплера SIL–20A и термостата CTO–20A, с колонкой SUPELCOSIL LC–PAH (150×4.6 мм, 5 мкм) и защитным картриджем C18 (4×2 мм) от фирмы Phenomenex в условиях градиентного элюирования смесью ацетонитрила и воды от 55% до 100%, при скорости потока 1.0 мл/мин и температуре колонки 40°C. Объем ввода аликвоты составлял от 5 до 10 мкл. С помощью программного обеспечения “LC Solution” устанавливали оптимальные длины волн возбуждения и эмиссии. В качестве градуировочных стандартов использовали стандартные растворы индивидуальных ПАУ и их смесей производства фирмы “Supelco” и “Dr. Ehrenstorfer GmbH”. В качестве аналитического сигнала использовали площадь пика. Степень извлечения ПАУ из фильтров по методу “введено–найдено” составляла от 70 до 80%, значительных матричных эффектов не наблюдалось. Методика обеспечивала выполнение измерений с погрешностью, не превышающей 25%, при доверительной вероятности 0.95.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В пробах атмосферного воздуха обследуемых городов Красноярского края в 2018 г. были идентифицированы и количественно определены следующие ПАУ: флуорантен (FLU), пирен (PYR), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (CHR), бенз(б)флуорантен (BbF), бенз(к)флуорантен (BkF), бенз(а)пирен,

дибенз(а,һ)антрацен (DBahA), бенз(ɡ,һ,і)перилен (BPL) и инден[1,2,3-с,д]пирен (INP). Суммарная концентрация ПАУ в работе представлена как сумма 10 полиаренов (от 4 до 6 конденсированных колец).

Результаты по среднемесячному и среднегодовому содержанию бенз(а)пирена и суммы 10 ПАУ в атмосферном воздухе городов Красноярского края приведены в табл. 1 и 2.

Загрязнение атмосферного воздуха бенз(а)пиреном и другими ПАУ определяли по значениям измеренных концентраций (в нг/м³). Для оценки степени загрязнения измеренная концентрация бенз(а)пирена сравнивалась с его среднесуточной предельной допустимой концентрацией (ПДК_{с.с.} – 1 нг/м³). Содержание других ПАУ в настоящее время в атмосферном воздухе российскими нормативными документами не регламентируется.

Климатические условия Красноярского края характеризуются как неблагоприятные для рассеивания загрязняющих веществ, территория относится к зоне высокого потенциала загрязнения атмосферы (ПЗА). Частые застои воздуха, высокая повторяемость приземных инверсий, слабые ветра, туманы и другие неблагоприятные метеорологические явления приводят к накоплению примесей в атмосфере и формированию высоких уровней загрязнения воздуха [Безуглая, 1986].

По данным 2018 г. в атмосферном воздухе обследуемых городов Красноярского края зафиксировано за год 37 случаев, когда среднемесячные концентрации бенз(а)пирена превысили гигиенический норматив (ПДК_{с.с.}) в 10 и более раз: в Красноярске в 22 случаях из 96, Ачинске в 2 из 24, Минусинске в 5 из 12, Лесосибирске в 8 из 24 (табл. 1). В г. Норильске не было обнаружено экстремально высоких концентраций бенз(а)пирена в атмосферном воздухе.

Следует отметить сезонную изменчивость содержания ПАУ: в зимний период в атмосферном воздухе городов получены наиболее высокие значения концентраций бенз(а)пирена и других высо-

Таблица 1. Среднемесячное содержание бенз(а)пирена (нг/м³) в атмосферном воздухе городов Красноярского края в 2018 г.

Посты наблюдений	Месяцы наблюдений												Среднее за год, $n = 12$
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
г. Ачинск													
ПНЗ № 3	6.4	8.1	3.1	2.1	0.7	не опр.	1.0	0.9	0.8	0.6	7.1	9.0	3.6
ПНЗ № 4	13.4	5.6	2.4	1.0	1.2	1.1	0.4	0.8	1.1	1.0	4.7	11.3	3.7
Среднее по городу, $n = 2$	9.9	6.8	2.7	1.5	0.9	1.1	0.7	0.8	0.9	0.8	5.9	10.1	3.6
г. Красноярск													
ПНЗ № 1	8.9	14.8	6.6	5.1	1.4	1.2	2.0	2.5	3.8	6.6	4.4	17.2	6.2
ПНЗ № 3	15.7	22.3	9.6	2.7	1.2	1.0	2.5	2.0	3.3	5.7	4.8	30.7	8.5
ПНЗ № 5	9.3	14.1	6.4	2.9	1.1	1.2	2.5	1.5	1.8	2.7	7.0	21.6	6.0
ПНЗ № 7	18.2	не опр.	5.1	2.3	1.1	1.4	1.4	1.0	1.8	4.3	3.5	12.3	4.8
ПНЗ № 8	16.5	11.1	10.0	3.2	1.0	0.9	1.0	1.2	1.9	4.3	6.8	16.9	6.2
ПНЗ № 9	12.3	8.6	5.8	4.2	0.8	0.8	1.6	1.3	0.8	1.6	3.3	13.4	4.5
ПНЗ № 20	17.2	20.9	10.9	3.4	1.4	1.2	1.0	2.0	1.4	3.7	7.4	16.5	7.3
ПНЗ № 21	17.9	22.3	6.8	3.4	1.2	1.2	1.4	1.4	1.9	2.5	5.5	21.8	7.3
Среднее по городу, $n = 8$	14.5	16.3	7.6	3.4	1.1	1.1	1.7	1.6	2.1	3.9	5.3	18.8	6.5
г. Минусинск													
ПНЗ № 2	89.9	29.8	19.0	5.4	0.8	1.1	1.0	1.3	2.6	5.4	12.8	36.8	17.2
г. Лесосибирск													
ПНЗ № 2	59.5	27.1	5.6	2.6	0.8	1.1	1.4	1.4	1.8	1.8	2.8	10.2	9.7
ПНЗ № 3	58.4	24.2	16.7	6.5	0.1	0.8	1.4	2.8	3.0	4.9	25.5	35.1	15.1
Среднее по городу, $n = 2$	59.0	25.6	11.1	4.6	0.4	0.9	1.4	2.1	2.4	3.3	14.2	22.6	12.4
г. Норильск													
ПНЗ № 3	0.4	0.1	0.2	0.3	2.0	0.2	0.2	0.3	0.1	0.3	0.3	0.4	0.4
ПНЗ № 4	0.2	0.1	0.5	1.1	0.5	0.6	0.3	0.7	0.3	0.5	1.9	0.9	0.6
ПНЗ № 11	0.3	0.2	0.4	1.3	0.5	0.3	0.3	0.4	0.1	0.5	1.8	4.0	0.8
Среднее по городу, $n = 3$	0.3	0.1	0.4	0.9	1.0	0.4	0.3	0.5	0.2	0.5	1.3	1.8	0.6

комолекулярных ПАУ (табл. 1, 2). В г. Норильске сезонная изменчивость концентрации ПАУ в атмосферном воздухе выражена слабо, в отличие от других обследованных городов Красноярского края.

Среди наиболее значимых факторов роста концентраций ПАУ в зимний сезон, ответственный за основной вклад в среднегодовое содержание, можно назвать: увеличение объемов всех видов сжигаемого топлива; неблагоприятные метеоро-

Таблица 2. Среднемесячное содержание суммы 10 ПАУ (нг/м³) в атмосферном воздухе городов Красноярского края в 2018 г.

Посты наблюдений	Месяцы наблюдений												Среднее за год, $n = 12$
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
г. Ачинск													
ПНЗ № 3	122.7	150.3	58.6	56.2	18.4	0.0	35.7	30.5	19.6	17.2	81.9	94.4	57.1
ПНЗ № 4	225.4	116.4	56.2	30.8	31.3	33.9	12.1	28.8	25.7	20.5	65.4	119.2	63.8
Среднее по городу, $n = 2$	174.0	133.4	57.4	43.5	24.9	33.9	23.9	29.7	22.7	18.9	73.6	106.8	61.9
г. Красноярск													
ПНЗ № 1	163.5	274.4	103.3	104.3	27.3	31.4	43.9	44.4	52.6	77.3	50.0	204.1	98.0
ПНЗ № 3	286.4	461.3	147.0	74.3	32.4	27.2	54.0	50.2	50.1	65.6	60.1	362.6	139.3
ПНЗ № 5	185.9	297.0	108.7	83.6	27.4	35.9	55.8	41.2	38.4	39.2	79.5	249.8	103.5
ПНЗ № 7	307.5	0.0	79.8	54.6	27.7	40.5	31.8	28.9	34.5	49.1	47.1	159.9	71.8
ПНЗ № 8	278.3	213.8	156.1	85.6	23.5	29.9	28.7	37.0	37.6	55.0	73.7	197.4	101.4
ПНЗ № 9	243.5	185.4	103.8	102.3	21.9	24.6	35.9	40.3	22.7	27.1	40.7	163.3	84.3
ПНЗ № 20	314.8	377.7	162.5	83.0	39.4	37.1	23.2	41.5	31.9	48.3	84.6	200.5	120.4
ПНЗ № 21	324.9	420.4	119.4	90.5	30.4	34.9	34.1	35.5	33.9	34.7	66.5	275.5	125.1
Среднее, $n = 8$	263.1	278.7	122.6	84.8	28.8	32.7	38.4	39.9	37.7	49.5	62.8	226.6	105.5
г. Минусинск													
ПНЗ № 2	1532.5	526.0	274.8	166.5	23.1	33.2	41.3	56.0	45.0	75.0	134.5	468.1	281.3
г. Лесосибирск													
ПНЗ № 2	924.1	388.8	81.6	72.4	22.2	35.9	41.7	48.0	39.3	19.3	26.4	87.4	148.9
ПНЗ № 3	945.7	350.9	207.3	124.6	29.9	34.2	47.0	57.7	49.5	42.3	234.1	297.3	201.7
Среднее по городу, $n = 2$	934.9	369.8	144.4	98.5	26.1	35.0	44.4	52.8	44.4	30.8	130.3	192.4	175.3
г. Норильск													
ПНЗ № 3	8.1	1.6	5.2	9.0	47.0	7.0	5.1	5.2	2.1	6.1	4.0	7.1	9.0
ПНЗ № 4	5.0	2.8	8.0	28.8	9.0	17.7	4.7	19.6	3.9	7.8	16.1	15.6	11.6
ПНЗ № 11	6.6	3.4	8.0	31.7	8.2	12.1	5.1	6.8	1.9	7.6	15.7	43.7	12.6
Среднее по городу, $n = 3$	6.6	2.6	7.1	23.1	21.4	12.3	5.0	10.5	2.6	7.2	11.9	22.1	11.0

логические условия для удаления загрязняющих веществ; уменьшение температуры окружающего воздуха, а также снижения активности фотохимических процессов трансформации ПАУ, окисления озоном и взаимодействия с оксидами азота и свободными радикалами.

Максимальные среднемесячные концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе на территории Красноярского края в 2018 г. были зафиксированы в г. Минусинске (89.9 ПДК_{с.с.}, январь, ПНЗ № 2), г. Лесосибирске (59.5 ПДК_{с.с.}, январь, ПНЗ № 2), г. Красноярске (30.7 ПДК_{с.с.}, декабрь, ПНЗ № 3), г. Ачинске (13.4 ПДК_{с.с.}, январь, ПНЗ № 4)

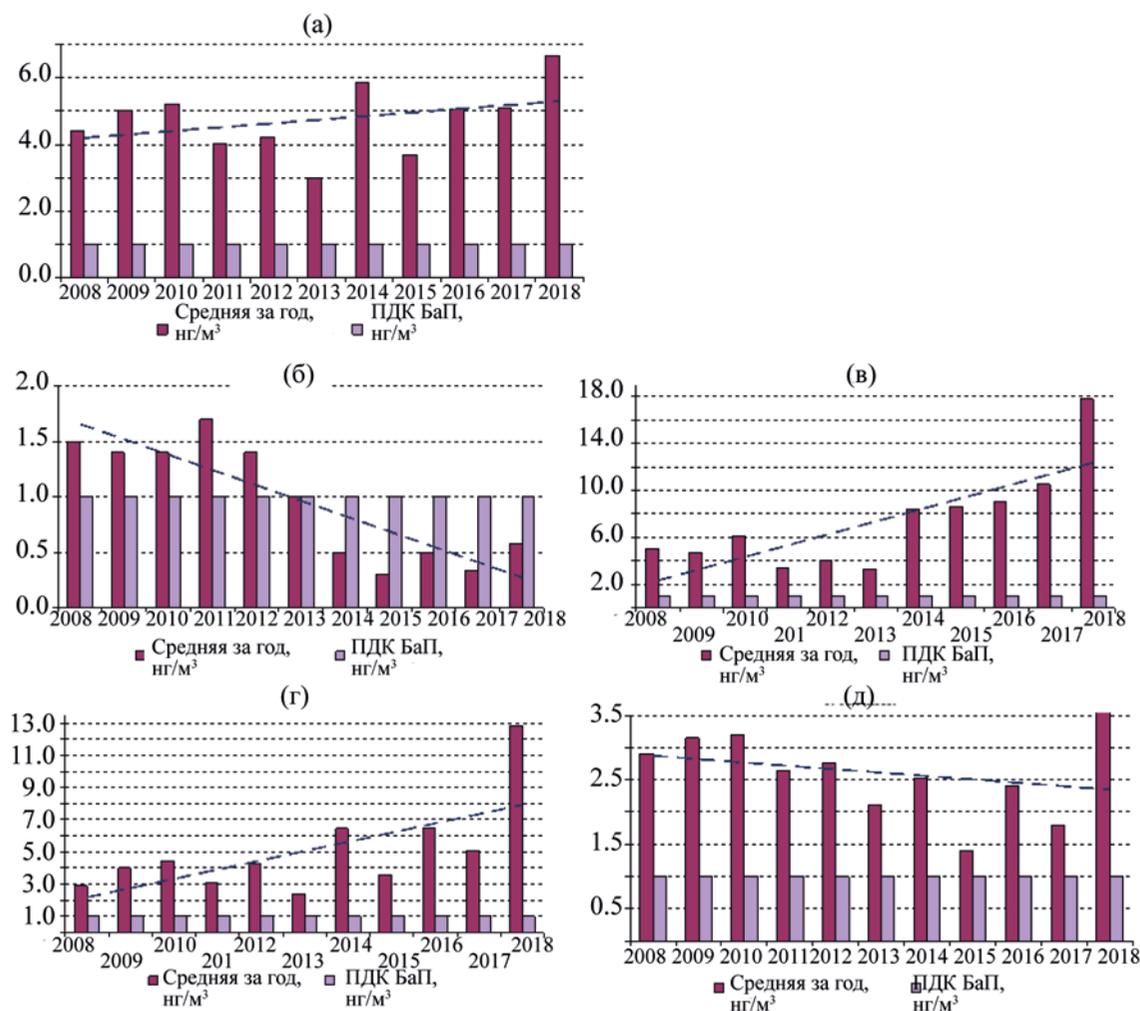


Рис. 2. Тенденции изменения среднегодовых концентраций бенз(а)пирена в атмосферном воздухе городов Красноярского края за период 2008–2018 гг.: (а) Красноярск, (б) Ачинск, (в) Лесосибирск, (г) Минусинск, (д) Норильск.

и в г. Норильске ($4.0 \text{ ПДК}_{\text{с.с.}}$, декабрь, ПНЗ № 11). Такая же тенденция наблюдалась для суммы ПАУ (табл. 2).

Как и следовало ожидать, минимальные концентрации БаП и других ПАУ в атмосферном воздухе городов Красноярского края, за исключением г. Норильска, обнаружены в летний сезон.

Учитывая выраженный сезонный характер уровней загрязнения атмосферного воздуха г. Минусинска и г. Лесосибирска бенз(а)пиреном и другими ПАУ, и, исходя из преимущественно индивидуальной застройки этих городов, среди наиболее вероятных источников их поступления в

атмосферный воздух следует считать автономные источники теплоснабжения.

Средние за год концентрации бенз(а)пирена превысили гигиенический норматив в атмосферном воздухе всех обследуемых городов, кроме г. Норильска (табл. 1, рис. 2). Наибольшая из среднегодовых концентраций бенз(а)пирена ($17.2 \text{ ПДК}_{\text{с.с.}}$) наблюдалась в г. Минусинске. Результаты анализа проб атмосферного воздуха в городах Красноярского края, за исключением г. Норильска, показывают повышенные концентрации ПАУ, сопоставимые по нормируемому БаП с результатами наблюдений предыдущих лет (рис. 2).

Таблица 3. Средние значения и интервал (min–max) молекулярных соотношений в атмосферном воздухе городов Красноярского края, 2018 г.

Город, количество проб (<i>n</i>)	FLT/(FLT+PYR)		BaA/(BaA+CHR)		INP/(INP+BPL)	
	среднее	min–max	среднее	min–max	среднее	min–max
Ачинск, <i>n</i> = 24	0.55	0.52–0.62	0.51	0.38–0.66	0.41	0.26–0.51
Красноярск, <i>n</i> = 96	0.56	0.50–0.66	0.49	0.37–0.65	0.40	0.25–0.56
Минусинск, <i>n</i> = 12	0.55	0.53–0.65	0.56	0.47–0.70	0.42	0.27–0.57
Лесосибирск, <i>n</i> = 24	0.56	0.52–0.65	0.52	0.45–0.62	0.41	0.28–0.53
Норильск, <i>n</i> = 36	0.55	0.50–0.63	0.50	0.31–0.63	0.38	0.22–0.57

На рис. 2 представлены тенденции изменения среднегодовых усредненных по всем постам в городах концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе городов Красноярского края с 2008 по 2018 год.

Стоит отметить, что за период наблюдения за концентрацией бенз(а)пирена в атмосферном воздухе в 2018 году наблюдалось самое высокое его среднегодовое содержание в городах Красноярске, Ачинске, Минусинске и Лесосибирске.

Из рис. 2 следует, что в период с 2008 по 2018 гг. в промышленных городах Красноярского края отмечаются разнонаправленные тенденции изменения уровней загрязнения атмосферного воздуха бенз(а)пиреном. В городах Красноярске, Минусинске, Лесосибирске зафиксирован рост среднегодовой концентрации. В г. Норильске отмечен нисходящий тренд среднегодовой концентрации BaP за период 2008–2018 гг. (рис. 2), вероятно это может быть связано с переходом объектов теплоэнергетики с угля на газ.

Наблюдения за содержанием BaP и других ПАУ в атмосферном воздухе г. Красноярска показали близость концентраций ПАУ на разных ПНЗ города (табл. 1, 2), несмотря на их разделение, на “городские фоновые” (ПНЗ №1), “промышленные” вблизи предприятий (ПНЗ № 8, 9, 20), “авто” вблизи автомагистралей в районах с интенсивным движением транспорта (ПНЗ № 3) и “жилые” (ПНЗ № 5, 7, 21). Результаты показывают, что деление на категории является условным, так как практически все районы города расположены в зоне влияния выбросов промышленных предприятий,

отопительных и производственных котельных, автотранспорта.

Анализ происхождения ПАУ в окружающей среде представляет довольно сложную задачу. В большинстве случаев этот анализ сводится к идентификации источников загрязнения пирогеиной или петрогеиной природы с использованием молекулярных соотношений ПАУ [12, 13, 14, 21]. Для оценки источников поступления ПАУ в атмосферный воздух городов Красноярского края использовали профили содержания полиаренов и значения следующих молекулярных соотношений (табл.3) – FLT/(FLT+PYR), BaP/(BaP+CHR), INP/(INP+BPL).

Для ПАУ с молекулярной массой 202 соотношение FLT/(FLT+PYR) < 0.4, как правило характерно для петрогенного источника поступления, а соотношение > 0.5 указывает на горение травы, древесины, угля [12, 16, 20, 22, 25]. Промежуточное значение (0.4–0.5) характеризует горение жидкого топлива. Результаты по среднему значению соотношения FLT/(FLT+PYR) в атмосферном воздухе городов Красноярского края на сетевых пунктах наблюдений в 2018 г. приведены в табл. 3. Значения молекулярного соотношения FLT/(FLT+PYR) в воздухе городов находятся в интервале 0.50–0.66, что обусловлено пирогенными источниками. Сезонной изменчивости этого соотношения не наблюдается, что может говорить об устойчивости к фотохимической трансформации этой пары ПАУ.

Для ПАУ с молекулярной массой 228 соотношение BaA/(BaA+CHR) < 0.2 указывает на петрогенное происхождение ПАУ, в то время как соотношение > 0.35 служит индикатором процессов

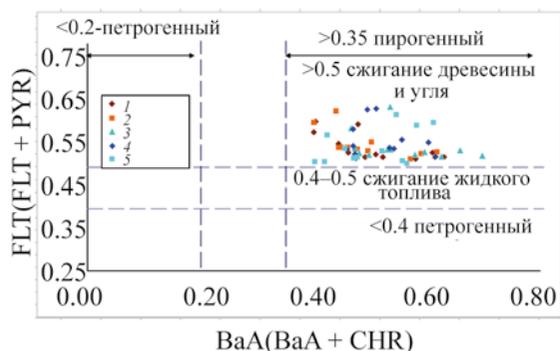


Рис. 3. Сравнение диагностических соотношений FLT/(FLT+PYR) и BaA/(BaA+CHR) в атмосферном воздухе городов Красноярского края, 2018 г: (1) Ачинск, (2) Красноярск, (3) Минусинск, (4) Лесосибирск, (5) Норильск.

горения органического материала [12, 16, 20, 22, 25]. Промежуточные значения от 0.2 до 0.35 отвечают смешанному (петрогенному и пирогенному) генезису. Результаты по среднему значению соотношения BaA/(BaA+CHR) в атмосферном воздухе городов Красноярского края (табл.3) показывают на пирогенные источники поступления ПАУ.

Для ПАУ с молекулярной массой 276 в соотношении INP/(INP+BPL) значение показателя < 0.2 является индикатором петрогенного происхождения, в то время как показатель соотношения > 0.5 характерен для сжигания древесины и угля, промежуточное значение 0.2–0.5 отвечает сжиганию нефти [12, 16, 20, 22, 25]. Значения молекулярного соотношения INP/(INP+BPL) находятся в интервале 0.22–0.57 (табл. 3) и обусловлены пирогенными источниками, при этом прослеживается сезонная изменчивость этого соотношения в воздухе с максимумами в зимнее время и минимумами в летний сезон.

Для повышения надежности идентификации источников загрязнения атмосферного воздуха используют одновременно несколько коэффициентов молекулярных соотношений ПАУ.

Распространенным способом наглядного представления результатов идентификации источников загрязнения (оценки петрогенного или пирогенного происхождения ПАУ) является использование перекрестных графиков сравнения со-

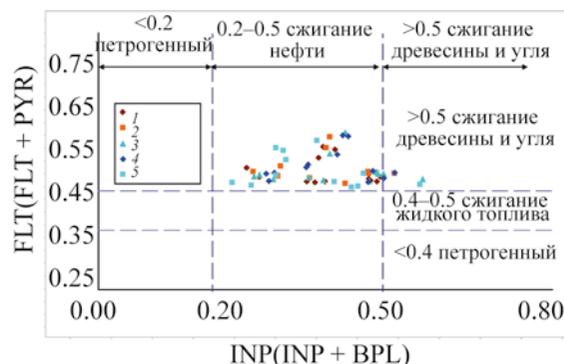


Рис. 4. Сравнение диагностических соотношений FLT/(FLT+PYR) и INP/(INP+BPL) в атмосферном воздухе городов Красноярского края, 2018 г: (1) Ачинск, (2) Красноярск, (3) Минусинск, (4) Лесосибирск, (5) Норильск.

отношений BaA/(BaA+CHR) и FLT/(FLT+PYR), INP/(INP+BPL) и FLT/(FLT+PYR), BaA/(BaA+CHR) и INP/(INP+BPL). Результаты, подтверждающие значительную роль пирогенных источников (сжигания нефтепродуктов, угля, древесины) в поступлении ПАУ в объекты природной среды для городов Красноярского края, приведены на рис. 3–5.

В то же время более детально определить вклад отдельных источников поступления ПАУ (производство алюминия, ТЭЦ, котельные, автономные источники теплоснабжения, автотранспорт) в формирование повышенных уровней загрязнения атмосферного воздуха городов Красноярского края не представляется возможным.

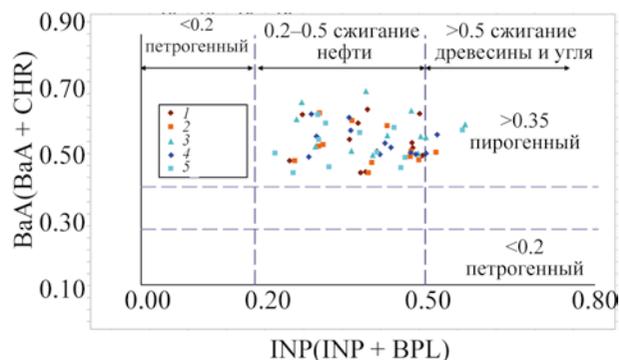


Рис. 5. Сравнение диагностических соотношений BaA/(BaA+CHR) и INP/(INP+BPL) в атмосферном воздухе городов Красноярского края, 2018 г: (1) Ачинск, (2) Красноярск, (3) Минусинск, (4) Лесосибирск, (5) Норильск.

Следует учитывать, что трансформация и миграция ПАУ в атмосферном воздухе при существенном удалении от источника может приводить к перестройке молекулярных соотношений по сравнению с исходными загрязнениями, и таким образом затруднять идентификацию источников поступления [12, 15]. Кроме того, разные источники ПАУ могут накладываться друг на друга и затруднять идентификацию [12, 24].

ВЫВОДЫ

(а) Загрязнение атмосферного воздуха промышленных городов Красноярского края (Красноярск, Ачинск, Минусинск, Лесосибирск, Норильск) полициклическими ароматическими углеводородами крайне неоднородно, как по городам, так и по сезонам. Среднемесячные концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе в 2018 г. превышали 10 ПДК_{с.с.} в г. Минусинске, г. Лесосибирске, г. Красноярске и г. Ачинске.

(б) Показана сезонная изменчивость в содержании БаП и других ПАУ в атмосферном воздухе городов Красноярского края с максимумом в зимнее время и минимумом в летний сезон. Максимальное среднемесячное содержание бенз(а)пирена за период наблюдений в 2018 г. были обнаружены в г. Минусинске (январь – 90 ПДК_{с.с.}) и г. Лесосибирске (январь – 59 ПДК_{с.с.}).

(в) За период с 2008 по 2018 гг. в промышленных городах Красноярского края отмечаются разнонаправленные тенденции изменения уровня загрязнения атмосферного воздуха бенз(а)пиреном. В городах Красноярске, Минусинске, Лесосибирске зафиксирован рост среднегодовой концентрации. В г. Норильске отмечен нисходящий тренд среднегодовой концентрации БаП за период 2008–2018 гг.

(г) Среднегодовая концентрация бенз(а)пирена в атмосферном воздухе в 2018 г. составила в г. Минусинске (17.2 нг/м³), г. Лесосибирске (12.4 нг/м³), г. Красноярске (6.5 нг/м³) и г. Ачинске (3.6 нг/м³). Минимальная концентрация бенз(а)

пирена (среднегодовая – 0.6 нг/м³) наблюдалась в г. Норильске.

(д) Автономные источники теплоснабжения (малые котельные, домовые печи частного сектора) в зимний период могут являться основным источником поступления ПАУ в атмосферный воздух малых городов (Минусинск, Лесосибирск, Ачинск).

(е) Использование диагностических молекулярных соотношений FLT/(FLT+PYR), BaA/(BaA+CHR), INP/(INP+BPL) показало, что в городах Красноярского края содержание ПАУ в атмосферном воздухе обусловлено пирогенными источниками поступления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ануфриева, А.Ф., Загайнова, М.С., Ивлева Т.П., Любушкина, Т.М., Смирнова, И.В., *Ежегодник состояния загрязнения атмосферы в городах на территории России за 2016 г.* ФГБУ “Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова”, Санкт-Петербург, 2017, 228 С.
2. Басова, Е.М., Иванов, В.М., *Вестник Моск. Ун-та. Сер.2. Химия*, 2011, Т. 52, № 3. сс. 163–174.
3. Безуглая, Э.Ю., *Мониторинг состояния загрязнения атмосферы в городах.* Ленинград: Гидрометеиздат, 1986, 199 С.
4. Безуглая, Э.Ю., Смирнова, И.В., *Воздух городов и его изменения*, СПб.: Астерион, 2008, 254 С.
5. ГН 2.1.6.1338-03. “Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест”, Москва, 2003.
6. *Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2017 год*, Росгидромет, 2018. <http://downloads.igce.ru/publications/reviews/review2017.pdf>.
7. Пшенин, В.Н., *Транспорт как источник полициклических ароматических углеводородов в окружающей среде*, Москва: ВИНТИ, 1995, 19 С.
8. *Распоряжение Правительства Российской Федерации от 8 июля 2015 года N 1316-р “Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды”*.

9. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы, Москва, 1989, 615 С.
10. Ровинский, Ф.Я., Теплицкая, Т.А., Алексеева, Т.А., *Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1988, 224 С.
11. Суздорф, А.Р., Морозов, С.В., Кузубова, Л.И., Аншиц Н.Н., Аншиц, А.Г., *Хим. интерес. устойч. разв.*, 1994, № 2, сс. 511–540.
12. Халиков, И.С., *Экол. хим.*, 2018, Т. 27, № 2, сс. 76–85.
13. Хаустов, А. П., Редина, М. М., *Вода: химия и экология*, 2014, № 12, сс. 98–107.
14. Цибарт, А.С., Геннадиев, А.Н., *Почвоведение*, 2013, № 7, сс.788–802.
15. Dvorska, A., Lammel, G., Klanova, J., *Atmospher. Environ.*, 2011, vol. 45, pp. 420–427.
16. Hu, J., Liu, C.Q., Zhang, G.P., Zhang, Y.L., *Atmospher. Res.*, 2012, vol. 118, pp. 271–279.
17. IARC (International agency for Research on Cancer). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposure*. Lyon, France, 2010, vol. 92, 853 P.
18. Keyte, I.J., Harrison, R.M., Lammel, G., *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, pp. 9333–9391.
19. Pandey, S.K., Kim, K.H., Brown, R.J.C., *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2011, vol. 30, no 11, pp. 1716–1739.
20. Ravindra, K., Sokhi, R., Grieken, R.V., *Atmospher. Environ.*, 2008, vol. 42, pp. 2895–2921.
21. Stogiannidis, E., Laane, R., *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 2015, vol. 234, pp. 49–133.
22. Tobiszewski, M., Namiesnik, J., *Environ. Poll.*, 2012, vol. 162, pp. 110–119.
23. *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, U.S. Department of Health and Human Services, 1995, 457 P.
24. Wang, Z., Fingas, M., Shu, Y.Y., Sigouin, L., Laudriault, M., Lambert, P., Turpin, R., Campagna, P., Mullin, J., *Environ. Sci. Technol.*, 1999, vol. 33. pp. 3100–3109.
25. Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., *Org. Geochem.*, 2002, vol. 33, pp. 489–515.

Pollution of Atmospheric Air of Krasnoyarsk Region Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

A. O. Korunov*, I. S. Khalikov, V. A. Surnin,
M. A. Zapevalov, and V. G. Bulgakov

*Federal State Budgetary Institution "Scientific and production Association" Typhoon",
ul. Pobedy 4, Obninsk, 249038 Russia
e-mail: korunov-ao@rpatyphoon.ru

Abstract—The results of the analysis of content of benzo(a)pyrene and other high-molecular polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric air samples collected in 2018 in industrial cities of the Krasnoyarsk territory on the state observation network of Roshydromet are presented. PAH measurements were performed by high performance liquid chromatography using a fluorometric detector. Average monthly concentrations of benzo(a)pyrene in atmospheric air exceeded 10 MPCs.s. in Minusinsk, Lesosibirsk city, the city of Krasnoyarsk and Achinsk. The maximum average monthly content of benzo(a)pyrene for the observation period in 2018 were found in Minusinsk (January, 90 MPCs.s.) and Lesosibirsk (January, 59 MPCs.s.). The main reasons forming the increased levels of air pollution of PAHs are investigated. Seasonal variability in the content of benzo(a)pyrene and other PAHs in the atmospheric air of the cities of the Krasnoyarsk territory with a maximum in winter and a minimum in summer is shown. The average annual concentration of benzo(a)pyrene in the atmospheric air in 2018 decreased in the series Minusinsk (17.2 ng/m³), Lesosibirsk (12.4 ng/m³), Krasnoyarsk (6.5 ng/m³), Achinsk (3.6 ng/m³), Norilsk (0.6 ng/m³). The same trend of decreasing concentrations in this number of cities is also characteristic of other PAHs. The level of air pollution with benzo(a)pyrene in the cities of Minusinsk, Lesosibirsk, Krasnoyarsk in 2018 is characterized as "very high". The pyrogenic nature of PAHs in the atmosphere of the surveyed cities of the Krasnoyarsk region is shown by means of molecular relations.

Keywords: pollution, air, benzo(a)pyrene, PAH, Krasnoyarsk region, HPLC



Экологическая химия 2020, 29(2); 94–100.

ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМИДАКЛОПРИДА НА НЕКОТОРЫЕ ГЕО- И ГИДРОБИОНТЫ В РЕСПУБЛИКЕ БАШКОРТОСТАН

М. И. Маллябаева^{а*}, С. В. Балакирева^а, Т. В. Тюмкина^{б**},
Г. М. Кузнецова^а, В. М. Яныбин^б

^аУфимский государственный нефтяной технический университет,

ул. Космонавтов 1, г. Уфа, 450062 Россия

*e-mail: kafedra-ecologia-UGNTU@yandex.ru

^бИнститут нефтехимии и катализа РАН,

пр. Октября 141, г. Уфа, 450075 Россия

**e-mail: tvnmr@gmail.com

Поступило в редакцию 26 сентября 2019 г.

В статье представлены результаты исследования воздействия препарата “Биотлин”, действующим веществом которого является хлорникотинильный инсектицид имидаклоприд (1-[(6-хлор-3-пиридинил)-метил]-*N*-нитро-2-имидазолидинимин), на гео- и гидробионты Башкортостана на примере модельного загрязнения почвы и воды. Установлено, что вещество оказывает высокое токсичное действие на дождевых червей (*Lumbricus terrestris* L) даже при заявленной производителем норме расхода препарата. В водных объектах обнаружен высокий индекс токсичности препарата, протестированный на инфузориях-туфельках (*Paramecium caudatum*), который составляет 0.9 ПК (производственная концентрация). Определена фитотоксичность препарата “Биотлин” в экспериментах с участием семян огурца, томата и пшеницы, использующихся в качестве биотестеров экологического загрязнения. Изучена биодеградация имидаклоприда консорциумом почвенных бактерий в течение 140 суток, идентификация метаболитов проведена с помощью GX-MS метода.

Ключевые слова: экологическое загрязнение, пестицид, инсектицид, имидаклоприд, биотестирование, фитотестирование, инфузория-туфелька, микроорганизмы, дождевые черви, токсичность, биодеградация

ВВЕДЕНИЕ

Пестицид нового поколения имидаклоприд, принадлежащий к классу неоникотиноидов, широко используется в качестве средства защиты растений в сельском хозяйстве. Препараты на основе имидаклоприда, такие как “Биотлин”, “Конфидор”, эффективны против насекомых-вредителей агрокультур (белокрылки, листовой тли,

долгоносиков, колорадского жука и др.), поскольку ядовитые свойства проявляются в виде нервнопаралитического воздействия. Никотиноид содержащими пестицидами протравливают семена, ими обрабатывают кукурузу, хлопчатник, а также корнеплоды (картофель, сахарную свеклу) в период вегетации. Широкое распространение в агро-секторе обусловило научный интерес по изучению

влияния данного пестицида на окружающую среду с точки зрения экологической безопасности. Начиная с 90-х годов в зарубежной литературе появились исследовательские работы, посвященные изучению адсорбции и биотической и абиотической деградации имидаклоприда в окружающей среде [1–5]. Так, изучена биодegradация пестицида как в водной среде, так и в различных типах почвы. В рисовой воде отмечено значительное влияние pH на деградацию имидаклоприда [6], а в сточных сельскохозяйственных водах Египта обнаружены грибки *Aspergillus terreus* YESM3, способные разлагать имидаклоприд [7]. В почве также найдены штаммы бактерий, являющиеся биодеструкторами по отношению к данному пестициду, именно, *Pseudomonas sp.* [8], *Bacillus sp.* [9], бактерии *Leifsonia sp.* [10], *Stenotrophomonas maltophilia* [11], *Klebsiella pneumoniae strain BCH1* [12], а также *Trichoderma atroviride* strain T23 мутанты, полученные с помощью REMI (restriction enzyme-mediated integration) технологии [13]. Скорость разложения имидаклоприда в почвах варьируется в широком временном диапазоне от 42 до 229 дней. Сообщается, что процесс диссипации пестицида зависит от вида почвы [14], от совместного присутствия других пестицидов [15], от типа бактерий в составе консорциума [9] и т.д. Однако, в процессе оценки острой и хронической токсичности выявлена значительная опасность имидаклоприда для живых организмов, например, для обитателей водоемов с использованием бактерий *Vibrio fischeri*, водорослей *Desmodesmus subspicatus*, ракообразного *Daphnia magna*, рыбы *Danio rerio* [16]. В связи с токсичностью в Европе введен запрет на его применение с конца 2013 года, так как даже в следовых количествах он является высокотоксичным для полезных насекомых, таких как пчелы и шмели. В Российской Федерации разрешён к использованию 41 препарат, содержащий имидаклоприд, однако также появились русскоязычные статьи, описывающие токсическое воздействие имидаклоприда как на пчел [17], так других представителей полезной энтомофауны: *Miridae*, *Anthocoridae*, *Cecidomyiidae*, *Coccinellidae* [18]. В результате определена смертность насекомых после обработки их препаратами в рекомендованной производству норме применения.

Однако, комплексной оценки влияния пестицида на почвенную и водную экосистему в России, в частности в республике Башкортостан, не проводилось. С целью выяснения антропогенной деградации почвенной и водной экосистемы при воздействии имидаклоприда была исследована биодеструкция имидаклоприда консорциумом почвенных микроорганизмов, выделенных и идентифицированных из плодородного чернозема экологически чистого района Республики Башкортостан. В качестве тестируемых организмов при оценке токсичности инсектицида для почвенных и водных организмов использовались черви и инфузории-туфельки благодаря их высокой чувствительности к загрязнению. Проведено также тестирование действия препарата “Биотлин”, действующим веществом которого является имидаклоприд, на всхожесть семян огурца, томата и пшеницы, поскольку в сельском хозяйстве при выращивании агрокультур факторы всхожести, роста и развития семян определяются в том числе внесением ядохимикатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат “БИОТЛИН”, действующим веществом которого является имидаклоприд ([4.5-дигидро-*N*-нитро-1-[(6-хлор-3-пиридил)метил]имидазолидин-2-иленамин], $C_9H_{10}ClN_5O_2$) (схема 1), использовался в качестве материала для экспериментов.

Условия контакта дождевых червей (*Lumbricusterrestris* L.) с препаратом моделировалось согласно методикам [19–21]. В емкости с опытными образцами почвы (1 кг) – плодородного чернозёма, вносили растворённый пестицид из расчёта производственной концентрации: ПК (0.05 мл на 100 мл воды), 2ПК (0.1 мл на 100 мл воды), 5ПК (0.25 мл на 100 мл воды) и контроль (без пестицида), перемешивали, увлажняли водой (60%), вносили по 10 особей половозрелых дожде-

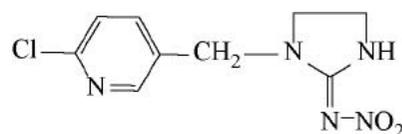


Схема 1. Структурная формула имидаклоприда.

вых червей из маточной популяции. Контрольные и опытные инкубационные сосуды на протяжении всего опыта находились в одинаковом режиме температуры (20–25°C) и увлажнения (60%). Определение состояния почвенных червей проводили в течение 7 сут.

Материалом для экспериментов служила условно незагрязненная пестицидами почва из Аургазинского района Республики Башкортостан (легкоглинистый чернозем, pH 7.2). Отбор проб почвы, подготовка почвы и инсектицида к исследованию проводились по ГОСТ 17.4.4.02-84.

Определение состава и численности микроорганизмов в образцах почвы проводили методом “отпечатков” в чашках Петри на мясопептонном агаре (МПА), взятом в качестве питательной среды по методикам [22, 23]. Выполнили посев взвеси почвенных проб и культивировали их от 2 до 5 сут в термостате при температуре 28°C. Для культивирования выделенных из почвы микроорганизмов использовали минеральную среду, состоящую из г/л: NaNO_3 2.0; KH_2PO_4 1.0; $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ 2.0; CaH_2PO_4 1.0; дистиллированная вода. В качестве источника углерода и энергии микроорганизмов использовали имидаклоприд 0.1 г. Бактерии культивировали в термостате при температуре 30°C в течение 140 сут. Мониторинг биодеструкции проводили с помощью тонкослойной хроматограммы (ТСХ) через каждые 10 дней. Применяли пластинки Silufol UV-254, элюент – ацетон, проявитель фосфорно-молибденовая кислота ($R_f = 0.4$).

Исходный инсектицид первоначально экстрагировали из препаративной формы с помощью этилацетата. Выделенное кристаллическое соединение, а также продукты биодеструкции, экстрагированные этилацетатом, идентифицировали с помощью GP-MS спектрометрии. Хромато-масс спектральный анализ проводили на приборе Shimadzu GC-9A, колонка 2000 × 2 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на носителе Chromaton N-AW-HMDS (0.125–0.160 мм), газ-носитель – гелий (30 мл/мин), программирование температуры от 50 до 300°C со скоростью 8 град/мин.

Исследования по оценке токсичности препарата “БИОТЛИН” на простейшие водные организмы проведены с помощью устройства “БИОТЕС-

ТЕР – 2”. В качестве тест-объектов выбраны инфузории-туфельки (*Paramecium caudatum*). Среда для культивирования и разбавления готовилась на подготовленной (отстоявшейся в течение 5–10 сут) водопроводной воде – среда Лозина-Лозинского (Л-Л). Принцип действия прибора состоит в определении изменения коэффициента пропускания, обусловленного перемещением микроорганизмов во взвеси. Метод определения токсичности жидких сред основан на способности тест - объектов реагировать на появление в водной среде веществ, представляющих опасность для их жизнедеятельности и направленно перемещаться по градиенту концентрации этих веществ (хемотоксическая реакция), избегая их вредного воздействия (МР № ЦОС ПВ Р 005-95).

Влияние препарата “БИОТЛИН” на показатели всхожести семян определена с помощью методики измерения длины подземной и надземной части ростков тест-объектов, таких как семян огурца, томата и пшеницы (ГОСТ Р ИСО 22030-2009 [24]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ воздействия препарата на дождевых червей показал, что данное вещество оказывает высокое токсичное действие (в условиях модельного загрязнения) уже при заявленной производителем норме расхода препарата. В условиях нарушения правил обработки почвы (нарушение условий хранения, превышение доз препарата) возрастает степень токсичности действующего вещества, что приводит к гибели дождевых червей (рис. 1).

В реальных условиях дождевые черви будут покидать загрязненные препаратом области почвы – верхний горизонт, что нарушит протекание всех процессов в почве, это повлияет на ее физико-химические показатели, скажется негативно на деятельности ее биоценоза – его видовом составе и количестве особей. Для получения урожая агрокультур потребуется внесение большего количества удобрений.

При оценке влияния инсектицида на почвенные микроорганизмы первоначально определили качественный и количественный состав почвенных микроорганизмов исследуемой по-

чвы. Установлено, что исследуемый чернозем имеет богатый микроценоз. Так, в не обработанной пестицидом почве в составе микроорганизмов доминирующими являются *Pseudomonas* sp., *Bacillus* sp., *Arthrobacter* sp. и *Azotobacter* sp., которые, очевидно, выполняют главную роль в процессах почвенной экосистемы и биодеструкции экотоксикантов (табл. 1). Как следует из табл. 1, при внесении пестицида в количестве ПК наблюдается резкое снижение численности микроорганизмов *Pseudomonas* sp. и *Bacillus* sp.: от начального состава остается 0.5 и 0.7%, соответственно. Численность *Arthrobacter* sp. также уменьшается до 10%, и *Azotobacter* sp. до 0.3%.

После обработки почвы имидаклопридом в количестве 2 ПК микробное сообщество представлено только *Pseudomonas* sp. и *Bacillus* sp., в то время как *Arthrobacter* sp. и *Azotobacter* sp. не обнаружены. При обработке почвы в 5 ПК – в почве отсутствует микрофлора. Нарастающее увеличение загрязнения почвы токсикантом ведет к снижению и в конечном итоге исчезновению полезной микроорганизованной среды, то есть нарушению равновесия и устойчивости почвенной экосистемы. Таким образом, даже однократная обработка почвы токсикантом снижает численность наиболее чувствительных к загрязнению микроорганизмов, нарушается видовой и количественный состав микроценоза, что влечёт существенные изменения в работе почвенной экосистемы, нарушая её устойчивость (процессы круговорота веществ и энергии). По-видимому, наблюдаемое значительное токсическое действие инсектицида на микроорганизмы обусловлено не только особенностями их морфологии и обменными процессами, но и

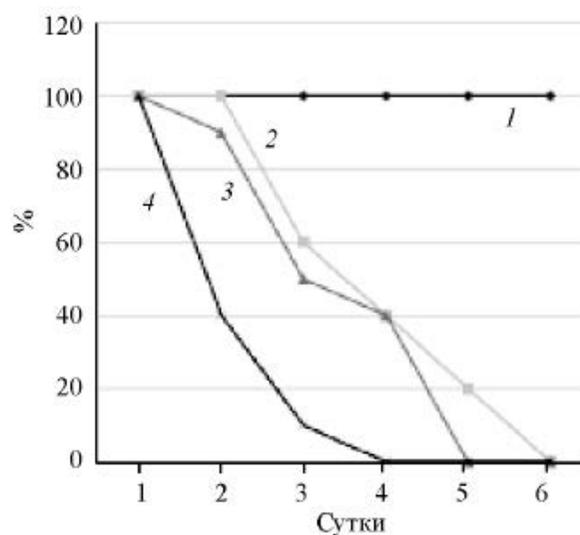


Рис. 1. Динамика изменения количества живых дождевых червей в зависимости от ПК имидаклоприда: (1) Контроль, (2) ПК, (3) 2ПК, (4) 5ПК.

присутствием атома хлора в химической структуре имидаклоприда, который, как известно, может оказывать специфическое ингибирование метаболизма. Микроорганизмы, обладающие устойчивостью к загрязнению, относятся к организмам-биодеструкторам. С целью определения времени инактивации пестицида в процессе микробной деструкции в почве, а также установления продуктов метаболизма были проведены соответствующие эксперименты. Установлено, что период биодegradации имидаклоприда консорциумом выявленных биодеструкторов, именно, *Pseudomonas* sp. и *Bacillus* sp., составляет 140 сут (мониторинг по ТСХ). Действительно, по истечении данного периода спектр GX-MS анализируемого экстракта не содержал пик исходного соединения, в то время как в образце, снятом перед экспериментами,

Таблица 1. Состав почвенных организмов^а

Микроорганизмы	Контроль	ПК	2 ПК	5 ПК
<i>Pseudomonas</i> sp.	+++	++	+	–
<i>Bacillus</i> sp.	+++	++	+	–
<i>Arthrobacter</i> sp.	++	+	–	–
<i>Azotobacter</i> sp.	++	+	–	–

^а Контроль – без внесения пестицида; +++ – обильный рост микроорганизмов; ++ – умеренный рост; + – слабый рост; – – нет роста

Таблица 2. Результаты измерений на приборе “БИОТЕСТЕР-2”

Повторность	Показания прибора “БИОТЕСТЕР-2”		
	Контрольная проба	ПК	10-ти кратное разбавление ПК
1	32	6	19
2	37	7	10
3	45	3	22
4	47	0	23
5	39	5	15
6	30	0	17
7	38	6	20
8	29	0	19
9	35	11	17
10	42	0	11
Среднее значение	37,4	3,8	17,3
Индекс токсичности	–	0,9	0,5

имидолаприд был однозначно идентифицирован GX-MS методом. В условиях эксперимента, метаболитов, описанных ранее, зафиксировать не удалось. Так, согласно литературным данным под действием бактерий *Pseudomonas* sp. 1G происходит трансформация нитрогруппы в последовательности от нитрозогуанитдина (=N-NO) до метаболитов, содержащих (=NH) и (=O) фрагменты [8]. Микроорганизмы *Bacillus* sp. могут разрушать молекулу имидолаприда до 6-хлор-никотиновой кислоты, нитрозоимина и имидолаприда-NTG [9]. Описаны также метаболиты, свидетельствующие о более глубокой перестройке молекулы никотиноида, например с помощью *Enterobacter* sp. ATA1 [25]. Тем не менее, однозначным является вывод о исчерпывающей трансформации пестицида после 140 суток консорциумом бактерий *Pseudomonas* sp. и *Bacillus* sp.

Оценку токсичности имидолаприда в водной среде определяли с помощью прибора БИОТЕСТЕР – 2 по относительной разнице количества клеток инфузориий-туфельки в верхних зонах кювет в анализируемых и контрольных пробах. Результаты измерений представлены в табл. 2.

Таблица 3. Всходы после протравливания семян

Образцы	Всходы семян на испытываемые сутки, %		
	4 сутки	7 сутки	14 сутки
Пшеница			
Контроль	80	100	100
ПК	30	90	90
2 ПК	–	–	–
5 ПК	–	–	–
Томат			
Контроль	70	80	100
ПК	30	60	80
2 ПК	10	30	60
5 ПК	–	10	10
Огурец			
Контроль	90	100	100
ПК	70	100	100
2 ПК	70	90	90
5 ПК	60	90	90

Согласно полученным данным, индекс токсичности ПК имидолаприда составляет 0.9, что свидетельствует о его высокой токсичности. При 10-ти кратном разбавлении пробы индекс токсичности уменьшается до 0.5 – умеренной степени токсичности. Поскольку препарат “БИОТЛИН” обладает высокой токсичностью по отношению к мелким беспозвоночным организмам, находящимся в воде, то, очевидно, что под действием токсиканта (особенно в случае постоянного загрязнения) произойдет уменьшение организмов водного биоценоза и произойдут существенные изменения в равновесии водной экосистемы. Инфузориий-туфельки питаются мелкими органическими остатками (консументы 1 порядка) и вносят значительный вклад в чистоту водоема.

Результаты анализа всхожести семян после обработки препаратом “БИОТЛИН” с различной концентрацией (производственная концентрация (ПК); 2ПК; 5ПК и контроль (без пестицида), (табл. 3) показал, что период прорастания у семян, которые подвергались протравливанию, отличается от контрольного образца. Падение всхожести

Таблица 4. Средняя длина ростков тест-объектов

Тест-объект	Корень, см				Стебель, см			
	Контроль	ПК	2ПК	5ПК	Контроль	ПК	2ПК	5ПК
Пшеница	16.2	5.5	–	–	18.3	17.3	–	–
Томат	5.7	1.3	1.1	–	4.7	1.7	1.4	–
Огурец	8.9	4.6	4.5	2.1	6.2	5.0	3.5	1.8

семян определяется нарушением развития у проростков корневой системы, поскольку сравнение с контрольным образцом показало, что в последнем корень хорошо сформирован. Установлено, что скорость прорастания семян медленнее в образцах, обработанных пестицидом.

Кроме того, анализировалась также средняя длина ростков при различных дозах препарата, результаты экспериментов представлены в табл. 4.

При увеличении концентрации имидаклоприда, всхожесть, длина подземной и надземной части уменьшаются, следовательно, токсикант ингибирует физиологические процессы. Более чувствительным к инсектициду является пшеница, более устойчивым – огурец.

Таким образом, проведены эксперименты в условиях модельного экологического загрязнения на почвенных и водных организмах – тест-объектах – по оценке экологической безопасности (токсичности) имидаклоприда в составе препарата “БИОТЛИН” при нарастающей концентрации токсиканта – от заявленной производителем концентрации до ее пятикратного увеличения. Полученные результаты показали, что данное вещество является токсичным для дождевых червей и инфузорий-туфельек уже при заявленной производителем концентрации. Уменьшение (гибель) тест-объектов запускает механизмы нарушения устойчивости почвенного и водного биоценозов и экосистем. Установлено, что обработка имидаклопридом семян томата, огурца, пшеницы приводит к замедлению прорастания семян, что свидетельствует об ингибировании физиологических процессов исследуемых агрокультур. Выявлено, что микроорганизмы-деструкторы по отношению к имидаклоприду *Pseudomonas* sp. и *Bacillus* sp., выделенных из плодородного чернозема экологически чистого района Республики Башкортостан,

способны биотрансформировать пестицид в течение 140 сут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rouchaud, J., Thirion A., Wauters A., Van de Steene, F., Benoit, F., Ceustermans, N., Gillet, J., Marchand, S., Vanparys, L., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1996, 31, pp. 98–106.
2. Anhalt, J.C., Moorman, T.B., Koskinen, W.C., *J. Environ. Sci. Health Part B*, 2008, 43, pp. 207–213.
3. Cyco, M., Markowicz, A., Borymski, S., Wójcik, M., Piotrowska-Seget, Z., *Journal of Environmental Management*, 2013, 131, pp. 55–65.
4. Dalkmann, P., Menke, U., Schafer, D., Keppler, J., Patzold, S., *Environ. Toxicol. Chem.*, 2012, vol. 31, № 3, pp. 556–565.
5. Leiva, J.A., Nkedi-Kizza, P., Morgan, K.T., Qureshi, J.A., *J. Agric. Food Chem.*, 2015, vol. 63, pp. 4915–4921.
6. Thuyet, D.Q., Watanabe, H., Ok, J., *J. Pestic. Sci.*, 2013, 38, 4, pp. 223–227.
7. Mohammed Y., Badawy, E.I., *J. Environ. Sci. Health, part B*, 2017. <http://www.tandfonline.com/loi/lesb20>.
8. Pandey, G., Dorrian, S.J., Russell, R.J., Oakeshott, J.G., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2009, no. 380, pp. 710–714.
9. Sharma, S., Singh, B., Gupta, V.K., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2014, 93, pp. 637–642.
10. Anhalt, J.C., Moorman, T.B., Koskinen, W.C., *J. Environ. Sci. Health Part B*, 2007, 42, pp. 509–514.
11. Dai, Y-J., Yuan, S., Ge, F., Chen, T., Xu, S-C., Ni, J-P., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006, 71, pp. 927–934.
12. Phugare, S.S., Kalyani, D.C., Gaikwa, Y.B., Jadhav J.P., *Chem. Eng. J.*, 2013, 230, pp. 27–35.
13. He, X., Wubie, A.J., Diao, Q., Li, W., Xue, F., Guo, Z., Zhou, T., Xu, S., *Chemosphere*, 2014, vol.112, pp. 526–530.
14. Sharma, S., Singh, B., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2014, vol. 94, no. 11, pp. 1100–1112.

15. Gupta, M., Mathur S., Sharma T.K., Rana, M., Gairola, A., Navani, N.K., Pathania, R., *J. Hazard. Mater.*, 2016, vol. 301, pp. 250–258.
16. Tišler, T., Jemes, A., Mozetic, B., Trebše, P., *Chemosphere*, 2009, 76, pp. 907–914.
17. Гайфуллина, Л.Р., *Изв. Уфим. науч. центра Росс. Российской акад. наук*, 2013, № 3, сс. 11–15.
18. Клочко, Р.Т., Блинов, А.В., *Пчеловодство*, 2015, № 8, сс. 46–47.
19. Долженко, Т.В., Козлова, Е.Г., Долженко, О.В., *Росс. сельскохозяйств. наука*, 2016, № 3, сс. 21–23.
20. Фомин Г.С., Фомин А.Г., *Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Справочник*, Москва, 2001, 294 С.
21. Геворгян, Г.А., Хачатрян, К.С., Арутюнова, Л.Д., Оганесян, В.С., Мелконян, Л.Г., *Мед. наука Армении*, 2011, Т. 51, № 4, сс. 58–63.
22. Нетрусова, А.И., Егорова, М.А., Захарчук, Л.М., и др., *Практикум по микробиологии*, Москва: Издательский центр “Академия”, 2005, 608 С.
23. *Определитель бактерий Берджи. В 2-х т.* Т. 1: Пер. с англ., Под ред. Дж. Хоулта, Н. Крига, П. Снита, Дж. Стейли, С. Уилльямса, Москва: Мир, 1997, 432 С.
24. Кабиров, Р.Р., Сагитова, А.Р., Суханова, Н.В., *Экология*, 1997, № 6, сс. 408–411.
25. Sharma, T., Rajor, A., Toor, A.P., *Environ. Progr. Sustainable Energy*, 2015, 34, 5, pp. 1291–1297.

Estimation of Effect on Some Geo- and Hydrobionts in Bashkortostan Republic

M. I. Mallyabaeva^{a*}, S. V. Balakireva^a, T. V. Tyumkina^{b**},
G. M. Kuznetsova^a, and V. M. Yanibin^b

^a*Ufa State Petroleum Technological University,
ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062, Russia*

^{*}*e-mail: ecological@rambler.ru*

^b*Institute of Petrochemistry and Catalysis, RAS
pr. October 141, Ufa, 450075 Russia*

^{**}*e-mail: ttvnmr@gmail.com*

Abstract—The article presents the research results of the drug Biotlin effect on the geo- and hydrobionts of Bashkortostan by the example of soil and water model pollution. The active ingredient of Biotlin is the chloronicotinyl insecticide imidacloprid (1-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-N-nitro-2-imidazolidinone). It was established that the substance has a high toxic effect on earthworms (*Lumbricusterrestris L*) even at the application rate stated by the manufacturer. In water bodies the drug was tested on ciliates (*Paramecium caudatum*) and exhibited a high toxicity index (0.9 PC). The phytotoxicity of Biotlin was determined in experiments involving cucumber, tomato and wheat seeds as biotesters of environmental pollution. The biodegradation of imidacloprid by a consortium of soil bacteria for 140 days was studied; the metabolites were identified using the GX-MS method.

Keywords: soil environment, imidacloprid, biotesting, phytotesting, biodegradation; destructors, Bashkortostan republic of Russia



Экологическая химия 2020, 29(2); 101–112.

СОДЕРЖАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ ТЕХНОГЕОХИМИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ

А. А. Артеменков*

*Череповецкий государственный университет,
пр. Луначарского 5, г. Череповец, 162600, Россия
e-mail: basis@live.ru

Поступило в редакцию 21 декабря 2019 г.

В данном обзоре представлены геохимические и медико-экологические сведения о содержании, распределении и накоплении редкоземельных элементов в почвах техногеохимических аномалий. Показано значение представлений В.И. Вернадского в развитии теории миграции атомов химических элементов в биосфере. Приводятся особенности строения атомов редкоземельных элементов, определяющие их химические и токсические свойства. Достаточно подробно рассматриваются природные минералы-концентраторы скандия, иттербия и группы лантаноидов. Анализируются закономерности распределения данных химических элементов в горнорудных месторождениях и почвах зон техногенного воздействия. Приводятся характерные реакции редкоземельных элементов на почвообразовательный процесс и их взаимодействие с различными почвенными соединениями (фракционирование, комплексообразование). Более подробно дана характеристика Череповецкой техногеохимической аномалии, загрязненной барием, лантаном и церием. Обсуждается проблема загрязнения почвенного профиля в районах хвостохранилищ. Обсуждается вопрос биологической фиксации редкоземельных элементов растениями и основные направления их миграции в природной среде. Показано, что почвы урбанизированных территорий являются депонирующей средой для таких элементов и испытывают большую эколого-техногенную нагрузку. Приводятся сведения о путях снижения токсического действия редкоземельных элементов на окружающую среду и меры контроля за загрязнением почв для предупреждения возникновения экологически обусловленных заболеваний у человека.

Ключевые слова: техногеохимические аномалии, редкоземельные элементы, загрязнение почв, миграция элементов, охрана почв

ВВЕДЕНИЕ

Великий русский почвовед В.В. Докучаев на основе географо-морфологических и химических исследований создал учение о почве, как об особом природном теле, развивающемся под влиянием природных факторов. На основе этого принципа в дальнейшем развилось современное генетическое почвоведение и началась разработка мер по

поддержанию устойчивого плодородия и охране почв [1].

В дальнейшем, ученик В.В. Докучаева В.И. Вернадский создал представления о биогеохимии почв и выделил биогеохимические принципы, согласно которым, биогенная миграция атомов химических элементов в биосфере происходит по цепочке “почва → вода → пища → человек” [2].

Анализируя влияние живого вещества на химические процессы в почве, Вернадский указывает на то, что все процессы в почве осуществляются с участием живого вещества, или продуктов его изменения [3].

Из приведенных выше данных ясно, что в почвенном профиле (особенно в перегнойно-аккумулятивном горизонте) непрерывно происходит миграция атомов биогенных и токсичных элементов. Действительно, в условиях трансформации и загрязнения почв происходит потеря стабильного состояния экосистемы, в которой формируются техногенные почвы. В таких разнообразных по вещественному составу и свойствам техногенных поверхностных образованиях непрерывно происходит миграция атомов тяжелых металлов и других элементов опасных для человека [4].

В последнее время в качестве индикаторов техногенного загрязнения почв урбанизированных территорий и эколого-геохимического районирования все чаще стали исследовать редкоземельные элементы (РЗЭ). Это связано с тем, что РЗЭ в настоящее время во всем мире активно добываются и находят широкое применение в нанотехнологиях, промышленности, технике, энергетике, средствах связи и других отраслях народного хозяйства [5, 6]. В зарубежных странах (в Германии) загрязнение почвы редкоземельными элементами от антропогенных источников (медицинских учреждений, нефтепереработки, горнодобывающей промышленности, сельского хозяйства) создает определенные риски для здоровья людей [7].

Отсюда можно сделать вывод о том, что выявление содержания, распределения, поведения РЗЭ в почве, их извлечение и использование приобретает большую значимость. Однако, анализируя имеющиеся работы по содержанию и распределению РЗЭ в минералах, горных породах и почвах, можно констатировать, что в некоторых зонах земной коры элементы сконцентрированы, в то же время – в других почвах они рассеяны, менее подвижны. Понимание этих и других особенностей геохимического поведения РЗЭ – очень важная задача, поскольку это дает ключ к установлению механизмов их взаимодействия с различными компонентами в

земной коре, механизмов их миграции, распределения и токсического воздействия на человека.

В этом отношении немаловажную роль в неравномерности концентрирования, распределения, накопления РЗЭ в техногенно-загрязненных почвах может играть процесс комплексообразования, протекающий за счет образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Отсюда следует, что редкоземельные и токсичные химические элементы в почве могут координировать вокруг себя некоторое число анионов или молекул, которые принято называть лигандами. В таком случае центральный атом металла вместе с координированными лигандами будет образовывать внутреннюю координационную сферу. В этом случае строение комплексного соединения, образующегося в почве, можно представить следующим образом: $[\text{Me}(\text{L})_n]^{z-nx}$ – где Me^{z+} – атом-комплексообразователь; L_x – лиганд; n – число лигандов. По всей вероятности, основную роль в процессах почвенного комплексообразования играют гумусовые кислоты и почвенный раствор, химический состав которого динамичен и зависит от физико-химических свойств почвы.

Итак, целью и основной задачей настоящей статьи является обобщение данных о содержании и распределении редкоземельных элементов в экологических зонах техногенного воздействия, а также – привлечение внимания и интереса специалистов к разработке мероприятий, направленных на снижение загрязнения почв урбанизированных территорий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Геохимический фактор в развитии экологически обусловленных заболеваний. Известно, что почва возникает в результате преобразования горных пород поверхности суши в ходе выветривания, почвообразования и совместной деятельности живых организмов. Она образует и удерживает в себе различные химические соединения, в том числе редкоземельные элементы. Все лантаноиды вместе с иттрием и скандием именуются как РЗЭ. Строение внешней и следующей за ней оболочек атомов скандия, иттрия и лантана следующее: Sc – $3s^2p^6d^14s^2$, Y – $4s^2p^6d^15s^2$, La – $5s^2p^6d^16s^2$. Наличие

двух электронов на внешней электронной оболочке и девяти на предвнешней определяет их химические свойства. Особенность поведения ионов РЗЭ в почвах определяется в сходстве химических элементов третьей побочной подгруппы и одинаковой степенью окисления (+3). Содержание в земной коре РЗЭ составляет $(1.6-1.7) \times 10^{-2}\%$ по массе. В настоящее время имеется более 100 минералов, в которых содержатся РЗЭ. Минералами-концентраторами РЗЭ являются бастнезит $(Ce, La, Pr)[CO_3]F$, паризит $Ca(Ce, La_2)_3F_2$, синхизит $Ca(Ce, La)[CO_3]_2F$, монацит $Ce[PO_4]$, ксенотим $Y[PO_4]$, лопарит $NaCeTi_2O_6$ и другие. Растворимость минералов, так называемая химическая эрозия, является одним из ключевых геохимических процессов. Горнодобывающая деятельность предприятий обеспечивает переработку минерального сырья и извлечение из него необходимых редкоземельных элементов для их использования в современных отраслях промышленности [8, 9].

Редкоземельные элементы могут вступать в процесс комплексообразования с биоминералами, содержащимися в почвах и оказывать токсическое воздействие на природные экосистемы и человека. Обратимся к анализу данных по распределению РЗЭ и Y в промышленных месторождениях России, создающих риск возникновения экологически обусловленных заболеваний. В Орловском месторождении золота (Южный Урал) выявлены положительные аномалии Eu и Y в кальците. Показано, что отрицательные аномалии Ce в кальците могут быть обусловлены взаимодействием флюида с почвенными известняками [10].

Более подробно охарактеризован поликомпонентный (Ti, Ce, La, Sm, Nd, Pr, Nb, Zr, Sr, Th, Cr, V) вещественный состав минерализации с преобладанием фаз титанатов кричтонитового типа и ассоциирующих с ними титанатов перовскитового типа в фенитизированном мега-ксенолите г. Каскашнунчорр Хибинского комплекса (Кольский п-ов) [11].

В районе Хибинско-Ловозерской провинции на Кольском п-ове в почвах вблизи Умбозера содержание Pr и Nd ниже кларкового значения. В районе геохимической аномалии (вблизи Ловозера)

количество Pr, Nd и Sm значительно выше кларкового значения за счет влияния ближайшего месторождения лопаритов. В то время в подзоле и дерново-подзолистой почве в районе Пинеги (Архангельская обл.) идентифицированы только Pr и Nd [12].

Проведенное сопоставление распределения редких и редкоземельных элементов в кианитовых рудах показало, что в породах Кольского полуострова количество РЗЭ выше, чем в породах Урала [13]. С другой стороны мы видим, что металлоносные угли севера Ленского бассейна содержат повышенные концентрации иттрия и РЗЭ, которые приурочены к органической массе углей [14].

В работе [15] достаточно подробно изучено содержание редкоземельных элементов цериевой подгруппы в глинах месторождения Шерловая Гора (Забайкалье). Исследователями обнаружено, что глинистая фракция рыхлого пострудного материала, состоящая из смешанно-слоистых силикатов, каолина и гидрослюды, характеризуется сверхкларковым содержанием элементов цериевой подгруппы.

В настоящее время активно обсуждается вопрос о распределении РЗЭ в торфяно-болотных железных рудах Южной Карелии и Ленинградской обл. Отмечается наличие положительной Eu и отрицательной Ce аномалий, что может быть связано с различной степенью участия этих элементов в образовании различных комплексов. Данное явление определяется фракционированием РЗЭ при их сорбции на частицах гетит-гидрогетита в кислой болотной среде [16]. Изучение геохимических особенностей редкоземельных элементов в поверхностных отложениях на острове Спратли (Китай) выявило отрицательные аномалии Cd, Eu и положительные Ce [17].

Наряду с этим, изучение содержания лантаноидов (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm) в почвах Хибинско-Ловозерской геохимической провинции на Кольском полуострове показало, что от лопарит-содержащей породы наследуются все лантаноиды. Как выяснилось, в зоне сильной геохимической аномалии (на северном берегу Сейдоозера и на берегу р. Эльморайок) концентрация лантаноидов и

актиноидов в 4–9 раз превышает кларковое значение, что создает неблагоприятные экологические условия [18].

Также впервые проведено изучение распределения РЗЭ в буроземных почвах, сформированных на различных горных породах в естественных условиях южной тайги (бассейн р. Селемджа, Верхнее Приамурье) [19]. В данной работе показано, что максимальная концентрация РЗЭ отмечается в коренных породах, а их суммарное содержание в системе “порода-почва” постепенно уменьшается снизу-вверх. Следует отметить еще одну важную закономерность, которая заключается в том, что распределение РЗЭ во всех горизонтах почв характеризуется обогащением их легкими лантаноидами и истощением тяжелыми.

На подобное распределение РЗЭ в почвах Смоленско-Московской возвышенности указывают данные, представленные в работе [20]. Согласно сведениям автора, имеются особенности содержания и распределения легких (La, Ce, Sm, Eu) и тяжелых (Tb, Yb, Lu) лантаноидов в почвенном массиве и в илистой фракции генетических горизонтов дерново-подзолистых почв лесного и лугового ландшафтов и торфяно-перегнойно-гелевой почвы болотного ландшафта Смоленско-Московской возвышенности. Равномерное рассеяние лантаноидов в верхней части почвенных профилей указывает на слабое их участие в биогенно-аккумулятивном процессе. Рассматривается возможность участия Eu, Sm, Lu в подзолистом процессе. Установлена более высокая концентрация лантаноидов в илистой фракции, чем в почвенной массе.

Можно думать, что биогеохимические условия, сложившиеся в определенных почвах, способствуют образованию устойчивых комплексов и труднорастворимых форм редкоземельных элементов. Здесь следует заметить, что почвы подзолистого ряда обеднены редкоземельными металлами, так как они активно реагируют на оподзоливание почв. На участие редкоземельных элементов (Y, La, Ce) в почвах подзолистого ряда, расположенных в Архангельской области и Пермском крае, указывают данные, полученные в работе [21]. Комплексообразование в таких условиях связано с обедненностью верхних горизонтов почвы кол-

лоидами, накоплением кремнезема, насыщенностью Ca^{2+} , кислой реакцией почвенного раствора, обогащением илистыми частицами, гидроксидами железа и алюминия.

Важное теоретическое и практическое значение имеет не так давно изученное фракционирование лантаноидов в почвах. Этот процесс имеет существенное значение в распределении редкоземельных элементов между почвенными микро- и наночастицами. Были выявлены сильные положительные аномалии содержания Ce и, в отличие от многих пород, слабые аномалии Eu. Также показано, что Fe–Mn почвенные конкреции обеднены Y по сравнению с легкими лантаноидами. Но как выяснилось, характер лантаноидного фракционирования в ходе почвообразования в разных зонах во многом зависит от состава Ln-минералов в материнской породе. Поэтому была определена роль фаз-носителей лантаноидов в зоне гипергенеза, важнейшими из которых являются оксиды марганца и гидроксиды железа. Так, в кальците возможно замещение Ca^{2+} лантаноидами, и особенно иттрием, а гумусовые кислоты стабилизируют Ce^{3+} и препятствуют положительным цериевым аномалиям. Обнаружилась еще одна важная особенность: лантаноиды делятся на четыре группы по четыре элемента в каждой: La–Ce–Pr–Nd; Pm–Sm–Eu–Gd; Gd–Tb–Dy–Ho; Er–Tm–Yb–Lu. Это явление было названо “тетрад-эффектом” [22].

Кроме того, представлены доказательства перераспределения фракций РЗЭ при окислительно-восстановительных изменениях в прибрежной почве водно-болотных угодий. В восстановительных условиях РЗЭ были связаны с коллоидными и растворенными фракциями органического вещества (< 2 мкм). Напротив, в условиях окисления они распределялись в виде частиц > 2 мкм. В наибольшей фракции частиц коллоидного размера (0.2 мкм – 30 кДа) РЗЭ связывались с гуминовыми кислотами. Тогда как самая низкая фракция частиц коллоидного размера (< 30 кДа) плохо связывается с РЗЭ. Из имеющихся данных следует, что в прибрежных почвах водно-болотных угодий при восстановительных условиях Fe (III), по-видимому, остается потенциальным поглотителем редкоземельных элементов [23].

Определение содержания Nd и Sm в профиле борового песка Забайкалья показало, что валовое количество элементов убывает с глубиной по профилю борового песка. Причем выяснено, что накопление подвижных форм РЗЭ было максимальным для горизонтов А1В. Изучение динамики накопления подвижных форм Nd и Sm показало, что содержание этих элементов в прикорневой зоне было больше, чем в остальной массе почвы в результате перехода некоторого валового количества в подвижное состояние [24].

Не так давно была изучена динамика высвобождения РЗЭ в заранее определенных окислительно-восстановительных условиях в пойменной почве. В ходе работы показано, что окислительно-восстановительный потенциал во время эксперимента находился в диапазоне от +82 до 498 мВ. Его увеличение вызвало снижение рН с 6.6 до 4.6, что привело к усиленному высвобождению РЗЭ вместе с Fe, Al и Mn в условиях окисления и кислотности почвы. Высказано предположение о том, что органическое вещество почвы способствует мобилизации РЗЭ при изменении окислительно-восстановительных условий [25].

Обобщение литературных данных показало, что РЗЭ активно взаимодействуют с абиотическими и биотическими компонентами почв. В условиях гумидного климата верхние горизонты почв обеднены лантаноидами по сравнению с почвообразующей породой. Механизмом поглощения лантаноидов почвенной биотой является их взаимодействие с функциональными группами клеточной оболочки живых организмов. Также сделан вывод, что физиологическое действие РЗЭ на растения подчиняется законам экологического оптимума [26].

Можно полагать, что накопление и фракционирование редкоземельных элементов привело к загрязнению почвенного покрова на юге Китая. В почвах провинции Цзянси, обогащенных РЗЭ, было обнаружено травянистое растение *Phytolacca Americana* L. способное накапливать РЗЭ. Причем, концентрация РЗЭ в данном растении снижалась в порядке: листья > корень. Причем интересно, что накопление легких РЗЭ происходило во время поглощения их от почвы до корня, а тяжелых РЗЭ –

в процессе транслокации от стебля до листа [27]. Зарубежные авторы подтверждают, что корни являются такими органами растений, где концентрируются РЗЭ, в частности Sm и Ho. Обнаруженные Eu-положительные аномалии предполагают, что Eu^{3+} может образовывать стабильные органические комплексы вместо Ca^{2+} в некоторых биологических процессах [28].

Таким образом, выветривание редкоземельных элементов из минералов и их перенос неизбежно приводит к их разделению на фракции в природных почвах и созданию измененной почвенной среды. Концентрации растворенных ионов РЗЭ в природных почвах находятся под влиянием взаимодействий с растворенным и коллоидным органическим веществом, глинистыми минералами и неорганическими лигандами. Все вышеизложенное свидетельствует, очевидно, о том, что образовавшиеся макро- и наночастицы играют важную роль в миграции редкоземельных элементов в техногенно-загрязненных почвах и повышают риск развития экологически обусловленной патологии у человека.

Редкоземельные элементы в почвах техногеохимических аномалий. Не так давно было изучено содержание лантаноидов в дерново-карбонатных почвах, находящихся на различном расстоянии от Череповецкого металлургического комбината. Показано, что в почвах вблизи источника загрязнения окружающей среды отмечается повышенное содержание Pr и Tb. Также наблюдается менее выраженное увеличение содержания в техногенных почвах легких лантаноидов (от La до Gd). Сделан важный вывод о том, что их основная часть (80–95%) находится в осадочной фракции почвы, прочно связанной с алюмосиликатами. В то самое время как с органическим веществом связывается 5–18% лантаноидов от валового содержания в почве [29]. Все эти данные свидетельствуют о том, что на территории Череповецкой техногеохимической аномалии почвы загрязнены барием, лантаном и церием. Следует заметить, что вблизи металлургического комбината техногенность бария достигает 25%, а лантана и церия – 30–43%. Заметим, что в отличие от Череповецкой провинции на территории Ревдинской техногеохимической аномалии, образовавшейся за счет аэральных

выбросов Средне-Уральского медеплавильного завода, в почвах накапливается стронций, барий и иттрий [30].

В настоящее время имеется много работ, посвященных изучению загрязнения почв в зонах хвостохранилищ и отвалов промышленных предприятий. Не секрет, что техногенные месторождения, приуроченные к хвостохранилищам горно-обогатительных комбинатов Дальневосточного региона представляют собой мощные источники загрязнения природной среды [31]. Аналогичные данные по рассматриваемой проблеме были получены в работе [32], в которой показано, что в почвах, сформировавшихся на техногенных отложениях в районе хвостохранилищ химических предприятий, имеются некоторые особенности в содержании и распределении РЗЭ. В частности, концентрации Ln и Sc не превышали кларки этих элементов, а содержание Y в нижних слоях почвы резко возросло почти в два раза и превышало кларк для данного элемента. В тоже время было замечено накопление в гумусовом горизонте легких лантаноидов и миграция тяжелых лантаноидов вниз по профилю почвы. Это указывает на главенствующую роль растворенного органического вещества гумусового горизонта в комплексообразовании и транспорте металлов в почвенных системах.

В другой работе подобного характера изучено содержание микроэлементов в почвах хвостохранилищ и отвалов в природно-техногенной провинции Майлуу-Суу (Кыргызстан) [33]. Авторами показано, что такие редкоземельные элементы как Yb, Y и Sc являются загрязнителями почв техногенных участков урановой провинции.

Примечательно, что в условиях возрастания антропогенной нагрузки на экосистемы Республики Башкортостан выявлено наличие природных аномалий содержащих редкоземельные элементы (празеодим, неодим, гадолиний) и показана связь аккумуляции свинца, ртути, селена, цинка, ванадия, стронция с техногенными факторами. Также установлено, что накопление токсичных элементов в почвах в значительной степени определяется их принадлежностью к различным экосистемам, регулирующим геохимические потоки металлов [34].

На основании данных о распределении РЗЭ в профиле почв, перекрытых отходами переработки молибденовых сульфидно-вольфрамовых руд, показано преобладание легких лантаноидов над тяжелыми. Кроме того, установлено, что в аллювиальных болотных почвах более высокие концентрации РЗЭ выявляются в почвообразующей породе, а в почвах, перекрытых отходами обогащения руд, их накопление отмечается в органических (перегнойных) горизонтах [35].

С такой оценкой согласуются данные о том, что в Албынском золоторудном месторождении Приамурья происходит обогащение почв легкими лантаноидами, а не тяжелыми. Кроме того, в этих техногенных почвах увеличивается содержание группы непрочно связанных соединений РЗЭ, а наибольшие концентрации металлов зафиксированы во фракции, представленной сорбированными формами. Следует также отметить и то обстоятельство, что РЗЭ не являются биогенными, и для них существует биологический барьер, препятствующий их переходу из питающей почвенной среды в растения [36].

В настоящее время общепризнано, что добыча и переработка горных пород неблагоприятно влияет на окружающую среду. Так в районе Wiśniówka (юго-центральная Польша) было установлено, что РЗЭ подвергаются фракционированию во время выветривания и последующему выщелачиванию растворенных и взвешенных фракций из горных пород в кислые водные объекты. Причина этого, вероятно, кроется в том, что редкоземельные элементы дополнительно фракционируются геохимическими процессами [37].

Геохимические характеристики разных типов почв, собранных на глубинах 0–20, 21–40, 41–60 см, хорошо изучены в природных, жилых, горнодобывающих и промышленных зонах штата Перак (Западная Малайзия). Анализ образцов почв показал, что РЗЭ в изобилии находятся там в большинстве образцов почв из районов добычи полезных ископаемых. Причем концентрация элементов, как указывалось уже выше, уменьшается при переходе от поверхностного грунта к более глубоким слоям почвы [38].

В литературе приводятся результаты исследований по изучению элементного состава донных отложений р. Амударьи и прилегающих к ней притоков. Распространенность РЗЭ в почвах распределены следующим образом: $Ce > Y > Sc > Sm > Hf > Yb > Eu > Lu$. Такое распределение соответствует кларкам для данных элементов [39]. Примечательно, что К.Е. Никитская в своей работе [40] указывает на то, что распространение лантаноидов в приповерхностном слое почвы различается для потенциально-подвижных форм и легкоподвижных. Высокие концентрации потенциально-подвижных форм лантаноидов связаны с накоплением этих элементов вместе с тонкозернистыми частицами в аккумулятивной зоне и с обогащением лантаноидами почвенного покрова за счет материнских пород (тонкозернистых флювио- и лимногляциальных песков).

Между тем, по данным источника [41], почвообразовательные процессы приводят к дифференциации РЗЭ по генетическим горизонтам. Их валовое содержание (Ce, Nd, Sm) увеличивается с глубиной по профилю каштановой почвы. В то время как содержание подвижных форм этих металлов максимально для горизонта Ap и Bck, а степень подвижности данных элементов уменьшается в горизонтах AB и B. Также можно видеть, что содержание неодима в серой лесной почве определяется в пределах средних значений для почв мира. В то время как валовое количество Nd в профиле почвы возрастает с глубиной, а подвижность элемента снижается, несколько возрастая в карбонатной почвообразующей породе [42].

В связи с этим, есть основания полагать, что почвенный покров урбанизированных территорий выступает как депонирующая среда, несущая основную геохимическую нагрузку антропогенного воздействия, и играет важную роль в процессах миграции химических элементов в природной среде. С этой целью проведено изучение почв разных районов г. Томска, которые отличаются между собой различными концентрациями в почвогрунтах редких и редкоземельных и радиоактивных элементов. Как видно из полученных данных, для почвогрунтов Советского района характерно присутствие повышенных содержаний Sc, Hf, Ce,

Th; Октябрьского – Rb, Cs, Hf, Sc, Tb, La, Ce, Yb, Th и Ленинского – Rb и Sr [43]. Все это указывает на неоднородность распределения РЗЭ в почвах в зависимости от общей концентрации металлов в почве, грунтовых водах и от особенностей комплексообразования.

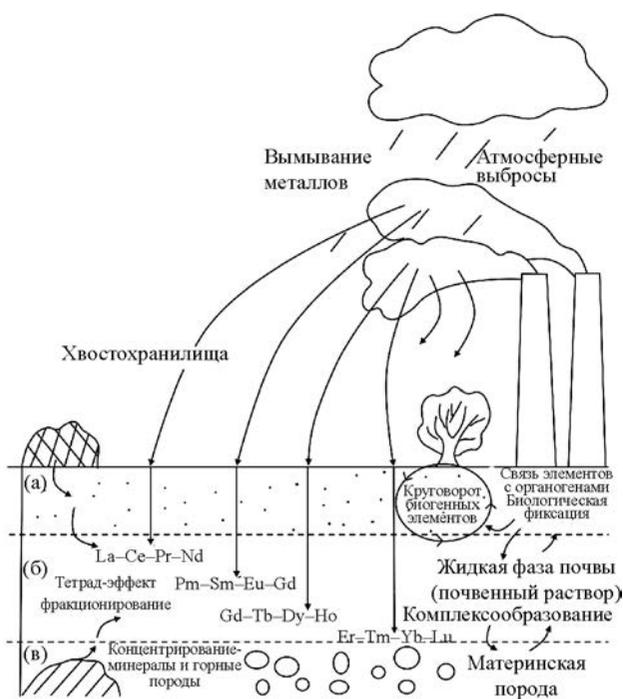
Также представляют интерес работы, в которых приводятся данные опытных исследований по изучению влияния РЗЭ, внесенных в почву, на рост и развитие растений. Так, рядом ученых [44] было изучено воздействие La, внесенного в дерново-подзолистую почву, на элементный состав ячменя. В их работе показано, что La в большом количестве накапливается в стеблях и листьях, увеличивает надземную биомассу и вызывает биохимические изменения: уменьшение содержания хлорофиллов и каротиноидов, а также – нарушение баланса питательных элементов.

В других исследованиях [45] был установлен факт стимуляции физиологических процессов развития растений. В них определено, что Ce, в определенных концентрациях вносимый в почву, может функционировать как биостимулятор при прорастании риса. С другой стороны видно, что характеристики почв, в частности их органическое вещество, влияет на поглощение РЗЭ мхами и грибами, произрастающими в лесах Словении и Хорватии [46].

Можно констатировать, что в районах где есть загрязнение почвы редкоземельными элементами от антропогенных источников, медленное их накопление в окружающей среде приводит к токсическим эффектам. В этой связи предлагаются различные варианты улучшения управления устойчивостью РЗЭ [47]. В Норвегии, например, токсичные и редкоземельные элементы (Ce, La и Y) в почвах и мхах определяются с помощью позитивной матричной факторизации и анализа главных компонентов [48].

Итак, исходя из имеющихся сведений, биогеохимический цикл миграции редкоземельных элементов в природной среде может иметь следующий вид (рис.).

Заметим, что основное количество РЗЭ в зонах техногеохимических аномалий поступает в почвы



Содержание, накопление и миграция редкоземельных элементов в техногенно-загрязненных почвах: (а) перегнойно-аккумулятивный горизонт; (б) горизонт вымывания; (в) – материнская порода. Стрелками на схеме показаны направления миграции редкоземельных элементов в профиле почвы.

в процессе вымывания редкоземельных и токсичных металлов из атмосферных выбросов промышленных предприятий и от хвостохранилищ. В почве протекают процессы концентрирования, фракционирования, биологической фиксации и комплексообразования с образованием коллоидов, микро- и наночастиц. Причем, подвижная (жидкая) фаза почвы в этих процессах принимает самое активное участие. Находясь в поверхностных слоях почвы, РЗЭ взаимодействуют с гуминовыми кислотами, которые являются сильными комплексообразователями. Вмешиваясь в круговорот биогенных элементов, редкоземельные металлы могут создавать определенные риски для здоровья человека [49].

В этой связи предлагаются различные способы контроля над загрязнением окружающей среды в процессе добычи и выветривания редкоземельной руды. Так было показано, что после добычи ред-

коземельной руды в хвостохранилищах остается большое количество аммиачного азота и лабильных фракций тяжелых металлов, что может приводить к огромному потенциальному риску для окружающей среды. Для достижения максимальной экстракции РЗЭ предложен новый способ выщелачивания редкоземельной руды комбинацией $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ЭДТА [50].

Ю.Н. Водяницкий [51] в современной химии почв выделяет следующие основные направления работы:

- (а) изучение химии органического вещества почвы;
- (б) раскрытие биохимических процессов, протекающих в почвах;
- (в) разработка химических основ охраны почв;
- (г) выявление пула химических элементов в почве.

Некоторые зарубежные авторы [52] для снижения рисков от высокотехнологичных редкоземельных элементов антропогенного происхождения предлагают следующее:

- (а) выявлять антропогенные источники, механизмы передачи и экологическое поведение РЗЭ;
- (б) определять риски для здоровья человека и окружающей среды и предлагать меры по их минимизации;
- (в) выявлять пробелы в знаниях будущих исследований.

Между тем, существует и вполне противоположное мнение об отрицательном влиянии РЗЭ на окружающую среду и человека. По некоторым эколого-геохимическим оценкам [53], редкоземельные металлы (Y, La, Ce и др.) в загрязнении почвенного покрова урбанизированных территорий (г. Перми) активного участия не принимают.

ВЫВОДЫ

Таким образом, редкоземельные элементы урбанизированных территорий и техногеохимических аномалий оказывают неблагоприятное воздействие на окружающую среду, почву и человека. Нарушение распределения элементов в почве при-

водит к возникновению положительных и отрицательных аномалий. Как выяснилось, почвенные горизонты больше обогащены легкими лантаноидами чем тяжелыми, а нахождение редкоземельных элементов в перегнойно-аккумулятивном горизонте почвы указывает на их взаимодействие с органическим веществом почвы в ходе многочисленных химических реакций. Вместе с тем, жидкая фаза переходного горизонта активно участвует в фракционировании редкоземельных элементов в почве с помощью явления комплексообразования. Причем карбонат-ионы могут являться главными неорганическими комплексообразователями редкоземельных элементов. Отмечено, что высвобождение редкоземельных элементов из различных ассоциаций зависит от существующих окислительно-восстановительных процессов протекающих в почве. В связи с этим, определенные виды растений могут концентрировать редкоземельные элементы, а корни являются органами растений, в которых концентрация элементов происходит наиболее интенсивно.

Искусственные техногеохимические аномалии являются источниками загрязнения почвы редкоземельными и токсичными элементами. Почвенный покров техногеохимических аномалий и урбанизированных территорий выступает как депонирующая среда для редкоземельных элементов. Основная их часть находится в осадочной фракции почвы, связанной с алюмосиликатами. По другим данным, в техногенных почвах может увеличиваться содержание непрочно связанных соединений редкоземельных элементов. Высокие концентрации потенциально-подвижных форм лантаноидов связаны с накоплением этих элементов вместе с тонкозернистыми частицами в перегнойно-аккумулятивной зоне почвы. Вместе с тем, наибольшую экологическую опасность представляют хвостохранилища горно-обогатительных комбинатов различных регионов страны. Однако, следует заметить, что редкоземельные элементы не являются биогенными и для них в корневой системе растений существует барьер, препятствующий их всасыванию в растения.

На сегодняшний день можно констатировать, что почвообразовательные процессы приводят к

дифференциации редкоземельных элементов по генетическим горизонтам. Причина этого, вероятно, кроется в их взаимодействии с гуминовыми кислотами, которые повсеместно находятся в почве и даже в ее глубоких бескислородных подземных системах. Они содержат в своем составе гидрофильные и гидрофобные участки, способные реагировать с ионами редкоземельных элементов и органическими молекулами. Гуминовые кислоты перегнойных горизонтов способны связывать ионы редкоземельных и других металлов в прочные комплексы. В различных по составу почвах могут образовываться аммиакаты и карбонилы (комплексы, в которых лигандами являются, соответственно, молекулы аммиака и оксида углерода), комплексы, содержащие ионные лиганды, циклические комплексы с полидентатными лигандами и многоядерные комплексы.

Накопление в стеблях и листьях растений редкоземельных элементов вызывает биохимические изменения, способные влиять на рост и развитие растений. В этой связи для минимизации токсического действия редкоземельных элементов на почвенные экосистемы и человека предлагаются различные мероприятия по восстановлению и охране почв. Однако, следует задуматься и о том, каким способом можно эффективно отслеживать пути миграции и накопления редкоземельных элементов в техногенно-загрязненных почвах для предупреждения их токсического воздействия на организм человека.

ЛИТЕРАТУРА

1. Докучаев, В.В., *Русский чернозем*, Москва-Ленинград: ОГИЗ-СЕЛЬХОЗГИЗ, 1936, 560 С.
2. Вернадский, В.И., *Химическое строение биосферы Земли и ее окружения*, Москва: Наука, 2001, 376 С.
3. Драган, Н.А., *Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского*, 2013, Т. 26 (65), № 3, сс. 273–279.
4. Замотаев, И.В., Иванов, И.В., Михеев, П.В., Белобров, В.П., *Почвоведение*, 2017, № 3, сс. 370–384.
5. Коваль, Е.В., *Наука и современность*, 2016, № 44, сс. 209–213.
6. Некрасова, О.А., Дергачева, М.И., *Вест. Томск. гос. унив., Сер. Биология*, 2013, № 4 (24), сс. 36–46.

7. Mihajlovic, J., Rinklebe, J., *Chemosphere*, 2018, vol. 205, pp. 514–523. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.059.
8. Atibu, E.K., Lacroix, P., Sivalingam, P., Ray, N., Giuliani, G., Mulaji, C.K., Otamonga J.P., Mpiana, P.T., Slaveykova, V.I., Poté, J., *Chemosphere*, 2018, vol. 191, pp. 1008–1020. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.052.
9. Gałuszka, A., Migaszewski, Z.M., Dołęgowska, S., Michalik, A., *Sci. Total Environ.*, 2018, vol. 639, pp. 397–405. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.174.
10. Знаменский, С.Е., *Литосфера*, 2017, № 1, сс. 135–141.
11. Барков, А.Ю., Никифоров, А.А., *Вест. Воронеж. гос. унив., Сер. Геология*, 2015, № 3, сс. 50–58.
12. Савичев, А.Т., Водяницкий, Ю.Н., *Почвоведение*, 2011, № 4, сс. 424–432.
13. Коротеев, В.А., Огородников, В.Н., Поленов, Ю.А., Савичев, А.Н., *Изв. Урал. гос. горн. унив.*, 2016, № 3 (43), сс. 13–19.
14. Кузьмин, В.И., Кузьмина, В.Н., Кузьнецов, П.Н., Колесникова, С.М., *Хим. тверд. тела*, 2016, № 2, сс. 51–57.
15. Юргенсон, Г.А., Яковлева, В.И., *Вест. Забайкал. гос. унив.*, 2017, Т. 23, № 12, сс. 69–76.
16. Фелицин, С.Б., Богомолов, Е.С., *Литология и полезные ископаемые*, 2016, № 2, сс. 118–128.
17. Li, J., Sun, C., Zheng, L., Yin, X., Chen, J., Jiang, F., *Mar Pollut Bull*, 2017, vol. 114, № 2, pp. 1103–1109. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.10.016.
18. Водяницкий, Ю.Н., Савичев, А.Т., Васильев, А.А., Лобанова, Е.С., Чащин, А.Н., Прокопович, Е.В., *Почвоведение*, 2010, № 7, сс. 879–890.
19. Брянин, С.В., Сорокина, О.А., *Тихоокеан. геол.*, 2015, Т. 34, № 3, сс. 104–111.
20. Самонова, О.А., *Вест. Моск. гос. унив., Сер. 5: География*, 2013, № 3, сс. 73–79.
21. Водяницкий, Ю.Н., Горячкин, С.В., Савичев, А.Т., *Почвоведение*, 2011, № 5, сс. 546–555.
22. Водяницкий, Ю.Н., *Почвоведение*, 2012, № 1, сс. 69–81.
23. Guénet, H., Demangeat, E., Davranche, M., Vantelon, D., Pierson-Wickmann, A.C., Jardé, E., Bouhnik-Le, Coz, M., Lotfi, E., Dia, A., Jestin, J., *Sci. Total Environ.*, 2018, vol. 631–632, pp. 580–588. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.005.
24. Кожевникова, Н.М., *Агрехимия*, 2013, № 6, сс. 54–59.
25. Mihajlovic, J., Stärk, H.J., Rinklebe, J., *Chemosphere*, 2017, vol. 181, pp. 313–319. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.04.036.
26. Переломов, Л.В., *Агрехимия*, 2007, № 11, сс. 85–96.
27. Yuan, M., Liu, C., Liu, W.S., Guo, M.N., Morel, J.L., Huot, H., Yu, H.J., Tang, Y.T., Qiu, R.L., *Int. J. Phytoremed.*, 2018, vol. 20, № 5, pp. 415–423. doi: 10.1080/15226514.2017.1365336.
28. Censi, P., Saiano, F., Pisciotta, A., Tuzzolino, N., *Sci. Total Environ.*, 2014, vol. 473–474, pp. 597–608. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.073.
29. Ладонин, Д.В., *Почвоведение*, 2017, № 6, сс. 680–689.
30. Водяницкий, Ю.Н., Косарева, Н.В., Савичев, А.Т., *Бюлл. Почв. инст. им. В.В. Докучаева*, 2010, № 65, сс. 75–86.
31. Рассказов, И.Ю., Грехнев, Н.И., Александрова, Т.Н., *Тихоокеан. геол.*, 2014, Т. 33, № 1, сс. 102–114.
32. Дабах, Е.В., *Материалы XV Всерос. науч.-практ. конф. с международным участием. “Биодиагностика состояния природных и природно-технических систем”*, Киров, 2017, сс. 137–140.
33. Кармышова, У.Ж., Дженбаев, Б.М., *Universum: Химия и биология: Электронный научный журнал*, 2016. № 5 (23), сс. 8–18.
34. Асылбаев, И.Г., Хабиров, И.К., *Вест. Урал. гос. сельскохоз. акад.*, 2013, № 2 (22), сс. 11–16.
35. Дорошкевич, С.Г., Смирнова, О.К. *Труды VI Всеросийского симпозиума с международным участием и XIII Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана. “Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование”*, Чита, 2016, сс. 107–113.
36. Радомская, В.И., Радомский, С.М., Павлова, Л.М., Кулик, Е.Н., *Геозкол. Инж. геол. Гидрогеол. Геокриол.*, 2017, № 1, сс. 15–27.
37. Migaszewski, Z.M., Gałuszka, A., Dołęgowska, S., *Environ Sci Pollut Res Int*, 2016, vol. 23, № 24, pp. 24943–24959. doi: 10.1007/s11356-016-7713-y.
38. Khan, A.M., Behkami, S., Yusoff, I., Md Zain, S.B., Bakar, NKA., Bakar, AFA., Alias, Y., *Chemosphere*, 2017, vol. 184, pp. 673–678. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.032.
39. Абдушукуров, Д.А., Кобулиев, З.В., Мамадалиев, Б.Н., *Наука и новые технологии*, 2014, № 6, сс. 29–33.
40. Никитская, К.Е., *Сборник научных трудов: посвящается Году экологии в России и 50-летию Инсти-*

- туда водных проблем РАН. "Водные ресурсы: новые вызовы и пути решения", Новочеркасск, 2017, сс. 294–398.
41. Кожевникова, Н.М., Ермакова, Е.П., *Вест. Северо-Восточного науч. центра ДВО РАН*, 2010, № 3, сс. 95–98.
42. Абашеева, Н.Е., Солдатова, З.А., Кожевникова, Н.М., *Вест. Бурятской гос. сельскохозяй. акад. им. В.Р. Филлипова*, 2013, № 4 (33), сс. 30–35.
43. Жорняк, Л.В., Языков, Е.Г., *Изв. высш. учеб. завед., Геология и разведка*, 2008, № 4, сс. 82–83.
44. Фастовец, И.А., Котельникова, А.Д., Рогова, О.Б., Сушков, Н.И., Волков, Д.С., Проскурнин, М.А., Пашкевич, Е.Б., *Бюлл. Почв. инст. им. В.В. Докучаева*, 2017, vol. 88, сс. 27–46.
45. Ramírez-Olvera, S.M., Trejo-Téllez, L.I., García-Morales, S., Pérez-Sato, J.A., Gómez-Merino, F.C., *PLoS One*, 2018, vol. 13, № 3, pp. 1–19. doi: 10.1371/journal.pone.0194691.
46. Fiket, Ž., Medunić, G., Furdek, Turk, M., Ivanić, M., Kniewald, G., *Chemosphere*, 2017, vol. 179, pp. 92–100. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.089.
47. Turra, C., *Int. J. Environ. Health. Res.*, 2018, vol. 28, № 1. pp. 23–42. doi: 10.1080/09603123.2017.1415307.
48. Christensen, E.R., Steinnes, E., Eggen, O.A., *Sci. Total. Environ.*, 2018, vols. 613–614, pp. 371–378. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.094.
49. Артеменков, А.А., *Основы токсикологии*, Череповец: Издательский дом Принт, 2009, 160 С.
50. Tang, J., Qiao, J., Xue, Q., Liu, F., Chen, H., Zhang, G., *Chemosphere*, 2018, vol. 199, pp. 160–167. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.170.
51. Водяницкий, Ю.Н., *Бюлл. Почв. инст. им. В.В. Докучаева*, 2010, № 66, сс. 64–82.
52. Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N., Sanganyado, E., *Sci. Total. Environ.*, 2018, vol. 636, pp. 299–313. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.235.
53. Васильев, А.А., Лобанова, Е.С., *Перм. аграр. вест.*, 2015, № 1 (9), сс. 34–49

Content of Rare-Earth Elements in Soils of Techno-geochemical Anomalies

A. A. Artemenkov*

Cherepovets State University, ul. Lunacharsky 5, Cherepovets, 162600 Russia

**e-mail: basis@live.ru*

Abstract—This review presents geochemical and medical-ecological information on the content, distribution and accumulation of rare-earth elements in soils of techno-geochemical anomalies. The value of VI's representations is shown. Vernadsky in the development of the theory of the migration of atoms of chemical elements in the biosphere. Specific features of the structure of rare earth atoms are given, which determine their chemical and toxic properties. The natural minerals-concentrators scandium, ytterbium and lanthanide groups are considered in detail. The patterns of distribution of these chemical elements in mining deposits and soils of zones of technogenic impact are analyzed. Characteristic reactions of rare-earth elements on the soil-forming process and their interaction with various soil compounds (fractionation, complexation) are given. The characteristics of the Cherepovets techno-geochemical anomaly contaminated with barium, lanthanum and cerium are given in more detail. The problem of contamination of the soil profile in tailing sites is discussed. The issue of biological fixation of rare earth elements by plants and the main directions of their migration in the natural environment are discussed. It is shown that soils of urbanized territories are a depositing medium for such elements and experience a great ecological and technogenic load. Data are provided on ways to reduce the toxic effects of rare earth elements on the environment and measures to control soil pollution to prevent the occurrence of environmentally caused diseases in humans.

Keywords: techno-geochemical anomalies, rare-earth elements, soil contamination, elements migration, soil protection



Экологическая химия 2020, 29(2); 113–116.

ВОПРОСЫ РЕКУЛЬТИВАЦИИ НАРУШЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ В ПРОЦЕССЕ ДОБЫЧИ КАРА-КЕЧИНСКОГО БУРОУГОЛЬНОГО РАЗРЕЗА

Д. С. Шаршенова*

*Центр повышения квалификации и переподготовки кадров Академии труда и социальных отношений
при Федерации Профсоюзов Кыргызстана, г. Бишкек, 119119 Кыргызстан*

**e-mail: nauka-kg@mail.ru*

Поступило в редакцию 7 июня 2019 г.

В статье рассматриваются проблемы рекультивации нарушенных естественных ландшафтных комплексов (в первую очередь почвенного покрова) в результате деятельности горнодобывающих компаний Кара-Кечинского бурогольного разреза. Приводится краткое описание местной флоры, а также самого бурогольного разреза, методы угледобычи, требуемые мероприятия по восстановлению нарушенных земель. По отдельности описаны деятельность каждого угледобывающего предприятия данного разреза, масштабы их негативного воздействия на почвенный покров, растительность.

Ключевые слова: Рекультивация, охрана окружающей среды, добыча полезных ископаемых, угольный разрез, угли органического происхождения

Добыча и переработка полезных ископаемых в горной местности сопровождаются нарушением естественных ландшафтных комплексов (в первую очередь почвенного покрова).

В Джумгальском районе наиболее обжитой и сравнительно густонаселенной является Джумгальская долина, расположенная севернее Кавакской впадины и разобшенная с последней хребтом Северный Кавак-Тоо. [3]. Из Джумгальской долины проложены автомобильные дороги в центральную часть Кавакского района и восточную часть его – на месторождение Кара-Кече.

Расположенность разреза Кара-Кече на высоте 2680 м над уровнем море с действующими и будущими рабочими участками до максимальной отметки 3200 м обуславливает сложную структуру. Тектоническая активность вызвала

накопление породных толщ, под углом от 40 до 70°С. В месторождении прослеживается много тектонических нарушений, включая основное нарушение, которое расположено параллельно угольным пластам и в пределах 50–100 м от него. Но эти нарушения не создают значительных проблем для горных работ [2].

Леса здесь представлены преимущественно тьянь-шаньской елью, которая в изобилии встречается, главным образом, на северных склонах хр. Южный Кавак-Тоо, нижняя граница распространения еловых лесов располагается на высотах 2700–2800 м. На склонах обоих Кавакских хребтов широко развиты альпийские луга [6].

В связи с сельскохозяйственной и горнопромышленной освоенностью района, дикий животный мир практически отсутствует, за исключением мелких грызунов и пернатых.

Рекультивация нарушенных земель угольного разреза Кара-Кече, произошедших вследствие угледобывающей деятельности человека, играет важную роль в восстановлении естественного потенциала в процессе ведения открытых горных работ и является основной частью проблемы рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды.

Вследствие специфических особенностей эксплуатации угольного разреза из-за разнообразия геологических и природно-климатических условий, глубины залегания, масштабов и объемов горных работ, многовариантности применяемых систем разработки, оборудования и др., необходимо применять различные способы и схемы рекультивации нарушенных земель для последующего целенаправленного использования их в народном хозяйстве, что обеспечит создание оптимальных ландшафтов с флорой и фауной, надежную охрану водных ресурсов и воздушного бассейна [1].

На Кара-Кечинском бурогольном разрезе добыча угля осуществляется открытым способом. При таком способе отделяется растительная поверхность, удаляется почвенный слой, взрывные работы усугубляют нарушения земного покрова. Ландшафт открытой добычи полезных ископаемых – это сильно нарушенные участки с характерной особенностью от такой деятельности, с активными и неактивными ямами, дорогами используемыми тяжелой техникой, широкие площадки этой техники с залитыми горючесмазочными веществами, глубоко ввевшиеся в грунт.

Большинство исследований, в которых оценивались экологические последствия добычи полезных ископаемых, проводились на уровне ландшафта путем количественной оценки изменений в почвенном покрове, или путем оценки воздействия на водную биоту [3].

Потенциальное экологическое воздействие горной промышленности включает потерю лесного покрова, фрагментацию мест обитания, изменения топографической сложности и связанное с этим изменение почвы и биоразнообразия [4].

Горнодобывающая деятельность приводит к неизбежным и часто необратимым потерям сельхозугодий и пастбищ из-за эрозии почвы, которая характерна вокруг разработок горных месторождений. Горнодобывающая деятельность также часто приводит к образованию токсичных отходов, вызывающих загрязнение воды и проблемы со здоровьем. Так, в протекающих на территории Кара-Кечинского разреза водах рек Токсон-Теке, Боз-Айгыр, Кара-Кече коли-индекс колебался от первых сотен до 2380 [5], в то время как коли-индекс (по старым нормативам) должен быть равным, или ниже 10, а при централизованном снабжении – 3. Аналогичным образом, загрязнение пылью в результате интенсивного движения по грунтовым дорогам влияет на здоровье жителей близлежащих населенных пунктов.

Для сохранения первоначального почвенного слоя разрабатываемых земель в разрезе в процессе ведения горных работ почвенный слой обычно снимается бульдозерами и складывается в бурты, далее подвергается на грубое планирование, где необходимо было бы производить посадку леса или посев трав. Но эти важные мероприятия фактически не проводятся.

Направления и методы рекультивации обусловлены горно-геологическими условиями месторождения, социально-экономическими и природно-климатическими особенностями местности, технологией разработки, хозяйственной деятельностью и перспективой развития района и устанавливаются на основе соответствующих проектов органами, предоставляющими горнодобывающим предприятиям земельные участки в пользование.

В настоящее время в Кара-Кечинском бурогольном разрезе разработку осуществляют следующие компании:

- (а) ОАО “Шарбон”
- (б) ОсОО “Ак жол комулур”
- (в) ГП “Кыргызкомулур”

ЗАО “Шарбон” разрабатывает участок Токсонтеке месторождения Каракече. По проекту площадь нарушенных земель составляет –

17.8 га, средняя толщина растительного слоя 0.15–0.2 м, который охватывает 40% нарушаемой поверхности. Общий объем снимаемого растительного слоя по проекту составляет 10.7 тыс. м³. Растительный слой был складирован на площадке по правому берегу р. Токсон-Теке. При этом фактическая площадь нарушенных земель составила 29.2 га, что превысила на 11.4 га от планируемой площади.

ОсОО “Ак жол кумур” разрабатывает локальный участок западной части месторождения “Кара-Кече”, площадь отработки месторождения расположена на западной части реки Токсон-Теке.

Площадь горного отвода составляет 18.1 га. Площадь земельного отвода составляет 20 га. Фактическая площадь нарушенной земной поверхности составляет 31150 м².

ГП “Кыргызкомур”. Площадь земельного отвода составляет – 180 га.

В пределах этого земельного отвода на сегодняшний день в заброшенном разрезе “Восток”, ранее разрабатывавшемся ОсОО “Беш-Сары”, не производились рекультивационные работы и карьер заполнен водой. При проведении вскрышных работ не был снят плодородный слой почвы и отдельно заскладирован. Отвалы от вскрыши размещены в пределах водоохранной зоны, что является грубым нарушением требований законодательства Кыргызской Республики.

Таким образом, разработка Кара-Кечинского разреза действующими угледобывающими компаниями проводится с многочисленными грубыми нарушениями, а рекультивационные мероприятия незначительны.

Для решения проблем рекультивации нарушенных земель Каракечинского бурогоугольного разреза необходим научно-обоснованный подход к восстановлению и воспроизводству нарушенных земель. Это касается как выбора технологических приемов и комплектов оборудования для рекультивации нарушенных земель, так и архитектурно-планировочных решений

по созданию экологически сбалансированных ландшафтов на обработанных участках.

Производить биологическую рекультивацию нарушенных земель на разрезе необходимо в двух направлениях – сельскохозяйственном и лесохозяйственном. На первом этапе должны проводиться мероприятия по восстановлению и улучшению плодородия насыпных почв путем выращивания трав и созданием сплошных массивов лесонасаждений, или лесных полос противозероизного, водорегулирующего и ветрозащитного назначения.

Угли Кара-Кечинского месторождения, являющегося частью Кавакского угленосного района, сформированы, в основном, из продуктов превращения высших растений, продуктов древесных частей со значительной долей участия спор и листовых элементов. Поэтому процесс рекультивации также можно значительно сократить, если на подготовленные горнотехническими способами нарушенные земельные отвалы наносится слой измельченного бурого угля органического происхождения, который содержит значительную долю полезного вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Швабенланд, И.С., Карпухина, И.В., *Молодой ученый*, 2011, № 11, Т. 1, сс. 94–98.
2. Гл. 1. *Состояние и проблемы освоения угольного месторождения Кара-Кече*, В кн.: Абдиев А.Р., *Геомеханическое обеспечение горных работ в условиях месторождения Кара-Кече*, Бишкек, 2014, сс. 11–12.
3. Palmer, M.A., et al., *Science*, 327, 2010, pp. 148–149.
4. Wickham, J., et al., *BioScience*, 2013, vol. 63, pp. 335–348.
5. Кожобаев, К.А., Тажибаев, К.Т., Тажибаев, Д.К., Дуйшеев, К.О., *Горный журнал*, Москва, № 8, 2016, сс. 66–71.
6. Аламанов, С.К., Сакиев, К.С., Чодураев, Т.М., и др., *Физическая география Кыргызстана*, Бишкек, 2013, 588 С.

The Issues of Reclamation of Disturbed Lands in the Process of Extraction of the Kara-Keche Brown Coal Mine

D. S. Sharshenova*

*Center for Continuing Education and Retraining of the Academy of Labor and Social Relations,
Federation of Trade Unions of Kyrgyzstan, Bishkek, 119119 Kyrgyzstan*

**e-mail: nauka-kg@mail.ru*

Abstract—The article deals with the problems of reclamation of disturbed natural landscape complexes (primarily the soil cover) as the result of the activities of mining companies of the Kara-Keche brown coal mine. A brief description of the local flora, as well as the brown coal mine, methods of coal mining, the required measures for the restoration of disturbed lands. Separately, the activities of each coal-mining enterprise of this section, the extent of their negative impact on soil cover and vegetation are described.

Keywords: Recultivation, environmental protection, extraction of minerals, coalmine, coals of organic origin