



University of Life Sciences in Lublin

**ACTUAL PROBLEMS OF NATURAL SCIENCES:
MODERN SCIENTIFIC DISCUSSIONS**

Collective Monograph

Lublin, Poland
2020

*Recommended for publication
by the University of Life Sciences in Lublin*

HEAD OF EDITORIAL BOARD

Prof. dr hab. **Zygmunt Litwińczuk** – Rektor of the University of Life Sciences in Lublin.

Actual problems of natural sciences: modern scientific discussions : Collective monograph. Riga : Izdevniecība “Baltija Publishing”, 2020. 684 p.

CONTENTS

Екологічна освіта моряків як умова забезпечення сталого розвитку людства Байрамова О. В.	1
Синтез, властивості та скринінг біологічної активності S-естерів тіосульфокислот із 3,4-дизаміщеними арильними фрагментами Баранович Д. Б., Лубенець В. І.	18
Interconnection of some indicators of the immune system and thyroid status of individuals from contaminated areas of Sumy region Bilokur D. O., Sheiko V. H.	43
Amendments to the content of amino acids in meat of slaughter tarins in the process of washing and disinfecting means Bogatko N. M.	60
Assessment of ecological integral index of rural settlements development in the radioactively contaminated territory based on drinking water quality indicators Valerko R. A., Herasymchuk L. O.	80
Quality state of lipoproteins in pathologies with different genesis Vasylchenko V. S., Kuchmenko O. B.	97
Про функціональне зонування територій національних природних парків світу та України Гетьман В. І.	112
Флора Голицького ботаніко-ентомологічного заказника Бережанського регіону як результат історичного процесу геологічної трансформації територій, еволюції видів та екологічних груп організмів, екотонного ефекту та антропоїчного навантаження Гловин Н. М., Мартиненко Ж. О.	127

Реалізація потенціалу продуктивності різних за походженням сортів малини в умовах північно-східного лісостепу України	
Горбась С. М., Бакуменко О. М.	142
Management of radiological capacity of surface water ecosystems, which includes technological reservoirs of NPPs	
Grygorieva L. I., Makarova O. V.	156
Fish diversity under human impact: a case study of the Pripjat river basin in Ukraine	
Grokhovska Yu. R., Konontsev S. V.	171
Екобіоморфологічні особливості представників роду <i>Utricularia</i> L. в умовах інтродукції	
Дідух А. Я., Нужина Н. В., Мазур Т. П.	188
Особливості антропогенного навантаження на ландшафти Волинського Полісся в контексті геоекологічної діагностики озерно-басейнових систем	
Зубкович І. В., Мартинюк В. О.	220
Підходи до визначення поняття «діаспора» та її типізації	
Зубик А. І.	243
<i>Daphnia</i> and <i>Ceriodaphnia</i> (Cladocera: Anomopoda) in the conditions of the flat hydroecosystems of Western Ukraine	
Ivanets O. R.	261
Functional coatings on valve metals in surface treatment technologies	
Karakurkchi H. V., Sakhnenko M. D.	275
Identifying a hot-spot areas of wind soil erosion in Ukraine: zonal allocation	
Koliada V. P., Timchenko D. O.	300
Формування режиму солоності вод Дніпровсько-Бузької гирлової області під впливом кліматичних змін у сучасний період	
Коржов Є. І., Гончарова О. В.	315

The effect of cultivation conditions on growth and therapeutic activity of <i>Pleurotus Eryngii</i>	
Krupodorova T. A., Barshteyn V. Yu.	331
Равновесие ионного обмена на оксигидратных сорбентах, осложненное дисперсией обменных центров по константе обмена	
Кудрявцев П. Г.	351
Актуальні проблеми індивідуального здоров'я підлітків та застосування сучасних біотехнологій виробництва функціональних продуктів харчування з метою їх вирішення	
Непошивайленко Н. О., Корнієнко І. М.	391
Про взаємозалежність становлення мангуської структури Приазовського мегаблоку українського щита та рудних покладів в її об'ємі	
Осьмачко Л. С.	409
The micro-mesoporous system of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ oxides as catalyst support for dehydrogenation processes	
Redkina A. V., Konovalova N. D.	437
Аналіз життєвого циклу вітроенергетичних установок у компартментах складного ландшафтного комплексу	
Руда М. В., Гивлюд А. М.	460
Synthesis of thiosulphoesters with nitrogen containing fragments	
Stadnytska N. Ye., Monka N. Ya., Lubenets V. I.	476
Realization of productivity potential and competitiveness of winter wheat varieties in mixtures	
Tishchenko V. M., Kolesnik A. V., Batashova M. Ye.	504
Buhliv beds (neogene, miocene) of the Podillya (Western Ukraine): micropaleontological, stratigraphical, facial, paleoecological, paleogeographical diagnostic criteria and formation conditions	
Tuzyak Ya. M.	526

Development of biothenological methods for using prooxidant-antioxidant properties of medicinal mushrooms Fedotov O. V., Usikova Z. L.	582
Multiple environment assessment of artificial profiles of reclaimed minelands Kharytonov M. M., Klimkina I. I., Wiche O.	600
Environmentally compatible utilization of reclaimed minelands for sustainable production food and bioenergy feedstock Kharytonov M. M., Martynova N. V., Babenko M. G., Rula I. V.	625
Biochar from plant materials with a high ability to degrade oil products Khokhlov A. V.	659

ЕКОЛОГІЧНА ОСВІТА МОРЯКІВ ЯК УМОВА ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ СТАЛОГО РОЗВИТКУ ЛЮДСТВА

Байрамова О. В.

ВСТУП

Все більшу увагу в умовах загострення екологічних проблем в усьому світі приділяють екологічній освіті та вихованню людей. Розробляються концепції розвитку екологічної освіти та реформування систем освіти з урахуванням екологічної компоненти. У найважливіших міжнародних документах останнього десятиріччя велика увага приділяється екологічній освіті, культурі й свідомості, інформованості людей про екологічну ситуацію у світі, їхній обізнаності з можливими шляхами вирішення різних екологічних проблем, з концептуальними підходами до збереження біосфери і цивілізації. Шлях до високої екологічної культури лежить через ефективну екологічну освіту. Екологічна освіта у XXI сторіччі є пріоритетним напрямом у гармонізації відношень суспільства і природи, але стан екологічної освіти в Україні та за кордоном викликає занепокоєння.

Екологічне виховання й інформування населення, підготовка висококваліфікованих фахівців з високим рівнем екологічної культури є одним із найважливіших і необхідних засобів здійснення переходу до гармонійного розвитку всіх країн світу. Екологічна проблематика в сучасному світі постає як вкрай важлива, що потребує концентрації науково-теоретичних і практичних зусиль для вирішення її нагальних проблем. Виконання введених у всьому світі вимог із захисту навколишнього середовища потребує суттєвих технічних змін, фінансових внесків як з боку приватного бізнесу, так і з боку держав. Але превентивний вплив на прийняття таких рішень неможливо здійснити без трансформації споживчого типу світогляду сучасної людини.

Впровадження екологічної освіти в інтересах сталого розвитку є одним із пріоритетних напрямів конструювання освітньої стратегії у світі. Досвід країн ЄС свідчить, що, базуючись на принципах екологічно-орієнтованої державної політики, активній позиції та високому рівні екологічної культури й відповідальності людини в природоохоронній діяльності, можна покращити стан навколишнього середовища.

Незважаючи на велику кількість наукових робіт із проблем екології, наукова та педагогічна спільнота відчуває гостру необхідність сучасного осмислення реального стану екологічної освіти, який, на жаль, без перебільшення можливо назвати недостатньо ефективним. Окремої уваги потребують питання розвитку екологічної освіти у морських закладах вищої освіти. Сьогодні у зв'язку з необхідністю реалізації екологічних принципів у галузі морської діяльності особливої актуальності набуває екологічна освіта майбутніх моряків, оскільки від сформованості екологічної компетентності фахівців морського флоту безпосередньо залежить збереження стану Світового океану, захист його від забруднення. Проблема екологічного виховання в морській освіті також фактично залишається відкритою та недостатньо дослідженою. Актуальним постає питання підвищення рівня екологічної свідомості, освіти на основі формування активної громадянської позиції молоді та модернізації освітнього простору на основі ідей сталого розвитку. Тому екологізація загалом усієї системи освіти і виховання є надзвичайно актуальною темою сучасного розвитку суспільства. Метою нашого дослідження є аналіз особливостей реалізації екологічної освіти в процесі підготовки висококваліфікованого фахівця морського флоту. Проаналізовано засоби екологічної освіти, яка є одною з умов реалізації компетентнісного підходу в морській освіті як основного напрямку її модернізації.

1. Екологічна освіта як шлях до формування екологічної культури суспільства

Для забезпечення сталого розвитку та раціонального використання природних ресурсів важливою умовою є підвищення рівня інформованості всіх груп населення, яке досягається за допомогою екологічної освіти і виховання, що сприяє формуванню екологічної культури суспільства. Засвоєння екологічних та етичних норм, цінностей, професійних навичок досягається за допомогою цілеспрямованого екологічного виховання, екологічної освіченості особистості, емоційно-морального і відповідального ставлення до природи.

Сьогодні все більш розповсюдженою є думка про те, що більшість соціальних, економічних, політичних, екологічних та інших проблем зумовлені розбіжністю домінуючого світогляду людей з реальним буттям суспільства. Природним у такому контексті є надія на вдосконалення системи освіти та виховання, які є важливою умовою вирішення усього комплексу доленосних для суспільства проблем. Екологічні проблеми глобального масштабу ХХІ ст. являють собою нову соціально-екологічну картину світобудови.

Продуктивність вирішення питань екологізації залежить не тільки від інноваційної техніки, технологій, але й від загальної екологічної освіти, передусім сучасної молоді. Через це екологічна освіта розглядається у сучасному світі як соціально-педагогічна проблема, яку необхідно вирішити за допомогою навчання на основі сучасних знань про екологію, і насамперед студентської молоді як майбутніх конкурентоздатних фахівців на вітчизняному та світовому ринку праці. Екологічна ситуація у світі розглядається як наслідок низького рівня екологічної культури людей, переважання цінностей техногенної цивілізації, зниження рівня екологічних вимог у суспільній свідомості. Таке важливе завдання можливо здійснити, тільки якщо виховувати фахівців з високим рівнем екологічної культури та освіченості.

В Україні до недавнього осмислення теоретичних засад екологічної освіти проводилось майже виключно з марксистської точки зору, але не ігнорувалися праці К.Е. Цюлковського, В.І. Вернадського, А.Л. Чижевського та ін. Проблема ролі й місця екологічної освіченості цікавить багатьох науковців. Питання формування загальної екологічної культури осмислювалися в публікаціях В. Андрущенка, Н. Авраменко, Ю. Алферова, Г. Бачинського, В. Вернадського, Л. Губерського, М. Кисельова, Б. Коммонера, Ю. Одума, А. Печчеї та інших відомих вітчизняних та іноземних учених. Загальні проблеми проектування екологічної освіти в технічному ЗВО представлені в роботах О. Плахотнік, В. Прозорової, Н. Пустовіт. Першочергові завдання вдосконалення екологічної освіти і виховання в Україні є основою науково-практичних досліджень Г. Білявського. Проблема формування екологічного світогляду в студентській молоді вивчають сучасні українські науковці: Н. Негруца, Н. Немченко, С. Совгіра. Екологічна освіта розглядається вченими в контексті загальної освіти особистості, а її реалізація здійснюється в ході вивчення традиційних курсів екології, безпеки життєдіяльності. Освітні аспекти в структурі екобезпечного розвитку суспільства як конкретні соціокультурні, гуманістичні та освітні проекти представлені у філософських працях: Т. Андрущенко, А. Абрамової, Г. Берегової, А. Бойко, Н. Бугайової, М. Бургіна, В. Вашкевича, В. Воронкової, Е. Герасимової, О. Джури, Д. Дзвінчука, О. Кивлюк, Н. Кисельова, С. Клепка, Н. Кочубей, С. Крилової, С. Куцепал, Н. Лавриченка, М. Левшина, В. Покася, І. Предборської, Т. Розової, О. Удода, В. Сластьоніна, І. Суботіної, А. Ярошенко та інших. Але сучасний стан екологічної освіти, незважаючи на велику кількість наукових робіт із проблем екології, без перебільшення можливо назвати недостатньо ефективним.

Суспільна екологічна свідомість натеper знаходиться на стадії формування і включає сукупність ідей, теорій, поглядів, мотивацій, що відбивають екологічну сторону суспільного буття. Більшість учених зрозуміли, що запобігти екологічній катастрофі можна лише за умови

формування певної «критичної маси» людей, вихованих на ідеях екологічної філософії життя. З точки зору дослідників А.А. Ниязової, Е.Ф. Садикової¹, сьогодні можливо виокремити такі аспекти нової екологічної парадигми:

- науковий аспект, який забезпечує розвиток пізнавального відношення до навколишнього середовища. Він включає в себе природничо-наукові, соціологічні та технологічні закономірності, теорії, поняття, що характеризують природу, людину, суспільство та виробництво у взаємодії;

- ціннісний аспект, який формує моральне та відповідальне ставлення до навколишнього середовища. Сучасна молодь формує естетичне сприйняття оточуючого світу, а також активну екологічно спрямовану життєву позицію;

- нормативний аспект, який орієнтує молодь на придбання системи знань правового характеру в галузі екології;

- діяльнісний аспект, який визначає засоби діяльності людини, спрямовані на формування теоретичних, практичних екологічних навичок.

Нова екологічна парадигма є багатоступеневою, формальною та неформальною та орієнтує сучасну молодь на здобуття інноваційних екологічних знань, формування дослідницьких навичок у сфері охорони навколишнього середовища, а також екологічної культури. Більш того, саме активні процеси екологізації всіх сфер життєдіяльності людини представляються сучасній молоді як абсолютна цінність на шляху до подолання глобальних, національних, регіональних і локальних екологічних загроз і зміцнення світової безпеки.

Екологічна освіта розглядається вченими в контексті загальної освіти особистості, а її реалізація здійснюється в ході вивчення традиційних курсів екології, безпеки життєдіяльності. Важливість наукового осмислення методів, умов, засобів екологічної освіти майбутнього фахівця зумовлена також соціокультурними потребами в розвитку здібностей студентів, у формуванні екологічного світогляду.

Одна з перших статей про екологічне навчання з'явилась у «The Journal of Environmental Education» в 1969 році, автором якого є William B. Stapp, який став першим директором з екологічної освіти при ЮНЕСКО, а потім – у Global Rivers International Network. У 1970 році була створена Національна Асоціація Екологічного навчання задля просування екологічних навчальних програм. У 1972 році на Конференції ООН із проблем навколишнього середовища в Стокгольмі

¹ Ниязова А.А., Садыкова Э.Ф. Основные научные подходы, используемые в решении экологических проблем. *Современные проблемы науки и образования*. 2013. № 1. С. 17–23.

було зроблено заяву про те, що екологічна освіта має бути інструментом задля вирішення глобальних екологічних проблем. У тому ж році ГА ООН створила Програму ООН з навколишнього середовища ЮНЕП. ЮНЕСКО та ЮНЕП створили три головні декларації, які становлять напрями екологічної освіти: Стокгольмську декларацію (1972), Белградську хартію (1975), Тбіліську декларацію (1977). ЮНЕСКО стверджує, що екологічна освіта є життєво важливою для підвищення суспільної екологічної свідомості. Це положення підкреслюється і в останніх міжнародних документах (міжнародний звіт «Ріо+5», «Керівництво з підготовки національних доповідей про виконання країнами «Порядку денного на XXI сторіччя» тощо). Також про необхідність формування екологічного світогляду студентів йдеться також в екологічній програмі ЮНЕСКО «Людина та біосфера» (MAB – Man and Biosphere).

Підготовка громадян з високим рівнем екологічних знань, екологічної свідомості та культури на основі критеріїв гармонійного співіснування з природою має стати одним із головних важелів у вирішенні як екологічних, так і соціально-економічних проблем сучасної України. Визнання провідної ролі освіти серед заходів, спрямованих на вирішення екологічних проблем, знайшло відображення в нормативних документах також у нашій країні. Необхідність формування екологічної освіти як складника гармонійно розвиненої особистості відображено в Державній національній програмі «Освіта. Україна XXI століття», в Концепції національного виховання, Державному стандарті освіти в Україні. Відповідно до «Концепції екологічної освіти України» одним з основних стратегічних напрямів розвитку екологічної освіти є формування покоління з високим рівнем екологічної культури та екологічного світогляду, а одним із провідних завдань освіти та виховання є формування всебічно розвиненої особистості, невід'ємною складовою частиною якої є екологічний світогляд². Варто зазначити, що ще в січні 2003 року у Верховній Раді України відбулися слухання про стан дотримання природоохоронного законодавства в Україні. Дійшли висновку, що через низький рівень дотримання вимог природоохоронного законодавства стан природного середовища в Україні майже критичний, тому що відсутня стратегічна екологічна політика. «Національна стратегія розвитку освіти в Україні на період до 2021 року» визначає, що стрижневим завданням освіти у XXI столітті є розвиток мислення, орієнтованого на майбутнє. Однак реально

² Шумілова А.В. Формування екологічної свідомості еколого-освітніми заходами. *Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Серія «Екологія»*. 2015. № 13. URL: http://journals.urau.ua/visnukhnu_ecology/article/viewFile/58410/54308 (дата звернення: 14.11.2019).

екологічна освіта і виховання не стали обов'язковою частиною навчального процесу на всіх його рівнях.

Концепція екологічної освіти України як елемент концепції гармонійного розвитку держави набуває сьогодні ваги актуального і важливого державного документа. Державна політика в галузі екологічної освіти повинна базуватися на таких принципах: розповсюдження системи екологічної освіти і виховання на всі верстви населення з урахуванням індивідуальних інтересів, стимулів та особливостей соціальних, територіальних груп та професійних категорій; комплексності екологічної освіти і виховання; неперервності процесу екологічного навчання в системі освіти, в тому числі підвищення кваліфікації та перепідготовки³. Перелічені особливості вимагають розробок специфічного навчально-методичного забезпечення екологічної освіти. Екологічна освіта, з одного боку, повинна бути самостійним елементом загальної системи освіти, а з іншого боку – виконувати інтегративну роль у всій системі освіти. Створені програми повинні бути інтерактивними, цілісними, комплексними, адаптованими під компетентнісно-орієнтоване навчання. Останнім часом у педагогіці почались активні обговорення питань екологічної освіти для сталого розвитку. Всесвітній план дій на ХХІ ст. являє собою модель сталого розвитку, тобто таку модель соціально-економічного розвитку суспільства, яка життєві потреби людей сьогодні задовольняє з урахуванням прав майбутніх поколінь на життя у здоровому та невиснаженому середовищі. Сьогодні наявна консолідація всіх держав світу задля вирішення проблеми сталого, збалансованого економічного, соціального, екологічного розвитку суспільства, в якому головну роль має освіта.

У наукових дослідженнях існує велика кількість тлумачень дефініції «екологічна освіта», які часто мають суттєві розбіжності. На нашу думку, надзвичайно слушним є визначення Л.Б. Лук'янової: «...екологічна освіта – це не частина освіти, а новий сенс і мета сучасного освітнього процесу – унікального засобу збереження й розвитку людини і продовження людської цивілізації, це процес, який перебуває у постійному розвитку і є результатом переорієнтації та узгодження різних дисциплін»⁴. Завдання й принципи положення екологічної освіти націлені на різнобічну підготовку студентської молоді, яка зможе вирішувати екологічні проблеми на основі наукових знань процесів розвитку біосфери, здорового глузду та набутого досвіду.

³ Радіонова Г.О., Кретьова А.В. Напрямки виховання екологічної культури в молоді шляхом підвищення рівня екологічної освіти. URL: http://www.rusnauka.com/1_NJO_2008/Ecologia/25453.doc.htm (дата звернення: 20.12.2019).

⁴ Лук'янова Л.Б. Теорія і практика екологічної освіти у професійно-технічних навчальних закладах : дис. ... докт. пед. наук : 13.00.04. Київ, 2006. 465 с.

Базою для здійснення заходів з вирішення цієї важливої і складної державної проблеми має стати «Концепція екологічної освіти України». Екологічна освіта повинна включати в себе неформальні компоненти, які передбачають використання в плануванні та реалізації освіти різноманітних форм екологічного виховання (наприклад, організація тимчасових фотовиставок екологічного змісту, екологічних фестивалів, конкурсів, організація лекцій сумісно з представниками громадських екологічних організацій, фахівців-екологів найвищої кваліфікації, організація публічних екологічних дискусій на злободенні екологічні проблеми). Доцільність застосування неформальної частини екологічної освіти необхідно передбачати в період складання навчальних планів і програм, організації навчального процесу в цілому. Важливо реалізувати саме цілісний підхід до екологічної освіти, а також забезпечити дотримання психолого-педагогічних принципів екологічної освіти та виховання. Безсумнівно, що в процесі навчання треба забезпечити не тільки набуття відповідних знань з екології та вміння обґрунтовувати свої світоглядні позиції у сфері екології, а й активне і повсякчасне використання їх у професійній діяльності, повсякденному житті та навіть у побуті. У зв'язку з цим процес екологічної освіти повинен розумітися не тільки як процес засвоєння певної системи екологічних знань, умінь і компетенцій, що становлять інструментальну основу навчально-пізнавальної діяльності молоді, але і як процес розвитку ціннісних орієнтацій особистості, прийняття екологічних цінностей. Мета екологічної освіти досягається в єдності таких завдань:

- освітніх – формування системи знань про екологічні проблеми сучасності та шляхи їх вирішення;
- виховних – формування мотивів, потреб і звичок екологічної діяльності;
- розвиваючих – розвиток системи інтелектуальних і практичних умінь із вивчення, оцінки стану і поліпшення навколишнього середовища.

Екологічна освіта розглядається як сукупність таких компонентів: екологічні знання, екологічне мислення, екологічний світогляд, екологічна етика, екологічна культура. Кожному компоненту відповідає певний ступень екологічної освіти: від елементарних знань до глибокого усвідомлення. Розвиток вищої екологічної освіти повинен базуватися на комплексному збалансованому поєднанні природничого, технологічного, економічного, юридичного і соціокультурного підходів. Першочерговим завданням розвитку вищої екологічної освіти є розроблення програм навчальних курсів з екології згідно з вимогами часу, міжнародними принципами, можливостями ЗВО, потребами регіонів та відповідними стандартами.

2. Особливості екологічної освіти курсантів морських ЗВО

Морський торговельний флот є однією з найбільш розвинених галузей світової економіки. Специфіка роботи на судах у морі потребує постійного їх оновлення новим сучасним технічним обладнанням, поліпшення якості фахової підготовки морських фахівців на основі навчання моряків компетентно здійснювати професійну діяльність, дотримуючись вимог Міжнародної Морської Організації (ІМО), Конвенції ПДНВ 78/95 з Манільськими поправками 2010 року. Глибоким опануванням екологічних знань, формуванням екологічного мислення, свідомості та культури мають бути охоплені всі студенти морських навчальних закладів. Екологічно безпечний розвиток повинен бути базисною ідеєю, методологічною основою екологічної освіти згідно з міжнародними вимогами. У морській галузі розвиток техніки з урахуванням нових екологічних вимог забезпечується International Maritime Organization (IMO) – агентством ООН, що координує міжнародне судноплавство і захист морського середовища. Безпосередньо з питань захисту морського середовища працює спеціалізований комітет ІМО – Marine Environment Protection Committee (MEPC).

Сьогодні у зв'язку з необхідністю реалізації екологічних принципів у галузі морської діяльності особливої актуальності набуває екологічна освіта майбутніх моряків. Проблема екологічного виховання в морській галузі фактично залишається відкритою та недостатньо дослідженою.

Важливість наукового осмислення методів, умов, засобів процесу екологізації освіти майбутнього фахівця морської галузі зумовлена необхідністю здійснювати професійну діяльність з урахуванням вимог міжнародно-правових актів, наприклад, Міжнародної конвенції про запобігання забрудненню із суден (МАРПОЛ 73/78), Конвенції про цивільну відповідальність за збитки від забруднення нафтою, регіональних міжнародних угод про запобігання забрудненню окремих морських басейнів Балтійського моря, Середземного моря, Перської, а також деяких інших угод. Відповідно, стратегія розвитку, перш за все системи морської освіти, повинна формуватися навколо впровадження ідеї екологізації освітнього простору, що сприяє прискоренню процесу інтеграції національної системи освіти в європейський і світовий освітній простір.

Екологічна освіта передбачає формування системи поглядів, ідей, практичних дій адміністрації, викладачів, курсантів, які здатні забезпечити екобуття молоді, реалізувати її науковий, професійний, особистісний потенціал, що надає можливість ефективно вирішувати екологічні завдання під час навчання, практики та в майбутній професійній діяльності з урахуванням відповідальності за природу, своє життя та життя інших людей.

На жаль, традиційна «реальна» модель освіти в морських закладах вищої освіти (ЗВО) орієнтована більше тільки на передачу спеціальних

знань, по формату реалізації має авторитарний характер. Проблемними питаннями ефективного запровадження екологічної освіти у морському ЗВО є обмежена кількість годин, виділених на викладання природничих дисциплін, обмежена можливість введення в навчально-виховний процес систематично діючих додаткових курсів, тренінгів, недостатня мотивація курсантів перших курсів для отримання екологічних знань.

Сьогодні існує низка суперечностей між інноваційною політикою держави у сфері вищої освіти та недостатнім рівнем теоретичного, практичного, методологічного рівня розробленості ефективної реалізації екологічної освіти. Крім того, необхідно забезпечити ефективний механізм підвищення рівня мотивації, активної громадянської позиції в екологічно безпечній діяльності, екологічної свідомості та культури всіх без винятку викладачів ЗВО. Аналіз сучасного стану екологічної освіти в морських закладах освіти свідчить про недостатню ефективність, формалізм її реалізації.

Формування екологічної культури студентів морських ЗВО передбачає не тільки озброєння їх знанням змісту міжнародних конвенцій з охорони навколишнього середовища та запобігання забруднення моря, але й створення особливого внутрішнього світу, екологічно відповідального світогляду та поведінки. Екологізація морської освіти розглядається як важлива сучасна тенденція в освітній системі. Вона передбачає реалізацію принципів міждисциплінарності, інтегративності, системності, науковості, послідовності. У морських ЗВО необхідно створити таку екологічно-орієнтовану освітню платформу, яка буде зорієнтована на взаємозв'язок професійної підготовки курсантів з конкретними завданнями науково-технічного прогресу.

Однією з вимог реалізації екологічно-орієнтованих освітніх стратегій є стимулювання проведення міждисциплінарних науково-дослідницьких пошуків еконапрямку, проведення заходів із презентації екологічних проєктів, участь у роботі міжнародних екологічних організацій (Global Nest, World Society for the Protection of Animals, World Wide Fund for Nature, European Environment Agency). Дієвим механізмом формування екологічного імперативу в курсантів є створення в навчальному закладі екологічної організації студентів та випускників. Студентський екоцентр надає можливість придбати початкові навички природоохоронної діяльності, а для молоді з високим рівнем екологічної свідомості – самореалізуватися у вітчизняних та міжнародних молодіжних проєктах, грантових програмах. Популяризації принципів сталого розвитку серед курсантів сприяє проведення різноформатних екологічних заходів – фотовиставок, ре-арт студій (майстер-класів), тренінгів з особистого розвитку тощо. Створення екологічно-орієнтованого освітнього

простору в закладі вищої освіти є важливою умовою і засобом формування особистості з високим рівнем екологічної свідомості та мислення.

Одним із суб'єктивних факторів, які гальмують створення системи неперервної екологічної освіти, є те, що в практиці не завжди використовуються наявні для цього можливості. Хибною є позиція, відповідно до якої основне навантаження з екологічної освіти повинно відбуватися тільки в процесі викладання окремих дисциплін. Провідним є положення про те, що в досягненні головної мети екологічної освіти є інтеграція всіх навчальних предметів, бо в кожному з них закладено свій екологічний потенціал⁵.

До навчального процесу в системі вищої освіти впроваджується два підходи до розгортання змісту екологічної освіти: перший – мультидисциплінарний (екологізація існуючих навчальних предметів відповідно до специфіки їхнього змісту). Другий – внутрішньодисциплінарний (введення до навчального плану спеціального предмета екологічного змісту). За першого підходу виділяється екологічний компонент у більшості навчальних дисциплін. Наприклад, у навчальних дисциплінах «Технологія використання робочих речовин», «Автоматизація суднових енергетичних установок» та «Суднові допоміжні механізми, устрої та системи» (СДМ) потрібно додати інформацію з екологічних питань по загальних проблемах для всіх суден водного транспорту. Такий формат реалізації змісту освіти дозволяє знання з наукової, соціальної, економічної, технічної сфери синтезувати на екологічне знання. Це дозволить курсантам зрозуміти значущість екологічної освіти не тільки для формування екологічної культури, а й для професійної підготовки. Наприклад, знання нормативних документів, питань устрою та експлуатації судна дає змогу на практичних заняттях з навчальної дисципліни «Суднові дизельні установки» проводити оцінку екологічних показників роботи дизеля, а на заняттях «Суднові котельні установки» вивчають питання підвищення якості повітря та відведення газів (Додаток VI до Конвенції МАРПОЛ 73/78). Доцільно в межах програмного матеріалу зазначених дисциплін звернути увагу на заходи щодо покращення екологічних показників відпрацьованих газів, які виділяються в атмосферу під час експлуатації суден.

За внутрішньодисциплінарного підходу вводиться спеціальний предмет екологічного змісту. Відповідно до вимог освітніх програм у морських навчальних закладах введено, наприклад, дисципліну «Екологія та охорона навколишнього середовища», яка має сприяти

⁵ Курняк Л.М. Екологічне виховання студентів ВНЗ. *Збірник наукових праць Хмельницького інституту соціальних технологій Університету «Україна»*. 2012. № 5. С. 109–114.

екологічному вихованню курсантів. Таким чином, екологічні знання протягом ряду занять із більшості навчальних дисциплін перейдуть у переконання необхідності жити в гармонії з природою. Знання, переведені в переконання, поступово сформують екологічну свідомість та екологічну культуру.

Екологічна культура курсантів морських ЗВО формується в процесі екологічної освіти в контексті різноманітних напрямів діяльності – формування активної позиції молоді, екологізації фахових навчальних дисциплін, мотивування студентів до науково-дослідницької діяльності, яка інтегрує зміст фахової та екологічної освіти, участі в екологічних проєктах, міжнародному стажуванні, волонтерських екозаходах, дискусійних форумах.

Головними складниками екологічної освіти в морському ЗВО мають бути не тільки формальна, а й неформальна частини, форми й методи яких різні, а мета одна: різнобічна підготовка студентів, здатних аналізувати та вирішувати екологічні та соціально-економічні проблеми на основі наукових знань, загальнолюдських цінностей та досвіду.

Зміст навчання повинен сприяти подальшому розширенню і поглибленню екологічної культури особистості в процесі професійної підготовки фахівця, а складники змісту екологічної освіти у професійній освіті повинні мати інваріантний та варіативний компоненти. Перший має гуманітарно-світоглядну спрямованість і висвітлює стан сучасної науково-природничої картини світу з точки зору екології, головні етапи становлення екології, основні екологічні поняття й визначення, рівні організації і функціонування екологічних систем, значення екологічних систем, значення екологічної безпеки як складової частини загальної безпеки України, екологічне нормування впливу на природне середовище, міжнародну співпрацю у справі збереження та відновлення довкілля, екологічну культуру і мораль нової цивілізації. Інваріативний компонент має забезпечити обов'язковий мінімум змісту окремого курсу «Екологія та охорона навколишнього середовища», який, на жаль, має дуже обмежену кількість годин на його вивчення. Другий, варіативний компонент повинен висвітлювати аспекти екології з професійним спрямуванням, тобто його зміст залежить від освітніх потреб та обставин. Така побудова змісту екологічної педагогіки й освіти у вищій школі враховує екологічні імперативи.

У сучасному морському ЗВО важливим є підвищення екологічної культури викладачів, що передбачає розвиток навичок з екологізації процесу викладання. Важливим кваліфікаційним критерієм викладача є високий рівень екологічної компетенції. Сучасний викладач повинен мати екологічне мислення, досвід екологічно-орієнтованих дій, розуміти свої правові та моральні обов'язки в природоохоронній галузі.

Кожний викладач повинен розвивати погляди, цінності, які мотивують його формувати особисті навички сталого розвитку – брати на себе відповідальність за потребу майбутніх поколінь, розвивати професійне мислення та внутрішню мотивацію. Екологічна компетенція відноситься до кожного викладача незалежно від того, яку навчальну дисципліну він викладає. Від рівня сформованості екологічної компетенції педагога залежатиме рівень реалізації завдань екологічної освіти в сучасному морському ЗВО. Фахівець вищої школи повинен переформувати навчальний процес від передавання знань до розгляду проблеми і стимулювання діяльності з розроблення можливих шляхів її вирішення. Ефективність екологічної освіти визначається також особистою готовністю педагога до вирішення професійних задач та проблем, які виникають у реальному навчальному процесі. Екологічна компетентність викладача повинна базуватися на синтезі професійних, екологічних, педагогічних та методичних знань.

У процесі вивчення курсу «Екологія та охорона навколишнього середовища» курсантам доцільно працювати з додатковою науковою та науково-популярною літературою з проблем екології, практичні заняття можливо проводити у вигляді дискусій, після моделювання виробничих та практичних ситуацій тощо. Традиційному навчально-виховному процесу морського ЗВО властиве переважання вербальних методів спілкування, недооцінка значення комунікативної взаємодії, відсутність цікавих форм організації навчальної діяльності тощо. Тому педагогічна практика потребує впровадження також ігрових методів, які покликані активізувати діяльність студентів. До ігрових методів навчання відносяться: ділові ігри, дидактичні ігри, ігри-змагання. Модифікаціями ділової гри можна вважати бліц-гру, гру-вправу, рольову, операційну, імітаційну ігри тощо. Необхідно активізувати участь студентів у різноманітній дослідно-експериментальній, природоохоронній діяльності, організовувати екологічні клуби, гуртки, екологічні табори, формувати екологічні агітбригади. Навчальний процес у сучасному морському ЗВО має всі можливості з формування організаторських здібностей курсантів, наприклад, в організації та проведенні екологічних заходів, еколого-просвітницької діяльності з учнями загальноосвітніх навчальних закладів (у формі презентацій, тренінгів, ділових ігор тощо).

Використання інтерактивних методів у процесі навчання професійних і спеціальних дисциплін із включенням екологічних знань дозволяє вирішити задачу формування екологічного навчального середовища. Це дозволяє вирішити багато дидактичних та виховних задач: засвоєння екологічних знань, самостійний пошук проблеми та шляхів її вирішення, пробудження зацікавленості студентів до екологічних знань, формування екологічної освіченості, активної життєвої позиції, екологічної культури, вихід студентів на рівень

свідомого відношення та особистої відповідальності за навколишнє середовище⁶. Тому інтерактивне навчання орієнтує на активне засвоєння учбового матеріалу, більш сутнісне його розуміння, розвиток навичок рішення комплексних соціально-екологічних завдань. Навчання через співпрацю також сприяє розвитку здібності сприймати іншу думку і вирішувати конфлікти, що є дуже важливим для професійної діяльності моряків.

Екологічна освіта сьогодні повинна переорієнтувати кінцеві цілі морської освіти та трансформувати її зміст. Таким чином, єдина понятійна основа екологічних знань дозволяє концептуально поєднати розрізнені екологічні поняття і знання різних дисциплін, пов'язати єдиним підходом екологічні питання, усвідомити системні зв'язки, сформувати цілісне уявлення про навколишній світ як систему «природа – людина – суспільство». Результатом постає формування сучасного екологічного системно-вірогідного мислення, системи екологічних знань, екологічного імперативу відповідальності особистості⁷. Розвиток екологічного мислення залежить від вивчення багатьох дисциплін, викладання яких засновано на принципах системності, взаємозалежності, інтеграції та єдності екологічних знань.

Забезпечення процесів самореалізації та особистого росту студентів – головні умови формування екологічного світогляду. Система професійної морської освіти повинна бути побудована таким чином, щоб у ракурсі певних етичних установок допомогти студентові сформувати навички поведінки і навчити передбачати наслідки своєї професійної діяльності для людини, Світового океану та біосфери. Ідея контекстного підходу у викладанні дисциплін гуманітарного циклу має важливе значення. Реалізація цієї форми складання навчального змісту уможливорює, по-перше, встановлення міждисциплінарних зв'язків, що сприяють формуванню цілісного уявлення про навколишній світ, а по-друге, підтверджується значення екологічної культури в структурі загальної культури студента та як компонента професійної культури. Також контекстний підхід реалізує можливість насичення спеціальних дисциплін екологічним змістом без порушення логіки викладу дисципліни «Екологія та охорона навколишнього середовища». Суттєве поліпшення професійної підготовки майбутнього фахівця морської галузі можливе за умови розроблення сучасних теоретичних і методичних засад навчання на основі формування екологічної компетенції курсантів.

⁶ Даниленкова В.А. Интерактивные методы обучения в экологической образовательной среде морского технического вуза. *Молодой ученый*. 2015. № 2. С. 510–513.

⁷ Андрущенко В.П. Екологічна політика і освіта: проблеми становлення. *Роздуми про освіту : статті, нариси, інтерв'ю*. Київ, 2004. С. 253–258.

На жаль, традиційна «реальна» модель освіти в морських ЗВО орієнтована більше тільки на передачу спеціальних знань, по формату реалізації має авторитарний характер. Проблемними питаннями ефективного запровадження екологічної освіти у морському ЗВО є обмежена кількість годин, виділених на викладання природничих дисциплін, обмежена можливість введення в навчально-виховний процес систематично діючих додаткових курсів, тренінгів, недостатня мотивація курсантів перших курсів для отримання екологічних знань.

Сьогодні існує низка суперечностей між інноваційною політикою держави у сфері вищої освіти та недостатнім рівнем теоретичного, практичного, методологічного рівня розробленості ефективної реалізації екологічної освіти. Крім того, необхідно забезпечити ефективний механізм підвищення рівня мотивації, активної громадянської позиції в екологічно безпечній діяльності, екологічної свідомості та культури всіх без винятку викладачів ЗВО. Аналіз сучасного стану екологічної освіти в морських закладах освіти свідчить про недостатню ефективність, формалізм її реалізації.

ВИСНОВКИ

Для формування екологічної освіти студентів морських навчальних закладів необхідно забезпечити дієвий механізм з введення екологічних знань в учбовий процес, скоординувати зусилля різних курсів та кафедр, обмін інформацією, досвідом, методологічним і методичним забезпеченням, організацію виховного процесу. Сучасна екологічна освіта потребує поліпшити зміст навчальних програм, переглянути зміст і структуру освітньо-професійних програм майбутніх фахівців рівнів вищої освіти «Бакалавр», «Магістр», включивши до їхньої структури екологічний компонент, удосконалити підручники, збільшити випуск літератури екологічного профілю, навчальні посібники, методичні розробки, що відображають теоретичні й практичні основи екологічної освіченості й вихованості. Одним із найважливіших факторів підвищення ефективності екологічної освіти є дослідницький характер навчання, тому в силабусі, НМК треба передбачити якісну та ефективну організацію самостійної навчально-дослідницької роботи студентів. Поєднання теоретичних знань та практичних навичок по їх використанню можливе за умови активного впровадження нових форм та методів навчання, різних видів моделювання екологічних процесів чи ситуацій, проведення екскурсій на екологічні об'єкти. Формування екологічної компетентності студентів морських ЗВО – складний системний процес, який передбачає набуття знань й умінь та їх трансформацію в компетенції, а також світоглядні, морально-ціннісні та інші аспекти розвитку особистості. На нашу думку, формуванню екологічної компетентності майбутнього моряка буде сприяти: екологізація змісту всіх дисциплін

природничо-наукової, професійної та практичної підготовки, міждисциплінарні зв'язки у процесі професійної підготовки. Питання міждисциплінарних зв'язків включені в навчальний процес під час формування екологічної компетентності. Це дає можливість випускнику застосовувати у професійній діяльності отриманні знання, які будуть направлені на збереження навколишнього середовища, оскільки це відповідає потребам сьогодення. У процесі викладання «Основ екології та охорони навколишнього середовища» у морському ЗВО викладач повинен брати до уваги специфіку предмета, дотримуватися стандарту, але може й поширювати одні розділи програми та скорочувати інші, використовуючи різноманітні методики викладання. Доцільним буде налагодити між морськими навчальними закладами України, освітніми закладами Європи і США стійкі зв'язки та обмін досвідом, методологічними доробками щодо екологічної освіти й виховання, створити мережу інформаційних, методичних, тренінгових центрів, сумісних нових проєктів, проведення науково-практичних конференцій із запрошенням до участі студентів.

Екологічне навчальне середовище – це системний комплекс дій, націлений на формування екологічної свідомості, навіть світогляду. Сучасна екологічна освіта повинна бути націлена на майбутнє, на формування екологічної культури та грамотності, на створення умов для розвитку відповідальної особистості, яка має впевненість, що наслідки діяльності людини залежать від неї самої, від знань та вмінь передбачити ці наслідки. Сучасні глобальні, національні та регіональні екологічні виклики потребують негайного поновлення цілей та задач екологічної освіти і, як наслідок, її очікуваних результатів. Перспективними напрямками подальших досліджень удосконалення, навіть модернізації екологічної освіти майбутніх моряків є масштабна дослідна та науково-методична робота з уточнення змісту та форм екологічної освіти, а також розроблення методичних питань формування екологічної компетентності студентів з урахуванням міжнародних стандартів морської підготовки. Таким чином, створення екологічного освітнього середовища дозволить поліпшити не тільки якість професійної підготовки курсантів, але й підвищити ефективність розвитку сучасного морського ЗВО, для якого збалансований, екологічно безпечний (гармонійний) розвиток повинен бути базисною, вихідною ідеєю, методологічною основою екологічної освіти згідно з міжнародними вимогами.

АНОТАЦІЯ

Все більшу увагу в умовах загострення екологічних проблем в усьому світі приділяють екологічній освіті й вихованню людей. Впровадження екологічної освіти в інтересах сталого розвитку є одним із пріоритетних напрямів конструювання освітньої стратегії у світі.

Дослідження присвячено проблемі екологічної освіти в морських закладах вищої освіти, яка розглядається як одна з основних умов підготовки компетентного, висококваліфікованого фахівця морського флоту. Сьогодні у зв'язку з необхідністю реалізації екологічних принципів у галузі морської діяльності особливої актуальності набуває екологічна освіта майбутніх моряків, оскільки від сформованості екологічної компетентності фахівців морського флоту безпосередньо залежить збереження стану Світового океану, захист його від забруднення. Проаналізовано умови, засоби реалізації екологічної освіти, яка є однією з форматів реалізації компетентнісного підходу в морській освіті. Наголошується на необхідності впровадження системного, комплексного підходу до екологічної освіти, екологічного світогляду, який базується на забезпеченні процесів самореалізації, підвищенні мотивації, активності не тільки курсантів, але й викладачів сучасного морського ЗВО. Система професійної морської освіти повинна бути побудована таким чином, щоб у ракурсі екологічних імперативів допомогти курсанту сформувати навички поведінки і навчити передбачати наслідки своєї професійної діяльності для людини, Світового океану, біосфери.

Високий рівень сформованості екологічної культури, екологічної освіченості моряків є необхідною умовою здійснення превентивних екологічних заходів, що сприяють реалізації екологічних стандартів у морській галузі, безпеки судноплавства, запобігання аваріям та техногенним катастрофам. Саме екологічна освіта сьогодні стає захисно-приспосувальним механізмом виживання людини і суспільства в масштабах планети, країни, регіону.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ниязова А.А., Садыкова Э. Ф. Основные научные подходы, используемые в решении экологических проблем. *Современные проблемы науки и образования*. 2013. № 1. С. 17–23.

2. Шумілова А.В. Формування екологічної свідомості еколого-освітніми заходами. *Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Серія «Екологія»*. 2015. № 13. URL: http://journals.urau.ua/visnukkhnu_ecology/article/viewFile/58410/54308 (дата звернення: 14.11.2019).

3. Радіонова Г.О., Кретьова А.В. Напрямки виховання екологічної культури в молоді шляхом підвищення рівня екологічної освіти. URL: http://www.rusnauka.com/1_NIO_2008/Ecologia/25453.doc.htm (дата звернення: 20.12.2019).

4. Лук'янова Л.Б. Теорія і практика екологічної освіти у професійно-технічних навчальних закладах : дис. ... докт. пед. наук : 13.00.04. Київ, 2006. 465 с.

5. Курняк Л.М. Екологічне виховання студентів ВНЗ. *Збірник наукових праць Хмельницького інституту соціальних технологій Університету «Україна»*. 2012. № 5. С. 109–114.

6. Даниленкова В.А. Интерактивные методы обучения в экологической образовательной среде морского технического вуза. *Молодой ученый*. 2015. № 2. С. 510–513.

7. Андрущенко В.П. Екологічна політика і освіта: проблеми становлення. *Роздуми про освіту : статті, нариси, інтерв'ю*. Київ, 2004. С. 253–258.

Information about author:

Bairamova O. V.,

Candidate of Philosophical Sciences,
Associate Professor at the Department of Natural-Mathematical and
Engineering-Technological Disciplines
of the Danube Faculty of Maritime and River Transport
State University of Infrastructure and Technologies
7, Fanagoriyskaya str., Izmail, Odesa region, Ukraine

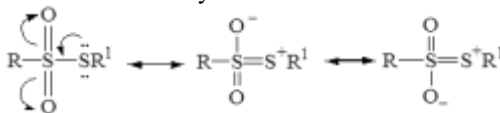
СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ТА СКРИНІНГ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ S-ЕСТЕРІВ ТІОСУЛЬФОКИСЛОТ ІЗ 3,4-ДИЗАМЩЕНИМИ АРИЛЬНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Баранович Д. Б., Лубенець В. І.

ВСТУП

Суттєвий внесок у розвиток теоретичної та прикладної органічної хімії зумовив прогрес хімії сульфуровмісних сполук. Здатність сульфуру перебувати в різних ступенях окиснення дає низку моно- та дисульфуровмісних речовин¹, серед яких S-естери тіосульфокислот $\text{RSO}_2\text{SR}'$ займають важливе місце як ефективні сульфенілюючі та сульфонілюючі реагенти² та як сполуки з широким спектром та високим індексом біологічної активності³.

Висока реакційна здатність S-естерів тіосульфокислот є результатом особливостей будови тіосульфогрупи ($-\text{SO}_2-\text{S}-$), передусім унаслідок високої полярності зв'язку S-S, який суттєво залежить від природи кислотного і тіольного складників, що у свою чергу впливає на їхню біологічну активність і реакційну здатність⁴ та визначає сферу можливого практичного застосування.



¹ Thiosulfonates as Emerging Reactants: Synthesis and Applications Adv. Synth. Catal / P. Mampuyts et al. 2020. 362. 3–64. DOI: 10.1002/adsc.201900864 ; Оае С. Химия органических соединений серы : пер. с япон. ; под ред. Е.Н. Прилежаевой. Москва : Химия, 1975. 512 с. ; Бартон Д., Оллис У.Д. Общая органическая химия ; ред. Н.К. Кочетков. Москва : Химия, 1983. Том 5: Соединения фосфора и серы. 720 с. ; Лубенець В.І. Тіосульфони: синтез і властивості. Укр. хім. ж. 2003. Т. 69 (8). С. 114–122. ; Естери тіосульфокислот: одержання, властивості та перспективи застосування / Н.Я. Менька та ін. Укр. хім. ж. 2018. Т. 84. № (9/10). С. 65–97. URL: <https://ucj.org.ua/index.php/journal/issue/view/9/10-2018> (дата звернення: 02.03.2020). ; Synthesis and study of pesticidal activity of some N-arylthio-1,4-benzoquinone imines / L. Kuzmenko et al. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2019. Vol. 9. Iss. 5. 4232–4238.

² P. Mampuyts. Opus citato. Adv. Synth. Catal., 2020. 362. 3–64.

³ (March 15th 2019). Thiosulfonates: The Prospective Substances against Fungal Infections. In: Fungal Infection / V. Lubenets et al. ; Eds. Érico Silva de Loreto and Juliana Simoni Moraes Tondolo, IntechOpen, London. DOI: 10.5772/intechopen.84436 ; Synthesis and antimicrobial properties of 4-acylamino-benzenethiosulfoacid S-esters / V. Lubenets et al. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2017. Vol. 25 (2). 266–274. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsps.2016.06.007>

⁴ Лубенець В.І. Opus citato. Укр. хім. ж. 2003. Т. 69 (8). С. 114–122.

Перерозподіл електронної густини та зміна реакційної здатності в біохімічних реакціях надає сполукам цього класу можливість використання їх як високоефективних біологічно активних субстанцій⁵, а саме інсектицидів⁶, засобів захисту рослин та рістрегуляторів⁷, консервантів фруктів і овочів⁸, біоцидів для захисту матеріалів і виробів з них від біоуражень⁹, а також можливість використання як субстанції фармакологічних засобів, зокрема для лікування піроплазмоза (бабезіоза), як ефективних інгібіторів аномальної деструкції еритроцитів¹⁰, як антигельмінтних препаратів¹¹. Конкурентоспроможність S-естерів тіосульфокислот як високоефективних субстанцій лікарських засобів ілюструють дані щодо терапії грибкових шкірних уражень, зокрема лікування епідермофітії стоп етилтіосульфанілатом у формі 1% мазі,

⁵ Synthesis and anti-platelet activity of thiosulfonate derivatives containing a quinone moiety / Kh. Bolibruckh et al. *Scientia Pharmaceutica*. 2015. Vol. 83. 221–231. URL: <https://www.researchgate.net/publication/281438155> ; Aktywnosc przeciwwgrzybicza syntetycznych pochodnych allicyny – kontynuacja badan / Ursula Nawrot et al. *Mikologia Lekarska*. 2012. Vol. 4. № 19. 143–146. URL: <http://cornetis.pl/artikul/5853.html> ; The search of compounds with antiaggregation activity among S-esters of thiosulfonic acids. / T.I. Halenova et al. *Ukr. Biochem. J.* 2015. 87 (5). 83–92. DOI: <https://doi.org/10.15407/ubj87.05.083> ; 12. Synthesis of new thiosulfonate derivatives with quinone and quinoxaline fragments / Kh. Bolibruckh et al. *Chemical Technology*. 2013. Vol. 63. 14–20.; The importance of rhamnolipid- biosurfactant induced changes in bacterial membrane lipids of *Bacillus subtilis* for the antimicrobial activity of thiosulfonates / Anna Sotirova et al. *Curr. Microbiol.* 2012. Vol. 65 (5). 534–541. URL: <http://link.springer.com/article/10.1007/s00284-012-0191-7> ; Менья Н.Я. Opus citato. *Укр. хім.ж.* 2018. Т. 84 № 9/10. С. 65–97 ; Lubenets V. Opus citato. DOI:10.5772/intechopen.84436 ; Lubenets V. Opus citato. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2017. Vol. 25 (2). 266–274.

⁶ Synthesis Method for Thiosulfonate and Report of Its Insecticidal Activity in *Anagasta kuehniella* (Lepidoptera Pyralidae) / E. Santos et al. *Int. J. Mol. Sci.* 2012. Vol. 13. 15241–15251. DOI: 10.3390/ijms131115241

⁷ 15. Modification of Alkyl Esters of 4-Aminobenzenethiosulfonic Acid by s-Triazine Fragment and Investigation of their Growth-Regulative Activity / S. Vasylyuk et al. *Chem. & Chem. Technol.* 2018. Vol. 12. № 1. 24–28. URL: <https://doi.org/10.23939/chcht12.01.024> ; 16. Influence of surfaceactive rhamnolipid biocomplex and ethylthiosulfanilate on growth and biochemical parameters of plants in oil contaminated soil / A.R. Banya et al. *Biotechnologia Acta*. 2015. 8 (5). 71–77. DOI: 10.15407/biotech8.05.071

⁸ Lubenets V. Opus citato. DOI:10.5772/intechopen.84436

⁹ Нові технології ефективного захисту текстилю від мікробіологічних пошкоджень / І.А. Мартиросян та ін. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. Щоквартальний збірник наукових праць*. Київ : РВВ ІМФ, 2019. Т. 17. № (4). С. 621–636. PACS numbers: 81.05.Lg, 81.16.Fg, 83.80.Mc, 87.85.jf, 87.85.Rs, 87.85.M

¹⁰ Патент 2 573 077 Франція : МКИ С 07 D 235/28, А 61 К 31/47. Nouveaux derives thiosulfonates, leur procede de preparation ainsi que les compositions pharmaceutiques les contenant / Sebillé Bernard, Beuzard Yves, Demarne Henri (Франція). № 8417286 ; заявлен. 13.11.84 ; опубл. 16.05.86. РЖХ. 90138П.

¹¹ The S-methyl-(2-methoxycarbonylamino benzimidazole-5) thiosulfonate as potential antiparasitic agent – action on development of *Ascaris suum* eggs in vitro / M. Dmitryuk et al. *Annals of Parasitology*. 2019. Vol. 65. supplement 1: Abstracts of the XXV Congress of the Polish Parasitological Society, Warsaw, 9–12 September 2019, 155–156.

лікувальний ефект якої за рахунок кератолітичних властивостей перевищує ринкові/промислові аналоги за дією¹².

Перспективним у теоретичному і практичному аспектах є дослідження синтезу та властивостей функціоналізованих S-естерів тиосульфокислот для встановлення взаємозв'язку особливостей їхньої будови з реакційною здатністю, стабільністю та біологічною активністю, що дозволяє визначити стратегію цілеспрямованого синтезу сполук цього класу з комплексом практично цінних властивостей.

Сьогодні відомі різні альтернативні шляхи синтезу S-естерів тиосульфокислот (представлені загальною схемою (рис. 1)), кожен з яких не позбавлений недоліків.

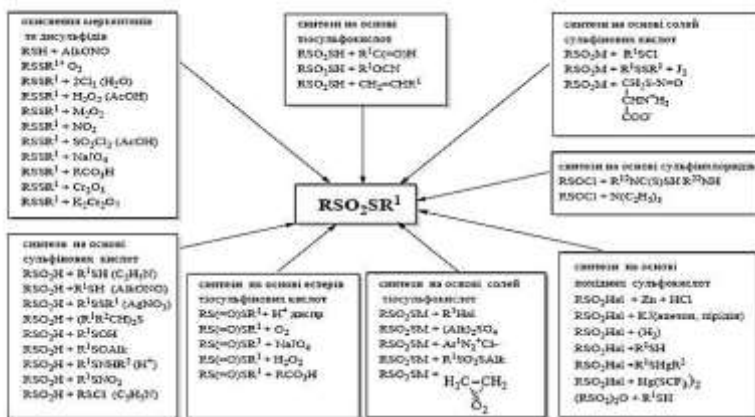


Рис. 1. Шляхи синтезу S-естерів тиосульфокислот

Основною проблемою синтезу S-естерів тиосульфокислот є те, що серед великої різноманітності відомих методів отримання сполук цього класу синтез структур певної будови можна здійснити лише використанням визначених конкретних методів, що створює необхідність пошуку різних альтернативних шляхів та розроблення нових методів синтезу.

¹² Ethylthiosulfanilate effect on *Candida tropicalis* / L.B. Oriabinska et al. *Укр. біохіміч. ж.* 2017. № 89 (5). С. 70–76. DOI: <https://doi.org/10.15407/ubj89.05.070> ; Development of new antimicrobial compositions of thiosulfonate structure / V. Lubenets et al. *Chemistry & Chemical technology*. 2013. Vol. 7. № 2. P. 119–124. URL: http://old.lp.edu.ua/fileadmin/ICCT/journal/Vol.7/No_2/01.pdf ; Effects of thiosulfonates on the lipid composition of rat tissues / A.Z. Pylypets et al. *Укр. біохіміч. ж.* 2017. № 89 (6). С. 58–64. DOI: <https://doi.org/10.15407/ubj89.06.056>

1. Синтез S-естерів тіосульфокислот із 3,4-дизаміщеними арильними фрагментами в сульфонільному або тіольному складниках

Одним із перспективних напрямів пошуку нових ефективних та малотоксичних біологічно активних сполук є синтез тіосульфоестерів з функціональними групами в замісниках зі сторони сульфуру різних ступенів окиснення. Введення функціональних замісників, зокрема фармакофорних, дозволяє не лише цілеспрямовано змінювати фізико-хімічні властивості тіосульфоестерів, але й відкриває нові шляхи їх потенційного використання в подальших хімічних перетвореннях унаслідок зміни реакційної здатності тіосульфонатної групи або інших функціональних груп зі збереженням фармакофорної тіосульфогрупи.

Природа, кількість і положення замісників арилсульфонільного фрагмента тіосульфоестерів суттєво впливає на стабільність¹³ та біологічну активність¹⁴, що яскраво ілюструє вплив введення аміно- або ацетиламіногрупи в *пара*-положення алкілових естерів бензентіосульфокислоти на спектр їхньої антимікробної дії¹⁵.

Введенням 3,4-дизаміщених арильних фрагментів у сульфонільну або тіольну частину структури S-естерів тіосульфокислот здійснено цілеспрямований синтез низки сполук, структура яких представлена на рис. 2.

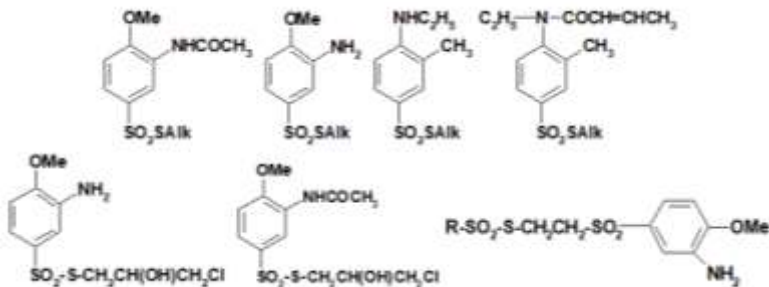


Рис. 2. S-алкілові та S-алкілфункціоналізовані естери 3,4-дизаміщених арилтіосульфокислот

¹³ Баранович Д.Б., Лубенець В.І., Новіков В.П. Синтез S-алкіл 3,4-дизаміщених бензолтіосульфонатів і їх взаємодія з гідроксидом амонію. *Укр. хім. журн.* 1999. Т. 65 (12). С. 130–136. ; Лубенець В.І., Баранович Д.Б., Новіков В.П. Тіосульфонати на основі оксифенілпохідних. *Укр. хім. журн.* 2001. № 67 (1). С. 45–48.

¹⁴ Патент на корисну модель № 64412. Застосування S-метил-4-амінобензентіосульфону як біоциду для захисту фарб та ґрунток / В.І. Лубенець та ін. u 2011 03717 ; заявл. 28.03.2011 ; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 21. ; Lubenets V. Opus citato. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2017. Vol. 25 (2). 266–274.

¹⁵ Лубенець В.І. Opus citato. *Укр. хім. журн.* 2001. № 67 (1). С. 45–48. ; Lubenets V. Opus citato. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2017. Vol. 25 (2). 266–274.

Алкілові S-естери 3-аміно-4-метоксибензентіосульфокислот **4.1-4.3** отримано двома альтернативними шляхами (рис. 3): класичною схемою синтезу взаємодією солей лужних металів тіосульфокислот з відповідними алкілюючими реагентами¹⁶ або кислотним гідролізом естерів **2.1-2.4** сульфатною або хлоридною кислотами.

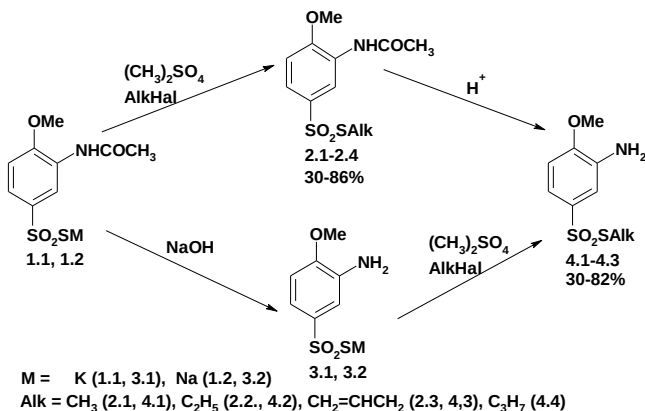


Рис. 3. Синтез алкілових S-естерів 3-ацетиламіно-4-метоксибензен- та 3-аміно-4-метоксибензентіосульфокислоти

Вихідні калієві та натрієві солі 3-ацетиламіно-4-метоксибензентіосульфокислоти **1.1, 1.2** отримані окисно-відновною взаємодією 3-ацетиламіно-4-метоксибензенсульфо-хлориду з насиченим водним розчином гідросульфиду калію або водним розчином сульфиду натрію. Вихідний 3-ацетиламіно-4-метоксибензенсульфохлорид синтезовано сульфохлоруванням промислового о-ацетиламіноанізола. Запропоновано оптимальні умови синтезу алкілових естерів 3,4-дизаміщених тіосульфокислот **2.1-2.4** та **4.1-4.3** як результат дослідження впливу реакційної здатності реагентів, природи розчинника, температури та тривалості реакції алкілювання (табл. 1)¹⁷. Найбільший вихід метилових та алілових S-естерів отримано за 20°C у водному ацетоні ($\eta=82\%$), етилових та пропілових естерів – за 45°C у метанолі ($\eta=68\%$). Деаціювання аміногрупи можна здійснити на стадіях отримання солей **3.1, 3.2** або цільових тіосульфоестерів **4.1-4.3**, що дозволяє запропоновувати альтернативні шляхи синтезу із задовільними виходами.

¹⁶ Синтез и противомикробная активность эфиров 3,4-дизамещенных бензотиосульфокислот / В.И. Лубенец и др. *Химико-фарм. журнал*. 2000. № 34 (3). С. 15–18.

¹⁷ Баранович Д.Б. *Оpus citato. Укр. хім. журн.* 1999. Т. 65 (12). С. 130–136.

Таблиця 1

**Залежність виходу S-алкіл-3-ацетиламіно-4-метокси- 2.1-2.4,
S-алкіл-3-аміно-4-метоксибензентіосульфонатів 4.1-4
від умов алкілювання**

№	Вихідні речовини		Розчинник (співвідношення)	T, °C	Час, год	Вихід, %
	RSO ₂ SM	алкілюючий реагент				
2.1	1.1	(CH ₃) ₂ SO ₄	ацетон:вода 10:1	20	0.5	82
			ацетон:вода 5:1	20	2	78
			ацетон:вода 1:1	20	2	66
			вода	20	2	50
			метанол	45	1	81
2.2	1.2	C ₂ H ₅ Br	ацетон:вода 10:1	20	48	66
			метанол	45	6	68
			етанол	40	6	54
			етанол	60	6	63
			ДМФА	20	24	64
			ДМФА	80	6	63
2.3	1.1	CH ₂ =CH-CH ₂ Br	ацетон:вода 10:1	20	2	64
			ацетон:вода 1:1	20	24	24
			метанол	45	6	48
			хлороформ	40	6	42
			ДМФА	20	6	57
			ДМФА	80	6	69
2.4	1.2	C ₃ H ₇ Br	ацетон:вода 10:1	20	144	30
			ацетон:вода 5:1	20	120	17
			метанол	45	10	38
			ДМФА	80	8	28
4.1	3.1	(CH ₃) ₂ SO ₄	ацетон:вода 10:1	20	2	35
			ацетон:вода 1:1	20	2	33
			вода	20	2	18
			метанол	45	1	33
4.2	3.1	C ₂ H ₅ Br	ацетон:вода 10:1	20	48	40
			ацетон:вода 1:1	20	96	35
			метанол	45	6	44
			ДМФА	80	6	37
4.3	3.2	CH ₂ =CH-CH ₂ Br	ацетон:вода 10:1	20	2	30
			хлороформ	40	8	25
			метанол	45	6	27
			ДМФА	20	6	28
			ДМФА	80	6	31

S-метил-3-метил-4-етиламінобензентіосульфонат **5.1** (η=65%) та S-метил- і S-аліл-3-метил-4-(N-етил-N-критил)амінобензентіо-сульфонати **6.1, 6.2** (відповідно, η=58% і η=62%) синтезовано згідно з рис. 4.

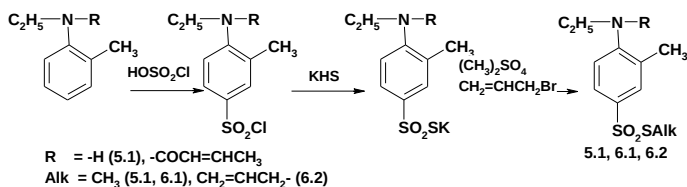


Рис. 4. Синтез S-естерів 3-метил-4-етиламіно-бензен-5.1, 4-(N-етил-N-кротил)амінобензентіосульфонат 6.1, 6.2

Крім широко застосовуваних алкілгалогенідів, як алкілюючі агенти використано оксирани, алкілювання якими солей лужних металів тіосульфокислот у присутності як каталізатора кислот Льюїса (ZnCl_2 , $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) отримано S-(β -гідроксиалкіл)тіосульфонати¹⁸. Даним шляхом синтезовано S-(3-хлоро-2-гідроксипропіл)-3-метокси-4-ацетиламінобензентіосульфонат **7.1** (74%).

Запропоновано використання натрієвої солі 3-аміно-4-метоксибензенсульфонілетилсульфоїкислоти **8.1** як алкілюючого агента солей тіосульфокислот з утворенням етилзаміщених естерів **9.1-9.8** (рис. 5) та запропонована препаративна методика їхнього синтезу як результат досліджень умов конденсації: розчинники – H_2O , ацетон:вода, водний етанол, ДМФА; температурний режим у межах 40...100°C; різна тривалість конверсії (табл. 2)¹⁹.

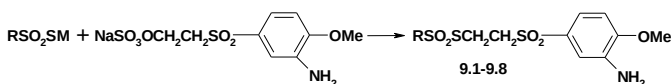


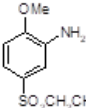
Рис. 5. Синтез S-[2-(3-аміно-4-метоксибензенсульфоніл)-етил]тіосульфонатів 9.1-9.8

¹⁸ Baranovich D.B., Lubenets V.I., Novikov V.P. Synthesis of Thiosulfonates with Functional Groups in the Aliphatic Chain. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2001. Vol. 37. № 7. С. 1046–1047. Translated from Zhurnal Organicheskoi Khimii. 2001. Vol. 37. № 7. С. 1093–1094. URL: <https://doi.org/10.1023/A:1012499121615>

¹⁹ Baranovich D.B., Lubenets V.I., Novikov V.P. Synthesis of S-[2-(4-Aminobenzenesulfonyl)ethyl] and S-[2-(3-Amino-4-methoxybenzenesulfonyl)ethyl] Thiosulfonates. *Russian Journal of General Chemistry*. 2001. Vol. 71. № 11. С. 1827. Translated from Zhurnal Obshchei Khimii. 2001. Vol. 71. № 11. С. 1932. URL: <https://doi.org/10.1023/A:1013987618313>; 29. Синтез S-[2-(арилсульфоніл)етил] тіосульфонатів та їх гідроліз / В.І. Лубенець та ін. Укр. хім. журн. 2001. № 67 (12). С. 103–109; 30. Патент на винахід UA 63685 А. Україна. МПК 7 C07C381/00, C07C381/04. Заміщені арилсульфонілетилкові S-естери тіосульфокислот, спосіб їх отримання, алкілюючі реагенти солей тіосульфокислот / В.І. Лубенець В.І. та ін. № 2003054921; заявл. 29.05.2003; опубл. 15.01.2004, Бюл. № 1.

Таблиця 2

**Залежність виходу S-[2-(3-аміно-
4-метоксибензенсульфоніл)етил]тіосульфонатів 9.1-9.8
від умов конденсації**

№	$R^1OSO_3Na + RSO_2SM \rightarrow RSO_2SR^1$			Розчинник співвідношення	T, °C	Час, год	Вихід, %
	R ¹	R	M				
9.1		4-NH ₂ C ₆ H ₄ -	Na	ацетон:вода 10:1	20	24	13
				ацетон:вода 5:1	20	12	11
				ацетон:вода 5:1	20	24	16
				ацетон:вода 1:1	20	12	15
				ацетон:вода 1:1	20	24	20
				етанол:вода	20	8	32
				етанол:вода	40	7	44
				метанол	64	6	39
				ДМФА	20	12	29
				ДМФА	80	6	46
				вода	100	6	70
				вода	80	4	63
				вода	80	7	71
				вода	40	24	51
9.2		4-CH ₃ CONHC ₆ H ₄ -	Na	вода	100	6	72
				вода	80	6	70
				вода	75	7	66
			K	вода	80	6	73
9.3		4-CH ₃ C ₆ H ₄ -	Na	етанол	78	7	37
				вода	100	9	65
			K	вода	100	8	68
9.4		3-CH ₃ CONH-4- CH ₃ OC ₆ H ₃ -	K	вода	100	1	66
9.5		C ₆ H ₅ -	K	вода	100	2	33
				вода	80	6	48
9.6		4-ClC ₆ H ₄ -	K	вода	80	3.5	56
9.7		CH ₃ -	K	вода	80	5	48
9.8		C ₂ H ₅ -	K	вода	100	6	44
				вода	80	8	43

Фізико-хімічні характеристики описаних S-естерів тіосульфокислот з 3,4-дизаміщеними арильними фрагментами в сульфонільному або тіольному складниках представлено в низці опублікованих статей²⁰.

²⁰ Лубенець В.І. Opus citato. *Хіміко-фарм. журнал*. 2000. № 34 (3). № 15–18 ; Baranovich D.B. Opus citato. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2001. Vol. 37. № 7. С. 1046-1047. ; Baranovich D.B. Opus citato. *Russian Journal of General Chemistry*. 2001. Vol. 71. № 11. С. 1827. ; Лубенець В.І. Opus citato. *Укр. хім. журн*. 2001. № 67 (12). № 103–109.

2. Стабільність S-естерів тіосульфокислот із 3,4-дизаміщеними арильними фрагментами сульфонільного або тіольного складників в умовах лужного гідролізу

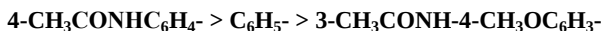
S-естери тіосульфокислот – синтетично цінні реагенти, стабільніші, ніж сульфенілгалогеніди. Серед взаємодій S-естерів, які відбуваються за гетерогенним механізмом, за кількістю досліджень виділяють реакції з нуклеофільними реагентами, які можуть бути моделями сульфенілювання нуклеофільних центрів біологічних об'єктів у системах, близьких до природних. Тому в низці реакцій з нуклеофільними реагентами важливим є лужний гідроліз, який ілюструє стабільність S-естерів тіосульфокислот та визначає область їх можливого застосування залежно від рН середовища.

Багатостадійний механізм лужного гідролізу можна розглядати як сумарне рівняння біомолекулярного процесу, кінцевими продуктами якого є у співвідношенні 1:3:1 дисульфід та дві сульфінові кислоти, які в умовах взаємодії перетворюються у відповідні сульфінати²¹.



Розраховані ефективні константи другого порядку за формальним підходом до кінетики лужного гідролізу тіосульфоестерів²².

Основним критерієм стабільності S-[2-(3-аміно-4-метоксибензенсульфоніл)етил]тіосульфонатів в умовах лужного гідролізу є наявність аліфатичного або ароматичного фрагмента в кислотному складнику. Встановлено, що константа швидкості гідролізу для S-[2-(3-аміно-4-метоксибензенсульфоніл)етил]етан-тіосульфонату **9.8** в 4 рази менша за константу аналогічного естеру бензентіосульфокислоти **9.5** та в 9–10 разів менша за константи аналогічних естерів заміщених арилтіосульфокислот²³. За результатами кінетичних досліджень S-[2-(3-аміно-4-метоксибензенсульфоніл)етил]тіо-сульфонати відповідно до їхньої стабільності в умовах лужного гідролізу розташовані в ряд:



Константа швидкості гідролізу S-(2-гідрокси-3-хлоропропіл)-3-ацетиламіно-4-метоксибензентіосульфонату **7.1** на порядок вища за константу швидкості пропілового естеру аналогічної тіосульфокислоти за рахунок –I ефекту функціональних груп алкільного тіольного фрагменту. Швидкість гідролізу S-аліл-3-ацетиламіно-

²¹ Лубенець В.І. *Opus citato*. Укр. хім. ж. 2003. Т. 69 (8). С. 114–122.

²² Баранович Д.Б. *Opus citato*. Укр. хім. журн. 1999. Т. 65 (12). С. 130–136.

²³ Баранович Д.Б. *Opus citato*. Укр. хім. журн. 1999. Т. 65 (12). С. 130–136.

4-метоксibenzen-тіосульфонату **2.3** майже вдвічі більша за конвесію пропілового S-естера аналогічної тіосульфокислоти **2.4** внаслідок зменшення електронної густини на атомі тіольного сульфуру за рахунок –I ефекта алільного фрагмента.

Отже, швидкість конверсії S-естерів тіосульфокислот в умовах лужного гідролізу залежить від ступені дисоціації лужного агента та від реакційної здатності S-естерів унаслідок перерозподілу електронної густини на тіольному сульфури за рахунок природи тіольного і сульфонільного фрагментів (табл. 3, 4)²⁴.

Таблиця 3

**Кінетичні характеристики лужного гідролізу
S-естерів тіосульфокислот (лужний агент – NaOH)**

Естер	Час, хв	Конверсия, %	K ₁	K ₁	Естер	Час, хв	Конверсия, %	K ₁	K ₁
			л/моль·хв					л/моль·хв	
2.4	5	6.60	0.91 ±0.002	0.12 ±0.005	9.4	5	47.40	14.16 ±0.298	3.35 ±0.14
	10	12.00				10	72.45		
	20	19.65				20	82.50		
	30	22.05				40	99.90		
	60	25.20							
	120	29.70							
9.2	5	63.90	15.25 ±0.41	6.13 ±0.018	9.5	5	36.90	6.27 ±0.18	1.00 ±0.056
	10	77.70				10	57.60		
	20	86.85				20	71.55		
	30	91.50				30	73.80		
						60	80.25		
					120	87.60			
9.3	5	34.05	14.19 ±1.02	2.70 ±0.002	9.8	5	2.25	1.57 ±0.19	0.13 ±0.0001
	10	75.00				10	27.30		
	20	79.50				20	31.80		
	30	88.50				30	38.70		
	60	90.90				60	40.95		
					120	45.45			

Таблиця 4

**Кінетичні характеристики лужного гідролізу
S-естерів тіосульфокислот (лужний агент – NH₄OH)**

Естер	Час, хв	Конверсія, %	K ₁	K ₁	Естер	Час, хв	Конверсія, %	K ₁	K ₁
			л/моль·хв					л/моль·хв	
2.1	5	18.15	2.37 ±0.107	0.52 ±0.015	7.1	5	20.40	3.79 ±0.004	1.40 ±0.067
	10	27.30				10	34.05		
	20	45.45				20	37.05		
	30	47.70				30	38.70		
	60	54.60				60	49.95		
	120	68.25				120	75.00		
	180	77.25				180	90.90		
2.2	5	12.75	2.09 ±0.01	0.52 ±0.003	9.2	5	0	0.72 ±0.014	0.2 ±0.004
	10	20.70				10	9.15		
	20	28.50				20	13.65		
	30	33.60				30	22.80		
	60	43.20				60	31.80		
	120	55.80				120	36.30		
						180	45.45		
						240	49.95		

²⁴ Баранович Д.Б. Opus citato. *Укр. хім. журн.* 1999. Т. 65 (12). С. 130–136.

Продовження таблиці 4

Естер	Час, хв	Конверсія, %	K ₁	K ₁	Естер	Час, хв	Конверсія, %	K ₁	K ₁
2.3	5	12.90	2.22 ±0.002	0.33 ±0.024	9.4	5	0	0.82 ±0.39	0.085 ±0.021
	10	23.70				10	4.95		
	20	38.70				20	19.95		
	30	43.05				30	25.05		
	60	51.60				60	30.00		
	120	60.15				180	37.50		
2.4	5	6.60	0.91 ±0.002	0.12 ±0.005					
	10	12.00							
	20	19.65							
	30	22.05							
	60	25.20							
	120	29.70							

3. Перспективи використання функціоналізованих S-естерів тіосульфокислот із 3,4-дизаміщеним бензольним фрагментом

S-естери тіосульфокислот є структурними аналогами естерів тіосульфінкових кислот, які проявляють широкий спектр антимікробної дії проти грампозитивних та грамнегативних бактерій та грибів²⁵. Слід відзначити, що естери тіосульфінкових кислот є менш стабільними порівняно з S-естерами тіосульфокислот і за показниками антимікробної активності не поступаються тіосульфінатам та мають аналогічний механізм антимікробної дії²⁶.

Експериментальні дослідження біологічної активності

Здійснено первинні експериментальні дослідження біологічної активності синтезованих S-естерів тіосульфокислот з 3,4-дизаміщеним бензольним фрагментом методами дифузії та серійних розведень щодо низки тест-мікроорганізмів.

Антимікробна активність S-естерів **2.1-2.3**, **4.1-4.3** досліджена поетапно: методом дифузії з використанням дисків здійснено попередній відбір препаратів, ефективні концентрації яких у подальшому встановлено методом серійних розведень²⁷.

Фунгібактерицидну активність досліджено методом дифузії з використанням дисків (табл. 5). Показано, що всі сполуки, за винятком **9.3**, проявляють бактерицидні властивості, максимальні показники яких має метиловий S-естер 3-ацетоксиаміно-4-амінобензолтіосульфокислоти **4.1**, а фунгіцидна дія якого є вибірковою щодо досліджених видів грибів²⁸.

²⁵ A Comparison of the Antibacterial and Antifungal Activities of Thiosulfate Analogues of Allicin / R. Leontiev et al. *Scientific RePortS*. 2018. 8. 1–19. DOI: 10.1038/s41598-018-25154-9

²⁶ The human allicin-proteome: S-thioallylation of proteins by the garlic defence substance allicin and its biological effects / C.H. Martin et al. *Free Radical Biology and Medicine*. 2019. 131. 144–153. URL: doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2018.11.022

²⁷ Лабинская А.С. Микробиология с техникой микробиологических исследований. Москва : Медицина, 1972. 480 с.

²⁸ Фунгібактерицидна активність деяких тіосульфоестерів / О.З. Комаровська та ін. *Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2001. № 426. С. 137–140.

Таблиця 5

**Результати фунгібактерицидної дії S-естерів тіосульфокислоти
2.1, 2.1, 4.1, 9.3**

	Концентрація, мкг/диск	Зона пригнічення росту мікроорганізмів, мм												
		гриби					бактерії							
		<i>P. chrysogenum</i>	<i>P. vitale</i>	<i>A. niger</i>	<i>S. cerevisiae</i>	<i>C. tenuis</i>	<i>B. mesentericus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>S. lutea</i>	<i>P. vulgaris</i>	<i>M. lysideikicus</i>	<i>M. luteum</i>	<i>S. marcescens</i>
2.1	100	0	0	0	0	0	15	17	11	25	18	16	28	14
	60	0	0	0	0	0	16	15	9	23	19	15	20	15
	20	0	0	0	0	0	14	14	0	21	18	12	16	0
2.2	100	0	0	0	0	18	12	8	13	13	12	13	26	8
	60	0	0	0	0	18	11	7	11	13	11	12	16	7
	20	0	0	0	0	17	10	0	10	10	12	13	12	0
4.1	100	0	15	0	18	18	17	22	12	17	22	18	18	11
	60	0	13	0	16	17	16	18	11	16	22	18	19	12
	20	0	0	0	0	11	13	14	0	12	18	15	16	0
9.3	100	2	2	6	8	6	0	0	0	0	0	0	0	0
	60	0	0	2	6	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	20	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Вплив сульфонільного або тіольного складників S-естерів 3-ацетиламіно-4-метоксибензолтіосульфокислоти **2.1-2.3** на фунгібактерицидну дію (табл. 6) досліджено порівнянням із дією аналогічних S-естерів 8-хінолінтіосульфокислоти²⁹. Встановлено їхню практично однакову бактерицидну активність навіть у мінімальній концентрації 0,1 мг/мл та суттєвий вплив на фунгіцидну дію природи сульфонільного фрагмента. S-Метил(хінолін-8-іл)тіосульфонат повністю пригнічує розвиток *Candida albicans* в концентрації 1 мг/мл за 48 год, тоді як S-метил-3-ацетиламіно-4-метоксибензолтіосульфонат **2.1** проявляє фунгіцидну дію лише протягом перших 24 год. У концентрації 2 мг/мл і частково затримує розвиток *Candida albicans* у максимальній досліджуваній концентрації після 48 год. інкубації (табл. 6).

²⁹ Вивчення залежності біологічної активності тіосульфонатів від кислотної і тіольної складової / Д.Б. Баранович та ін. Вісник ДУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2000. № 395. С. 96–99.

Таблиця 6

**Результати фунгібактерицидної дії S-естерів
3-ацетиламіно-4-метоксибензолтіосульфокислоти 2.1-2.3**

	Тест-препарат	Час, год	Розведення та концентрація препарату				
			1:500 (2мг/мл)	1:1000 (1мг/мл)	1:2000 (0.5мг/мл)	1:5000 (0.2мг/мл)	1:10000 (0.1мг/мл)
2.1	<i>Escherihia coli</i> C-600	24	+	+	+	+	+
		48	+	+	+	+	±
	<i>Candida albicans</i>	24	+	±	±	±	–
		48	±	±	–	–	–
2.2	<i>Escherihia coli</i> C-600	24	+	+	+	+	±
		48	+	+	+	+	±
	<i>Candida albicans</i>	24	+	+	+	+	+
		48	+	+	+	+	±
2.3	<i>Escherihia coli</i> C-600	24	+	+	+	+	+
		48	+	+	+	+	+
	<i>Candida albicans</i>	24	+	±	±	±	–
		48	+	±	±	–	–

Примітка: + повна затримка розвитку тест-культур
 ± часткова затримка розвитку тест-культур
 – відсутність впливу препарату, активний ріст тест-культур

Альтернативним шляхом дослідження фунгібактерицидної дії сполук є метод серійних розведень, яким встановлено для сполук 2.1-2.3 мінімальні інгібуючі (МІК), мінімальні бактерицидні (МБК) і мінімальні фунгіцидні (МФК) концентрації (табл. 7). Досліджені сполуки є ефективними бактерицидами, а їхня фунгіцидна дія щодо *Candida albicans* є дещо нижчою.

Таблиця 7

**Антимікробна активність S-естерів
3-ацетиламіно-4-метоксибензолтіосульфокислоти 2.1-2.3**

Естери	Мінімальні інгібуючі та біоцидні концентрації, мкг/мл					
	<i>S. aureus</i>		<i>E.coli</i>		<i>C. albicans</i>	
	МІК	МБК	МІК	МБК	МІК	МФК
CH ₃ -	7,8	15,6	7,8	7,8	62,5	125
C ₂ H ₅ -	15,6	15,6	7,8	15,6	31,2	62,5
CH ₂ =CH-CH ₂ -	15,6	31,2	15,6	31,2	125	125

Дослідженням S-естерів 3-міно-4-метоксибензолтіосульфокислоти 4.1-4.3 на різних штаммах бактеріальних тест-культур *Arthrobacter*, *Bacillus*, *E. coli*, *Micrococcus*, *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Staphylococcus* встановлено, що у всіх концентраціях ефективними

бактерицидами є етиловий S-естер **4.2** по відношенню до *Rhodococcus rubrum* 22Г та *Nocardia rubra* 15Г, аліловий S-естер **4.3** – до *Bacillus sp* 5d, тоді як всі сполуки пригнічують ріст *Bacillus sp.* 9Г у всіх досліджених концентраціях (табл. 8).

Таблиця 8

**Результати бактерицидної дії S-естерів
3-аміно-4-метоксибензолтіосульфокислоти 4.1-, 4.3**

Бактеріальні тест-культури	S-естери 3-аміно-4-метоксибензолтіосульфокислоти, концентрація, %								
	-CH ₃			-C ₂ H ₅			-CH ₂ =CH-CH ₂		
	0.1	0.01	0.001	0.1	0.01	0.001	0.1	0.01	0.001
<i>Arthrobacter</i> A ₁ Г	+	–	–	+	–	–	+	+	–
<i>Arthrobacter</i> A ₂ Г	+	–	–	+	+	–	+	+	–
<i>Arthrobacter</i> A ₃ Г	+	–	–	+	+	–	+	+	–
<i>Arthrobacter</i> A ₄ Г	+	+	+	+	+	–	+	+	–
<i>Arthrobacter</i> A ₅ Г	+	+	–	+	+	+	+	+	–
<i>Bacillus cereus</i> 27A	+	+	–	+	+	+	+	+	–
<i>Bacillus larvae</i> 12г	+	+	–	+	+	+	+	+	–
<i>Bacillus licheniformis</i> 7г	+	+	–	+	+	+	+	+	–
<i>Bacillus mycoides</i> 71d	+	–	–	+	+	–	+	+	–
<i>Bacillus sp</i> 5d	+	+	–	+	+	+	+	+	+
<i>Bacillus sp</i> 9г	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Bacillus subtilis</i> 26г	+	+	–	+	+	+	+	+	–
<i>Escherichia coli</i> 36A	+	–	–	+	+	–	+	–	–
<i>Escherichia coli</i> 395	+	+	–	+	+	–	+	–	–
<i>Escherichia coli</i> 44D	+	+	–	+	+	–	+	–	–
<i>Micrococcus</i> 23г	+	+	–	+	+	–	+	–	–
<i>Micrococcus</i> 25г	+	–	–	+	+	–	+	+	–
<i>Micrococcus</i> 29г	+	+	–	+	+	–	+	+	–
<i>Micrococcus</i> 31г	+	+	–	+	+	–	+	+	–
<i>Nocardia rubra</i> 15г	+	+	–	+	+	+	+	+	–
<i>Pseudomonas putida</i> 22A	+	+	–	+	+	–	+	+	–
<i>Pseudomonas putida</i> 37d	+	+	–	+	+	–	+	+	–
<i>Rhodococcus rubrum</i> 22г	+	+	–	+	+	+	+	+	–
<i>Staphylococcus epidermidis</i> 30A	+	–	–	+	–	–	+	–	–

Примітка: + повна затримка розвитку тест-культур
+ часткова затримка розвитку тест-культур
– відсутність впливу препарату, активний ріст тест-культур

Експериментально на тест-об'єктах односім'ядольних (овес) і двосім'ядольних (крес-салат) рослин встановлено можливість використання в мізерних концентраціях S-естерів тіосульфокислот з 3,4-дизаміщеним бензольним фрагментом як інгібіторів або стимуляторів росту рослин залежно від їхньої структури. Ступінь активності та ефективну концентрацію визначає структура субстанції.

Скринінг прогнозованої активності

Особливе місце серед важливих характеристик хімічних сполук займає біологічна активність як результат взаємодії хімічної речовини з біологічним об'єктом.

Оскільки будь-яка сполука проявляє декілька видів біологічної активності, оцінку загального біологічного потенціалу речовини для визначення шляхів практичного застосування здійснюють з урахуванням потенційної небезпеки для теплокровних організмів (канцерогенність, мутагенність тощо). У деяких випадках токсичні ефекти використовують для створення нових лікарських засобів, зокрема для онкології.

Сьогодні використовують низку методів хемоінформатики для інтенсифікації експериментальних досліджень, зокрема, застосовують комп'ютерні системи PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) та GUSAR (General Unrestricted Structure-Activity. Relationships), які дозволяють на досинтетичній стадії створення потенційних субстанцій кількісно оцінити їхню біологічну активність і токсичність.

Раціональним шляхом доекспериментальних досліджень визначення фізіологічної дії новосинтезованих сполук є використання комп'ютерної системи GUSAR³⁰, на основі результатів вибірки якої можна зменшити затрати на синтетичний блок створення нових біологічно активних об'єктів.

Навчальні набори програми GUSAR створено на основі даних бази даних токсичності MDL SYMYX, вони включають інформацію щодо 10 000 хімічних структур із даними про гостру токсичність щурів, представленими як значення LD₅₀ (log10, ммоль/кг)³¹. Решта прогностичних параметрів здатності програми GUSAR використані за замовчуванням. Як внутрішню валідацію використано змінний контроль із двадцятикратним виключенням 20% навчальної вибірки.

Застосуванням консенсусного підходу, який реалізовано в програмі GUSAR, здійснено з використанням фармакокінетичної моделі оцінку гострої токсичності щодо щурів на основі внутрішнього або інгаляційного способу введення (табл. 9). Класифікацію речовин за ступенем токсичності оцінено відповідно до СОУ 85.2-37-736:2011.

Перелік протестованих синтезованих сполук розширений речовинами, порівняння з якими може дати додаткову інформацію щодо кореляції взаємозв'язку особливостей будови з біологічною активністю: алкіловим S-естером 3-аміно-4-метоксибензентіо-сульфокислоти **4.4**, S-аліл-3-метил-4-етиламінобензентіо-сульфонат **5.2**,

³⁰ QNA-based 'Star Track' QSAR approach / D.A. Filimonov et al. Journal SAR and QSAR in Environmental Research. 2009. 20. 679–709. URL: <https://doi.org/10.1080/10629360903438370>

³¹ GUSAR software online. URL: <http://www.pharmaexpert.ru/GUSAR/AcuToxPredict/> (дата звернення: 04.03.2020).

S-(3-хлоро-2-гідроксипропіл)-3-метокси-4-амінобензентіо-сульфонат **7.2**, а також монозаміщеними S-метил- **10.1** і S-етил-4(N-етил-Нацетиламіно)бензентісульфофосфати **10.2**.

Встановлено, що введення 3,4-дизаміщеної бензольної складової у тиольний фрагмент дає естери (**9.1, 9.3, 9.5, 9.8**) 5-го класу токсичності незалежно від способу внутрішнього введення (IP, IV, SC), інші протестовані S-естери тіосульфофосфатів із 3,4-дизаміщеним бензольним складником у сульфонільному фрагменті відносяться до 4-го класу токсичності, тоді як за інгаляційного введення ці сполуки є малотоксичними (5-й клас) (табл. 9). Виділено сполуки-лідери S-[2-(3-аміно-4-метоксибензенсульфоніл)етил]-4-амінобензентіосульфонат **9.1** і S-[2-(3-аміно-4-метоксибензен-сульфоніл)етил]бензентіосульфонат **9.5**, що дозволяє їх розглядати як потенційні малотоксичні потенційні субстанції, на основі яких можуть бути створені нові лікарські засоби.

Таблиця 9

Результати прогнозування гострої токсичності щодо гризунів на основі вибірки програми GUSAR сполук-лідерів

№	Гостра токсичність щодо щурів за проектом OECD				
		IP LD₅₀	IV LD₅₀	Oral LD₅₀	SC LD₅₀
2.1	<i>mmol/kg</i>	0,266 in AD	0,062 in AD	0,523 in AD	0,244 out of AD
	<i>mg/kg</i>	508,600 in AD	317,700 in AD	917,900 in AD	483,000 out of AD
	<i>Class</i>	5 in AD	5 in AD	4 in AD	4 out of AD
4.1	<i>mmol/kg</i>	0,191 in AD	0,132 in AD	0,434 in AD	0,240 in AD
	<i>mg/kg</i>	362,500 in AD	315,900 in AD	633,100 in AD	405,700 in AD
	<i>Class</i>	4 in AD	5 in AD	4 in AD	4 in AD
9.1	<i>mmol/kg</i>	0,266 in AD	0,094 in AD	0,628 in AD	0,694 in AD
	<i>mg/kg</i>	742,200 in AD	500,100 in AD	1711,000 in AD	1991,000 in AD
	<i>Class</i>	5 in AD	5 in AD	4 in AD	5 in AD
9.3	<i>mmol/kg</i>	0,367 in AD	-0,137 in AD	0,213 in AD	0,577 out of AD
	<i>mg/kg</i>	934,900 in AD	292,900 in AD	656,500 in AD	1514,000 out of AD
	<i>Class</i>	5 in AD	4 in AD	4 in AD	5 out of AD
9.5	<i>mmol/kg</i>	0,326 in AD	0,036 in AD	0,389 in AD	0,705 in AD
	<i>mg/kg</i>	820,200 in AD	420,700 in AD	948,600 in AD	1964,000 in AD
	<i>Class</i>	5 in AD	5 in AD	4 in AD	5 in AD
9.8	<i>mmol/kg</i>	0,235 out of AD	0,083 in AD	0,541 in AD	0,396 in AD
	<i>mg/kg</i>	583,600 out of AD	411,100 in AD	1181,000 in AD	844,800 in AD
	<i>Class</i>	5 out of AD	5 in AD	4 in AD	4 in AD

Примітка: IP – внутрішньочеревне введення
IV – внутрішньовенне введення
Oral – пероральне введення

SC – підшкірне введення
in AD – внутрішнє введення
out of AD – інгаляційний спосіб

На основі результатів скринінгу із застосуванням програми GUSAR проаналізовано потенційну можливість використання досліджуваних сполук як синтетичних субстанцій для комбінованої хіміотерапії або хіміотерапії першої лінії.

Цитотоксичну активність S-естерів тіосульфокислот із 3,4-дизаміщеним бензолним фрагментом спрогнозовано для ліній клітин раку з урахуванням органу ураження (гемопоетична і лімфоїдна тканини, легені, шкіра, кров, яєчник, товста кишка, нирки, молочна залоза) та типу злоякісного новоутворення (лімфома, карцинома, меланома, лейкомія, аденокарцинома) (табл. 10).

Таблиця 10

**Результати прогнозування цитотоксичності S-естерів
тіосульфокислот на основі вибірки програми GUSAR**

Лінія клітин раку / шифр	Сполуки-кандидати									
	2.1	2.2	2.3	2.4	4.1	4.2	4.3	4.4	7.1	7.2
Acute T- lymphoblastic leukemia / <i>MOLT-4</i>	0.894	0.832	0.858	0.735	0.891	0.894	0.930	0.844	0.724	0.842
Adult immunoblastic lymphoma / <i>SR</i>	0.991	0.987	0.978	0.981	0.992	0.991	0.987	0.987	0.970	0.983
Breast carcinoma / <i>MCF7</i>	0.750	0.661	0.513	0.657	0.802	0.750	0.633	0.737	0.680	0.769
Colon adenocarcinoma / <i>HCC 2998</i>	0.898	0.868	0.726	0.779	0.889	0.898	0.801	0.820	0.755	0.815
Lung carcinoma / <i>A549</i>	0.982	0.945	0.853	0.924	0.995	0.982	0.955	0.972	0.825	0.932
Melanoma / <i>SK- MEL-5</i>	0.943	0.921	0.886	0.891	0.947	0.943	0.910	0.906	0.873	0.897
Melanoma / <i>UACC-257</i>	0.842	0.827	0.709	0.748	0.835	0.842	0.785	0.794	0.699	0.765
Melanoma / <i>Malme-3M</i>	0.678	0.674	0.608	0.658	0.647	0.678	0.617	0.659	0.528	0.523
Non-small cell lung carcinoma / <i>NCI-H522</i>	0.958	0.947	0.906	0.912	0.960	0.958	0.944	0.940	0.894	0.931
Non-small cell lung carcinoma / <i>HOP-92</i>	0.958	0.942	0.903	0.914	0.960	0.958	0.938	0.939	0.889	0.926
Ovarian adenocarcinoma / <i>IGROV-1</i>	0.879	0.823	0.716	0.778	0.879	0.879	0.788	0.839	0.706	0.766
Promyeloblast leukemia / <i>HL- 60</i>	–	–	–	–	0.515	–	0.622	–	–	–
Renal carcinoma / <i>786-0</i>	0.812	0.767	0.674	0.734	0.792	0.812	0.739	0.773	0.687	0.743

Продовження таблиці 10

Лінія клітин раку / шифр	Сполуки-кандидати									
	5.1	5.2	6.1	6.2	9.1	9.3	9.5	9.8	10.1	10.2
Acute T-lymphoblastic leukemia / <i>MOLT-4</i>	0.862	0.895	0.731	0.834	0.895	0.862	0.889	0.611	0.833	0.861
Adult immunoblastic lymphoma / <i>SR</i>	0.989	0.984	0.984	0.977	0.988	0.983	0.989	0.782	0.991	0.991
Breast carcinoma / <i>MCF7</i>	0.697	0.502	–	–	0.595	0.553	0.614	–	0.616	0.573
Colon adenocarcinoma / <i>HCC 2998</i>	0.866	0.777	0.750	0.652	0.789	0.723	0.798	–	0.877	0.900
Lung carcinoma / <i>A549</i>	0.983	0.903	0.967	0.845	0.940	0.910	0.956	–	0.986	0.973
Melanoma / <i>SK-MEL-5</i>	0.925	0.894	0.894	0.864	0.936	0.917	0.941	0.525	0.942	0.949
Melanoma / <i>UACC-257</i>	0.803	0.706	0.719	0.670	0.818	0.775	0.822	–	0.835	0.849
Melanoma / <i>Malme-3M</i>	0.642	0.612	0.531	–	0.635	0.601	0.642	–	0.663	0.700
Non-small cell lung carcinoma / <i>NCI-H522</i>	0.952	0.924	0.933	0.892	0.952	0.937	0.954	0.658	0.959	0.961
Non-small cell lung carcinoma / <i>HOP-92</i>	0.951	0.925	0.925	0.903	0.948	0.934	0.950	–	0.956	0.960
Ovarian adenocarcinoma / <i>IGROV-1</i>	0.831	0.742	0.778	0.713	0.821	0.763	0.831	–	0.866	0.886
Promyeloblast leukemia / <i>HL-60</i>	–	0.501	–	–	–	–	–	–	–	–
Renal carcinoma / <i>786-0</i>	0.752	0.694	0.679	0.623	0.733	0.705	0.752	–	0.781	0.822

Основним принципом вибору препаратів для медикаментозного лікування в онкології є максимальна ефективність щодо певного типу пухлини на фоні найменшої токсичності, що мінімізує ризики для пацієнта, оскільки зниження функцій органів і систем до III–IV ступеня за класифікацією BOOЗ та Міжнародного протиракового союзу є протипоказанням до застосування протипухлинних препаратів³².

Потенційними перспективними субстанціями з прогнозованою протипухлинною дією (програма GUSAR) можна рекомендувати для подальших експериментальних досліджень S-естери тіосульфокислот з 3,4-дизаміщеним бензольним фрагментом, що відносяться до 5-го класу токсичності, прогнозована протипухлинна дія яких за внутрішньовенного введення відносно окремих ліній клітин раку становить 99%.

³² Онкологія / за ред. Б.Т. Білінського, Ю.М. Стернюка, Я.В. Шпарика. Львів : Медицина світу, 1998. 272 с.

Комп'ютерна програма PASS здійснює фармакологічний скринінг на основі аналізу взаємозв'язків «структура-активність» бібліотеки навчальної вибірки сполук з експериментально встановленою біологічною дією (понад 250 407 біологічно активних потенційних і відомих субстанцій), що дозволяє по структурній формулі спрогнозувати із середньою точністю до 85% у разі змінного контролю з виключенням по одному понад 8000 видів біологічної активності, які включають основні та побічні фармакологічні ефекти, механізми дії, канцерогенність, ембріотоксичність, мутагенність, тератогенність тощо³³.

Використанням програми PASS проведено прогнозування спектру біологічної активності синтезованих функціоналізованих S-естерів тіосульфокислот із 3,4-дизаміщеним бензольним фрагментом (загальна кількість протестованих сполук – 20, загальна кількість видів активності, щодо яких отримано результат, – понад 200) (табл. 11). Результати прогнозування різних видів активності S-естерів тіосульфокислот знаходяться в межах $0,5 < P_a < 0,9$, що в окремих випадках практично підтверджено результатами експериментальних досліджень.

Таблиця 11

Загальні результати прогнозованого фармакологічного скринінгу S-естерів тіосульфокислот (програма PASS)

Загальна кількість протестованих сполук	Загальна кількість протестованих видів активності	Сполуки-кандидати				Сполуки-лідери $P_a > 90\%$
		$P_a > 50\%$	$P_a > 60\%$	$P_a > 70\%$	$P_a > 80\%$	
20	> 200	61	23	5	2	0

Результати фармакологічного скринінгу з використанням програми PASS ілюструють, що протестовані S-естери тіосульфокислот з 3,4-дизаміщеним бензольним фрагментом і мають вибірккову фізіологічну активність, і є інгібіторами низки ферментів. Для більшості досліджених S-естерів тіосульфокислот, а саме сполук **2.1, 2.3, 4.1, 4.3, 5.1, 5.2, 6.2, 9.1, 9.3, 9.5 і 9.8**, характерна хемопротекторна дія, тоді як для деяких речовин (**2.3, 4.2, 4.3, 6.2**) слід відмітити їхню прогнозовану протигрибкову активність, для сполуки **6.2** – антигельмінтну, для сполуки **9.8** – протизапальну дію. S-естери **4.1-4.4** є інгібіторами тіолоксидази (thiol oxidase inhibitor).

³³ geneXplain platform. URL: <http://genexplain.com/pass/> (дата звернення: 04.03.2020).

Таблиця 12

**Результати прогнозованого фармакологічного скринінгу
S-естерів тіосульфокислот (програма PASS)**

Види активності	Сполуки-кандидати									
	2.1	2.2	2.3	2.4	4.1	4.2	4.3	4.4	7.1	7.2
Aldehyde oxidase inhibitor	–	–	–	–	0,573	0,532	–	0,553	–	–
Antifungal	–	0,422	0,549	–	0,395	0,533	0,626	0,414	0,336	0,415
Apoptosis agonist	–	–	0,718	–	–	–	0,851	–	–	0,455
Aspulinone dimethylallyltransferase inhibitor	0,544	0,500	0,494	0,467	0,706	0,676	0,664	0,647	–	–
Chemoprotective	0,509	–	0,747	–	0,562	0,327	0,776	–	–	0,342
Glucanate 2-dehydrogenase (acceptor) inhibitor	0,493	0,464	0,617	0,454	0,388	0,451	0,574	–	0,480	–
Peroxidase inhibitor	–	–	–	–	0,440	0,610	0,311	0,588	–	–
Polyporopepsin inhibitor	0,419	0,383	–	0,435	0,406	0,397	–	0,449	0,526	0,493
Sulfur reductase inhibitor	0,357	0,434	0,324	0,444	0,406	0,496	0,373	0,506	–	0,514
Thiol oxidase inhibitor	–	–	–	–	0,592	0,695	0,529	0,622	–	0,312
Thioredoxin inhibitor	0,352	0,377	–	0,423	0,433	0,471	0,322	0,519	–	0,672
TP53 expression enhancer	–	0,408	0,590	–	0,353	0,480	0,638	–	0,515	–
TRPA1 agonist	–	–	0,371	–	–	–	0,500	–	–	0,561
Acaricide	–	–	0,667	0,431	–	–	–	–	–	–
Alanine-tRNA ligase inhibitor	0,462	0,304	0,353	0,338	–	–	–	–	0,462	0,562
Aldehyde oxidase inhibitor	–	0,651	–	–	–	–	–	–	–	–
Antifungal	–	0,433	–	0,511	–	–	–	–	–	0,328
Antiinflammatory	–	–	–	–	0,688	–	–	–	–	–
Apoptosis agonist	–	–	–	0,582	–	–	–	–	–	–
Arylsulfate sulfotransferase inhibitor	0,354	0,620	–	–	–	–	–	–	–	–
Aspulinone dimethylallyltransferase inhibitor	–	0,681	–	–	0,552	0,387	0,414	0,496	–	–
Benzoate-CoA ligase inhibitor	0,582	0,609	0,494	0,473	–	–	–	–	0,473	0,543
Chemoprotective	0,519	0,594	0,435	0,725	0,599	0,665	0,680	0,695	0,555	0,328
CYP2C12 substrate	–	0,624	–	–	–	–	–	–	–	–
Phospholipid-translocating ATPase inhibitor	0,554	0,479	0,474	–	–	–	–	–	0,649	0,617

ВИСНОВКИ

З огляду на представлені в даній роботі результати досліджень щодо синтезу, хімічних властивостей, експериментальних і прогнозованих біологічних властивостей S-естерів тіосульфокислот із 3,4-дизаміщеним бензолним фрагментом проілюстровано, що ці сполуки є перспективними, практично цінними речовинами.

Показано існування кореляції між структурою S-естерів тіосульфокислот, їхньою реакційною здатністю в хімічних і біохімічних реакціях та біологічною активністю, яка базується на специфіці впливу сульфонільної та тіольної компоненти досліджених сполук на їхні інгібуючу та цидну дії проти грампозитивних і грамнегативних бактерій та проти різних видів грибів, що підтверджено експериментальними дослідженнями.

S-естери тіосульфокислот із 3,4-дизаміщеним бензольним фрагментом є інгібіторами активності ряду ферментів, що встановлено даними прогнозованого скринінгу механізму їхньої дії за програмою PASS.

Результати прогнозування різних видів активності S-естерів тіосульфокислот з використанням програми PASS знаходяться в межах $0,5 < P_a < 0,9$, що в окремих випадках практично підтверджено результатами первинних експериментальних досліджень.

Емпіричні дослідження гострої токсичності з використанням програми GUSAR відносять досліджені сполуки до 4–5 класу токсичності за міжнародною класифікацією, що відкриває перспективні напрями пошуку нових практично цінних субстанцій, зокрема нових сполук із цитотоксичною дією.

Визначено шляхи практичного застосування S-естерів тіосульфокислот із 3,4-дизаміщеним бензольним фрагментом як рістрегуляторів (рістстимуляторів, рістінгібіторів) односім'ядольних (овес) і двосім'ядольних (крес-салат) рослин та ефективних протигрибкових субстанцій для захисту рослин.

АНОТАЦІЯ

За останні роки значно зросла увага науковців до дисульфуровмісних сполук, а саме до S-естерів тіосульфокислот з функціональними фрагментами зі сторони сульфонільного та тіольного сульфуру, оскільки сферу досліджень цього класу сполук розширили хімічна, фармацевтична, агрохімічна та полімерна галузі. Крім того, S-естери тіосульфокислот є малотоксичними та входять до складу компонентів, виділених із природної сировини – рослин роду *Allium* (ріпчата цибуля *Allium cepa* L., часник *Allium sativum* L.), цвітна капуста *Brassica oleracea* L. var. *botrytis*) та деяких морських водоростей.

Сьогодні дані сполуки все більше значення знаходять у сучасній синтетичній хімії як сульфеніліюючі та сульфонілюючі реагенти.

Запропоновано синтетичні шляхи та умови отримання S-естерів тіосульфокислот із 3,4-дизаміщеним бензольним фрагментом різними шляхами: класичною схемою синтезу взаємодією солей лужних металів тіосульфокислот з відповідними алкілюючими реагентами (алкілгалогенідами, диметилсульфатом), конденсацією солей тіосульфокислот із натрієвою сіллю 3-аміно-4-метоксибензен-сульфонілетилсульфокислоти, взаємодією з оксиранами. Проілюстровано в окремих випадках можливість використання альтернативних шляхів синтезу S-естерів 3-аміно-4-метоксибензентіосульфокислоти.

Оцінено реакційну здатність синтезованих S-естерів тіосульфокислот із 3,4-дизаміщеним бензольним фрагментом в умовах лужного гідролізу та вплив природи сульфонільного та тіольного

фрагментів на ступінь конверсії для встановлення стабільності сполук залежно від рН середовища.

Визначено закономірності біологічної активності (гострої токсичності, цитотоксичності, антимікробної, рістрегулюючої тощо) від будови досліджуваних сполук на основі експериментального і комп'ютерного скринінгу (програми GUSAR та PASS). Визначено напрями подальших експериментальних досліджень з метою встановлення практично цінних властивостей синтезованих нових біологічно активних сполук тіосульфонатної структури.

ЛІТЕРАТУРА

1. Thiosulfonates as Emerging Reactants: Synthesis and Applications Adv. Synth. Catal / P. Mampuys et al. 2020. 362. 3–64. DOI: 10.1002/adsc.201900864
2. Оае С. Химия органических соединений серы : пер. с япон. ; под ред. Е.Н. Прилежаевой. Москва : Химия, 1975. 512 с.
3. Бартон Д., Оллис У.Д. Общая органическая химия ; ред. Н.К. Кочетков. Москва : Химия, 1983. Том 5: Соединения фосфора и серы. 720 с.
4. Лубенець В.І. Тіосульфонати: синтез і властивості. *Укр. хім. ж.* 2003. Т. 69 (8). С. 114–122.
5. Естери тіосульфокислот: одержання, властивості та перспективи застосування / Н.Я. Монька та ін. *Укр. хім. ж.* 2018. Т. 84. № (9/10). С. 65–97. URL: <https://ucj.org.ua/index.php/journal/issue/view/9/10-2018> (дата звернення: 02.03.2020).
6. Synthesis and study of pesticidal activity of some N-arylthio-1,4-benzoquinone imines / L. Kuzmenko et al. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2019. Vol. 9. Iss. 5. 4232–4238.
7. (March 15th 2019). Thiosulfonates: The Prospective Substances against Fungal Infections. In: Fungal Infection / V. Lubenets et al. ; Eds. Érico Silva de Loreto and Juliana Simoni Moraes Tondolo, IntechOpen, London. DOI: 10.5772/intechopen.84436
8. Synthesis and antimicrobial properties of 4-acylaminobenzenethiosulfoacid S-esters / V. Lubenets et al. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2017. Vol. 25 (2). 266–274. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsps.2016.06.007>
9. Synthesis and anti-platelet activity of thiosulfonate derivatives containing a quinone moiety / Kh. Bolibrukh et al. *Scientia Pharmaceutica*. 2015. Vol. 83. 221–231. URL: <https://www.researchgate.net/publication/281438155>
10. Aktywnosc przeciwgrzybicza syntetycznych pochodnych allicyny – kontynuacja badan / Urszula Nawrot et al. *Mikologia Lekarska*. 2012. Vol. 4. № 19. 143–146. URL: <http://cornetis.pl/artukul/5853.html>

11. The search of compounds with antiaggregation activity among S-esters of thiosulfonic acids. / T.I. Halenova et al. *Ukr. Biochem. J.* 2015. 87 (5). 83–92. DOI: <https://doi.org/10.15407/ubj87.05.083>
12. Synthesis of new thiosulfonate derivatives with quinone and quinoxaline fragments/ Kh. Bolibrukh et al. *Chemical Technology*. 2013. Vol. 63. 14–20.
13. The importance of rhamnolipid- biosurfactant induced changes in bacterial membrane lipids of *Bacillus subtilis* for the antimicrobial activity of thiosulfonates / Anna Sotirova et al. *Curr. Microbiol.* 2012. Vol. 65 (5). 534–541. URL: <http://link.springer.com/article/10.1007/s00284-012-0191-7>
14. Synthesis Method for Thiosulfonate and Report of Its Insecticidal Activity in *Anagasta kuehniella* (Lepidoptera Pyralidae) / E. Santos et al. *Int. J. Mol. Sci.* 2012. Vol. 13. 15241-15251. DOI: 10.3390/ijms131115241
15. Modification of Alkyl Esters of 4-Aminobenzenethiosulfonic Acid by s-Triazine Fragment and Investigation of their Growth-Regulative Activity / S. Vasylyuk et al. *Chem. & Chem. Technol.* 2018. Vol. 12. № 1. 24–28. URL: <https://doi.org/10.23939/chcht12.01.024>
16. Influence of surfaceactive rhamnolipid biocomplex and ethylthiosulfanilate on growth and biochemical parameters of plants in oil contaminated soil / A.R. Banya et al. *Biotechnologia Acta*. 2015. 8 (5). 71–77. DOI: 10.15407/biotech8.05.071
17. Нові технології ефективного захисту текстилю від мікробіологічних пошкоджень / І.А. Мартиросян та ін. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. *Щоквартальний збірник наукових праць*. Київ : РВВ ІМФ, 2019. Т. 17. № (4). С. 621–636. PACS numbers: 81.05.Lg, 81.16.Fg, 83.80.Mc, 87.85.jf, 87.85.Rs, 87.85.M
18. Патент 2 573 077 Франція : МКИ С 07 D 235/28, А 61 К 31/47. Nouveaux derives thiosulfonates, leur procede de preparation ainsi que les compositions pharmaceutiques les contenant / Sebillе Bernard, Beuzard Yves, Demarne Henri (Франція). № 8417286 ; заявлен. 13.11.84 ; опубл. 16.05.86, РЖХ. 90138П.
19. The S-methyl-(2-methoxycarbonylamino)benzimidazole-5) thiosulfonate as potential antiparasitic agent – action on development of *Ascaris suum* eggs in vitro / M. Dmitryjuk et al. *Annals of Parasitology*. 2019. Vol. 65. supplement 1: Abstracts of the XXV Congress of the Polish Parasitological Society, Warsaw, 9–12 September 2019, 155–156.
20. Ethylthiosulfanilate effect on *Candida tropicalis* / L.B. Oriabinska et al. *Укр. біохіміч. ж.* 2017. № 89 (5). С. 70–76. DOI: <https://doi.org/10.15407/ubj89.05.070>
21. Development of new antimicrobial compositions of thiosulfonate structure / V. Lubenets et al. *Chemistry & Chemical technology*. 2013. Vol. 7. № 2. P. 119–124. URL: http://old.lp.edu.ua/fileadmin/ICCT/journal/Vol.7/No_2/01.pdf

22. Effects of thiosulfonates on the lipid composition of rat tissues / A.Z. Pylypets et al. *Укр. біохіміч. ж.* 2017. № 89 (6). С. 58–64. DOI: <https://doi.org/10.15407/ubj89.06.056>

23. Баранович Д.Б., Лубенець В.І., Новіков В.П. Синтез S-алкіл 3,4-дизаміщених бензолтіосульфонатів і їх взаємодія з гідроксидом амонію. *Укр. хім. журн.* 1999. Т. 65 (12). С. 130–136.

24. Лубенець В.І., Баранович Д.Б., Новіков В.П. Тіосульфонати на основі оксифенілпохідних. *Укр. хім. журн.* 2001. № 67 (1). С. 45–48.

25. Патент на корисну модель № 64412. Застосування S-метил-4-амінобензентіосульфонату як біоциду для захисту фарб та ґрунтовок / В.І. Лубенець та ін. у 2011 03717 ; заявл. 28.03.2011 ; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 21.

26. Синтез и противомикробная активность эфиров 3,4-дизамещенных бензолтиосульфокислот / В.И. Лубенец и др. *Химико-фарм. журнал.* 2000. № 34 (3). С. 15–18.

27. Baranovich D.B., Lubenets V.I., Novikov V.P. Synthesis of Thiosulfonates with Functional Groups in the Aliphatic Chain. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2001. Vol. 37. № 7. С. 1046–1047. Translated from *Zhurnal Organicheskoi Khimii*. 2001. Vol. 37. № 7. С. 1093–1094. URL: <https://doi.org/10.1023/A:1012499121615>

28. Baranovich D.B., Lubenets V.I., Novikov V.P. Synthesis of S-[2-(4-Aminobenzenesulfonyl)ethyl] and S-[2-(3-Amino-4-methoxybenzenesulfonyl)ethyl] Thiosulfonates. *Russian Journal of General Chemistry*. 2001. Vol. 71. № 11. С. 1827. Translated from *Zhurnal Obshchei Khimii*. 2001. Vol. 71. № 11. С. 1932. URL: <https://doi.org/10.1023/A:1013987618313>

29. Синтез S-[2-(арилсульфоніл)етил]тіосульфонатів та їх гідроліз / В.І. Лубенець та ін. *Укр. хім. журн.* 2001. № 67 (12). С. 103–109.

30. Патент на винахід UA 63685 А. Україна. МПК 7 C07C381/00, C07C381/04. Заміщені арилсульфонілетилові S-естери тіосульфокислот, спосіб їх отримання, алкілюючі реагенти солей тіосульфокислот / В.І. Лубенець В.І. та ін. № 2003054921 ; заявл. 29.05.2003 ; опубл. 15.01.2004, Бюл. № 1.

31. A Comparison of the Antibacterial and Antifungal Activities of Thiosulfate Analogues of Allicin / R. Leontiev et al. *Scientific RePortS*. 2018. 8. 1–19. DOI: 10.1038/s41598-018-25154-9

32. The human allicin-proteome: S-thioallylation of proteins by the garlic defence substance allicin and its biological effects / C.H. Martin et al. *Free Radical Biology and Medicine*. 2019. 131. 144–153. URL: doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2018.11.022

33. Лабинская А.С. Микробиология с техникой микробиологических исследований. Москва : Медицина, 1972. 480 с.

34. Фунгібактерицидна активність деяких тіосульфоестерів / О.З. Комаровська та ін. *Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2001. № 426. С. 137–140.

35. Вивчення залежності біологічної активності тіосульфонатів від кислотної і тіольної складової / Д.Б. Баранович та ін. *Вісник ДУ «Львівська політехніка»*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2000. № 395. С. 96–99.

36. QNA-based ‘Star Track’ QSAR approach / D.A. Filimonov et al. *Journal SAR and QSAR in Environmental Research*. 2009. 20. 679–709. URL: <https://doi.org/10.1080/10629360903438370>

37. GUSAR software online. URL: <http://www.pharmaexpert.ru/GUSAR/AcuToxPredict/> (дата звернення: 04.03.2020).

38. Онкологія / за ред. Б.Т. Білинського, Ю.М. Стернюка, Я.В. Шпарика. Львів : Медицина світу, 1998. 272 с.

39. geneXplain platform. URL: <http://genexplain.com/pass/> (дата звернення: 04.03.2020).

Information about authors:

Baranovych D. B.,

Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor of Department of Technology of Biologically
Active Substances, Pharmacy and Biotechnology
Lviv Polytechnic National University
12, S. Bandery Str. Lviv, 79000, Ukraine

Lubenets V. I.,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Professor of the Department of Technology of Biologically
Active Substances, Pharmacy and Biotechnology
Lviv Polytechnic National University
12, S. Bandery Str. Lviv, 79000, Ukraine

INTERCONNECTION OF SOME INDICATORS OF THE IMMUNE SYSTEM AND THYROID STATUS OF INDIVIDUALS FROM CONTAMINATED AREAS OF SUMY REGION

Bilokur D. O., Sheiko V. H.

INTRODUCTION

It's acknowledged one of the biggest tragedies of 20th century by its consequences is the Chernobyl disaster¹. Although from the moment of the disaster has passed 33 years, this period of time exceeds the half-life period of ¹³⁷Cs. Its activity has been a framework for providing the status of the enhanced radioecological monitoring to an area². The statistics of medical institutions in Sumy region indicates the tendency to overall growth incidence of residents in the region. According to the Annual Public Health Report, the effect of radiological and non-radiological factors that appeared as a result of Chernobyl disaster led to health deterioration of all the categories of population: irradiated people, adult population of radiologically contaminated areas, children etc³.

According to the scientific research, Sumy region is the territory of enhanced radioecological monitoring including Shostka and Yampil districts (IV-radiation zone; soil contamination density with cesium isotopes-¹³⁷3,7 x 10⁴ – 18,5 x 10⁴ Bq/m²), are distinguished by the incidence prevalence for children on tumor⁴. Currently, Sumy region occupies the 21st place (out of 25) based on the incidence of certain classes of diseases. This fact can be explained by the remoteness of the territory of the region from the epicenter of a nuclear explosion and the disfigurement of the soil activity of radionuclides. The health condition issue of adult population who lives in contaminated area is quite controversial.

¹ Тридцять років Чорнобильської катастрофи: радіологічні та медичні наслідки : національна доповідь України / Д. Базика та ін. Київ: ДУ «Національний науковий центр радіаційної медицини Національної академії медичних наук України», 2016. 177 с.

² Про організацію виконання постанов Верховної Ради Української РСР про порядок введення в дію законів Української РСР «Про правовий режим території, що зазнала радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи» та «Про статус і соціальний захист громадян, які постраждали внаслідок чорнобильської катастрофи» : постанова Кабінету Міністрів України від 23 липня 1991 р. № 106.

³ Щорічна доповідь про стан здоров'я населення, санітарно-епідемічну ситуацію та результати діяльності системи охорони здоров'я України. 2017 р. / МОЗ України. ДУ «УІСД МОЗ України». Київ : МВЦ «Медінформ», 2018. 458 с.

⁴ Динаміка змін у поширеності хвороб та захворюваності дитячого населення райони за окремими класами хвороб після аварії на Чорнобильській АЕС / О. Волосовець та ін. *Світ медицини та біології*. 2018. № 3 (65). С. 33–42. DOI: 10.26724/2079-8334-2018-3-65-33-42.

It is widely-known that ionizing radiation is an immunosuppressant which has been implemented at the level of the genetic apparatus and biological membranes of immune cells. According to modern opinions, the radiation-induced destabilization of the human genome is potentially oncogenic⁵. In addition, ionizing radiation is considered to be a powerful stress factor that could potentially lead to a decrease of the immunological status of irradiated individuals.

From scientific sources it is known that residents of the contaminated areas experience prolonged low-intensity irradiation through the soil activity of the ¹³⁷Cs isotope, radionuclides get through the respiratory tract and food^{6;7}.

With additional exogenous effects of a stress character, the risk of immune system impairment increases⁸. Its activity is integrative and any disruption into links of immunity may affect the system as a whole^{9;10;11}. Low-intensity prolonged radiation exposure can have an immunosuppressive effect on specific and non-specific factors and mechanisms of systemic immunity that directly affect the maintenance of the human body homeostasis^{12;13;14;15;16}.

⁵ Ярилин А. Иммунология. Москва : GEOTAR-Media, 2010. 752 с.

⁶ Risk of thyroid cancer in the Bryansk Oblast of the Russian Federation after the Chernobyl Power Station accident / S. Davis et al. *Radiation Research*. 2004. № 162 (3). P. 241–248. DOI: 10.1667/rr3233.

⁷ Ehemann C., Garbe P., Tuttle R. Autoimmune thyroid disease associated with environmental thyroidal irradiation. *Thyroid*. 2003. № 13 (5). P. 453–464. DOI: 10.1089/105072503322021115.

⁸ Gleeson M. Immune function in sport and exercise. *Journal of Applied Physiology*. 2007. № 103(2). P. 693–699. DOI: 10.1152/jappphysiol.00008.2007.

⁹ Individual differences in cellular immune response to stress / S. Manuck et al. *Psychological Science*. 1991. № 2 (2). P. 111–115. DOI: 10.1111/j.1467-9280.1991.tb00110.x.

¹⁰ Effect of ionizing radiation on development process of T-cell population lymphocytes in Chernobyl children / M. Sheikh Sajjadih et al. *Iranian Journal of Radiation Research*. 2009. № 7 (3). P. 127–133. URL: Magiran.com/p731386.

¹¹ The effect of ionizing radiation on the homeostasis and functional integrity of murine splenic regulatory T cells / A. Balogh et al. *Inflammation Research*. 2013. № 62 (2). P. 201–212. DOI: 10.1007/s00011-012-0567-y.

¹² Kusunoki Y., Hayashi T. Long-lasting alterations of the immune system by ionizing radiation exposure: Implications for disease development among atomic bomb survivors. *International Journal of Radiation Biology*. 2008. № 84(1). P. 1–14. DOI: 10.1080/09553000701616106.

¹³ T-cell immunosenescence and inflammatory response in atomic bomb survivors / Y. Kusunoki et al. *Radiation Research*. 2010. № 174 (6b). P. 870–876. DOI: 10.1667/RR1847.1.

¹⁴ High mobility group box-1 promotes the proliferation and migration of hepatic stellate cells via TLR4-dependent signal pathways of PI3K/Akt and JNK / F. Wang et al. *PLoS One*. 2013. № 8 (5). P. 643–673. DOI: 10.1371/journal.pone.0064373.

¹⁵ Duffner P. Long-term effects of radiation therapy on cognitive and endocrine function in children with leukemia and brain tumors. *The Neurologist*. 2004. № 10 (6). P. 293–310. DOI: 10.1097/01.nrl.0000144287.35993.96.

¹⁶ Effects of long-term low-level radiation exposure after the Chernobyl catastrophe on immunoglobulins in children residing in contaminated areas : prospective and cross-sectional studies / D. McMahon et al. *Environmental Health*. 2014. № 13 (1). P. 36–50. DOI: 10.1186/1476-069X-13-36.

In particular, this relates to the psycho-emotional load, which is considered to be one of the most common modern immune suppressants and stimulating agents to trigger adaptive reactions in the body^{17;18;19}.

Like the immune, thyroid system, one of the most vulnerable to the consequences of the Chernobyl disaster, which is explained by its significant exposure $^{131}\text{-I}^{20}$. Despite the long time that has passed since then, the risk of developing the thyroid gland pathologies is recognized as quite high by both scientists and medical professionals²¹.

Disorders of the lipid profile and neuroendocrine forms of obesity due to peculiarities of endocrine regulation during puberty, are considered to be significant causes of increased incidence of diseases of different etiology in residents of radiation contaminated territories^{22;23}.

Recent data indicate the possibility of remote thyroid pathologies as a result of prolonged low-dose irradiation in the absence of direct exposure to radioactive iodine^{24;25;26}. Often they are combined with a state of high anxiety – typical signs of a stressful situation²⁷.

In researches of the Ukrainian scientists, typical signs of stress reactions among individuals aged 18–24 years old who lived on the territory of

¹⁷ Segerstrom S., Miller G. Psychological stress and the human immune system: A meta-analytic study of 30 years of inquiry. *Psychological Bulletin*. 2004. № 130 (4). P. 601. DOI: 10.1037/0033-2909.130.4.601.

¹⁸ Viru A., Viru M. Cortisol-essential adaptation hormone in exercise. *International Journal of Sports Medicine*. 2004. № 25 (6). P. 461–464. DOI: 10.1055/s-2004-821068.

¹⁹ Psychophysiological stress in tennis players during the first single match of a tournament / E. Filaire et al. *Psychoneuro-endocrinology*. 2009. № 34 (1). P. 150–157. DOI: 10.1016/j.psyneuen.2008.08.022.

²⁰ John D., Boice Jr. Chapter 3 – From Chernobyl to Fukushima and Beyond – A focus on thyroid cancer. Thyroid cancer and nuclear accidents. *Long-term aftereffects of Chernobyl and Fukushima*. 2017. P. 21–32.

²¹ Non-cancer atherosclerotic effects associated with environmental and therapeutic radiation doses: The Chernobyl thyroid cancer children study / R. Bruno et al. *International Journal of Cardiology*. 2013. № 168 (4). P. 4255–4257. DOI: 10.1016/j.ijcard.2013.04.161.

²² Особливості ліпідного спектра крові у нащадків ліквідаторів аварії на ЧАЕС / М. Коренев та ін. *Современная педиатрия*. 2009. № 3. С. 56–58.

²³ Рожко А. Чернобыльская катастрофа: медико-биологические закономерности формирования и прогнозирования тиреоидной патологии у населения. *Міжнародний ендокринологічний журнал*. 2011. № 4. С. 84–93.

²⁴ Low dose irradiation of thyroid cells reveals a unique transcriptomic and epigenetic signature in RET/PTC-positive cells / K. Abou-El-Ardat et al. *Mutation Research / Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*. 2012. № 731 (1). P. 27–40. DOI: 10.1016/j.mrfmmm.2011.10.006.

²⁵ Fushiki S. Radiation hazards in children—lessons from Chernobyl, Three Mile Island and Fukushima. *Brain and Development*. 2013. № 35(3), P. 220–227. DOI: 10.1016/j.braindev.2012.09.004.

²⁶ Radiation and risk of thyroid cancer: Fukushima and Chernobyl / N. Takamura et al. *The Lancet Diabetes and Endocrinology*. 2016. № 4 (8). P. 647. DOI: 10.1016/S2213-8587(16)30112-7.

²⁷ Contis G., Foley Jr. Depression, suicide ideation, and thyroid tumors among Ukrainian adolescents exposed as children to Chernobyl radiation. *Journal of clinical medicine research*. 2015. № 7 (5). P. 332–338. DOI: 10.14740/jocmr2018w.

enhanced radiation control were marked, in particular, raised the level of cortisol²⁸, which increased further in conditions of additional psycho-emotional stress²⁹. As a result, signs of immunosuppression were observed in this group, which were accompanied by an imbalance of thyroid status and lipid metabolism, changes in oxidative and antioxidant activity^{30;31;32}. In our previous studies^{33;34;35} the obtained results indicate the functional load of the cellular and humoral parts of systemic immune system among the population of radiation-polluted territories of the Sumy region. At the same time, the formation of compensatory mechanisms in response to low-intensity prolonged radiation irradiation is observed.

Thyroid dysfunction causes a number of health problems, including the development of atherosclerosis; autoimmune and allergic diseases, severe changes all without exception organs and systems, including the mental sphere^{36;37;38}.

²⁸ Соколенко В., Соколенко С. Активність радіонуклідів і реалізація функцій імунної системи у мешканців радіаційно забруднених територій. *Вісник Дніпропетровського університету*. Серія «Біологія, медицина». 2015. № 6 (2). С. 93–96. DOI: 10.15421/021517.

²⁹ Соколенко В., Соколенко С. Вплив факторів стресової природи на показники імунної системи. *Вісник Черкаського університету*. Біологічні науки. 2015. № 19 (352). С. 110–114.

³⁰ Соколенко В.Л. Показники клітинного імунітету в осіб з певними особливостями тиреоїдного статусу за умов хронічного опромінення в малих дозах. *Вісник проблем біології і медицини*. 2016. № 1 (126). С. 403–409.

³¹ Sokolenko V., Sokolenko S. The interaction between lipid exchange and thyroid status in the conditions of prolonged influence of small doses of radiation. *Regulatory Mechanisms in Biosystems*. 2017. № 8 (2). P. 231–238. DOI: 10.15421/021736.

³² Interconnection of the immune system and the intensity of the oxidative processes under conditions of prolonged exposure to small doses of radiation / V. Sokolenko et al. *Regulatory Mechanisms in Biosystems*. 2018. № 9(2). P. 167–176. DOI: 10.15421/021825.

³³ Білокур Д. Показники неспецифічного антиінфекційного захисту у осіб з територій посиленого радіоекологічного контролю Сумської області. *Вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки*. Серія «Біологічні науки». 2018. № 4 (377). С. 86–91.

³⁴ Білокур Д., Львов О., Шейко В. Динаміка показників гуморального імунітету у осіб з контамінованих територій Сумської області. *Вісник проблем біології і медицини*. 2018. № 3 (145). С. 59–62. DOI: 10.29254/2077-4214-2018-3-1-145-59-62.

³⁵ Білокур Д. Динаміка показників клітинного імунітету у осіб з контамінованих територій Сумської області. *Вісник проблем біології і медицини*. 2018. Вип. 4. Т. 2 (147). С. 113–116. DOI: 10.29254/2077-4214-2018-4-2-147.

³⁶ Higher free triiodothyronine is associated with non-alcoholic fatty liver disease in euthyroid subjects: The lifelines cohort study / E. van den Berg et al. *Metabolism*. 2017. № 67. P. 62–71. DOI: 10.1016/j.metabol.2016.11.002.

³⁷ Hidaka Y. Chronic thyroiditis (Hashimoto's disease). *Nippon Rinsho*. 2005. № 63 (10). P. 111–115.

³⁸ Establishment of clinical diagnosis model of Graves' disease and Hashimoto's thyroiditis / Z. Cui et al. *JTransl. Med*. 2019. № 17 (1). P. 11. DOI: 10.1186/s12967-018-1765-3.

However, most of the data on the involvement of cellular and humoral factors of the immune system, the occurrence and formation of autoimmune and allergic conditions are contradictory and incomplete.

So, we think, all the above-mentioned evidences determined the timeliness of our research and defined its goal – to ascertain the interconnection of some indicators of the immune system and thyroid status of individuals from contaminated areas of Sumy region.

1. Materials and methods of the research

In 2018 there were examined 30 individuals including the ones from contaminated areas (control group, 20 individuals) and residents from the enhanced radiological monitoring areas (IV-radiation zone; soil contamination density with cesium isotopes-137 $3,7 \times 10^4$ – $18,5 \times 10^4$ Bq/m²). All the examined individuals were students or staff members of Sumy State Teachers` Training University at the age from 18 to 35 and during the examination they had no acute diseases. Statistically, there were no significant difference between sexes of the examined individuals (women were examined during the follicular phase of menstrual period) that is why they were examined as a unitary group.

The total number of leukocytes was calculated with hemocytometer, absolute and relative quantities of their populations were calculated with help of Romanowski-Giemsa staining. Cell-surface antigen expression with Peripheral Blood Leukocytes was determined by means of immunofluorescence using monoclonal antibody to LT 3 (for testing the expression of Pan-T-cells CD3), LT 4 (for testing the activity expression of T-helper-cells CD4), LT 8 (for testing the expression of CD8), LNK 16 (for testing the expression of CD16). The level of immunoglobulins in serum was determined with the help of radial immunodiffusion technique (Mancini) using monotypic serum against IgG (H), IgM (H), IgA (H). The immunoregulatory index was calculated³⁹.

Thyrotropic hormone (TTH) content was determined using a RIA-TTH test kit (Immunotech, Czech Republic). The content of thyroxine (T4) in the serum was examined using a test kit of rio-t4-iPr, triiodothyronine (T3) – rio-t3-iPr (Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Belarus).

The examinations of the volunteers and their blood sampling were held by the medical staff of the Laboratory and Diagnostic Center “Dyagnostyka Zdorov’ya” (Sumy, Ukraine). The blood sampling took place in the morning; all the individuals were in the fasted state. Status data about the radiation contamination was received at sanitary-epidemiological agency (Sumy, Ukraine).

³⁹ Меньшиков В. Лабораторные методы исследования в клинике. Москва : Медицина, 1987.

The statistical process was performed with help of Microsoft Excel with various statistics methods. The authenticity of significance between samples was determined with the Student's T-test. The average values are given as $M \pm m$, where M is arithmetic average and m is a standard error of the mean. Deviation with $P < 0,05$ was considered as a significant one. Correlation analysis was performed using the Pearson correlation coefficient.

The research was done in compliance with bioethical standards and according to the current legislation of Ukraine⁴⁰. All the volunteers gave the written permission for participation in the examination.

2. Immune status of individuals from the territories of the intensified radioecological control of Sumy region

Extreme factors of various kinds affecting the body trigger compensatory-adaptive mechanisms, which accordingly change metabolism and functional state organs and tissues. A single or short-term exposure to these factors, as a rule, does not lead to a stable restructuring of the mechanisms of regulation of homeostasis, where as prolonged and repeated stress can become the basis of stress-induced development of pathology, including the immune system^{41;42}.

Systemic immunity indicators of residents from contaminated and conditionally ecologically balanced environment areas of Sumy region that are given in the table, show that over-researched period there is the absolute amount of leukocytes of residents from contaminated areas and has a tendency to decrease.

The absolute amount number of eosinophiles has grown up by 2,67 times and the relative number of eosinophiles has grown up by 2,75 times relative to the values of the control group of which is within the homeostatic norm. Indicators of both groups are within normal.

The absolute and the relative number of basophils level decrease were committed by 2,0 and 1,8 times in the study group and doesn't exceed a clinical standard. Absolute neutrophil level decrease was committed by 12%. At the same time, the decrease of relative number of monocytes by 1,26 times, respectively, reaches reliable values.

During the research process, the total number of lymphocytes in the control and experimental group are within the clinical norm.

⁴⁰ Додатковий протокол до Конвенції про права людини та біомедицину в галузі біомедичних досліджень (ETS № 195) / Верховна Рада України.

⁴¹ Larzelere M., Jones G. Stress and health. Primary Care. *Clinics in Office Practice*. 2008, № 35 (4). P. 839–856. DOI: 10.1016/j.pop.2008.07.011.

⁴² Кубасов Р. Гормональные изменения в ответ на экстремальные факторы внешней среды. *Вестник Российской академии медицинских наук*. 2014. № 69 (9–10). С. 102–109.

Table 1

Indicators of systemic immunity of individuals from contaminated and conditionally ecologically balanced environment territories of Sumy region

Indicator	Clinical norm	Control group (M ± m), N = 20	Experimental group (M ± m), N = 30
Leukocytes, 10 ⁹ /l	4–12	6,13 ± 0,15	5,99 ± 0,17
Eosinophils, 10 ⁹ /l	0,02–0,3	0,06 ± 0,01	0,16 ± 0,01
Eosinophils, %	0,5–5	1,00 ± 0,03	2,75 ± 0,05*
Basophils, 10 ⁹ /l	0,0–0,065	0,03 ± 0,01	0,015 ± 0,01
Basophils, %	0–1	0,45 ± 0,08	0,25 ± 0,06*
Neutrophils, 10 ⁹ /l	2,0–5,8	3,71 ± 0,07	3,27 ± 0,04*
Neutrophils, %	48–78	60,52 ± 0,54	54,58 ± 0,47
Monocytes, 10 ⁹ /l	0,09–0,6	0,45 ± 0,08	0,35 ± 0,06
Monocytes, %	3–11	7,34 ± 0,13	5,83 ± 0,11*
Lymphocytes, 10 ⁹ /l	1–5	1,88 ± 0,15	2,19 ± 0,19
Lymphocytes, %	20–40	30,67 ± 0,24	36,50 ± 0,27*
CD3, 10 ⁹ /l	0,4–3,8	0,96 ± 0,03	1,15 ± 0,05
CD3, %	50,0–80,0	50,90 ± 0,26	52,50 ± 0,34
CD4, 10 ⁹ /l	0,2–2,2	0,45 ± 0,07	0,52 ± 0,09
CD4, %	33,0–46,0	46,87 ± 0,13	45,08 ± 0,17
CD8, 10 ⁹ /l	0,1–1,4	0,27 ± 0,06	0,34 ± 0,06
CD8, %	17,0–30,0	28,10 ± 0,14	29,92 ± 0,20
Immunoregulatory index (CD4 / CD8), c.u.	1,4–2,0	1,67 ± 0,08	1,53 ± 0,10
CD16, 10 ⁹ /l	0,08–1,1	0,24 ± 0,02	0,29 ± 0,03
CD16, %	12–23	20,08 ± 0,23	25,00 ± 0,33*
CD22, 10 ⁹ /l	0,12–1,48	0,58 ± 0,16	0,49 ± 0,18
CD22, %	17–31	29,02 ± 0,23	22,50 ± 0,25*
Ig G, g/l	9–20	10,35 ± 0,27	10,27 ± 0,24
Ig M, g/l	0,7–3,7	1,24 ± 0,19	1,03 ± 0,12*
Ig A, g/l	0,9–5,0	1,77 ± 0,13	1,96 ± 0,16

* – $P < 0,05$ – the significance of the difference between the control and experimental groups.

The absolute and relative number of basophils level decrease were committed by 2,0 and 1,8 times in the study group and doesn't exceed a clinical standard. Absolute neutrophil level decrease was committed by 12%. At the same time, the decrease of relative number of monocytes by 1,26 times, respectively, reaches reliable values.

During the research process, the total number of lymphocytes in the control and experimental group are within the clinical norm.

The absolute number of lymphocytes among residents of contaminated areas of Sumy region shows a measure of growth. The relative number of lymphocytes in the experimental group has grown up by 1,19 times relative to the values of the control group over the research period.

Also the absolute number of CD4-lymphocytes (by 13,5%), absolute and relative level of CD3-lymphocytes (by 16,5 and 3,05%), and CD8-lymphocytes (by 20,6 and 6,08%) show a measure of growth in the

study group and doesn't exceed a clinical standard. But the relative number of CD4-lymphocytes shows a measure of decline by 13,5% (in comparison with the values of this indicator of residents from conditionally ecologically balanced environment areas of Sumy region) and exceeds the clinical norm.

During the research period the immunoregulatory index of residents from enhanced radioecological monitoring areas shows a slight tendency to decrease. The NK indicators test shows the rise of natural killers (by 17 and 19,7%) in peripheral blood against reduction of mononuclear forms.

Absolute and relative number of B-lymphocytes with CD 22 phenotype decrease by 17 and 23,7% in the researched time period. It was found a decrease of IgG among the residents of enhanced radiological monitoring areas; it was also found that the lowering of IgM related to the control value by 1,2 times. During the research contents of IgA growth by 9,7%.

3. Interconnection of some indicators of the immune system and thyroid status of individuals from contaminated areas of Sumy region

In the formation of the regulation of the compensation mechanism for various extreme factors affecting the body, the endocrine system is assigned one of the leading roles. The adequacy and nature of adaptive changes in the body, which ensure the restoration and maintenance of the constancy of the internal environment of the organism as a whole, depend on changes in hormonal secretion⁴³.

Indicators of the thyroid system of residents from contaminated and conditionally ecologically balanced environment areas of Sumy region are given in Table 2.

According to the results of medical history among the surveyed no persons with clinical manifestations of thyroid pathology were found.

According to the results of the survey it was established that in the territories of the enhanced radio-ecological control of Sumy region (4th radiation zone; density of soil contamination with isotopes of cesium-137 from 1 to 5 Ki / km²) all analyzed parameters are within the clinical norm.

The level of thyrotropic hormone of individuals from contaminated territories shows the rise by 1,19 times. The number of triiodothyronine shows a measure of decrease and the level of thyroxine of residents from enhanced radioecological monitoring areas shows a measure of growth by 1,05 times (for both indicators).

The content of antibodies to thyroperoxidase also has grown up by 8,6%.

⁴³ Charmandari E., Tsigos C., Chrousos G. Endocrinology of the stress response. *Annual Review of Physiology*. 2005. № 67. P. 259–284. DOI: 10.1146/annurev.physiol.67.040403.120816.

Table 2

Indicators of thyroid status of individuals from contaminated and conditionally ecologically balanced environment territories of Sumy region

Indicator	Clinical norm	Control group (M ± m), N = 20	Experimental group (M ± m), N = 30
Thyrotropic hormone (TTH), mc units / ml	0,3–4,2	2,51 ± 0,34	2,99 ± 0,23
Triiodothyronine general (T ₃), pmol / l	3,1–6,8	5,06 ± 0,46	4,82 ± 0,35
Thyroxin general (T ₄), pmol / l	12,0–22,0	13,84 ± 0,23	14,52 ± 0,29
Antibodies to thyroperoxidase (ATPO), mc units / ml	0–30	15,96 ± 0,71	17,46 ± 0,66

In healthy individuals, it is difficult to analyze the interrelated changes in endocrine regulation and metabolism, the immune system, since fluctuations within the normal levels of hormones, metabolites, and indicators of systemic immunity are quite significant. However, studies of hormonal-metabolic, hormonal-immunological relationships in individuals who have been exposed to prolonged exposure to factors requiring the mobilization of regulatory systems (including prolonged low-intensity exposure) may indicate the features of their regulation.

Correlation analysis showed that the inhabitants of the territories, contaminated with radionuclides, regardless of thyroid status, there is a positive relationship between:

- the content of TTH and level of CD3-lymphocytes ($r = 0,38$);
- the level of T₃ and relative number of neutrophils ($r = -0,48$), absolute number of CD3-lymphocytes ($r = 0,64$); content of IgM ($r = 0,93$);
- the level of T₄ and absolute and relative number of CD8-lymphocytes ($r = 0,50$; $r = 0,48$), content of IgM ($r = 0,51$);
- the content of ATPO (Fig. 1.) and level of natural killers ($r = 0,49$).

There is a negative relationship between the level of T₃ (Fig. 2.) and relative number of basophils ($r = -0,85$), CD3-lymphocytes ($r = -0,9$); level of natural killers ($r = -0,38$); content of Ig A ($r = -0,87$).

Also there is a negative correlation of the level of T₄ (Fig. 3.) and relative number of: basophils ($r = -0,40$); CD3-lymphocytes ($r = -0,57$); CD4-lymphocytes ($r = -0,39$); contents of IgG ($r = -0,58$) and Ig A ($r = -0,45$).

Scientific sources testify in recent years, the perception of stress as an extensive systemic response of the organism, which, under certain conditions, can cause impaired function of many physiological systems as expanded considerably⁴⁴.

⁴⁴ Interconnection of the immune system and the intensity of the oxidative processes under conditions of prolonged exposure to small doses of radiation / V. Sokolenko et al. *Regulatory Mechanisms in Biosystems*. 2018. № 9 (2). P. 167–176. DOI: 10.15421/021825.

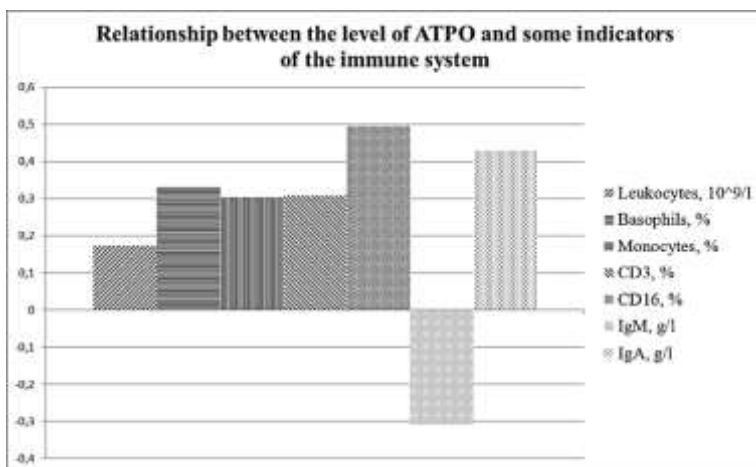


Fig. 1. Interconnection of indicators of the immune system and antibodies to thyroperoxidase of individuals from the territory of enhanced radioecological monitoring of Sumy region

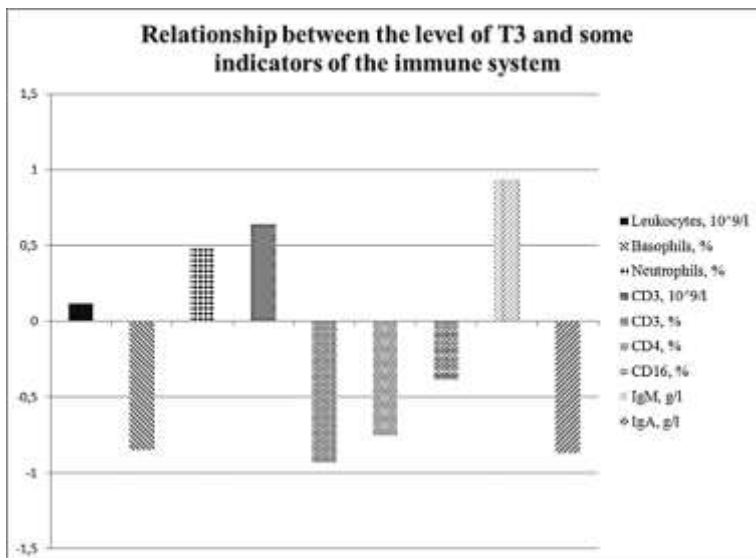


Fig. 2. Interconnection of indicators of the immune system and triiodothyronine of individuals from contaminated areas of Sumy region

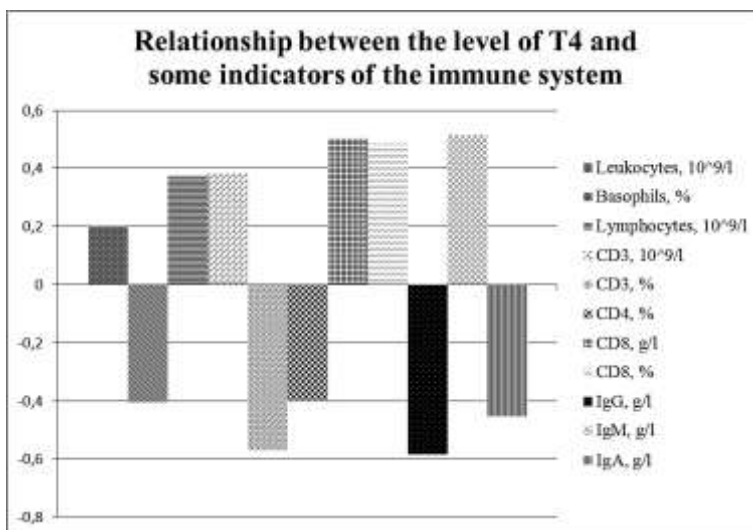


Fig. 3. Interconnection of indicators of the immune system and thyroxin of individuals from radiation-polluted territories of Sumy region

During critical life-threatening illnesses, the increase in cortisol levels was accompanied by a decrease in T_3 concentration and an increase in TTH and T_4 levels⁴⁵.

In the mechanisms of regulation of homeostasis of the body to provide adaptation in response to stress effects of changes in hormonal secretion, immune regulation is a kind of cascade of closely interrelated reactions.⁴⁶

As is known from scientific sources, autoimmune diseases of the thyroid gland are characterized by a loss of immunological tolerance to their own antigens in genetically predisposed individuals. As a result, the body's own proteins become antigens, for the removal of which the humoral and cellular parts of the immune system are involved. Thus, the chain of events of developing autoimmune inflammation, tissue destruction, stimulation of metabolism, increased growth, or suppression of the mitotic activity

⁴⁵ Vermes I., Beishuizen A. The neuroendocrinology and immunology of critical illness. *Neuroimmune Biology*. 2007. № 7. P. 291–317. DOI: 10.1016/S1567-7443(07)00216-5.

⁴⁶ Иванова Г., Горобец Л. Психоиммунноэндокринный статус больных аутоиммунным тиреоидитом (клинико-терапевтические аспекты). *Сибирский вестник психиатрии и наркологии*. 2010. № 2 (59). С. 57–62.

of thyrocytes is possible. Certain combinations of these immune reactions lead to the development of various AIG (DTG or AIT)^{47; 48}.

CONCLUSIONS

Thus, by investigating the indicators of systemic immunity of individuals in the contaminated territories of the Sumy region (IV-radiation zone), results have been obtained indicating the functional load of cellular link (due to the tendency to increase the number of T-lymphocytes of all subpopulations (CD3, CD4, CD8), as well as the decrease of IRI by 8,4% in the experimental group.

Besides, the obtained results indicate the functional load of a humoral link of systemic immunity (due to the tendency to decrease absolute and relative number of B-lymphocytes (CD22)). At the same time, there is a certain dynamics of the absolute and relative number of major classes of immune cells, as well as changes in the levels of serum immunoglobulins of classes A and M (may indicate the presence of compensatory mechanisms in response to stress effects).

According to the results of the hormonal examination of individuals from contaminated territories (that coinciding with the scientific data sources) there are the increase in cortisol levels was accompanied by a decrease in T₃ concentration and an increase in TTH and T₄ levels.

As a result of our study, a certain cohort of the population who underwent an immunological and hormonal examination and received a cut-off value of some of the parameters analyzed was asked to seek qualified medical care by an endocrinologist. As a result, in one male (18 years old) of the experimental group according to ultrasound examination and according to the opinion of a specialist, a case of autoimmune thyroiditis was registered.

In our opinion, the obtained results can be explained by the remoteness of the study area from the epicenter of the nuclear explosion, the insignificant half-life period of cesium isotopes-137 and decay period of iodine-131, as well as the stochasticity of the effects of prolonged effects of low doses of ionizing radiation on the human body.

The obtained results point to the necessity of studying the compensatory mechanisms of the immune system and their potential in providing an effective integrative activity of the human body. At the same time, they indicate the need for immunological surveys for the population in the territories of the intensified radioecological control of our state (and in

⁴⁷ Состояние метаболизма лимфоцитов крови женщин с аутоиммунным тиреоидитом с различным состоянием функции щитовидной железы / С. Шагарова и др. *Медицинская иммунология*. 2009. № 11 (4–5). С. 366–367.

⁴⁸ Особенности метаболизма лимфоцитов крови у женщин с диффузным токсическим зобом в процессе лечения / В. Мацынина и др. *Сибирское медицинское обозрение*. 2012. № 4. С. 16–20.

particular, in Sumy region) with the aim of developing and applying immunorehabilitation measures for this category of population, since their organisms are under the prolonged exposure of the influence of the low-intensity ionizing emission. We believe, this research may serve as followings: basis for the formation of risk groups after the monitoring of the health status of the habitants of contaminated areas.

SUMMARY

The interconnection of some indicators of the immune system and thyroid status of individuals from the territories of the intensified radioecological control of Sumy region (IV-radiation zone; the density of soil contamination with isotopes of cesium-137 $3,7 \times 10^4 - 18,5 \times 10^4$ Bq/m²) is under investigation.

We observed 50 persons aged between 18–35 and divided them into a control group of volunteers who were from areas unaffected by radiation (20 people) and the main experimental group of people from territories of increased radio-ecological load (IV radiation zone, 30 people).

General methods of studying parameters of immunity and thyroid status were used. Statistical data has been processed. The research was carried out with the written consent of the volunteers in accordance with the bioethical norms and in compliance with the current legislation of Ukraine.

According to the results of the survey it was established that in the territories of the enhanced radio-ecological control of Sumy region (all analyzed parameters are within the clinical norm.

Nevertheless, the obtained results indicate the functional load of the cellular and humoral parts of systemic immune system among the population of radiation-polluted territories of the Sumy region. At the same time, the formation of compensatory mechanisms in response to low-intensity prolonged radiation irradiation is observed.

The individuals tested from territories polluted by radionuclides, has changed dependant on thyroid status, which can become a precondition for the development of stress-induced (including its radiation nature) pathology.

REFERENCES

1. Тридцять років Чорнобильської катастрофи: радіологічні та медичні наслідки : національна доповідь України / Д. Базика та ін. Київ : ДУ «Національний науковий центр радіаційної медицини Національної академії медичних наук України», 2016. 177 с.

2. Про організацію виконання постанов Верховної Ради Української РСР про порядок введення в дію законів Української РСР «Про правовий режим території, що зазнала радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи» та «Про статус і соціальний захист громадян, які постраждали внаслідок

чорнобильської катастрофи» : постанова Кабінету Міністрів України від 23 липня 1991 р. № 106.

3. Щорічна доповідь про стан здоров'я населення, санітарно-епідемічну ситуацію та результати діяльності системи охорони здоров'я України. 2017 р. / МОЗ України. ДУ «УІСД МОЗ України». Київ : МВЦ «Медінформ», 2018. 458 с.

4. Динаміка змін у поширеності хвороб та захворюваності дитячого населення райни за окремими класами хвороб після аварії на Чорнобильській АЕС / О. Волосовець та ін. *Світ медицини та біології*. 2018. № 3 (65). С. 33–42. DOI: 10.26724/2079-8334-2018-3-65-33-42.

5. Ярилин А. Иммунология. Москва : GEOTAR-Media, 2010. 752 с.

6. Risk of thyroid cancer in the Bryansk Oblast of the Russian Federation after the Chernobyl Power Station accident / S. Davis et al. *Radiation Research*. 2004. № 162 (3). P. 241–248. DOI: 10.1667/rr3233.

7. Ehemann C., Garbe P., Tuttle R. Autoimmune thyroid disease associated with environmental thyroidal irradiation. *Thyroid*. 2003. № 13 (5). P. 453–464. DOI: 10.1089/105072503322021115.

8. Gleeson M. Immune function in sport and exercise. *Journal of Applied Physiology*. 2007. № 103 (2). P. 693–699. DOI: 10.1152/jappphysiol.00008.2007.

9. Individual differences in cellular immune response to stress / S. Manuck et al. *Psychological Science*. 1991. № 2 (2). P. 111–115. DOI: 10.1111/j.1467-9280.1991.tb00110.x.

10. Effect of ionizing radiation on development process of T-cell population lymphocytes in Chernobyl children / M. Sheikh Sajjadih et al. *Iranian Journal of Radiation Research*. 2009. № 7 (3). P. 127–133. URL: Magiran.com/p731386.

11. The effect of ionizing radiation on the homeostasis and functional integrity of murine splenic regulatory T cells / A. Balogh et al. *Inflammation Research*. 2013. № 62 (2). P. 201–212. DOI: 10.1007/s00011-012-0567-y.

12. Kusunoki Y., Hayashi T. Long-lasting alterations of the immune system by ionizing radiation exposure: Implications for disease development among atomic bomb survivors. *International Journal of Radiation Biology*. 2008. № 84 (1). P. 1–14. DOI: 10.1080/09553000701616106.

13. T-cell immunosenescence and inflammatory response in atomic bomb survivors / Y. Kusunoki et al. *Radiation Research*. 2010. № 174 (6b). P. 870–876. DOI: 10.1667/RR1847.1.

14. High mobility group box-1 promotes the proliferation and migration of hepatic stellate cells via TLR4-dependent signal pathways of PI3K / Akt and JNK / F. Wang et al. *PloS One*. 2013. № 8 (5). P. 643–673. DOI: 10.1371/journal.pone.0064373.

15. Duffner P. Long-term effects of radiation therapy on cognitive and endocrine function in children with leukemia and brain tumors.

The Neurologist. 2004. № 10 (6). P. 293–310. DOI: 10.1097/01.nrl.0000144287.35993.96.

16. Effects of long-term low-level radiation exposure after the Chernobyl catastrophe on immunoglobulins in children residing in contaminated areas: prospective and cross-sectional studies / D. McMahon et al. *Environmental Health*. 2014. № 13 (1). P. 36–50. DOI: 10.1186/1476-069X-13-36.

17. Segerstrom S., Miller G. Psychological stress and the human immune system: A meta-analytic study of 30 years of inquiry. *Psychological Bulletin*. 2004. № 130 (4). P. 601. DOI: 10.1037/0033-2909.130.4.601.

18. Viru A., Viru M. Cortisol-essential adaptation hormone in exercise. *International Journal of Sports Medicine*. 2004. № 25 (6). P. 461–464. DOI: 10.1055/s-2004-821068.

19. Psychophysiological stress in tennis players during the first single match of a tournament / E. Filaire et al. *Psychoneuro-endocrinology*. 2009. № 34 (1). P. 150–157. DOI: 10.1016/j.psyneuen.2008.08.022.

20. John D., Boice Jr. Chapter 3 – From Chernobyl to Fukushima and Beyond – A focus on thyroid cancer. *Thyroid cancer and nuclear accidents. Long-term aftereffects of Chernobyl and Fukushima*. 2017. P. 21–32.

21. Non-cancer atherosclerotic effects associated with environmental and therapeutic radiation doses : The Chernobyl thyroid cancer children study / R. Bruno et al. *International Journal of Cardiology*. 2013. № 168 (4). P. 4255–4257. DOI: 10.1016/j.ijcard.2013.04.161.

22. Особливості ліпідного спектру крові у нащадків ліквідаторів аварії на ЧАЕС / М. Коренєв та ін. *Современная педиатрия*. 2009. № 3. С. 56–58.

23. Рожко А. Чернобыльская катастрофа: медико-биологические закономерности формирования и прогнозирование тиреоидной патологии у населения. *Міжнародний ендокринологічний журнал*. 2011. № 4. С. 84–93.

24. Low dose irradiation of thyroid cells reveals a unique transcriptomic and epigenetic signature in RET/PTC-positive cells / K. Abou-El-Ardat et al. *Mutation Research / Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*. 2012. № 731 (1). P. 27–40. DOI: 10.1016/j.mrfmmm.2011.10.006.

25. Fushiki S. Radiation hazards in children—lessons from Chernobyl, Three Mile Island and Fukushima. *Brain and Development*. 2013. № 35 (3). P. 220–227. DOI: 10.1016/j.braindev.2012.09.004.

26. Radiation and risk of thyroid cancer: Fukushima and Chernobyl / N. Takamura et al. *The Lancet Diabetes and Endocrinology*. 2016. № 4 (8). P. 647. DOI: 10.1016/S2213-8587(16)30112-7.

27. Contis G., Foley Jr. Depression, suicide ideation, and thyroid tumors among Ukrainian adolescents exposed as children to Chernobyl radiation. *Journal of clinical medicine research*. 2015. № 7 (5). P. 332–338. DOI: 10.14740/jocmr2018w.

28. Соколенко В., Соколенко С. Активність радіонуклідів і реалізація функцій імунної системи у мешканців радіаційно забруднених територій. *Вісник Дніпропетровського університету. Серія «Біологія, медицина»*. 2015. № 6 (2). С. 93–96. DOI: 10.15421/021517.

29. Соколенко В., Соколенко С. Вплив факторів стресової природи на показники імунної системи. *Вісник Черкаського університету. Біологічні науки*. 2015. № 19 (352). С. 110–114.

30. Соколенко В. Показники клітинного імунітету в осіб з певними особливостями тиреоїдного статусу за умов хронічного опромінення в малих дозах. *Вісник проблем біології і медицини*. 2016. № 1 (126). С. 403–409.

31. Sokolenko V., Sokolenko S. The interaction between lipid exchange and thyroid status in the conditions of prolonged influence of small doses of radiation. *Regulatory Mechanisms in Biosystems*. 2017. № 8 (2). P. 231–238. DOI: 10.15421/021736.

32. Interconnection of the immune system and the intensity of the oxidative processes under conditions of prolonged exposure to small doses of radiation / V. Sokolenko et al. *Regulatory Mechanisms in Biosystems*. 2018. № 9 (2). P. 167–176. DOI: 10.15421/021825.

33. Білокур Д. Показники неспецифічного антиінфекційного захисту у осіб з територій посиленого радіоекологічного контролю Сумської області. *Вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки. Серія «Біологічні науки»*. 2018. № 4 (377). С. 86–91.

34. Білокур Д., Львов О., Шейко В. Динаміка показників гуморального імунітету у осіб з контамінованих територій Сумської області. *Вісник проблем біології і медицини*. 2018. № 3 (145). С. 59–62. DOI: 10.29254/2077-4214-2018-3-1-145-59-62.

35. Білокур Д. Динаміка показників клітинного імунітету в осіб з контамінованих територій Сумської області. *Вісник проблем біології і медицини*. 2018. Вип. 4. Т. 2 (147). С. 113–116. DOI: 10.29254/2077-4214-2018-4-2-147.

36. Higher free triiodothyronine is associated with non-alcoholic fatty liver disease in euthyroid subjects : The lifelines cohort study / E. van den Berg et al. *Metabolism*. 2017. № 67. P. 62–71. DOI: 10.1016/j.metabol.2016.11.002.

37. Hidaka Y. Chronic thyroiditis (Hashimoto's disease). *Nippon Rinsho*. 2005. № 63 (10). P. 111–115.

38. Establishment of clinical diagnosis model of Graves' disease and Hashimoto's thyroiditis / Z. Cui et al. *J Transl. Med*. 2019. № 17 (1). P. 11. DOI: 10.1186/s12967-018-1765-3.

39. Меньшиков В. Лабораторные методы исследования в клинике Москва : Медицина, 1987.

40. Додатковий протокол до Конвенції про права людини та біомедицину в галузі біомедичних досліджень (ETS № 195) / Верховна Рада України.

41. Larzelere M., Jones G. Stress and health. Primary Care. *Clinics in Office Practice*. 2008. № 35 (4). P. 839–856. DOI: 10.1016/j.por.2008.07.011.

42. Кубасов Р. Гормональные изменения в ответ на экстремальные факторы внешней среды. Вестник Российской академии медицинских наук. 2014. № 69 (9–10). С. 102–109.

43. Charmandari E., Tsigos C., Chrousos G. Endocrinology of the stress response. *Annual Review Physiology*. 2005. № 67. P. 259–284. DOI: 10.1146/annurev.physiol.67.040403.120816.

44. Vermes I., Beishuizen A. The neuroendocrinology and immunology of critical illness. *Neuroimmune Biology*. 2007. 7. P. 291–317. DOI: 10.1016/S1567-7443(07)00216-5.

45. Иванова Г., Горобец Л. Н. Психоиммунноэндокринный статус больных аутоиммунным тиреоидитом (клинико-терапевтические аспекты). *Сибирский вестник психиатрии и наркологии*. 2010. № 2 (59). С. 57–62.

46. Состояние метаболизма лимфоцитов крови женщин с аутоиммунным тиреоидитом с различным состоянием функции щитовидной железы / С. Шагарова. *Медицинская иммунология*. 2009. № 11 (4–5). С. 366–367.

47. Особенности метаболизма лимфоцитов крови у женщин с диффузным токсическим зобом в процессе лечения / В. Мацынина. *Сибирское медицинское обозрение*. 2012. № 4. С. 16–20.

Information about authors:

Bilokur D. O.,

Postgraduate Student of the Department of Human and Animals Biology
Sumy State Pedagogical University named after A. S. Makarenko
87, Romenska str., Sumy, 40002, Ukraine

Sheiko V. H.,

Doctor of Biological Sciences,
Professor at the Department of Human and Animals Biology
Sumy State Pedagogical University named after A. S. Makarenko
87, Romenska str., Sumy, 40002, Ukraine

AMENDMENTS TO THE CONTENT OF AMINO ACIDS IN MEAT OF SLAUGHTER TARINS IN THE PROCESS OF WASHING AND DISINFECTING MEANS

Bogatko N. M.

INTRODUCTION

State risk-oriented control exercised by veterinary specialists envisages taking measures to check the compliance of market operators with the requirements of the legislation on safety and individual indicators of food quality, as well as eliminating the consequences of non-compliance and holding them accountable for violations of relevant requirements¹. The risk assessment shall include the identification of a hazardous factor – biological, chemical and physical, the characterization and evaluation of its impact on the safety of the meat of slaughtered animals. Therefore, in order to obtain safe food products, it is necessary to carry out risk-oriented monitoring of the detection of a dangerous chemical factor, namely detergents in slaughtered animals for production and circulation due to breach of terms and timing². Therefore, it is necessary to establish the nutritional value of such meat by its chemical composition, energy value, taste properties and digestibility, and biological value should be taken into account due to the balance of essential amino acids³.

Food market operators for their production and circulation must comply with food law at all stages of their production and circulation; to develop, implement and apply permanent procedures based on the principles of the system of analysis of dangerous factors and control at critical points (HACCP systems)⁴. And state control should be carried out on the principle of safety priority in matters of life and human health over any other interests and goals in the sphere of economic activity⁵.

¹ On State Control of Compliance with Food, Feed, Animal By-Products, Animal Health and Welfare : The Law of Ukraine № 2042–VII, 18.05.2017. 43 p.

² Bogatko N. Safety and quality of slaughtered animal meat when treated with alkaline detergents. *Scientific and Practical Journal of Veterinary Medicine, Livestock Technology and Environmental Management*. Kharkiv, 2019. № 4.P. 12–18. DOI: 10.31890/vtp.2019.04.02.

³ Hulebak K., Schlosser W. Hazard analysis and critical control point (HACCP) history and conceptual overview. *Riskanalysis*. 2012. № 22 (3). P. 547–552. DOI: 10.1111/0272-4332.000383.

⁴ On basis principles and requirements for safety and quality of food : The Law of Ukraine № 1602–VII from 22.07.2014. Approved. Verhovna Rada of Ukraine. 64 p.

⁵ The role of hazard- and risk-based approaches in ensuring food safety / S. Barlow et al. *Trends in Food Science & Technology*. 2015. Vol. 46. P. 176–188.

Animal proteins are better balanced in amino acid composition, more responsive to the human body in essential amino acids. The digestibility of animal proteins reaches 70–90%, while the plant protein – 64–75%. Meat proteins provide for the development and metabolism of the body, serve as a material for the construction of cells, tissues and organs, the formation of enzymes and hormones. Researchers say that a person's annual need for high-grade protein is 25 kg, and insufficient protein supply causes impaired brain development, central nervous system, organs of the secretion, circulatory system⁶.

In terms of absolute number of essential amino acids, meat proteins of animals of different species do not differ significantly, although beef is superior to other animal species⁷.

Scientists found that pork and beef pate had higher threonine content (amino acid score of 107 and 112%, respectively), valine (108 and 112%), leucine (108 and 111%), isoleucine (105 and 107%), as well as lysine (116 and 120%), which deficiency in children can cause growth retardation, bone calcification disorders, muscle dystrophy⁸. The amino acid score in beef and pork meat pies was within FAO ideal protein units: valine – 5.0; isoleucine – 4.0; leucine – 7.0; lysine – 5.5; threonine – 4.0; tryptophan – 1.0; phenylvinyl + tyrosine – 6.0; The methionine + cysteine limit was 3.5 (amino acid score in meat pate 85 and 91%). Meat products are a source of many selective substances that positively affect the functions of the human body and the addition of certain chemical compounds to the meat product can adversely affect⁹.

Therefore, in order to establish a chemical hazard for the production and circulation of slaughtered animal meat, it is necessary to apply simple chemical studies using rapid tests carried out at the place of the state control measures.

International legislation requires testing of chemicals in foodstuffs to assess the adverse effects and protection of humans, animals and the environment¹⁰, and to implement an effective monitoring system for

⁶ Birta G. Commodity characteristics of pig production. *Nutritional value of pork meat*. 2019. URL: <https://westudents.com.ua ›glavy› 90505-8-harchovka-tsnst-mysa-svinjns.html>.

⁷ Nutritional and biological value of meat and meat products. 2019. URL: <studopedia.org/13-118914.html>.

⁸ Borsolyuk L., Wojciechowska S., Shelkova T. Investigation of amino acid composition and relative biological value of functional meat pates. *Innovative development of the food industry* : Materials VII Intern. Research Practice Conf. November 21, YAN NAR. 2019. P. 19–22.

⁹ Desarrollo de productos carnicos funcionales : utilizacion de harina de quinua / M. Pena et al. *Alimentos, Ciencia e Investigacion*. 2015. № 23 (1). P. 21–36.

¹⁰ Council Directive EU 89/320/EEC of 9 June 1988 on the approximation of the laws of the EU Member States relating to the inspection and verification of compliance with established rules for laboratories (UPL) (88/320/EEC) to carry out organizational procedures and conditions under which planned, conducted, recorded and presented the results of tests of chemicals used in industry to assess the effects of such substances on humans, animals and the environment. 16 p.

detecting in the meat of prohibited substances some pollutants from the environment¹¹.

Therefore, the question now is to develop express methods of controlling the chemical hazardous factor in the meat of slaughtered animals in the case of detergents and to test the content of amino acids in meat of different quality.

The *purpose* is to establish the amino acid composition of beef, pork, lamb and goat fresh, questionable freshness and processed detergents.

The task is to evaluate the content of amino acids in the meat of slaughtered animals of different quality and in the case of detergent treatment to conceal the signs of poor food.

Material and methods. The study included meat samples of slaughtered animals from the longest back muscle of 126, which were selected from the production and handling capacity of slaughtered animals. which were fresh and questionable and also processed: beef with formalin solution (10%) and chlorine solution (chlorine activity 3%); pork – solution of hydrogen peroxide with a mass concentration of 5% and alkaline detergents; mutton – potassium permanganate solution with a mass concentration of 5%; meat of goat – a solution of acetic acid (10%), which was selected from the production and circulation facilities in the Kiev region.

It has been previously established by express methods of detection of meat of different quality according to the conventional methods¹² and by the express patented methods for the establishment of treatment with detergents and disinfectants¹³.

A mixture of concentrated nitric and sulfuric acids in a ratio of 1:25, which was applied to the surface of muscle tissue of pork, beef, lamb, goat, 2,5 x 3,0 cm in size and in 4–6 minutes, was used to detect the processing of meat with formalin solution. Set the color change: purple-red (with falsification by formalin solution) or yellow-brown (in the absence of falsification)¹⁴.

To identify the meat processing of chlorine solution, 2,0–2,1 cm³ of meat-water extract was used in a ratio of 1:2, to which reagents were added

¹¹ Council Directive EU No 23/96 of 29 April 1996 on measures to control individual substances and their residual content in live animals and animal products, adopted in violation of EEC Directives 85/358 and Regulation 89/187/ EEC and 91/664/ EEC. 23 p.

¹² Meat. Methods of chemical and microscopic analysis of freshness. GOST 23392–2016. Date of introduction: 01.01.1980. Change 10.18.2016. Moscow : Standartinform, 2016. 7 p. ; Rules of pre-slaughter veterinary inspection of animals and veterinary-sanitary examination of meat and meat products : Order of the State Department of Veterinary Medicine of 21.06.2002. № 28. 46 p.

¹³ Bogatko N. Control of the safety of meat of slaughtered animals by falsification by express methods : scientific and methodological recommendations. Bila Tserkva, 2019. 26 p.

¹⁴ A method of determining the falsification of meat of slaughtered animals and poultry by formalin treatment / N. Bogatko et al. Patent of Ukraine for utility model 81943, IPC G01N 33/12 (2013.01). № u 2013 02270 ; claimed 02.25.2013 ; publ. 10.07.2013. Bul. № 13. 4 p.

sequentially: 0,2–0,3 cm³ of potassium iodide solution with a mass concentration of 5,0%, 0,2–0,3 cm³ of a solution of water-soluble starch with a mass concentration of 2,0% and 2,0–2,1 cm³ of concentrated hydrochloric acid, and after 1–4 minutes the presence of color: blue (by adulteration with a solution) chlorine) or colorless (in the absence of falsification)¹⁵.

0,5–0,6 cm³ of concentrated sulfuric acid and 0,2–0,4 cm³ of iodide-potassium starch applied to the surface of muscle tissue of pork, beef, lamb, goat were used to detect the treatment of meat with hydrogen peroxide solution. 1,5 x 2,0 cm in size and after 1–5 minutes the presence of color was determined: light blue (by adulteration with a solution of hydrogen peroxide) or without color formation (in the absence of adulteration)¹⁶.

0,5–0,6 cm³ of sodium hydroxide solution with a mass concentration of 0,1 mol/dm³ and 0,1–0,2 cm³ indicator of an alcohol solution of phenolphthalein with a mass concentration of 1% were used to detect the processing of meat with a solution of acetic acid. was applied to the surface of the muscle tissue of pork, beef, lamb, goat with an area of 2,0 x 2,5 cm and after 0,5–1,0 minutes established the presence or absence of color: pink (by adulteration with acetic acid solution) or without color formation (in the absence of falsification)¹⁷.

To identify the processing of meat with a solution of potassium permanganate used 0,4–0,5 cm³ solution of sulfuric acid with a mass concentration of 0,5 mol/dm³, which was applied to the surface of the muscle tissue of pork, beef, lamb, goat size 2,0 x 2,5 cm and after 0,5–1,0 minutes the presence of color was determined: slightly pink (with falsification by a solution of potassium permanganate) or without color formation (in the absence of falsification)¹⁸.

To identify the processing of meat with alkaline detergent solutions used 0,2–0,3 cm³ alcohol solution of bromothymol blue with a mass concentration of 0.04%, which was applied to the surface of the muscle tissue of pork, beef, lamb, goat size 2,0 x 2,5 cm and after 2–3 seconds established the presence of a light yellow color (negative reaction – no falsification) or the

¹⁵ The method of determining the adulteration of meat of slaughtered animals and poultry by chlorine treatment / N. Bogatko et al. Patent of Ukraine for utility model 81944, IPC G01N 33/12 (2013.01). № u 2013 02271 ; claimed 02.25.2013 ; publ. 10.07.2013. Bul. № 13. 4 p.

¹⁶ The method of determining the adulteration of meat of slaughtered animals and poultry by treatment with hydrogen peroxide / N. Bogatko et al. Patent of Ukraine for utility model 81945, IPC G01N 33/12 (2013.01). № u 2013 02273 ; claimed 02.25.2013 ; publ. 10.07.2013. Bul. № 13. 3 p.

¹⁷ The method of determining the adulteration of meat of slaughtered animals and poultry by treatment with acetic acid / M. Bogatko et al. Patent of Ukraine for utility model 102019, IPC G01N 33/12 (2006.01). № u 2015 03749 ; claimed 21.04.2015 ; publ. 12.10.2015. Bul. № 19. 4 p.

¹⁸ The method of determining the adulteration of the meat of slaughtered animals and poultry by treatment with a solution of potassium permanganate / M. Bogatko et al. Patent of Ukraine for utility model 102020, IPC G01N 33/12 (2006.01). № u 2015 03750 ; claimed 21.04.2015 ; publ. 12.10.2015. Bul. № 19. 3 p.

presence of blue-blue color of different intensity depending on the amount of alkaline detergents added: light blue (positive reaction) – the presence of alkaline detergents on the surface of muscle tissue up to 5,0%; blue-blue (positive reaction) – presence of application of alkaline detergents on the surface of muscle tissue more than 5,1%¹⁹.

Tests were carried out to determine the amino acid composition of meat of slaughtered animals of different quality (fresh, doubtful freshness and doubtful freshness for treatment with different detergents) in the Department of Lipid Biochemistry, Chromatography Unit of the Biochemistry Institute of the name of O.V. Palladin NAS of Ukraine by ion-exchange liquid chromatography on a TTT 339 automatic analyzer (production Czech Republic, Prague) by hydrolysis of the meat sample with hydrochloric acid and its deproteinization (protein deposition) to obtain the free amino acid extract and further separating the amino acids on the ion-exchange columns using lithium citrate buffers as eluent and calculating the peak area of each amino acid on the chromatogram and comparing it with the peak area of the amino acids at a known concentration. Comparison of these areas made the calculation of the absolute amount of amino acids in the analyzed sample. State-owned enterprise “Ukrmetrteststandart” recognizes the measuring capabilities of the Testing Biological Center of the Biochemistry Institute of the name of O.V. Palladin of the National Academy of Sciences of Ukraine under the certificate № PT-221/17 of 12.10.2017.

1. Establishment of amino acid composition in beef and pork for their treatment with detergents

Ion exchange column chromatography is used in an important area to determine the qualitative and quantitative analysis of peptides and proteins, which gives a valuable characterization of molecules, as well as to establish the amino acid composition of meat of slaughtered animals, which allows to track changes in meat that occur under the impact of detergents in the case of intentional application to conceal the poor quality of these foods. The results of amino acid content of beef of different quality: fresh, questionable freshness and treated with formalin and chlorine solutions are presented in table 1.

¹⁹ The method of determining the adulteration of the meat of slaughtered animals and poultry by treatment with alkaline detergents / M. Bogatko et al. Patent of Ukraine for utility model 116831, IPC G01N 33/12 (2006.01). № u 2016 12243 ; claimed 02.12.2016 ; publ. 12.06.2017. Bul. № 11. 4 p.

Table 1

Amino acid composition of beef of different quality, $M \pm m$, $n = 36$

Amino acids	Beef of different quality							
	Fresh beef (control)		Beef of dubious freshness		Beef treated with formalin solution (10%)		Beef treated with chlorine solution (chlorine activity 3%)	
	quantity, mg	% by mg	quantity, mg (***)	% by mg	quantity, mg (***)	% by mg	quantity, mg (***)	% by mg
Lysine	1,810 $\pm$ 0,0020	9,36	1,627 $\pm$ 0,0040	8,59	1,672 $\pm$ 0,0040	10,34	1,518 $\pm$ 0,0030	8,34
Histidine	0,674 $\pm$ 0,0020	3,49	0,727 $\pm$ 0,0060	3,84	0,369 $\pm$ 0,0018	2,28	0,711 $\pm$ 0,0021	3,90
Arginine	1,114 $\pm$ 0,0040	5,76	1,021 $\pm$ 0,0100	5,39	0,865 $\pm$ 0,0030	5,34	1,018 $\pm$ 0,0025	5,59
O-Proline	0,140 $\pm$ 0,0040	0,72	0,155 $\pm$ 0,0020	0,82	0,126 $\pm$ 0,0019	0,78	0,146 $\pm$ 0,0024	0,80
Aspartic acid	1,310 $\pm$ 0,0010	6,77	1,197 $\pm$ 0,0020	6,32	1,266 $\pm$ 0,0037	7,83	1,128 $\pm$ 0,0027	6,19
Threonine	0,921 $\pm$ 0,0030	4,76	0,862 $\pm$ 0,0020	4,55	0,783 $\pm$ 0,0031	4,840	0,922 $\pm$ 0,0078	5,06
Serine	0,794 $\pm$ 0,0020	4,11	0,757 $\pm$ 0,0020	3,99	0,674 $\pm$ 0,0030	4,16	0,804 $\pm$ 0,0027	4,41
Glutamic acid	3,597 $\pm$ 0,0030	18,61	3,443 $\pm$ 0,0030	18,18	2,872 $\pm$ 0,0060	17,75	2,816 $\pm$ 0,0051	15,46
Proline	0,828 $\pm$ 0,0060	4,28	0,893 $\pm$ 0,0020	4,71	0,604 $\pm$ 0,0020	3,73	0,797 $\pm$ 0,0028	4,38
Glycine	1,038 $\pm$ 0,0050	5,37	1,035 $\pm$ 0,0020	5,46	1,080 $\pm$ 0,0022	6,68	0,936 $\pm$ 0,0030	5,14
Alanine	1,229 $\pm$ 0,0070	6,36	1,148 $\pm$ 0,0030	6,06	1,149 $\pm$ 0,0023	7,10	1,138 $\pm$ 0,0020	6,25
Cystine	0,175 $\pm$ 0,0040	0,90	0,119 $\pm$ 0,0010	0,63	0,090 $\pm$ 0,0016	0,56	0,169 $\pm$ 0,0025	0,93
Valine	0,798 $\pm$ 0,0010	4,13	0,997 $\pm$ 0,0030	5,26	0,940 $\pm$ 0,0023	5,81	1,043 $\pm$ 0,0032	5,73
Methionine	0,558 $\pm$ 0,0050	2,89	0,548 $\pm$ 0,0040	2,89	0,433 $\pm$ 0,0016	2,68	0,597 $\pm$ 0,0031	3,28
Isoleucine	0,852 $\pm$ 0,0080	4,41	0,940 $\pm$ 0,0040	4,96	0,847 $\pm$ 0,0027	5,24	0,958 $\pm$ 0,0026	5,26
Leucine	1,905 $\pm$ 0,0090	9,86	1,823 $\pm$ 0,0040	9,62	1,551 $\pm$ 0,0040	9,59	1,793 $\pm$ 0,0040	9,84
Tyrosine	0,760 $\pm$ 0,0050	3,93	0,755 $\pm$ 0,0020	3,99	0,099 $\pm$ 0,0030	0,61	0,777 $\pm$ 0,0028	4,27
Phenylalanine	0,830 $\pm$ 0,0090	4,30	0,896 $\pm$ 0,0060	4,73	0,757 $\pm$ 0,0021	4,68	0,945 $\pm$ 0,0032	5,19
Summary content	19,332 $\pm$ 0,076	100,0	18,942 $\pm$ 0,056***	100,0	16,178 $\pm$ 0,044***	100,0	18,216 $\pm$ 0,044***	100,0

Note: *** – $p \leq 0,001$ – for all amino acids by the quantitative content in mg of beef of questionable freshness and treated with formalin and chlorine solutions.

The total amino acid content of beef of questionable freshness was $18,942 \pm 0,056$ mg, which was 1,02 times ($p \leq 0,001$) significantly decreased compared to the amino acid composition of fresh beef. This is characterized by a likely decrease in the quantitative content of such amino acids as:

cystine – 1,47 times ($p \leq 0,001$), lysine – 1,11 times ($p \leq 0,001$), arginine and aspartic acid – 1,09 times ($p < 0,001$), threonine and alanine – 1,07 times ($p \leq 0,001$), serine – 1,05 times ($p \leq 0,001$), glutamic acid and leucine – 1,04 times ($p < 0,001$), methionine – 1,02 times ($p \leq 0,001$).

But at the same time, the quantitative content of valine increased by 1,25 times ($p \leq 0,001$), O-proline – by 1,11 times ($p \leq 0,001$), isoleucine – by 1,10 times ($p \leq 0,001$) and histidine, proline, phenylalanine – 1,08 times ($p \leq 0,001$) compared to fresh beef, and the difference in indicators was significant. There is no significant difference in glycine and tyrosine content.

In the case of formalin solution (10%) beef of dubious freshness, the total amino acid content was significantly reduced by 1,19 times ($p \leq 0,001$) compared to the control (fresh beef) indicators due to a likely decrease in the number of 15 amino acids: tyrosine – by 7,68 ($p \leq 0,001$), cystine – 1,94 times ($p \leq 0,001$), histidine – 1,83 times ($p \leq 0,001$), proline – 1,37 times ($p \leq 0,001$), arginine and methionine – by 1,29 times ($p \leq 0,001$), glutamic acid – 1,25 times ($p \leq 0,001$), leucine – 1,23 times ($p \leq 0,001$), threonine and serine – 1,18 times ($p \leq 0,001$), phenylalanine – 1,10 times ($p \leq 0,001$), O-proline – 1,11 times ($p \leq 0,001$), lysine – 1,08 times ($p \leq 0,001$), alanine – 1,07 times ($p \leq 0,001$), aspartic acid – 1,03 times ($p \leq 0,001$). No significant difference in isoleucine content was established. However, there was a probable increase in valine by 1,18 times ($p \leq 0,001$) and glycine by 1,04 times ($p \leq 0,001$) compared to control values.

When treating beef of dubious freshness with a chlorine solution (chlorine activity of 3%), the total amino acid content was significantly reduced by 1,06 times ($p \leq 0,001$) compared to the controls (fresh beef). Namely, there was a probable decrease in the quantitative content of such amino acids as: glutamic acid – by 1,28 times ($p \leq 0,001$), lysine – by 1,19 times ($p \leq 0,001$), aspartic acid – by 1,16 times ($p \leq 0,001$), glycine – 1,11 times ($p \leq 0,001$), arginine – 1,09 times ($p \leq 0,001$), alanine – 1,08 times ($p \leq 0,001$), leucine – 1,06 times ($p \leq 0,001$), as well as proline and cystine – 1,04 times ($p \leq 0,001$) compared to control values.

Significant increase in beef treated with chlorine solution (chlorine activity of 3%) of some quantitative amino acid content, such as: valine – 1,31 times ($p \leq 0,001$), phenylalanine – 1,14 times ($p \leq 0,001$), isoleucine – in 1,12 times ($p \leq 0,001$), methionine – 1,07 times ($p \leq 0,001$), histidine – 1,05 times ($p \leq 0,001$), O-proline – 1,04 times ($p \leq 0,001$), tyrosine – 1,02 times ($p \leq 0,001$), and a slight significant increase in serine and threonine, respectively – 1,012 times ($p \leq 0,001$) and 1,001 times ($p \leq 0,001$) compared to control values.

In table 2 summarizes the content scor of beef cuts of different quality.

Table 2

The content scor in amino acids (%), $M \pm m$, $n = 36$

Amino acids	Fresh beef (control)	Beef of dubious freshness	Beef treated with formalin solution (10%)	Beef treated with chlorine solution (chlorine activity 3%)
Lysine	170 $\pm$ 0,52	156,00 $\pm$ 0,57***	188,00 $\pm$ 0,62***	152,00 $\pm$ 0,42***
Threonine	119,00 $\pm$ 0,47	114,00 $\pm$ 0,59***	121,00 $\pm$ 0,71*	127,00 $\pm$ 0,39***
Cystine	108,00 $\pm$ 0,54	101,00 $\pm$ 0,54***	92,00 $\pm$ 0,83***	120,00 $\pm$ 0,82***
Valin	83,00 $\pm$ 0,42	105,00 $\pm$ 0,82***	116,00 $\pm$ 0,61***	115,00 $\pm$ 0,41***
Isoleucine	110,00 $\pm$ 0,66	124,00 $\pm$ 0,90***	131,00 $\pm$ 0,70***	131,00 $\pm$ 0,44***
Leucine	141,00 $\pm$ 0,67	137,00 $\pm$ 0,58***	137,00 $\pm$ 0,67***	141,00 $\pm$ 0,51***
Tyrosine	137,00 $\pm$ 0,51	145,00 $\pm$ 0,59***	88,00 $\pm$ 0,49***	158,00 $\pm$ 0,47***

Note: * – $p \leq 0,05$; *** – $p \leq 0,001$.

In beef of questionable freshness and questionable freshness of chlorine solution treated (chlorine activity of 3%), the lysine scor was significantly decreased respectively by 1,09 times ($p \leq 0,001$) and 1,12 times ($p \leq 0,001$), and in formalin-treated beef (10%) – 1,11 times ($p < 0,001$) compared to fresh beef. The threonine scor of beef of questionable freshness was probably decreased by 1,04 times ($p \leq 0,001$), and in beef treated with chlorine and formalin solutions it was increased, respectively, by 1,07 times ($p \leq 0,001$) and 1,02 times ($p \leq 0,05$) compared to the indicators of fresh beef.

In beef of questionable freshness and formalin-treated beef, the cystinescor was significantly decreased – by 1,07 times ($p \leq 0,001$) and 1,17 times ($p \leq 0,001$), and in the treatment of beef with chlorine solution, it was increased by 1,11 times ($p \leq 0,001$). Also, the valine scor in beef of questionable freshness and questionable freshness of formalin and chlorine treated with the solution was significantly increased, respectively – by 1,27 times ($p \leq 0,001$), 1,40 times ($p \leq 0,001$) and 1,39 times ($p \leq 0,001$); the isoleucine scor was also likely increased by 1.13-fold ($p \leq 0,001$), 1,19-fold ($p \leq 0,001$) and 1,19-fold ($p \leq 0,001$), respectively. The leucine scor in beef of questionable freshness and treated with formalin solution was probably reduced by 1,03-fold ($p \leq 0,001$), and in beef treated with chlorine solution was constant and did not change – $141 \pm 0,51\%$. The tyrosine scor in beef of questionable freshness and treated with chlorine solution increased significantly, respectively, by 1,06 times ($p \leq 0,001$) and 1,15 times ($p \leq 0,001$), and in formalin-treated beef significantly decreased by 1,03 times ($p \leq 0,001$) compared to fresh beef.

Analysis of the amino acid composition of pork of different quality is presented in table 3.

Table 3

Amino acid composition of pork of different quality, $M \pm m$, $n = 36$

Amino acids	Pork of different quality							
	Fresh pork (control)		Pork of dubious freshness		Pork treated with hydrogen peroxide (5%)		The pork is treated with alkaline detergents and disinfectants	
	quantity, mg	% by mg	quantity, mg (***)	% by mg	quantity, mg (***)	% by mg	quantity, mg (***)	% by mg
Lysine	1,825 $\pm$ 0,0040	9,14	1,526 $\pm$ 0,0031	8,01	1,950 $\pm$ 0,0054	9,87	1,770 $\pm$ 0,0023	8,99
Histidine	0,915 $\pm$ 0,0023	4,58	1,117 $\pm$ 0,0020	5,86	0,862 $\pm$ 0,0037	4,36	0,843 $\pm$ 0,0045	4,28
Arginine	0,148 $\pm$ 0,0021	5,75	1,069 $\pm$ 0,0020	5,61	0,944 $\pm$ 0,0034	4,77	0,945 $\pm$ 0,0034	4,80
O-Proline	0,066 $\pm$ 0,0021	0,33	0,117 $\pm$ 0,0050	0,61	0,157 $\pm$ 0,0030	0,79	0,113 $\pm$ 0,0020	0,58
Aspartic acid	1,381 $\pm$ 0,0040	6,92	1,060 $\pm$ 0,0020	5,57	1,635 $\pm$ 0,0052	8,27	1,343 $\pm$ 0,0040	6,82
Threonine	0,913 $\pm$ 0,0071	4,57	0,878 $\pm$ 0,0060	4,61	1,009 $\pm$ 0,0045	5,10	1,075 $\pm$ 0,0034	5,46
Serine	0,795 $\pm$ 0,0090	3,98	0,763 $\pm$ 0,0010	4,01	0,833 $\pm$ 0,0033	4,21	0,907 $\pm$ 0,0017	4,61
Glutamic acid	3,891 $\pm$ 0,0032	19,48	3,095 $\pm$ 0,0020	16,26	3,526 $\pm$ 0,0060	17,83	3,399 $\pm$ 0,0043	17,27
Proline	0,604 $\pm$ 0,0021	3,02	0,958 $\pm$ 0,0030	5,03	0,664 $\pm$ 0,0049	3,36	0,755 $\pm$ 0,0028	3,84
Glycine	1,095 $\pm$ 0,0020	5,48	0,925 $\pm$ 0,0020	4,86	0,903 $\pm$ 0,0038	4,57	0,970 $\pm$ 0,0033	4,93
Alanine	1,256 $\pm$ 0,0034	6,29	0,985 $\pm$ 0,0020	5,17	1,128 $\pm$ 0,0023	5,70	0,866 $\pm$ 0,0025	4,40
Cystine	0,123 $\pm$ 0,0032	0,61	0,113 $\pm$ 0,0020	0,59	0,137 $\pm$ 0,0027	0,69	0,152 $\pm$ 0,0030	0,77
Valine	0,863 $\pm$ 0,0063	4,32	1,011 $\pm$ 0,0020	5,31	1,018 $\pm$ 0,0026	5,15	1,124 $\pm$ 0,0028	5,71
Methionine	0,574 $\pm$ 0,0031	2,87	0,776 $\pm$ 0,0030	4,07	0,652 $\pm$ 0,0042	3,30	0,752 $\pm$ 0,0049	3,82
Isoleucine	0,938 $\pm$ 0,0024	4,70	1,044 $\pm$ 0,0040	5,48	0,980 $\pm$ 0,0024	4,96	1,042 $\pm$ 0,0050	5,29
Leucine	1,977 $\pm$ 0,0022	9,90	1,689 $\pm$ 0,0010	8,87	1,737 $\pm$ 0,0044	8,79	1,880 $\pm$ 0,0026	9,55
Tyrosine	0,766 $\pm$ 0,0023	3,83	0,905 $\pm$ 0,0020	4,75	0,760 $\pm$ 0,0021	3,84	0,814 $\pm$ 0,0040	4,14
Phenylalanine	0,841 $\pm$ 0,0042	4,21	1,015 $\pm$ 0,0020	5,33	0,880 $\pm$ 0,0028	4,45	0,933 $\pm$ 0,0064	4,74
Summary content	19,970 $\pm$ 0,051	100,0	19,047 $\pm$ 0,044***	100,0	19,775 $\pm$ 0,040***	100,0	19,683 $\pm$ 0,030***	100,0

Note: *** – $p \leq 0,001$ – for all amino acids by the quantitative content in mg of pork of dubious freshness and treated with hydrogen peroxide solution and alkaline detergent and disinfectants.

The total amino acid content of fresh pork was $19,970 \pm 0,051$, which was 100% mg. And in pork of doubtful freshness, it probably decreased by 1,05 times ($p \leq 0,001$).

A significant reduction of amino acids in pork of doubtful degree was found compared to indicators of fresh pork such as: aspartic acid –

1,30 times ($p \leq 0,001$), alanine – 1,28 times ($p \leq 0,001$), glutamic acid – 1,23 times ($p < 0,001$), lysine – 1,20 times ($p < 0,001$), glycine – 1,18 times ($p \leq 0,001$), leucine – 1,17 times ($p \leq 0,001$), cystine – 1,09 times ($p \leq 0,001$), threonine and serine – 1,04 times ($p \leq 0,001$).

In addition, it was found that by quantitative content some amino acids probably increased in pork of dubious freshness, namely: arginine – 7,22 times ($p \leq 0,001$), O-proline – 1,77 times ($p \leq 0,001$), proline – 1,59 times ($p \leq 0,001$), methionine – 1,35 times ($p \leq 0,001$), histidine – 1,22 times ($p \leq 0,001$), phenylalanine – 1,20 times ($p \leq 0,001$), tyrosine – 1,18 times ($p \leq 0,001$), valine – 1,17 times ($p \leq 0,001$), isoleucine – 1,11 times ($p \leq 0,001$) compared to control indicators.

When treating pork of questionable freshness with a solution of hydrogen peroxide with a mass concentration of 5%, the total amino acid content was $19,775 \pm 0,040$, which is 1,01 times ($p \leq 0,001$) less than the indicators of fresh pork and 1,04 times more than the indicators of doubtful the degree of freshness of pork. The amino acid composition of meat treated with hydrogen peroxide was characterized by a significant decrease in glycine – by 1,21 times ($p \leq 0,001$), leucine – by 1,14 times ($p \leq 0,001$), alanine – by 1,11 times ($p \leq 0,001$), glutamic acid – 1,10 times ($p \leq 0,001$), histidine – 1,06 times ($p \leq 0,001$), and tyrosine – 1,01 times ($p \leq 0,001$) compared to control parameters.

However, in pork treated with a solution of hydrogen peroxide increased the content of arginine – 6,38 times ($p \leq 0,001$), O-Proline – 2,38 times ($p \leq 0,001$), aspartic acid and valine – 1,18 times ($p \leq 0,001$), methionine – by 1,14 times ($p \leq 0,001$), threonine – by 1,11 times ($p \leq 0,001$), and other amino acids (proline, lysine, serine, phenylalanine, isoleucine) by the quantitative content slightly increased, respectively – 1,09, 1,07, 1,05, 1,04 times ($p \leq 0,001$) compared to the control indicators.

When treating pork of dubious freshness with alkaline detergents, the total amino acid content was probably reduced by 1,02 times ($p \leq 0,001$) compared to the parameters of fresh pork, namely by reducing alanine by 1,45 times ($p \leq 0,001$) acids – 1,14 times ($p \leq 0,001$), glycine – 1,13 times ($p \leq 0,001$), histidine – 1,09 times ($p \leq 0,001$), leucine – 1,05 ($p \leq 0,001$), as well as lysine and aspartic acid – 1,03 times ($p \leq 0,001$). At the same time, the quantitative content of individual amino acids probably increased: arginine – 6,39 times ($p \leq 0,001$), O-proline – 1,71 times ($p \leq 0,001$), methionine – 1,31 times ($p \leq 0,001$), valine – 1,30 times ($p \leq 0,001$), proline – 1,25 times ($p \leq 0,001$), cystine – 1,24 times ($p \leq 0,001$), threonine – 1,18 times ($p \leq 0,001$), serine – 1,14 times ($p \leq 0,001$). And the quantitative content of such amino acids – tyrosine and isoleucine and phenylalanine, respectively, increased slightly – by 1,6 ($p \leq 0,001$) and 1,11 times ($p \leq 0,001$) compared to the control indicators.

In table 4 summarizes the content scor in pork of different quality.

Table 4

The content scor in amino acids (%), $M \pm m$, $n = 36$

Amino acids	Fresh pork (control)	Pork of dubious freshness	Pork treated with hydrogen peroxide (5%)	The pork is treated with alkaline detergents and disinfectants
Lysine	166,00 $\pm$ 0,38	146,00 $\pm$ 0,47***	179,00 $\pm$ 0,34***	163,00 $\pm$ 0,71***
Threonine	114,00 $\pm$ 0,38	115,00 $\pm$ 0,32	128,00 $\pm$ 0,65***	137,00 $\pm$ 0,75***
Cystine	100,00 $\pm$ 0,75	133,00 $\pm$ 0,51***	114,00 $\pm$ 0,47***	131,00 $\pm$ 0,49***
Valin	86,00 $\pm$ 0,42	106,00 $\pm$ 0,56***	103,00 $\pm$ 0,78***	114,00 $\pm$ 0,31***
Isoleucine	117,00 $\pm$ 0,43	137,00 $\pm$ 0,71***	124,00 $\pm$ 0,77***	132,00 $\pm$ 0,51***
Leucine	141,00 $\pm$ 0,54	127,00 $\pm$ 0,49***	126,00 $\pm$ 0,49***	136,00 $\pm$ 0,49*
Tyrosine	134,00 $\pm$ 0,41	168,00 $\pm$ 0,33***	138,00 $\pm$ 0,79***	148,00 $\pm$ 0,63***

Note: * – $p < 0,05$; *** – $p < 0,001$.

The lysine scor in pork of questionable freshness and pork treated with alkaline detergents was significantly reduced respectively – by 1,14 times ($p \leq 0,001$) and 1,02 times ($p \leq 0,001$), and in pork treated with hydrogen peroxide solution (5%) probably increased by 1,08 times ($p \leq 0,001$) compared to fresh pork. The threonine content scor of pork of questionable freshness, doubtful freshness when treated with a solution of hydrogen peroxide (5%) and alkaline detergents significantly increased, respectively – 1,01 times, 1,12 times ($p \leq 0,001$) and 1,20 times ($p \leq 0,001$); the cystine scor is 1,33 times ($p \leq 0,001$), 1,14 times ($p \leq 0,001$) and 1,31 times, respectively ($p \leq 0,001$); the valine scor, respectively, is 1,23 times ($p \leq 0,001$), 1,20 times ($p \leq 0,001$) and 1,33 times ($p \leq 0,001$); the isoleucine scor, respectively, is 1,17 times ($p \leq 0,001$), 1,06 ($p \leq 0,001$) and 1,13 times ($p \leq 0,001$); the tyrosine rate, respectively, was 1,25 times ($p \leq 0,001$), 1,03 times ($p \leq 0,001$) and 1,10 times ($p \leq 0,001$). However, the leucine score in pork of questionable freshness, pork treated with a solution of hydrogen peroxide (5%) and treated with alkaline detergents significantly decreased, respectively – by 1,11 times ($p \leq 0,001$), 1,12 times ($p \leq 0,001$) and 1,04 times ($p \leq 0,05$).

2. Establishment of amino acid composition

in mutton and meat of goat for their treatment with detergents

Analysis of the amino acids composition of mutton of different quality is presented in table 5.

Table 5

Amino acids composition of mutton of different quality, $M \pm m$, $n = 27$

Amino acids	Mutton of different quality					
	Fresh mutton (control)		Mutton of dubious freshness		Mutton of dubious freshness when treated with potassium permanganate (5%)	
	quantity, mg	% by mg	quantity, mg (***)	% by mg	quantity, mg (***)	% by mg
Lysine	1,707 $\pm$ 0,0009	8,21	1,656 $\pm$ 0,0037	8,01	1,975 $\pm$ 0,0019	10,39
Histidine	0,502 $\pm$ 0,0019	2,41	0,729 $\pm$ 0,0050	3,53	0,613 $\pm$ 0,0028	3,22
Arginine	1,127 $\pm$ 0,0011	5,42	1,131 $\pm$ 0,0021	5,47	1,148 $\pm$ 0,0022	6,04
O-Proline	0,323 $\pm$ 0,0006	1,55	0,292 $\pm$ 0,0066	1,41	0,162 $\pm$ 0,0032	0,85
Aspartic acid	1,627 $\pm$ 0,0009	7,83	1,316 $\pm$ 0,0025	6,36	1,360 $\pm$ 0,0031	7,16
Threonine	0,922 $\pm$ 0,0006	4,43	0,959 $\pm$ 0,0077	4,64	0,846 $\pm$ 0,0021	4,45
Serine	0,829 $\pm$ 0,0003	3,99	0,834 $\pm$ 0,0021	4,03	0,728 $\pm$ 0,0022	3,83
Glutamic acid	3,679 $\pm$ 0,0513	17,70	3,395 $\pm$ 0,0043	16,42	3,491 $\pm$ 0,0011	18,37
Proline	1,170 $\pm$ 0,0069	5,63	1,140 $\pm$ 0,0019	5,51	0,805 $\pm$ 0,0014	4,24
Glycine	1,350 $\pm$ 0,0081	6,49	1,170 $\pm$ 0,0023	5,66	1,056 $\pm$ 0,0018	5,56
Alanine	1,808 $\pm$ 0,0011	8,70	1,479 $\pm$ 0,0046	7,15	1,072 $\pm$ 0,0017	5,64
Cystine	0,192 $\pm$ 0,0013	0,92	0,156 $\pm$ 0,0016	0,75	1,108 $\pm$ 0,0013	0,57
Valine	0,866 $\pm$ 0,0012	4,17	1,038 $\pm$ 0,0023	5,02	0,866 $\pm$ 0,0012	4,56
Methionine	0,499 $\pm$ 0,0018	2,40	0,623 $\pm$ 0,0048	3,01	0,596 $\pm$ 0,0029	3,14
Isoleucine	0,876 $\pm$ 0,0019	4,21	1,022 $\pm$ 0,0034	4,94	0,865 $\pm$ 0,0019	4,55
Leucine	1,800 $\pm$ 0,0019	8,66	1,812 $\pm$ 0,0040	8,76	1,787 $\pm$ 0,0026	9,41
Tyrosine	0,692 $\pm$ 0,0018	3,33	0,888 $\pm$ 0,0028	4,29	0,678 $\pm$ 0,0060	3,57
Phenylalanine	0,818 $\pm$ 0,0015	3,94	1,040 $\pm$ 0,0026	5,03	0,845 $\pm$ 0,0033	4,45
Summary content	20,786 $\pm$ 0,0430	100,0	20,679 $\pm$ 0,0440*	100,0	19,000 $\pm$ 0,0480***	100,0

Note: * – $p \leq 0,05$; *** – $p \leq 0,001$ – for all amino acids by the quantitative content in mg of mutton of doubtful freshness and potassium permanganate treated.

The total amino acid content of fresh lamb was $20,786 \pm 0,043$ mg (100% mg) and of lamb of doubtful freshness was 1,005 times ($p \leq 0,05$), which was 0,107 mg less than that of fresh mutton. This is justified by the fact that in the mutton of doubtful freshness a significant decrease in the quantitative content of aspartic acid was found – by 1,24 times ($p \leq 0,001$); cystine – 1,23 times ($p \leq 0,001$); alanine – 1,22 times ($p \leq 0,001$); glycine – 1,15 times ($p \leq 0,001$); O-Proline – 1,11 times ($p \leq 0,001$); lysine and proline – 1,03 times ($p \leq 0,001$). However, at the same time, in the mutton of doubtful freshness, there was a probable increase in the content of such amino acids as: histidine – by 1,28 times ($p \leq 0,001$); tyrosine – 1,28 times ($p \leq 0,001$); phenylalanine – 1,27 times ($p \leq 0,001$); methionine – 1,25 times ($p \leq 0,001$); valine – 1,20 times ($p < 0,001$); isoleucine – 1,17 times ($p \leq 0,001$), threonine – 1,04 times ($p \leq 0,001$). There is no significant difference in arginine and serine content.

Significant reduction of total amino acid content of mutton of doubtful freshness by treatment with potassium permanganate solution (5%) was found to be 1,79 times ($p \leq 0,001$) compared to parameters of fresh mutton. Namely, the quantitative content of amino acids significantly decreased compared to the control indicators: O-Proline – 1,99 times ($p \leq 0,001$); cystine – 1,75 times ($p \leq 0,001$); alanine – 1,69 times ($p \leq 0,001$); Proline – 1,45 times ($p \leq 0,001$); aspartic acid – 1,20 times ($p \leq 0,001$); threonine – 1,17 times ($p \leq 0,001$); serine – 1,14 times ($p \leq 0,001$), glutamic acid – 1,05 times ($p \leq 0,001$). The content of isoleucine, leucine, tyrosine decreased slightly, and the difference in indicators was significant.

The content of other amino acids in the treatment of lamb with a solution of potassium permanganate significantly increased: histidine – by 1,22 times ($p \leq 0,001$); methionine – 1,19 times ($p \leq 0,001$); lysine – 1,16 times ($p \leq 0,001$); and arginine – 1,02 times ($p \leq 0,001$) and phenylalanine – 1,03 times ($p \leq 0,001$) compared to the control parameters. There is no significant difference in the valine content.

Table 6 summarizes the content score of feeds in mutton of different quality.

Table 6

The content score in amino acids (%), $M \pm m$, $n = 27$

Amino acids	Fresh mutton (control)	Mutton of dubious freshness	Mutton of dubious freshness when treated with potassium permanganate (5%)
Lysine	$149,00 \pm 0,36$	$146,00 \pm 0,37^{***}$	$189,00 \pm 0,20^{***}$
Threonine	$111,00 \pm 0,32$	$116,00 \pm 0,31^{***}$	$111,00 \pm 0,21^{***}$
Cystine	$95,00 \pm 0,47$	$108,00 \pm 0,25^{***}$	$106,00 \pm 0,23^{***}$
Valin	$83,00 \pm 0,38$	$100,00 \pm 0,97^{***}$	$91,00 \pm 0,23^{***}$
Isoleucine	$105,00 \pm 0,39$	$124,00 \pm 0,27^{***}$	$114,00 \pm 0,21^{***}$
Leucine	$124,00 \pm 0,41$	$125,00 \pm 0,24^*$	$134,00 \pm 0,33^{***}$
Tyrosine	$121,00 \pm 0,38$	$155,00 \pm 0,82^{***}$	$134,00 \pm 0,60^{***}$

Note: * – $p \leq 0,05$; *** – $p \leq 0,001$.

The lysine scor in lambs of questionable freshness was probably decreased by 1,02 times ($p \leq 0,001$), and in muttons by treatment with potassium permanganate solution – it was significantly increased by 1,27 times ($p \leq 0,001$) compared to the parameters in fresh mutton. The threonine content scor of mutton of doubtful freshness probably increased by 1,05 times ($p \leq 0,001$), and in mutton treated with potassium permanganate solution this index was unchanged (111,00%). The cystine scor in mutton of questionable freshness and mutton processed significantly increased, respectively, by 1,14 times ($p \leq 0,001$) and 1,12 times ($p < 0,001$); the valine scor is 1,20 times ($p \leq 0,001$) and 1,10 times ($p \leq 0,001$); the isoleucine scor is 1,18 times ($p \leq 0,001$) and 1,09 times ($p \leq 0,001$); the leucine scor is 1,01 times ($p \leq 0,05$) and 1.08 times ($p \leq 0,001$); the tyrosine scor is 1,28 times ($p \leq 0,001$) and 1,11 times ($p \leq 0,001$).

Analysis of the amino acid composition of the meat of goat of different quality is presented in table 7.

Table 7

Amino acid composition of meat of goat of different quality, $M \pm m$, $n = 27$

Amino acids	Meat of goat of different quality					
	Fresh meat of goat (control)		Meat of goat of dubious freshness		Meat of goat of dubious freshness by acetic acid treatment (10%)	
	quantity, mg	% by mg	quantity, mg (***)	% by mg	quantity, mg (***)	% by mg
1	2	3	4	5	6	7
Lysine	1,907 $\pm$ 0,0024	9,19	1,621 $\pm$ 0,0023	7,85	2,114 $\pm$ 0,0039	10,35
Histidine	0,553 $\pm$ 0,0032	2,67	0,665 $\pm$ 0,0062	3,22	0,611 $\pm$ 0,0042	2,99
Arginine	0,943 $\pm$ 0,0040	4,54	1,028 $\pm$ 0,0024	4,98	0,971 $\pm$ 0,0027	4,76
O-Proline	0,128 $\pm$ 0,0017	0,62	0,221 $\pm$ 0,0040	1,07	0,135 $\pm$ 0,0017	0,66
Aspartic acid	1,679 $\pm$ 0,0052	8,09	1,519 $\pm$ 0,0015	7,35	1,570 $\pm$ 0,0027	7,69
Threonine	0,989 $\pm$ 0,0018	4,76	0,992 $\pm$ 0,0022	4,80	0,953 $\pm$ 0,0027	4,67
Serine	0,881 $\pm$ 0,0019	4,24	0,843 $\pm$ 0,0039	4,08	0,873 $\pm$ 0,0021	4,27
Glutamic acid	3,800 $\pm$ 0,0037	18,30	3,582 $\pm$ 0,0039	17,34	3,641 $\pm$ 0,0031	17,83
Proline	0,821 $\pm$ 0,0020	3,96	0,944 $\pm$ 0,0033	4,57	0,798 $\pm$ 0,0023	3,91
Glycine	1,128 $\pm$ 0,0039	5,44	1,103 $\pm$ 0,0027	5,34	1,158 $\pm$ 0,0019	5,67
Alanine	1,381 $\pm$ 0,0066	6,65	1,380 $\pm$ 0,0030	6,68	1,320 $\pm$ 0,0030	6,47

Continuation of Table 7

1	2	3	4	5	6	7
Cystine	0,192 ± 0,0021	0,92	0,197 ± 0,0018	0,95	0,181 ± 0,0031	0,89
Valine	0,944 ± 0,0018	4,55	1,010 ± 0,0026	4,89	1,029 ± 0,0018	5,04
Methionine	0,577 ± 0,0006	2,78	0,608 ± 0,0029	2,94	0,607 ± 0,0027	2,97
Isoleucine	0,966 ± 0,0010	4,65	1,081 ± 0,0033	4,23	0,919 ± 0,0017	4,50
Leucine	2,140 ± 0,0042	19,31	1,905 ± 0,0040	9,22	1,847 ± 0,0021	9,04
Tyrosine	0,817 ± 0,0011	3,94	0,918 ± 0,0032	4,45	0,774 ± 0,0033	3,79
Phenylalanine	0,915 ± 0,0009	4,41	1,044 ± 0,0028	5,05	0,919 ± 0,0031	4,50
Summary content	20,762 ± 0,0440	100,0	20,660 ± 0,0710	100, 0	20,420 ± 0,0660***	100,0

*Note: *** – $p \leq 0,001$ – for all amino acids by the quantitative content in mg in goat of questionable freshness and treated with acetic acid solution.*

In meat of goat of doubtful freshness, the total amino acid content was $20,660 \pm 0,071$ mg, which is 1,005 times less than that of fresh meat of goat. The decrease in the total content of amino acids in the meat of goat of doubtful degree of freshness was characterized by a decrease in the quantitative content of such amino acids as: lysine – by 1,18 times ($p \leq 0,001$); leucine – 1,12 times ($p \leq 0,001$); aspartic acid – 1,11 times ($p \leq 0,001$); glutamic acid – 1,06 times ($p \leq 0,001$); serine – 1,05 times ($p \leq 0,001$); glycine – 1,02 times ($p \leq 0,001$). Along with this, there was an increase in the quantitative content of such amino acids compared to indicators of control, such as: O-Proline – 1,73 times ($p \leq 0,001$); histidine – 1,20 times ($p \leq 0,001$); proline – 1,15 times ($p \leq 0,001$); phenylalanine – 1,14 times ($p \leq 0,001$); isoleucine and tyrosine – 1,12 times ($p \leq 0,001$); arginine – 1,09 times ($p \leq 0,001$); as well as a slight significant increase ($p \leq 0,001$) in the quantitative content of amino acids (valine, methionine and cystine) by 1,07, 1,05 and 1,03 times, respectively. There is no significant difference in the content of alanine and threonine.

When treating the meat of goat of doubtful freshness with acetic acid with a mass concentration of 10%, the total amino acid content was $20,420 \pm 0,066$ mg, which is 1,011 times ($p \leq 0,001$) less than that of fresh meat of goat (control). Analysis of the content of individual amino acids was characterized by a significant decrease in the quantitative content of leucine – 1,16 times ($p < 0,001$); aspartic acid – 1,07 times ($p \leq 0,001$); cystine, tyrosine – 1,06 times ($p \leq 0,001$); alanine and isoleucine – 1,05 times ($p \leq 0,001$); threonine and glutamic acid – 1,04 times ($p < 0,001$);

proline – 1,03 times ($p \leq 0,001$); serine is 1,01 times ($p \leq 0,001$) compared to control values.

A significant slight increase in lysine content was also found to be 1.11 times ($p \leq 0,001$); histidine – 1,10 times ($p \leq 0,001$); valine – 1,09 times ($p \leq 0,001$); methionine, O-proline – 1,05 times ($p \leq 0,001$); arginine, glycine – 1,03 times ($p \leq 0,001$). There is no significant difference in phenylalanine content.

Table 8 summarizes the content scor of meat of goats in different goats.

Table 8

The content scor in amino acids (%), $M \pm m$, $n = 27$

Amino acids	Fresh meat of goat (control)	Meat of goat of dubious freshness	Meat of goat of dubious freshness by acetic acid treatment (10%)
Lysine	167,00 $\pm$ 0,38	143,00 $\pm$ 0,33***	188,00 $\pm$ 0,53***
Threonine	119,00 $\pm$ 0,42	120,00 $\pm$ 0,36	117,00 $\pm$ 0,21**
Cystine	106,00 $\pm$ 0,36	111,00 $\pm$ 0,40***	110,00 $\pm$ 0,44***
Valin	91,00 $\pm$ 0,45	98,00 $\pm$ 0,41***	101,00 $\pm$ 0,41***
Isoleucine	116,00 $\pm$ 0,43	131,00 $\pm$ 0,38***	112,00 $\pm$ 0,43***
Leucine	147,00 $\pm$ 0,41	132,00 $\pm$ 0,34*	139,00 $\pm$ 0,49***
Tyrosine	139,00 $\pm$ 0,39	158,00 $\pm$ 0,36***	138,00 $\pm$ 0,52

Note: ** – $p < 0,01$; *** – $p < 0,001$.

The lysine score in fresh meat of goat was 167,00 $\pm$ 0,38%, and in the goat of questionable freshness, this indicator decreased significantly by 1,17 times ($p < 0,001$) compared to that of fresh goat. The threonine scor of meat of goat of doubtful freshness increased slightly by 1.01 times; cystinescor was 1,05-fold ($p < 0,001$); the valinescor was 1,08 times ($p < 0,001$); the isoleucine scor was 1,13 times ($p < 0,001$) and the tyrosine score was 1,14 times ($p < 0,001$). However, the leucine scor was likely to decrease 1,11 times ($p < 0,001$) and lysine – 1,17 times ($p < 0,001$).

And for the treatment of meat of goat with a solution of acetic acid (10%), the lysine scor increased significantly – by 1,13 times ($p < 0,001$), and threonine decreased significantly – by 1,02 times ($p < 0,001$); the cystine and valine scor increased slightly, respectively, at 1,04 ($p < 0,001$) and 1,11 times ($p < 0,001$); the isoleucine, leucine, and tyrosine scor were likely to decrease 1,04 ($p \leq 0,001$), 1,04 ($p < 0,001$), and 1,01, respectively.

It should be noted that in practice, the most widely used to determine biological value was the so-called methods of amino acid scales, which are based on the use of the amino acid (chemical) score – the integrated amino acid index of the Kunau-Auxerre-Mitchell and the Korpachi index. Amino acid score allows to identify the limiting essential amino acids and the degree of their deficiency that is relative to the percentage of amino acids in the investigated protein and in the same amount of conditioned “ideal”

protein, which completely satisfies the needs of the body²⁰. All amino acids in which the crunch is less than 100% are considered to be limiting, and the lowest acidic amino acid is the main limiting acid²¹.

Limiting amino acids were established in fresh beef – valine (score $83,00 \pm 0,42\%$), in formalin-treated beef cystine ($92,00 \pm 0,830$ and tyrosine ($88,00 \pm 0,49$).

The limiting amino acid of valine was established in pork fresh and treated with a solution of hydrogen peroxide, respectively – $86,00 \pm 0,42\%$ and $103,00 \pm 0,78\%$. Limiting amino acids in mutton fresh: cystine – $95,00 \pm 0,47\%$ and valine – $83,00 \pm 0,38\%$; in mutton of doubtful freshness: valine – $100,00 \pm 0,97\%$, cystine – $108,00 \pm 0,25\%$; in meat of lamb treated with potassium permanganate solution: valine – $91,00 \pm 0,23\%$, cystine – $106,00 \pm 0,23\%$. Limiting amino acids in meat of goat fresh: valine – $91,00 \pm 0,45\%$; in goat of doubtful freshness: valine – $98,00 \pm 0,41\%$, in meat of goat treated with potassium permanganate solution: valine – $101,00 \pm 0,41\%$.

CONCLUSIONS

The total content of essential amino acids was slightly increased in beef of doubtful freshness by 0,019 mg and treated with chlorine solution (activity 3%) by 0,102 mg, and in beef treated with formalin solution (10%) was slightly reduced (1,10 times) $p \leq 0,001$; and the content of substitutable amino acids significantly decreased in beef of dubious freshness by 1,04 times ($p \leq 0,001$), beef treated with formalin solution 1,27 times ($p \leq 0,001$), beef treated with chlorine solution – 1,12 times ($p \leq 0,001$) compared to controls. The total content of essential amino acids in pork of dubious freshness was slightly increased by 0,008 mg, in pork treated with hydrogen peroxide (5%) by 0,295 mg, which is 1,04 times higher ($p \leq 0,001$), and in pork treated with alkaline detergent-disinfectant 0,645 mg, which is 1,08 times more ($p \leq 0,001$) compared to control indicators; and the content of substitutable amino acids in pork of dubious freshness and pork treated with hydrogen peroxide solution and alkaline detergents was significantly reduced respectively by 1,08 times, 1,04 and 1,08 times ($p \leq 0,001$). The total content of essential amino acids in mutton of dubious freshness was significantly increased by 0,662 mg, which is 1,09 times more ($p \leq 0,001$), in mutton treated with potassium permanganate solution (5%) by 0,292 mg, which is 1.04 times more ($p \leq 0,001$) compared to control indicators; and the content of substitutable amino acids was significantly reduced by 0,769 mg and 2,078 mg in accordance with the quality of mutton, which is 1,06 and 1,19 times less ($p \leq 0,001$) compared to the control indicators. The total content of essential amino acids in the meat of goat of dubious freshness was significantly reduced by 0,177 mg, which is

20 Tsehmistrenko S., Tsehmistrenko O. The Biochemistry of Meat and Meat Products. Bila Tserkva, 2014. 192 p.

21 Dudchik N. A new method for determining the relative biological value of a protein component of food. *Nutrition Problems*. 2006. № 4. P. 4–6.

1,03 times less ($p \leq 0,001$), in meat of goat treated with acetic acid solution (10%) by 0,050 mg, which is 1,01 times less ($p \leq 0,001$) compared to control indicators; and the content of substitutable amino acids in the meat of goat of dubious freshness was slightly increased significantly by 0,075 mg, which is 1,01 times higher ($p \leq 0,001$), and in meat of goat treated with acetic acid was reduced by 0,292 mg, which is 1,02 times less ($p \leq 0,001$) compared to controls.

SUMMARY

In order to obtain safe food products, it is necessary to carry out risk-oriented monitoring of the detection of detergents in slaughtered animals for the production and handling due to the breach of conditions and timing when using patented express methods. Studies have found the amino acid composition of the meat of slaughtered animals of various qualities, including for the treatment of detergents. The total content of essential amino acids was slightly increased in beef of doubtful freshness by 0,019 mg and treated with chlorine solution (activity 3%) by 0,102 mg, and in beef treated with formalin solution (10%) was slightly reduced by 1,10 times ($p \leq 0,001$); and the content of replacement amino acids significantly decreased in beef of dubious freshness by 1,04 times ($p \leq 0,001$), beef treated with formalin solution 1,27 times ($p \leq 0,001$), beef treated with chlorine solution – 1,12 times ($p \leq 0,001$) compared to controls. The total content of essential amino acids in pork of dubious freshness was slightly increased by 0,008 mg, in pork treated with hydrogen peroxide (5%) by 0,295 mg, which is 1,04 times higher ($p \leq 0,001$), and in pork treated with alkaline detergent-disinfectant 0,645 mg, which is 1,08 times more ($p \leq 0,001$) compared to control values; and the content of substitutable amino acids in pork of dubious freshness and pork treated with hydrogen peroxide solution and alkaline detergents was significantly reduced respectively by 1,08 times, 1,04 and 1,08 times ($p \leq 0,001$).

The total content of essential amino acids in mutton of doubtful freshness was significantly increased by 0,662 mg, which is 1,09 times more ($p \leq 0,001$), in lamb treated with potassium permanganate solution (5%), by 0,292 mg, which is 1,04 times more ($p \leq 0,001$) compared to control indicators; and the content of substitutable amino acids was significantly reduced by 0,769 mg and 2,078 mg in accordance with the quality of lamb, which is 1,06 and 1,19 times less ($p \leq 0,001$) compared to the control indicators. The total content of essential amino acids in goat of doubtful freshness was significantly reduced by 0,177 mg, which is 1,03 times less ($p \leq 0,001$), in goat treated with acetic acid solution (10%) by 0,050 mg, which is 1,01 times less ($p \leq 0,001$) compared to control indicators; and the content of substitutable amino acids in the goat of questionable freshness was slightly increased significantly by 0,075 mg, which is 1,01 times higher ($p \leq 0,001$), and in goat treated with acetic acid was reduced by 0,292 mg, which is 1,02 times less ($p \leq 0,001$) compared to controls.

REFERENCES

1. On State Control of Compliance with Food, Feed, Animal By-Products, Animal Health and Welfare : The Law of Ukraine № 2042–VII, 18.05.2017. 43 p.
2. Bogatko N. Safety and quality of slaughtered animal meat when treated with alkaline detergents. *Scientific and Practical Journal of Veterinary Medicine, Livestock Technology and Environmental Management*. Kharkiv, 2019. № 4. P. 12–18. DOI: 10.31890/vtpp.2019.04.02.
3. Hulebak K., Schlosser W. Hazard analysis and critical control point (HACCP) history and conceptual overview. *Risk analysis*. 2012. № 22 (3). P. 547–552. URL: <https://doi.org/10.1111/0272-4332.000383>.
4. On basis principles and requirements for safety and quality of food : The Law of Ukraine № 1602–VII from 22.07.2014. Approved. Verhovna Rada of Ukraine. 64 p.
5. The role of hazard- and risk-based approaches in ensuring food safety / S. Barlow et al. *Trends in Food Science & Technology*. 2015. Vol. 46. P. 176–188.
6. Birta G. Commodity characteristics of pig production. *Nutritional value of pork meat*. 2019. URL: [https://westudents.com.ua>glavy>90505-8-harchovka-tsnnst-mysa-svinins.html](https://westudents.com.ua/glavy>90505-8-harchovka-tsnnst-mysa-svinins.html).
7. Nutritional and biological value of meat and meat products. 2019. URL: studopedia.org/13-118914.html.
8. Borsolyuk L., Wojciechowska S., Shelkova T. Investigation of amino acid composition and relative biological value of functional meat pates. *Innovative development of the food industry : materials VII Intern. Research Practice Conf.* November 21, YAN NAR. 2019. P. 19–22.
9. Desarrollo de productos carnicos funcionales: utilizacion de harina de quinua / M. Pena et al. *Alimentos, Ciencia e Investigacion*. 2015. № 23 (1). P. 21–36.
10. Council Directive EU 89/320/EEC of 9 June 1988 on the approximation of the laws of the EU Member States relating to the inspection and verification of compliance with established rules for laboratories (UPL) (88/320/EEC) to carry out organizational procedures and conditions under which planned, conducted, recorded and presented the results of tests of chemicals used in industry to assess the effects of such substances on humans, animals and the environment. 16 p.
11. Council Directive EU № 23/96 of 29 April 1996 on measures to control individual substances and their residual content in live animals and animal products, adopted in violation of EEC Directives 85/358 and Regulation 89/187/EEC and 91/664/EEC. 23 p.
12. Meat. Methods of chemical and microscopic analysis of freshness. GOST 23392–2016. Date of introduction: 01.01.1980. Change 10.18.2016. Moscow : Standartinform, 2016. 7 p.

13. Rules of pre-slaughter veterinary inspection of animals and veterinary-sanitary examination of meat and meat products : Order of the State Department of Veterinary Medicine of 21.06.2002. № 28 .46 p.

14. Bogatko N. Control of the safety of meat of slaughtered animals by falsification by express methods : scientific and methodological recommendations.. Bila Tserkva, 2019. 26 p.

15. A method of determining the falsification of meat of slaughtered animals and poultry by formalin treatment / N. Bogatko et al. Patent of Ukraine for utility model 81943, IPC G01N 33/12 (2013.01). № u 2013 02270 ; claimed 02.25.2013 ; publ. 10.07.2013. Bul. № 13. 4 p.

16. The method of determining the adulteration of meat of slaughtered animals and poultry by chlorine treatment / N. Bogatko et al. Patent of Ukraine for utility model 81944, IPC G01N 33/12 (2013.01). № u 2013 02271 ; claimed 02.25.2013 ; publ. 10.07.2013. Bul. № 13. 4 p.

17. The method of determining the adulteration of meat of slaughtered animals and poultry by treatment with hydrogen peroxide / N. Bogatko et al. Patent of Ukraine for utility model 81945, IPC G01N 33/12 (2013.01). № u 2013 02273 ; claimed 02.25.2013 ; publ. 10.07.2013. Bul. № 13. 3 p.

18. The method of determining the adulteration of meat of slaughtered animals and poultry by treatment with acetic acid / N. Bogatko et al. Patent of Ukraine for utility model 102019, IPC G01N 33/12 (2006.01). № u 2015 03749 ; claimed 21.04.2015 ; publ. 12.10.2015. Bul. № 19. 4 p.

19. The method of determining the adulteration of the meat of slaughtered animals and poultry by treatment with a solution of potassium permanganate / N. Bogatko et al. Patent of Ukraine for utility model 102020, IPC G01N 33/12 (2006.01). № u 2015 03750 ; claimed 21.04.2015 ; publ. 12.10.2015. Bul. № 19. 3 p.

20. The method of determining the adulteration of the meat of slaughtered animals and poultry by treatment with alkaline detergents / N. Bogatko et al. Patent of Ukraine for utility model 116831, IPC G01N 33/12 (2006.01). № u 2016 12243 ; claimed 02.12.2016; publ. 12.06.2017. Bul. № 11. 4 p.

21. Tsehmistrenko S., Tsehmistrenko O. The Biochemistry of Meat and Meat Products. Bila Tserkva, 2014. 192 p.

22. Dudchik N. A new method for determining the relative biological value of a protein component of food. Nutrition Problems. 2006. № 4. P. 4–6.

Information about author:

Bogatko N. M.,

Candidate of Veterinary Sciences,

Assotiate Professor at the Department of Veterinary
and Sanitary Examination

Bila Tserkva National Agrarian University
8/1, Cathedral Square, Bila Tserkva, 09111, Ukraine

**ASSESSMENT OF ECOLOGICAL INTEGRAL INDEX
OF RURAL SETTLEMENTS DEVELOPMENT
IN THE RADIOACTIVELY CONTAMINATED TERRITORY
BASED ON DRINKING WATER QUALITY INDICATORS**

Valerko R. A., Herasymchuk L. O.

INTRODUCTION

Rural residential area is a complex and multifunctional system which is currently in crisis. Environmental problems of rural settlements are caused by the fact that agriculture has been intensive for a long time, which results in pollution of soil, food and drinking water by various chemical pollutants. In addition, the Chernobyl accident has made a significant contribution to the environmental situation in Ukrainian villages. The demographic situation is also catastrophic. According to the General Directorate of Statistics, in rural areas, the number of population and birth rate are decreasing compared to cities, while the mortality rate is rising.

Water is an integral part of a safe and healthy life. It is known that the health status of the population and its morbidity depend on water quality. Mostly, rural settlements do not have centralized water supply, and therefore their population consumes water from sources of non-centralized water supply: wells, bores, underground sources, etc. Monitoring study of such sources indicates that the drinking water is not in compliance with organoleptic, sanitary, chemical and bacteriological quality indicators. Above-limit values of such indicators as nitrates, nitrites, total iron, sulphates, chlorides, etc. are particularly common.

Currently, private farms are located in rural settlements or are adjacent to them; they often do not meet the requirements for the application of fertilizers and plant protection products, which leads to contamination of soil, vegetables and groundwater by toxic substances, in particular nitrates¹. Furthermore, the owners and users of private plots do not know or neglect the rules of farm management, including the maintenance and location of wells and bores².

¹ Ecological assessment of vegetable products grown in the city of Zhytomyr and its residential suburb / R. Valerko et al. *Ukrainian Journal of Ecology*. 2018. № 8 (1). P. 927–938. DOI: 10.15421/2018_295.

² Палапа Н., Тамір Б. Особливості формування екологічного стану на сільських селітебних територіях зони посиленого радіоекологічного контролю. *Таврійський науковий вісник*. № 91. С. 175–180.

Therefore, monitoring study of drinking water quality from the sources of non-centralized water supply in rural settlements is necessary to ensure the decent and safe life of the population.

A large number of domestic and foreign researchers are engaged in the environmental assessment of drinking water from the sources of non-centralized water supply in rural settlements^{3;4;5;6;7;8}. Some of them studied this problem in the Zhytomyr region^{9;10}. Most studies carried out in the radioactively contaminated area in the region are mainly concentrated on the assessment of the quality of life¹¹ and health of the population¹², including the oncological and epidemiological situation¹³. However, there are not enough studies that highlight the issue of environmental assessment of

³ Кравченко М. Фізико-хімічний аналіз природної питної води різних джерел водопостачання. *Екологічна безпека та природокористування*. 2015. № 3 (19). С. 52–60.

⁴ Гловин Н., Павлів О. Дослідження якості водних ресурсів децентралізованого водопостачання сільських місцевостей у межах Бережанського району. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького*. 2018. Т. 20. № 84. С. 109–113. DOI: 10.15421/nvlvet8420.

⁵ Schullehner Jörg, Hansen Birgitte. Nitrate exposure from drinking water in Denmark over the last 35 years. *Environmental Research Letters*. 2014. № 9. 095001. DOI: 10.1088/1748-9326/9/9/095001.

⁶ Njeze G., Dilibe U., Ilo C. Nitrate and drinking water from private wells: Will there be an epidemic of cancers of the digestive tract, urinary bladder and thyroid? *Nigerian Journal of Clinical Practice*. 2014. № 2. P. 178–182. DOI: 10.4103/1119-3077.127543.

⁷ Perceptions of drinking water quality from private wells in Alberta: A qualitative study / Abraham Munene et al. *Canadian Water Resources Journal*. 2019. Vol. 44. 3. P. 291–306. DOI: 10.1080/07011784.2019.1601599.

⁸ Total coli form and Escherichia coli contamination in rural well water: analysis for passive surveillance / Jesse Invik et al. *Journal of Water and Health*. 2017. № 15 (5). P. 729–740. DOI: 10.2166/wh.2017.185.

⁹ Валерко Р., Герасимчук Л. Обґрунтування заходів щодо підвищення якості питної води джерел нецентралізованого водопостачання сільських населених пунктів в умовах Житомирської області. *Збірник наукових праць Подільського державного аграрно-технічного університету*. 2014. Спец. вип. : Сучасні проблеми збалансованого природокористування. С. 209–212.

¹⁰ Герасимчук Л. Роль нітратного забруднення овочевої продукції та питної води у формуванні неканцерогенного ризику для населення с. Лука Житомирського району. *Вісник Житомирського національного агроекологічного університету*. 2015. Т. 1. № 2 (50). С. 55–63.

¹¹ Quality of life of the population resident at the radioactively contaminated area in Zhytomyr Region / L. Romanchuk et al. *Ukrainian Journal of Ecology*. 2019. № 9 (4). P. 476–483.

¹² The reproductive health of the female residents in the areas of Ukraine affected by the radioactive contamination (2007–2017) / Y. Antypkin et al. *Problems of radiation medicine and radiobiology*. 2019. Dec 24. P. 284–295. DOI: 10.33145/2304-8336-2019-24-284-295.

¹³ Demographic and onco-epidemiological situation in radioactive contaminated territory of Zhytomyr Oblast / L. Herasymchuk et al. *Regulatory Mechanisms in Biosystems*. 2019. № 10 (1). P. 32–38. DOI: 10.15421/021905.

drinking water quality from the sources of non-centralized water supply in the radioactively contaminated territory of Zhytomyr region¹⁴.

Many studies were focused on assessing excess levels of water quality indicators^{15,16}, on assessing carcinogenic and non-carcinogenic risks to human health when consuming water that does not meet the standards^{17,18}, and also common negative effects on human health were established^{19;20;21; 22;23}.

In our opinion, it is relevant to assess the ecological integral index of rural settlements development on the basis of quality indicators of drinking water such as the content of nitrates, total iron and the pH-value, which determined the choice of this direction of the study.

The purpose of this study is to determine the quality indicators of drinking water from the sources of non-centralized water supply in rural settlements located in the radioactively contaminated territory of Zhytomyr region, and on this basis, to assess the ecological integral index of rural settlements development.

The investigation of the drinking water quality from the sources of non-centralized water supply in rural settlements was carried out in radioactively contaminated areas of Zhytomyr region during 2019. Drinking water samples were collected from wells and bores in the following settlements:

- Korosten raion: village Berestovets, village Bekhy, village Voroneve;

¹⁴ Коткова Т., Федючка М., Піциль А. Екологічний моніторинг якості питної води водогонів і колодязів Лугинського району Житомирської області на вміст азоту амонійного та нітратів. *Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України*. 2017. Т. 27. № 10. С. 81–85. DOI: 10.15421/40271014.

¹⁵ Медико-екологічна проблема сумарного надходження нітратів в організм людини з питною водою та харчовими продуктами та шляхи її вирішення / Ю. Бондаренко та ін. *Актуальные вопросы транспортной медицины*. 2011. № 1 (23). С. 82–86.

¹⁶ Чиж В. Водно-нітратна метгемоглобінемія: напрями вирішення проблеми. *СЕС. Профілактична медицина*. 2013. № 1. С. 54–56.

¹⁷ Абдулмуталимова Т., Ревич Б. Оценка канцерогенного риска здоровью населения, обусловленного высоким содержанием мышьяка в питьевой артезианской воде Северного Дагестана. *Гигиена и санитария*. 2017. № 96 (8). С. 743–746. DOI: 10.1882/0016-9900-2017-96-8-743-746.

¹⁸ Nitrate in drinking water and colorectal cancer risk: A nation wide population – based cohort study / Jörg Schullehner et al. *International Journal of Cancer*. 2018. Vol. 143. 1. P. 73–79. DOI: 10.1002/ijc.31306.

¹⁹ Егорова Н., Канатникова Н. Влияние железа в питьевой воде на заболеваемость населения г. Орла. *Гигиена и санитария*. 2017. № 96 (11). С. 1049–1053. DOI: 10.1882/0016-9900-2017-96-11-1049-1053.

²⁰ Прокопов В., Липовецька О., Антомонов М. Вплив мінерального складу питної води на хвороби системи кровообігу. *Довкілля та здоров'я*. 2016. № 1. С. 54–58.

²¹ Li Peiyue, Wu Jianhua. Drinking Water Quality and Public Health. *Exposure and Health*. 2019. 11. P. 73–79. DOI: 10.1007/s12403-019-00299-8.

²² A Review of Adverse Effects and Benefits of Nitrate and Nitrite in Drinking Water and Food on Human Health / M. Parvizishad et al. *Health Scope*. 2017. № 6 (3) : e14164. DOI: 10.5812/jhealthscope.14164.

²³ Drinking Water Nitrate and Human Health: An Updated Review / M. Ward et al. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2018. № 15 (7) : 1557. DOI: 10.3390/ijerph15071557.

- Luhyny raion: small town Luhyny, village Stari Novaky, village Chervona Voloka;
- Narodychi raion: village Bazar, village Huto-Mariatyn, village Davydky, small town Narodychi, village Selets, village Khrystynivka;
- Olevskraion: village Bilokorovychi, village Zubkovychi.

Analytical study of drinking water for nitrate, total iron content and pH-value was carried out according to conventional methods in the Measuring Laboratory of the Scientific and Educational Center for Ecology and Environmental Protection of Zhytomyr National Agroecological University.

The methodology described in the work of I. Pustovit²⁴ was used to calculate the integral ecological index of rural settlements development on the basis of drinking water quality indicators.

1. Brief description of radioactively contaminated areas of Zhytomyr region

Zhytomyr region is one of the most radioactively contaminated regions. About 350,000 people live in the region with the status of victims of the Chernobyl accident. The areas of its northern part are especially contaminated. About 674 settlements, which belong to different zones of radioactive contamination, are located in radioactively contaminated territories²⁵ (Table 1).

Korosten raion is an administrative division in Zhytomyr region with the center town Korosten. The population is 27,190 (as of March 29, 2016). The area of the raion is 1,735 km². It was created in 1923. Korosten raion is located in the northern part of Zhytomyr region. In the west, it borders on Yemilchyno, Luhyny raions, in the south on Khoroshiv raion, in the north on Ovruch and Narodychi raions, in the east on Malyn raion. There are 108 settlements in the area. The main rivers are the Uzh and the Irsha (Dnieper basin)²⁶.

²⁴ Пустовіт І. Методика визначення екологічно-соціальної оцінки територій сільських населених пунктів України. *Наукові доповіді Національного університету біоресурсів і природокористування України*. 2013. № 1 (37). URL: http://www.nbu.gov.ua/e-journals/Nd/2013_1/13rim.pdf.

²⁵ Ковальова С., Ільницька О., Рубан І. Сучасний радіологічний стан сільськогосподарських угідь Житомирського Полісся. *Подільський вісник: сільське господарство, техніка, економіка*. 2017. Вип. 26. Сільськогосподарські науки. С. 72–79.

²⁶ Житомирська обласна універсальна наукова бібліотека ім. Олега Ольжича. URL: <http://www.lib.zt.ua>.

Table 1

List of settlements in the Zhytomyr region referred to radioactive contamination zones following the Chornobyl disaster

Exclusion zone	Zone of unconditional (obligatory) resettlement	Zone of guaranteed voluntary resettlement	Zone of enhanced radioecological control
Narodychi raion			
4	36	36	8
Ovruch raion			
3	10	107	30
Korosten raion			
—	1	26	86
Luhyny raion			
—	4	35	11
Malyn raion			
—	1	—	103
Emilchyn raion			
—	—	44	75
Olevsk raion			
—	2	45	14

According to the Decree of the Cabinet of Ministers of the Ukrainian SSR²⁷, 113 rural settlements in Korosten raion are included in the radioactively contaminated zones, one of them belongs to the zone of unconditional (obligatory) resettlement (village Obykhody) (Fig. 1).

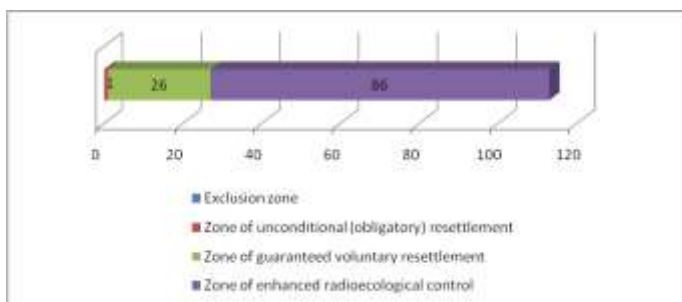


Fig. 1. Number of settlements in Korosten raion that are included in the radioactively contaminated zones, units

²⁷ Про організацію виконання постанов Верховної Ради Української РСР про порядок введення в дію законів Української РСР «Про правовий режим території, що зазнала радіоактивного забруднення внаслідок чорнобильської катастрофи» та «Про статус і соціальний захист громадян, які постраждали внаслідок чорнобильської катастрофи»: постанова Кабінету Міністрів Української РСР від 23 липня 1991 р. № 106. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/106>.

Luhyny raion is an administrative division in the northern part of Zhytomyr region located in the Polissia lowland with the center in small town Luhyny. The population is 16,561 (as of February 1, 2016). The area of the raion is 944 km². It was created in 1923. In the north-west, it borders on Ovruch raion, in the south and south-east on Korosten raion, in the south-west on Yemilchyno raion and in the west and north-west on Olevsk raion.

50 rural settlements in Luhyny raion are included in the radioactively contaminated zones as a result of the Chornobyl accident; four of them belong to the zone of unconditional (obligatory) resettlement (Fig. 2).

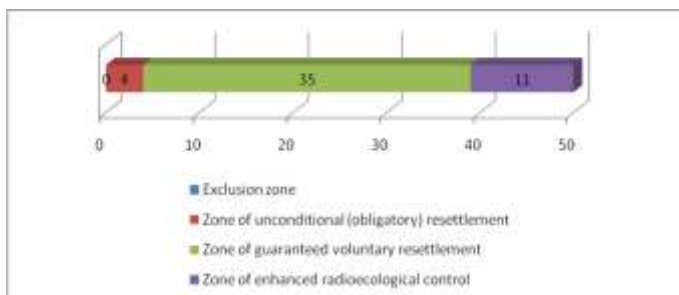


Fig. 2. Number of settlements in Luhyny raion that are included in the radioactively contaminated zones, units

Narodychi raion is located in the northeast of the region within the Polissia lowland. One river with four tributaries flows through the raion. The western part of the raion is within the Zhytomyr Polissia, while the eastern part is within the Kyiv Polissia. In the north, the raion borders on the Narovliany raion of the Gomel region of the Republic of Belarus. The population is 9,393 people (as of February 1, 2016).

The environmental situation in the raion is determined by the serious consequences of the Chornobyl accident. All four radioactive contamination zones are here. In total, 84 settlements are included in such zones, of which 4 belong to the exclusion zone, namely village Dovhyi Lis, village Motyli, village Nove Sharne, village Omelnyky (Fig. 3).

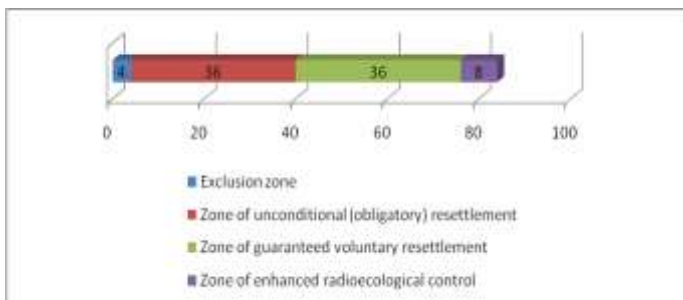


Fig. 3. Number of settlements in Narodychi raion that are included in the radioactively contaminated zones, units

Olevsk raion as an administrative division was created in 1923. The area of the raion is 224.7 thousand hectares or 7,1% of the territory of the region.

The length of the raion from west to east is about 50 km, from north to south 80 km. The whole territory of the Olevskraion is located within the Polissia lowland and only the northeastern part on the spurs of the Slovechansk-Ovruch Ridge. In the north, it borders on the Lelchytsya raion of the Republic of Belarus, in the west on the Rokytne raion of Rivne region, in the east and south on Luhyny, Yemilchyno, Novograd-Volynskyi raions of Zhytomyr region. 61 settlements of Olevsk raion are included in the radioactively contaminated zones (Fig. 4).

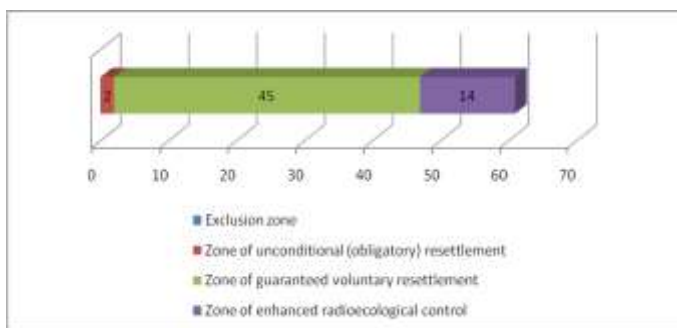


Fig. 4. Number of settlements in Olevsk raion that are included in the radioactively contaminated zones, units

2. Calculation of environmental integral index based on water quality indicators

One of the main indicators of drinking water quality is the pH-value, a hydrogen index that indicates the presence of hydrogen ions in water. In Ukraine, this indicator is normalized by DSanPIN (State Sanitary Regulations and Standards) 2.2.4–171–10 “Hygienic Requirements for the Quality of Water Intended for Human Consumption”, which defines its safety standards that range from 6,5 to 8,5. The investigation of drinking water samples from sources of non-centralized water supply in rural settlements of the Korosten raion showed that on average, the pH-value and the total iron indicators meet the standards (Table 2).

Table 2

Total iron content and pH-value in drinking water from the sources of non-centralized water supply in rural settlements of Korosten raion

Settlement	pH-value		Total iron content, mg/dm ³	
	Mean value	% of samples that do not meet the standards	Mean value, mg/dm ³	% of samples that do not meet the standards
village Berestovets	6,86	0	0,1580	0
village Bekhy	6,75	0	0,2966	0
village Voroneve	6,59	30	0,1252	0

Nitrates are salts of nitric acid. Their content in drinking water from the sources of non-centralized water supply depends primarily on the state of the source. All the wells under investigation were built more than 30 years ago, and therefore many of them do not meet the technical requirements, thus land runoff (rain and melt water) seeps into the well. Household sewage on the farmland is most often contaminated with livestock waste, which increases the level of nitrogen compounds in water. In addition, the increased nitrate content in drinking water can also be caused by the use of organic, mineral fertilizers and plant protection agents, as well as failure to adhere to the rules for the location of toilets and places for keeping livestock.

Excess nitrate concentration was detected in all settlements of Korosten raion. The worst situation is recorded for the village Bekhy, where the average content of nitrates exceeds the allowable by almost 2 times (Fig. 5).

Consumption of such water can be hazardous to human health, since increased nitrate levels can cause poisoning, as well as diseases such as methemoglobinemia, which is the inability of hemoglobin to carry oxygen through the blood. Nitrate compounds are particularly dangerous for young children and infants.

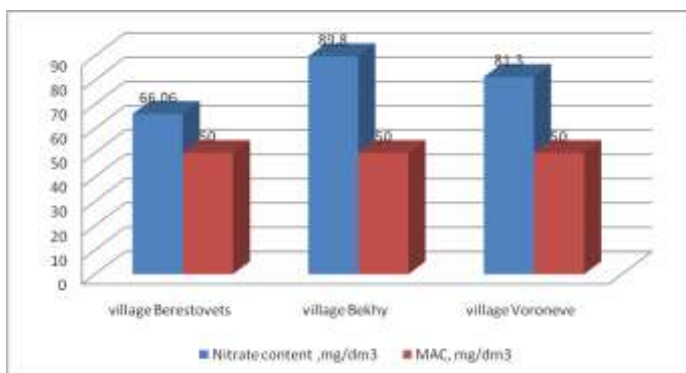


Fig. 5. Average nitrate content in drinking water from the sources of non-centralized water supply in rural settlements of Korosten raion, mg/dm³

It was found out that in the samples of drinking water taken in the village Chervona Voloka of Luhyny raion, the average content of hydrogen index is 6,24. The pH-value is lower than 6,5, which indicates an increase in the acidity of such water, which significantly deteriorates its quality and makes it dangerous for human health (Table 3). The total iron content varied within normal limits.

Table 3

Total iron content and pH-value in drinking water from the sources of non-centralized water supply in rural settlements of Luhyny raion

Settlement	pH-value		Total iron content, mg/dm ³	
	Mean value	% of samples that do not meet the standards	Mean value, mg/dm ³	% of samples that do not meet the standards
small town Luhyny	6,85	0	0,2547	0
village Stari Novaky	6,78	0	0,1578	0
village Chervona Voloka	6,24	50	0,178	0

It was recorded that the average nitrate content was higher in almost all investigated settlements of Luhyny raion; it exceeded the norm by 1,4–3 times. The worst situation was observed in small town Luhyny, where the average nitrate content is 150 mg/dm³, which exceeds the norm by 3 times (Fig. 6).

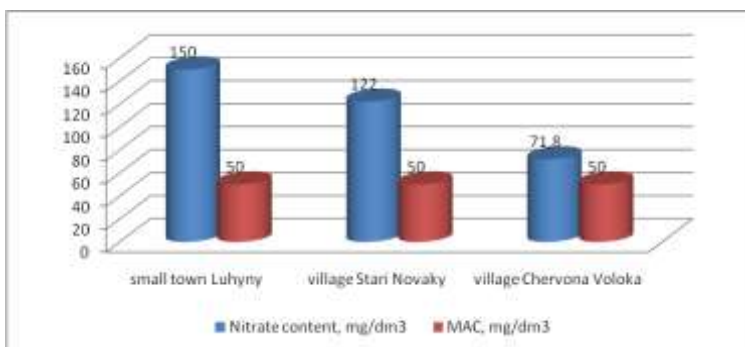


Fig. 6. Average nitrate content in drinking water from the sources of non-centralized water supply in rural settlements of Luhyni raion, mg/dm³

Investigation of drinking water for the pH-value showed that the decrease in the hydrogen index to 6,27 was recorded in the village Bezar of Narodychi raion. However, on average, its values do not exceed the normative ones.

According to the standard, the content of total iron in drinking water from the sources of non-centralized water supply should not exceed 1,0 mg/dm³. In 25% of the water samples taken in the small town Narodychi and in 50% of the samples from the village Selets this indicator exceeded the norm (Table 4).

Despite the fact that iron is an important microelement involved in the process of hematopoiesis, there are side effects of the continued use of its increased amounts. The first consequences of regular use of water with high iron content are disorders of the gastrointestinal tract: flatulence, bloating, nausea. Also, allergic reactions and, rarely, hemochromatosis can develop, resulting in systemic damage to the liver, cardiovascular and endocrine systems.

In addition, the use of water with high amount of iron negatively affects the state of home appliances, clothing, and may deteriorate the taste of food.

Table 4

Total iron content and pH-value in drinking water from the sources of non-centralized water supply in rural settlements of Narodychi raion

Settlement	pH-value		Total iron content, mg/dm ³	
	Mean value	% of samples that do not meet the standards	Mean value, mg/dm ³	% of samples that do not meet the standards
village Bazar	7,3	20	0,1976	0
village Huto-Mariatyn	7,28	0	0,2154	0
village Davydky	6,95	0	0,1258	0
small town Narodychi	6,85	0	0,39035	25
village Selets	7,08	0	0,5635	50
village Khrystynivka	6,89	0	0,1382	0

All settlements of Narodychi raion were characterized by excess nitrate content, except village Selets, where its average content is 32,5 mg/dm³ (Fig. 7).

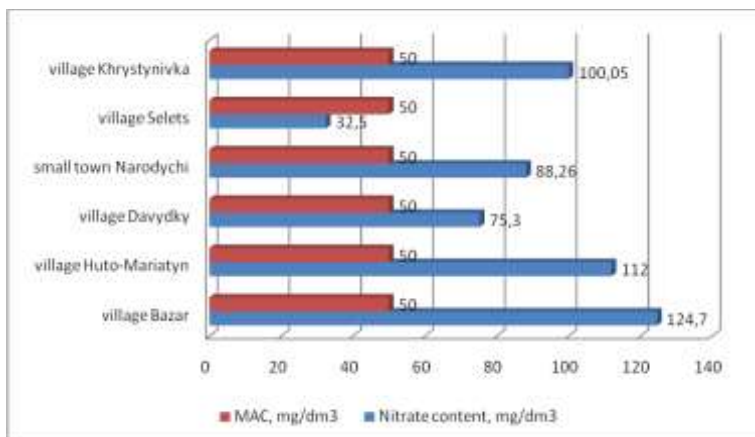


Fig. 7. Average nitrate content in drinking water from the sources of non-centralized water supply in rural settlements of Narodychi raion, mg/dm³

As a result of analytical study of drinking water from wells and bores in rural residential areas of Olevska raion, it was found out that in none of the cases the total iron content and the pH-value exceeded the norm (Table 5). Unfortunately, this cannot be stated about the nitrate content, which exceeds the average in settlements by 1,34–1,72 times (Fig. 8).

Table 5

Total iron content and pH-value in drinking water from the sources of non-centralized water supply in rural settlements of Olevska raion

Settlement	pH-value		Total iron content, mg/dm ³	
	Mean value	% of samples that do not meet the standards	Mean value, mg/dm ³	% of samples that do not meet the standards
village Bilokorovychi	6,72	0	0,4658	0
village Zubkovychi	6,42	0	0,0141	0

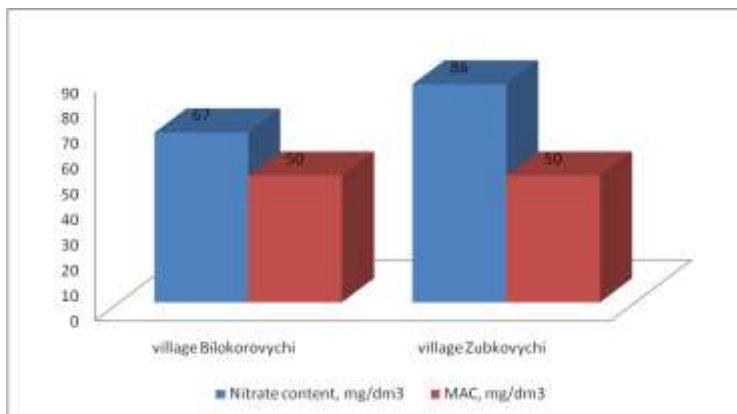


Fig. 8. Average nitrate content in drinking water from the sources of non-centralized water supply in rural settlements of Olevsk raion, mg/dm³

The investigation of drinking water from sources of non-centralized water supply in rural residential areas of radioactively contaminated territories of Zhytomyr region make it possible to state that the highest contribution to the risk to the health of the rural population is the increased content of nitrates, the excess of which is recorded in almost all points.

In order to reduce the risk of contamination of drinking water from wells with nitrates, it is necessary to observe the requirements for their content, namely:

- keep the area around the well clean, prevent melt and rain water from entering the water;
- adhere to the minimum necessary sanitary breaks between the household buildings and the well;
- carry out a laboratory water analysis twice a year;
- clean the well once a year;
- if possible, use disinfectants for water purification.

In order to assess the environmental integral index of rural settlements development by the quality indicators of drinking water, a 5 point scale was used: 1 – very bad, 2 – unsatisfactory, 3 – satisfactory, 4 – good, 5 – excellent. The normative values which were used to assess the index are given in Table 6.

It was found out that the majority of rural settlements (9 settlements) are in a satisfactory condition according to the integral index of drinking water quality, while 5 village settlements are in a good condition (Table 7).

Table 6

**Reference table for determining the integral index based
on quality indicators of drinking water from the sources
of non-centralized water supply**

Indicator	Specified value				
Nitrate content, mg/dm ³	>50,0	10,0–50,0	7,1–10,0	5,0–7,0	<5,0
pH	>8,5	6,0–8,5	6,0–8,0	6,5–8,5	6,5–7,0
Total iron content, mg/dm ³	>2,0	1,0–2,0	0,3–1,0	0,2–0,3	<0,2
Points	1	2	3	4	5
	very bad	unsatisfactory	satisfactory	good	excellent

Table 7

**Integral index of rural settlements by the quality indicators of drinking
water from the sources of non-centralized water supply**

Settlement	pH-value	Points	Total iron content, mg/dm ³	Point s	Nitrate content , mg/dm ³	Point s	Integral index
Korosten raion							
village Berestovets	6,86	5	0,1580	5	66,06	1	3,7 (4)
village Bekhy	6,75	5	0,2966	4	89,8	1	3,3 (3)
village Voroneve	6,59	5	0,1252	5	81,3	1	3,7 (4)
Luhyny raion							
small town Luhyny	6,85	5	0,2547	4	150	1	3,3 (3)
village StariNovaky	6,78	5	0,1578	5	122	1	3,7 (4)
village ChervonaVoloka	6,24	3	0,178	5	71,8	1	2,97 (3)
Narodychi raion							
village Bazar	7,3	4	0,1976	5	124,7	1	3,3 (3)
village Huto-Mariatyn	7,28	4	0,2154	4	112	1	2,97 (3)
village Davydky	6,95	5	0,1258	5	75,3	1	3,7 (4)
small town Narodychi	6,85	5	0,39035	3	88,26	1	2,97 (3)
village Selets	7,08	4	0,5635	3	32,5	2	2,97 (3)
village Khrystynivka	6,89	5	0,1382	5	100,05	1	3,7 (4)
Olevsk raion							
village Bilokorovychi	6,72	5	0,4658	3	67	1	2,97 (3)
village Zubkovychi	6,42	3	0,0141	5	86	1	2,97 (3)

CONCLUSIONS

Thus, using the results of our own study, we calculated the ecological integral index of rural settlements development based on the quality indicators of drinking water from private wells and bores located in rural settlements of radioactively contaminated areas of Zhytomyr region.

The results of analytical study of drinking water from private wells regarding the pH-value in rural settlements of Korosten, Luhyny, Narodychi and Olevsk raions indicate that almost in all settlements the hydrogen index was within normal limits. The only exceptions were village Chervona Voloka of Luhyny raion and village Zubkovychi of Olevsk raion, where the pH-value of drinking water was reduced to 6,24 and 6,42, respectively.

On average, the excessive total iron content was not observed in the drinking water in any of the investigated rural settlements.

The average content of nitrates in drinking water from the sources of non-centralized water supply in all rural settlements exceeded the norm by 1,34–3 times. Their highest content was recorded in small town Luhyny at the level of 150 mg/dm³.

The lowest nitrate content in the drinking water from private wells was recorded in the village Selets of Narodychi raion, where its average amount is 32,5 mg/dm³.

The calculation of the ecological integral index of rural settlements development based on the quality indicators of drinking water from the sources of non-centralized water supply showed that 9 studied settlements have a satisfactory level of development, and 5 of them good level of development.

Further studies should also take into account the social and rural development indexes of rural settlements development.

SUMMARY

To assess the value of the ecological integral index of rural settlements development of radioactively contaminated areas in Zhytomyr region on the basis of quality indicators of drinking water from the sources of non-centralized water supply. The investigation was carried out in the rural settlements of Korosten (3 settlements), Luhyny (3 settlements), Narodychi (6 settlements) and Olevsk raions (2 settlements) in Zhytomyr region, as they are included in the radioactively contaminated territories. In total, 14 rural settlements were investigated. The assessment of drinking water quality from the sources of non-centralized water supply was based on the following indicators: pH-value, nitrate content and total iron content. On its basis, the ecological integral index was calculated. Currently, population in rural settlements uses water from wells and bores because almost all rural areas of Ukraine do not have centralized water supply. The reasons for the deterioration of drinking water quality from the sources of non-centralized water supply in rural settlements are as follows: the formation of a large number of private agricultural enterprises that are engaged in intensive

farming, and the capacity of which is located in or near the rural settlements, and also the fact that the rules of farm management are neglected by the owners of private farms. Particularly dangerous is the situation regarding the content of nitrates in drinking water which comes to wells with melt water and groundwater. It was found out that in all samples of drinking water of the settlements under investigation (except village Selets of Narodychi raion) there is an excess of the normative nitrate content. On average, the total iron content in all settlements did not exceed the permissible level. Drinking water acidification was recorded in village Chervona Voloka of Luhyny raion, where the pH-value was on average 6,24. The calculation of the ecological integral index of rural settlements development on the basis of the quality indicators of drinking water showed that in 9 of the studied settlements the development index is satisfactory, while in 5 settlements it is good. Thus, it was stated that drinking water from private wells in most rural settlements of radioactively contaminated areas of Zhytomyr region is contaminated with nitrates, which makes it unfit for consumption by the population. The ecological integral index of rural development based on the quality indicators of drinking water was determined as satisfactory.

REFERENCES

1. Ecological assessment of vegetable products grown in the city of Zhytomyr and its residential suburb / R. Valerko et al. *Ukrainian Journal of Ecology*. 2018. № 8 (1). P. 927–938. DOI: 10.15421/2018_295.
2. Палапа Н., Тамір Б. Особливості формування екологічного стану на сільських селітебних територіях зони посиленого радіоекологічного контролю. *Таврійський науковий вісник*. № 91. С. 175–180.
3. Кравченко М. Фізико-хімічний аналіз природної питної води різних джерел водопостачання. *Екологічна безпека та природокористування*. 2015. № 3 (19). С. 52–60.
4. Гловин Н., Павлів О. Дослідження якості водних ресурсів децентралізованого водопостачання сільських місцевостей у межах Бережанського району. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького*. 2018. Т. 20. № 84. С. 109–113. DOI: 10.15421/nvlvet8420.
5. Schullehner Jörg, Hansen Birgitte. Nitrate exposure from drinking water in Denmark over the last 35 years. *Environmental Research Letters*. 2014. № 9. 095001. DOI: 10.1088/1748-9326/9/9/095001.
6. Njeze G., Dilibe U., Ilo C. Nitrate and drinking water from private wells: Will there be an epidemic of cancers of the digestive tract, urinary bladder and thyroid? *Nigerian Journal of Clinical Practice*. 2014. № 2. P. 178–182. DOI: 10.4103/1119-3077.127543.
7. Perceptions of drinking water quality from private wells in Alberta: A qualitative study / Abraham Munene et al. *Canadian Water Resources Journal*. 2019. Vol. 44. № 3. P. 291–306. DOI: 10.1080/07011784.2019.1601599.

8. Total coli form and Escherichia coli contamination in rural well water: analysis for passive surveillance / Jesse Invik et al. *Journal of Water and Health*. 2017. 15 (5). P. 729–740. DOI: 10.2166/wh.2017.185.

9. Валерко Р., Герасимчук Л. Обґрунтування заходів щодо підвищення якості питної води джерел нецентралізованого водопостачання сільських населених пунктів в умовах Житомирської області. *Збірник наукових праць Подільського державного аграрно-технічного університету*. 2014. Спец. вип. : Сучасні проблеми збалансованого природокористування. С. 209–212.

10. Герасимчук Л. Роль нітратного забруднення овочевої продукції та питної води у формуванні неканцерогенного ризику для населення с. Лука Житомирського району. *Вісник Житомирського національного агроєкологічного університету*. 2015. Т. 1. № 2 (50). С. 55–63.

11. Quality of life of the population resident at the radioactively contaminated area in Zhytomyr Region / L. Romanchuk et al. *Ukrainian Journal of Ecology*. 2019. № 9 (4). P. 476–483.

12. The reproductive health of the female residents in the areas of Ukraine affected by the radioactive contamination (2007–2017) / Y. Antypkin et al. *Problems of radiation medicine and radiobiology*. 2019. Dec 24. P. 284–295. DOI: 10.33145/2304-8336-2019-24-284-295.

13. Demographic and onco-epidemiological situation in radioactive contaminated territory of Zhytomyr Oblast / L. Herasymchuk et al. *Regulatory Mechanisms in Biosystems*. 2019. № 10 (1). P. 32–38. DOI: 10.15421/021905.

14. Коткова Т., Федючка М., Піціль А. Екологічний моніторинг якості питної води водогонів і колодязів Лугинського району Житомирської області на вміст азоту амонійного та нітратів. *Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України*. 2017. Т. 27. № 10. С. 81–85. DOI: 10.15421/40271014.

15. Медико-екологічна проблема сумарного надходження нітратів в організм людини з питною водою та харчовими продуктами та шляхи її вирішення / Ю. Бондаренко та ін. *Актуальные вопросы транспортной медицины*. 2011. № 1 (23). С. 82–86.

16. Чиж В. Водно-нітратна метгемоглобінемія: напрями вирішення проблеми. *СЕС. Профілактична медицина*. 2013. № 1. С. 54–56.

17. Абдулмуталимова Т., Ревич Б. Оценка канцерогенного риска здоровью населения, обусловленного высоким содержанием мышьяка в питьевой артезианской воде Северного Дагестана. *Гигиена и санитария*. 2017. № 96 (8). С. 743–746. DOI: 10.1882/0016-9900-2017-96-8-743-746.

18. Nitrate in drinking water and colorectal cancer risk: A nation wide population – based cohort study / Jörg Schullehner et al. *International Journal of Cancer*. 2018. Vol. 143. 1. P. 73–79. DOI: 10.1002/ijc.31306.

19. Егорова Н., Канатникова Н. Влияние железа в питьевой воде на заболеваемость населения г. Орла. *Гигиена и санитария*. 2017. № 96 (11). С. 1049–1053. DOI: 10.1882/0016-9900-2017-96-11-1049-1053.

20. Прокопов В., Липовецька О., Антомонов М. Вплив мінерального складу питної води на хвороби системи кровообігу. *Довкілля та здоров'я*. 2016. № 1. С. 54–58.

21. Li Peiyue, Wu Jianhua. Drinking Water Quality and Public Health. *Exposure and Health*. 2019. № 11. P. 73–79. DOI: 10.1007/s12403-019-00299-8.

22. A Review of Adverse Effects and Benefits of Nitrate and Nitrite in Drinking Water and Food on Human Health / M. Parvizishad et al. *Health Scope*. 2017. № 6 (3) : e14164. DOI: 10.5812/jhealthscope.14164.

23. Drinking Water Nitrate and Human Health: An Updated Review / M. Ward et al. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2018. № 15 (7) : 1557. DOI: 10.3390/ijerph15071557.

24. Пустовіт І. Методика визначення екологічно-соціальної оцінки територій сільських населених пунктів України. *Наукові доповіді Національного університету біоресурсів і природокористування України*. 2013. № 1 (37). URL: http://www.nbu.gov.ua/e-journals/Nd/2013_1/13pim.pdf.

25. Ковальова С., Ільніцька О., Рубан І. Сучасний радіологічний стан сільськогосподарських угідь Житомирського Полісся. *Подільський вісник: сільське господарство, техніка, економіка*. 2017. Вип. 26. Сільськогосподарські науки. С. 72–79.

26. Житомирська обласна універсальна наукова бібліотека ім. Олега Ольжича. URL: <http://www.lib.zt.ua>.

27. Про організацію виконання постанов Верховної Ради Української РСР про порядок введення в дію законів Української РСР «Про правовий режим території, що зазнала радіоактивного забруднення внаслідок чорнобильської катастрофи» та «Про статус і соціальний захист громадян, які постраждали внаслідок чорнобильської катастрофи» : постанова Кабінету Міністрів Української РСР від 23 липня 1991 р. № 106. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/106>.

Information about authors:

Valerko R. A.,

Candidate of Agricultural Sciences,
Associate Professor at the Department of General Ecology
Zhytomyr National Agroecological University
7, Saryi Blvd., Zhytomyr, 10008, Ukraine

Herasymchuk L. O.,

Candidate of Agricultural Sciences,
Associate Professor at the Department of General Ecology
Zhytomyr National Agroecological University
7, Saryi Blvd., Zhytomyr, 10008, Ukraine

QUALITY STATE OF LIPOPROTEINS IN PATHOLOGIES WITH DIFFERENT GENESIS

Vasylchenko V. S., Kuchmenko O. B.

INTRODUCTION

Homeostasis is ensured by the consistency of multifunctional reactions of the human body. Their important component is the metabolism of lipids and lipoproteins. The particles of low and high-density, provide afferent and efferent transport of cholesterol¹. Cholesterol plays numerous functions in the body of chordates, the most important of which are structural, regulatory and numerous others².

The involvement of cholesterol in cardiovascular and immune systems had been studied the best³. Beginning in 1948, with the initiation of large-scale research in the city of Framingham, it was considered one of the main indicators of the development of cardiometabolic diseases. During the nearly seventy-year period, the study provided significant insights into the spread and risks of cardiovascular disease⁴.

The first large-scale Framingham study had shifted focus from treatment interventions to preventative ones and the increase in pressure, along with such risk factors as obesity, smoking, the elevation of total cholesterol and haemoglobin, have become markers of the possible development of cardiometabolic syndromes. Scientists began to pay attention to other indicators that reflect the quality of lipid metabolism. In particular, the amount of low-density lipoprotein cholesterol, changes in the level of which are associated with the development of cardiovascular diseases and the qualitative state of high-density lipoproteins⁵.

The enzymatic potential of high-density lipoproteins is played a cardioprotective role and protected particles, endothelial cells and

¹ Goldstein J., Brown M. A Century of Cholesterol and Coronaries: From Plaques to Genesto Statins. *Cell*. 2017. № 161 (1). P. 161–172. DOI: 10.1016/j.cell.2015.01.036.

² Lieberman A., Swanson J. High Cholesterol at the Heart of Phagolysosomal Damage. *Cell Metabolism*. 2018. № 27 (3). P. 487–488. DOI: 10.1016/j.cmet.2018.02.015.

³ Tall A., Yvan-Charvet L. Cholesterol, inflammation and innate immunity. *Nature Reviews Immunology*. 2015. № 15. P. 104–106. DOI: 10.1038/nri3793.

⁴ The Framingham Heart Study and the epidemiology of cardiovascular disease: a historical perspective / S. Mahmood et al. *The Lancet*. 2014. № 383 (9921). P. 999–1008. DOI: 10.1016/S0140-6736(13)61752-3.

⁵ Native low-density lipoprotein promotes lipid raft formation in macrophages / J. Song et al. *Molecular Medicine Reports*. 2016. № 13 (3). P. 2087–2093. DOI: 10.3892/mmr.2016.4781.

cardiomyocytes from modifications and excessive formation of free radicals with their destructive effects^{6;7}. It is necessary to determine the quantitative state of high-density lipoprotein cholesterol simultaneously with the functional state since both low and high concentrations are inversely associated with cardiovascular disease. The approved results were obtained by specialists of large-scale research in Copenhagen. According to the results of the population study of different groups by age and gender, the paradoxical fact of an increase of mortality in groups with extremely high cholesterol content of high-density lipoproteins was confirmed⁸.

Indicators of lipid metabolism, which is also determined by cardiovascular disease, include triacylglycerol's structural changes the composition of lipoprotein particles⁹. Since lipoproteins include proteins other than lipids, the determination of their state identifies their functional activity. The most common modifications are oxidation and structural rearrangement of enzymes on the surface of particles. Pro-oxidation of proteins in the composition of high-density lipoproteins and low-density lipoproteins occurs in the development of many pathological conditions, in particular, in hypertension, heart and kidney diseases^{10;11}.

Increased systolic and diastolic pressures occur with the development of many cardiometabolic syndromes. Stable increase in blood pressure, that is, acquired disease – hypertension, according to preliminary estimates, scientists have been diagnosed in half of the population in developed countries^{12; 13}. In related diseases, such as neurodegenerative, diabetes and

⁶ Kontush A. HDL-mediated mechanisms of protection in cardiovascular disease. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103. P. 341–349. DOI: 10.1093/cvr/cvu147.

⁷ Rader D., Hovingh K. HDL and cardiovascular disease. *Lancet*. 2014. № 384 (9943). P. 618–625. DOI: 10.1016/S0140-6736(14)61217-4

⁸ Extreme high high-density lipoprotein cholesterol is paradoxically associated with high mortality in men and women: two prospective cohort studies / C. Madsen et al. *European Heart Journal*/ 2017. № 38 (32). P. 2478–2486. DOI: 10.1093/eurheartj/ehx163.

⁹ Association analyses of East Asian individuals and trans-ancestry analyses with European individuals reveal new loci associated with cholesterol and triglyceride levels / C. Spracklen et al. *Human Molecular Genetics*. 2017. № 26 (9). P. 1770–1784. DOI: 10.1093/hmg/ddx062.

¹⁰ High-density lipoprotein efficiently accepts surface but not internally oxidised lipids from oxidised low-density lipoprotein / A. Rasmiena et al. *Biochimica et Biophysica Acta*. 2016. № 1861 (2). P. 69–77. DOI: 10.1016/j.bbailip.2015.11.002.

¹¹ Paraoxonase Levels are Correlated with Impaired Aortic Functions in Patients with Chronic Kidney Disease / T. Efe et al. *Acta Cardiologica Sinica*. 2016. № 32 (1). P. 75–80. DOI: 10.6515/ACS20150429A.

¹² Proteomic diversity of high-density lipoproteins: our emerging understanding of its importance in lipid transport and beyond / A. Shah et al. *Journal of Lipid Research*. 2013. № 54. P. 2575–2585. DOI: 10.1194/jlr.R035725.

¹³ Kratzer A., Giral H., Landmesser U. High-density lipoproteins as modulators of endothelial cell functions: alterations in patients with coronary artery disease. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103. P. 350–361. DOI: 10.1093/cvr/cvu139.

chronic inflammatory processes, it leads to secondary complications and progression of atherosclerosis¹⁴.

Currently, there is no unified list of prognostic markers of cardiovascular disease, so the study of potential indicators of the development of pathological conditions of the cardiovascular system is necessary and important for their prevention and avoidance of secondary complications^{15;16;17}. Also, the full mechanism of the occurrence of primary and secondary cardiometabolic risks is completely unknown. In particular, it is important for patients with kidney diseases with complication which can be caused by changing of lipoprotein oxidative status. Therefore, the aim of our research work is to summarizing investigated data about the qualitative state of high-density lipoproteins by the activity of their associated enzymes, in particular paraoxonase-1 and myeloperoxidase, for arterial hypertension, namely the second type and resistant arterial hypertension, myocardial infarction, chronic heart failure, chronic kidney disease and chronic lung disease.

The venous blood samples were taken from 260 patients (women and men, average age – 18–55 years): 35 of them with arterial hypertension the second type and 40 with resistant arterial hypertension, 32 with myocardial infarction, 35 with chronic heart failure (patients with the cardiovascular disease treated at National Scientific Center “M.D. Strazhesko Institute of Cardiology”), 85 with chronic kidney disease I–V stage (patients treated at SI Institution of Nephrology NAMS) and 33 with chronic lung disease (patients treated at SO “National institute of phthisiology and pulmonology named after F.G. Yanovsky NAMS of Ukraine”). The control group had consisted of 41 healthy donors of the same age. The informed consent was given by all participants before the procedure of obtaining their blood for research. The protocol of investigating (№ 7, 30.08.2016) was approved by the Commission on Bioethics of SI Institution of Nephrology NAMS. Blood from the cubit al vein had been centrifuged for 15 min at 1 500 g and treated with serum.

The activity of paraoxonase-1 is determined by the amount of specific substrate (4mMphenylacetate) used during the biochemical interaction, which is measured at a wavelength of 270 nm and expressed in kU/l¹⁸.The

¹⁴ Riwanto M., Landmesser U. High-density lipoproteins and endothelial functions: mechanistic insights and alterations in cardiovascular disease. *Journal of Lipid Research*. 2013, № 54 (12). P. 3227–3243. DOI: 10.1194/jlr.R037762.

¹⁵ Hering D., Trzebski A., Narkiewicz K. Recent advances in the pathophysiology of arterial hypertension: potential implications for clinical practice. *Polish Archives of Internal Medicine*. 2017. № 127 (3). P. 195–204. DOI: 10.20452/pamw.3971.

¹⁶ Characterization of a novel high-density lipoprotein antioxidant capacity assay and its application to high-density lipoprotein fractions / K. Gaal et al. *Clinical Biochemistry*. 2013, № 46. P. 825–827. DOI: 10.1016/j.clinbiochem.2013.01.007.

¹⁷ Proteomic Analysis of Human Serum from Patients with Chronic Kidney Disease / Y. Romanova et al. *Biomolecules*. 2020. № 10. P. 257. DOI: 10.3390/biom10020257.

¹⁸ Reduced Paraonase 1 Activity as a Marker for Severe Coronary Artery Disease / C. Zhou et al. *Disease Markers*. 2013. № 35(2). P. 97–103. DOI: 10.1155/2013/816189.

activity of myeloperoxidase is determined by the oxidation of the chromogenic substrate (3,8 mM 3,3'-dimethoxybenzidine) during the biochemical interaction, which is measured at a wavelength of 460 nm during 8 min and expressed in conventional units per litre (c.U / l)¹⁹. Statistical analysis is provided by Shapiro-Wilk normality test, criteria of Newman – Keuls method ($p < 0,05$). The difference between the group's indexes was significant ($p < 0,05$).

1. Characterization of the qualitative state of lipoproteins

Lipoproteins are complexes formed by proteins and lipids to transport substances through the bloodstream. The functional activity of lipoproteins can predict by the number of proteins in the composition and the activity of lipoprotein-associated enzymes. The enzymes play a key role in many receptor interactions, catalysis of biochemical reactions, and a specific set of polar and nonpolar lipids forms a hydrophilic outer layer and a hydrophobic chamber^{20;21}.

One of the most important enzymes in the composition of high-density lipoproteins is paraoxonase, namely, the first isoform (paraoxonase-1). Paraoxonase-1 is a multifunctional enzyme. It promotes regression of atherosclerotic plaques by exhibiting antiatherogenic properties and normalizes the work of cardiomyocytes as a cardioprotective enzyme^{22;23;24}. Paraoxonase has hydrolase, arylesterase and lactonase activities. Enzyme conducts esterase hydrolysis of oxidized lipids which can lead to a decrease in the size of atherosclerotic plaques²⁵.

Paraoxonase-1 together with myeloperoxidase formed an associated complex. Both enzymes partially inhibit each other, which reduces their affinity for high-density lipoprotein particles. The substrate for

¹⁹ Новые подходы к определению концентрации и пероксидазной активности миелопероксидазы в плазме крови человека / И. Горудко и др. *Биоорганическая химия*. 2009. № 35 (5). С. 629–39.

²⁰ Roles of inflammation, oxidative stress, and vascular dysfunction in hypertension / Q. Dinh et al. *BioMed Research International*. 2014. № 132 (4) : 406–28. DOI: 10.1155/2014/406960.

²¹ Kratzer A., Giral H., Landmesser U. High-density lipoproteins as modulators of endothelial cell functions: alterations in patients with coronary artery disease. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103. P. 350–361. DOI: 10.1093/cvr/cvu139.

²² High-density lipoprotein-associated paraoxonase-1 activity for prediction of adverse outcomes in outpatients with chronic heart failure / M. Hammadah et al. *European Journal of Heart Failure*. 2017. № 19 (6). P. 748–755. DOI: 10.1002/ehf.777.

²³ High-density lipoprotein modulates thrombosis by preventing von Willebrand factor self-association and subsequent platelet adhesion / D. Chung et al. *Blood*. 2016. № 127 (5). P. 637–645. DOI: 10.1182/blood-2014-09-599530.

²⁴ Коваленко В., Кучменко О., Мхітарян Л. Молекулярно-генетичні особливості функціонування параоксонази та її значення в розвитку серцево-судинної патології. *Український кардіологічний журнал*. 2014. № 5. С. 105–116.

²⁵ Remaley A., Norata G., Catapano A. Novel concepts in HDL pharmacology. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103. P. 423–428. DOI: 10.1093/cvr/cvu141.

myeloperoxidase is hydrogen peroxide. The enzyme has a peroxidase activity and also able to carry out two-electron oxidation of halogens and pseudohalogens.

Peroxidase activity is increased in infectious and inflammatory processes, which, in turn, induces the processes of free radical lipid and non-radical oxidation and the appearance of reactive oxygen species^{26;27}.

Lipoproteins are multifunctional transport complexes that are evolutionarily adapted for the transport of lipids and other fat-soluble components in the bloodstream. The state of high-density lipoproteins reflects paraoxonase-1 and myeloperoxidase in their content. Paraoxonase protects particles from modification and carries out esterase hydrolysis of oxidized lipids.

2. The qualitative state of lipoproteins in cardiovascular diseases

The low-density lipoproteins play a key role in atherosclerotic changes, among all classes of lipoproteins, that lead to chronic and acute cardiovascular disease. The numerous modifications of particles can undergo during their metabolism. These include low-density lipoprotein oxidation, malondialdehyde formation, glycosylation, carbonylation, and desialiation^{28;29}. Only oxidized low-density lipoproteins are capable of accumulating in macrophages and deposited in the vascular walls. The oxidation reaction can be induced by reactive oxygen species, metal ions (iron and copper), enzymes related to the metabolic transformations of lipoproteins of different fractions, and other lipoprotein-associated enzymes. Metal ions are involved in the oxidation of lipid components, while enzymes (lipoxygenases and myeloperoxidase) – in proteins³⁰.

The metabolism of high-density lipoproteins provides a normal physiological and morphological state of the body, removing cholesterol from cells and excreting it. Endothelial cells are the first link that suffers from the disruption of lipoprotein's metabolism. Cholesterol-overloaded macrophages are incapable of being transported to the liver and penetrating

²⁶ Myeloperoxidase levels predicts angiographic severity of coronary artery disease in patients with chronic stable angina / M. Baseri et al. *Advanced Biomedical Research*. 2014. № 3. P. 137. DOI: 10.4103/2277-9175.135155.

²⁷ The roles of myeloperoxidase in coronary artery disease and its potential implication in plaque rupture / N. Teng et al. *Redox Report*. 2016. № 22 (2). P. 51–73. DOI: 10.1080/13510002.2016.

²⁸ Lipoprotein redox status evaluation as a marker of cardiovascular disease risk in patients with inflammatory disease / A. Ungurianu et al. *Molecular Medicine Reports*. 2017. № 15. P. 256–262. DOI: 10.3892/mmr.2016.5972.

²⁹ Phillips M. New insights into the determination of HDL structure by apolipoproteins. *Journal of Lipid Research*. 2012. № 54. P. 2034–2048. DOI: 10.1194/jlr.R034025.

³⁰ Murakami T., Okamoto H., Kim H. Structural and functional changes in high-density lipoprotein induced by chemical modification. *Biomaterials Science*. 2015. № 3. P. 712–715. DOI: 10.1039/C4BM00402G.

the sub endothelial layer, contributing to the formation of plaques in the vessels. Dysfunction of high-density lipoproteins is associated with changes in their proteome. Modifications of the molecules may be oxidation, excess reactive oxygen species, phosphorylation, dephosphorylation of terminal amino acids, and protein displacement of the acute phase of inflammation^{31,32}. Myeloperoxidase can provoke the destruction of the surface of the plaquelayers *in vitro*, which became unstable, and, in turn, leads to the formation of blood clots³³.

The link between the qualitative state of lipoproteins and the development of cardiovascular disease in historical retrospective has not always been evaluated as interdependent changes. To date, a clear relationship has been established between lipid metabolism and cardiometabolic risks. For the first time, researchers from the Framingham group drew attention to this. At the time, they made sensational conclusions that hypertension, together with impaired lipid metabolism, leads to the emergence and exacerbation of cardiovascular pathologies^{34;35}.

In cardiovascular diseases, including hypertension, high-density lipoproteins lose their cardioprotective properties and structural integrity³⁶.

Under normal metabolism, high-density lipoproteins reduce platelet aggregation, prevent accumulation in the vascular endothelium of cholesterol. Particles protect also from oxidation themselves, regulate glucose metabolism, vascular constriction and havecy to protective effects on endothelial cells³⁷.

According to our research, myeloperoxidase activity in patients with resistant hypertension was increased twice times and almost three times in patients with second-degree arterial hypertension in contrast with conditionally healthy donors (Table 1.1). Patients with myocardial infarction characterized the higher level of enzyme's activity in contrast with donors but this may be explained by the compensatory mechanisms that are triggered after acute cardiometabolic events.

³¹ Clinical classification of plaque morphology in coronary disease / F. Otsuka et al. *Nature Reviews Cardiology*. 2014. № 11 (7). P. 379–389. DOI: 10.1038/nrcardio.2014.62.

³² Gordon S., Remaley A. High-density lipoproteins are modulators of protease activity: Implications in inflammation, complement activation, and at hero thrombosis. *Atherosclerosis*. 2017. № 259. P. 104–113. DOI: 10.1016/j.atherosclerosis.2016.11.015.

³³ Rader D. Spotlight on HDL biology: new insights in metabolism, function, and translation. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103. P. 337–340. DOI: 10.1093/cvr/cvu164.

³⁴ Eckardstein A., Widmann C. High-density lipoprotein, beta cells, and diabetes. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103. P. 384–394. DOI: 10.1093/cvr/cvu143.

³⁵ Hypertension as an autoimmune and inflammatory disease / Y. Solak et al. *Hypertension Research*. 2016. № 39 (8). P. 567–573. DOI: 10.1038/hr.2016.35.

³⁶ Van der Stoep M., Korporea S. , Van Eck M. High-density lipoprotein as a modulator of platelet and coagulation responses. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103 (3). P. 362–371. DOI: 10.1093/cvr/cvu137.

³⁷ HDL in innate and adaptive immunity / A. Catapalo et al. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103. P. 372–383. DOI: 10.1093/cvr/cvu150.

The activity of paraoxonase-1 decreased vice versa in all groups with heart diseases: on 51% patients with second-degree arterial hypertension; on 60,4% patients with resistant hypertension; on 79,5% patients with myocardial infarction; on 61,6% patients with chronic heart failure.

Table 1

**Indicators of activity of enzymes associated
with high-density lipoproteins**

Groups	Practically healthy	Patients with second-degree arterial hypertension	Patients with resistant hypertension	Patients with myocardial infarction	Patients with chronic heart failure
Indicators					
Myeloperoxidase (c.U / l)	2,2 ± 0,11	6,1 ± 0,18	3,9 ± 0,21	3,5 ± 0,17	3,6 ± 0,4
Paraoxonase-1 (kU / l)	5,65 ± 0,2	2,76 ± 0,13	2,24 ± 0,09	2,16 ± 0,15	2,17 ± 0,19

In creased myeloperoxidase activity and decreased paraoxonase-1 occurred in myocardial infarction, hypertension (second degree and resistant) of patients compared to controls. Patients with chronic heart failure demonstrated the highest value. The ratio between the two enzymes was used to unify the changes in the oxidative state of high-density lipoproteins. This index was 0,389 in practically healthy donors, 2,21 in patients with second-degree arterial hypertension, 1,74 in patients with resistant hypertension, 1,65 in patients with chronic heart failure and 1,6 in patients with myocardial infarction. Thus, the activity of enzymes in the composition of high-density lipoproteins reflects their functional status and indicates pathological changes in the body.

3.The role of high-density lipoprotein in the pathogenesis of chronic lungs and kidney disease

The pathogenesis of the respiratory disease is accompanied by metabolic changes not only of lung cells but also of transport molecules, including high-density lipoproteins. Bronchitis, both chronic and non-chronic, is an inflammatory disease of the mucous membrane of the bronchi. This pathological condition is accompanied, as a rule, by coughing, increased sputum production and alteration of its physicochemical properties. In chronic bronchitis, the cough lasts for more than four weeks a year and the frequency of exacerbations and their course are of greatest concern to patients³⁸.

³⁸ A Role for Low-Density Lipoprotein receptor-related Protein 1 in the Cellular Uptake of Tissue Plasminogen Activator in the Lungs / S. Lin et al. *Pharmaceutical Research*. 2016. № 33. P. 72–82. DOI: 10.1007/s11095-015-1763-6.

The concept the chronic obstructive pulmonary disease includes diseases such as chronic bronchitis and emphysema. Pathological conditions lead to degenerative changes in the tissues of the respiratory tract, deterioration of the morphofunctional state of the alveoli and a decrease in the total volume of the lungs. The gene polymorphism of apoM in European and African populations leads to chronic obstructive pulmonary disease, especially those members of the population are smokers³⁹.

The inflammatory process, which is locally concentrated in the lungs, reflects on the general state of the human body. Firstly, oxygen metabolism and carbon dioxide removal from the alveoli are impaired. Secondly, the number of antigens to which the body's modified cells and the etiological objects of bacterial or viral origin that are inducers of this condition in crease. Third, the intensive flow of lipid and proteinperoxidation begins overtime, which exacerbates pathological changes in the links associated with the regulation of the metabolism of all cells of the body. This changing is reflected in the state of the lipoproteins as evidenced by the 65% increase in the peroxide modification index of the low and high-density lipoproteins in chronic bronchitis. Oxidation of the N-terminal region of high-density lipoproteins may give them the ability to become antigenic, promote autoimmune processes and fixing their potential (quantity and activity)⁴⁰. The most characteristic functional enzymes studied in pulmonary pathological conditions of different a etiology are myeloperoxidase, superoxide dismutase and catalase. The direct relationship between the state of high-density lipoproteins and the course of chronic obstructive pulmonary disease opens new horizons in this research area⁴¹.

Dysfunction of high-density lipoproteins is associated with changes in their proteome. Modifications of the molecules may be oxidation, excess reactive oxygen species, phosphorylation, dephosphorylation of terminal amino acids, and protein displacement of the acute phase of inflammation. Nitric oxide is a key mediator of the respiratory system. Its secretion by endothelial cells inhibits platelet adhesion and aggregation and acts as a vasodilator, that is, it dilates arterioles and arteries, thus regulating vascular resistance⁴².

³⁹ Characterisation of exacerbations of chronic bronchitis and COPD in Europe: the GIANT study / M. Miravittles et al. *Therapeutic Advances in Respiratory Disease*. 2009. № 3. P. 267–277. DOI: 10.1177/1753465809352791.

⁴⁰ Активність ліпопротеїн-асоційованих ензимів параоксонази-1 та мієлопероксидази у пацієнтів із хронічною хворобою нирок / В. Васильченко та ін. *Український журнал медицини, біології та спорту*. 2019. Т. 4. № 6 (22). С. 321–329. DOI: 10.26693/jmbs04.06.321.

⁴¹ Emerging role of high-density lipoproteins as a player in the immune system / G. Norata et al. *Atherosclerosis*. 2012. № 220. P. 11–21. DOI: 10.1016/j.atherosclerosis.2011.06.045.

⁴² Effect of Oxidation on the Structure of Human Low- and High-Density Lipoproteins / C. Oliveira et al. *Biophysical Journal*. 2013. № 106. P. 2595–2605. DOI: 10.1016/j.bpj.2014.04.049.

Reduced activity of paraoxonase-1 leads to the increased manifestation of oxidative stress in the body and is involved in the development of many multifactorial diseases. The paraoxonase-1 is capable of hydrolyzing lipid peroxides and it promotes the elimination and mediated transport of oxidized low-density lipoprotein; inhibition of cholesterol biosynthesis. Reduced paraoxonase activity may undertake decreased high-density lipoproteins antioxidant capacity in hemodialyzed uremic patients, and, as a result, evaluate the risk of atherosclerosis developing⁴³.

The high-density lipoproteins particles are highly heterogeneous and, under chronic kidney disease, may alter their properties, resulting in increased cardiovascular risk. Epidemiological and clinical studies have shown that cardiovascular disease is the major cause of morbidity and mortality among patients with chronic kidney disease. Therefore, damage to large arteries is one of the contributing factors to increased cardiovascular morbidity and mortality of renal patients⁴⁴. The altered high-density lipoproteins subclasses distribution, changed paraoxonase-1 activities on different high-density lipoproteins subclasses as well as diminished anti-oxidative protection could be important factors in atherosclerosis development in chronic kidney disease and with last-stage renal disease on dialysis patients^{45; 46}.

The results of biochemical studies have shown that patients with chronic bronchitis and chronic kidney disease have an intensification of oxidative reactions and a decrease in the activity of paraoxonase-1, which can induce oxidative stress. Reduction in the activity of paraoxonase-1 for chronic bronchitis occurs by 66%, and for chronic kidney disease by 50–70% (Table 2).

The activity of paraoxonase decreases in both pathologies, and myeloperoxidase, on the contrary, increases according to our research data (Table 1.2). An increase in myeloperoxidase activity for chronic kidney disease is observed by 40–80%, and for chronic bronchitis – three times.

The chronic kidney disease and chronic bronchitis caused the changing in the activity of enzymes in high-density lipoproteins to contain which can admonish about cardiovascular events.

⁴³ Phillips M. New insights into the determination of HDL structure by apolipoproteins. *Journal of Lipid Research*. 2013. № 54. P. 2034–2048. DOI: 10.1194/jlr.R034025.

⁴⁴ Paraoxonase Levels are Correlated with Impaired Aortic Functions in Patients with Chronic Kidney Disease / T. Efe et al. *Acta Cardiologica Sinica*. 2016. № 32 (1). P. 75–80. DOI: 10.6515/ACS20150429A.

⁴⁵ The Role and Function of HDL in Patients with Chronic Kidney Disease and the Risk of Cardiovascular Disease / J. Rysz et al. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020. № 21. P. 601. DOI: 10.3390/ijms21020601.

⁴⁶ The Role and Function of HDL in Patients with Chronic Kidney Disease and the Risk of Cardiovascular Disease / J. Rysz et al. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020. № 21. P. 601. DOI: 10.3390/ijms21020601.

Table 2

**Indicators of activity of enzymes associated
with high-density lipoproteins**

Groups	Practically healthy	Patients with chronic bronchitis	Patients with chronic kidney disease		
Indicators			I–II stage	III–IV stage	V stage
Myeloperoxidase (c.U / l)	2,2 ± 0,11	8,6 ± 0,3	3,24 ± 0,4	2,53 ± 0,32	2,45 ± 0,15
Paraoxonase-1 (kU / l)	5,65 ± 0,2	1,92 ± 0,1	2,2 ± 0,28	2,3 ± 0,16	4,7 ± 0,75

CONCLUSIONS

Lipoproteins are multifunctional transport complexes for the transport of lipids and other fat-soluble components in the bloodstream. The activity of lipoprotein-related enzymes is the most informative data about their functional state. Paraoxonase-1 and myeloperoxidase protect high-density lipoproteins from modification and carry out esterase hydrolysis of oxidized lipids. Myeloperoxidase reduces hydrogen peroxide and, in nimiety of their reactions, inhibits the activity of paraoxonase-1. Therefore, enzymes act as antagonists for each other.

A decrease in the activity of paraoxonase-1 and an increase in the activity of myeloperoxidase is observed in both types of hypertension and myocardial infarction.

Thus, the cardioprotective potential of high-density lipoproteins is reduced and the processes of free radical oxidation induced by myeloperoxidase as a cationic protein, which binds to the cell membrane and is capable of causing tissue damage in inflammatory cells, are activated.

The activity of enzymes in the composition of high-density lipoproteins varies also equally in chronic kidney disease and chronic bronchitis: the activity of paraoxonase-1 is reduced, and myeloperoxidase is increased.

Reduction of aryl esterase activity of paraoxonase-1 leads to the loss of its inherent antioxidant and antiatherogenic properties. Since the enzyme is involved in the metabolism of high-density lipoproteins and protects them from modification, its activity is reduced during the excessive oxidation of lipoprotein particles in chronic kidney and pulmonary diseases. The decreased activity of paraoxonase and increase activity of myeloperoxidase can be the basis for the development and progression of cardiovascular pathologies in a patient with renal and pulmonary diseases.

Consequently, the metabolism of lipoproteins is one of the links which change cardiovascular, renal and pulmonary diseases, so their components can serve them adequate prognostic markers. Since cardiovascular pathologies are the most severe and susceptible to drug correction, this is the initial stage of dysfunction development, so these markers can increase levels of diagnosis and prevent the development of complications.

SUMMARY

Lipoproteins are multifunctional transport complexes that are evolutionarily adapted for the transport of lipids and other fat-soluble components in the bloodstream. The most informative data on functional capacity is the activity of lipoprotein-related enzymes. For high-density lipoproteins, it is paraoxonase and myeloperoxidase. Isoforms 1 and paraoxonase protect lipoproteins from modification and carry out esterase hydrolysis of oxidized lipids. And myeloperoxidase inhibits the activity of paraoxonase, that is, they act as antagonists for each other. The state of lipoproteins can be determined by different parameters. Functional or qualitative status is determined by the activity of enzymes that are part of lipoproteins because the presence of the enzyme does not guarantee the fulfilment of its direct functions. Therefore, the aim of our research work is to summarizing investigated data about the qualitative state of high-density lipoproteins by the activity of their associated enzymes, in particular paraoxonase-1 and myeloperoxidase, for arterial hypertension, namely the second type and resistant arterial hypertension, myocardial infarction, chronic heart failure, chronic kidney disease and chronic lung disease. The venous blood samples were taken from 260 patients (women and men, age – 18–55 years): 142 patients with the cardiovascular disease treated at National Scientific Center “M.D. Strazhesko Institute of Cardiology”, 85 with chronic kidney disease I–V stage treated at SI Institution of Nephrology NAMS and 33 with chronic lung disease treated at SO “National institute of phthiology and pulmonology named after F.G. Yanovsky NAMS of Ukraine”. The control group had consisted of 41 healthy donors of the same age. The activity of paraoxonase-1 is determined by the amount of phenylacetate used during the biochemical interaction. The activity of myeloperoxidase is determined by the oxidation of the chromogenic substrate during the biochemical interaction. The activity of paraoxonase significantly decreases in all pathologies, and myeloperoxidase, on the contrary, noticeably increases according to our research data; in renal and pulmonary diseases decrease the activity of paraoxonase and increase activity of myeloperoxidase can be the basis for the development and progression of cardiovascular pathologies.

REFERENCES

1. Goldstein J., Brown M. A Century of Cholesterol and Coronaries: From Plaques to Genesto Statins. *Cell*. 2017. № 161 (1). P. 161–172. DOI: 10.1016/j.cell.2015.01.036.
2. Lieberman A., Swanson J. High Cholesterol at the Heart of Phagolysosomal Damage. *Cell Metabolism*. 2018. № 27 (3). P. 487–488. DOI: 10.1016/j.cmet.2018.02.015.

3. Tall A., Yvan-Charvet L. Cholesterol, inflammation and innate immunity. *Nature Reviews Immunology*. 2015. № 15. P. 104–116. DOI: 10.1038/nri3793.
4. The Framingham Heart Study and the epidemiology of cardiovascular disease: a historical perspective / S. Mahmood et al. *The Lancet*. 2014. № 383 (9921). P. 999–1008. DOI: 10.1016/S0140-6736(13)61752-3.
5. Native low-density lipoprotein promotes lipid raft formation in macrophages / J. Song et al. *Molecular Medicine Reports*. 2016. № 13 (3). P. 2087–2093. DOI: 10.3892/mmr.2016.4781.
6. Kontush A. HDL-mediated mechanisms of protection in cardiovascular disease. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103. P. 341–349. DOI: 10.1093/cvr/cvu147.
7. Rader D., Hovingh K. HDL and cardiovascular disease. *Lancet*. 2014. № 384 (9943). P. 618–625. DOI: 10.1016/S0140-6736(14)61217-4.
8. Extreme high high-density lipoprotein cholesterol is paradoxically associated with high mortality in men and women: two prospective cohort studies / C. Madsen et al. *European Heart Journal*. 2017. № 38 (32). P. 2478–2486. DOI: 10.1093/eurheartj/ehx163.
9. Association analyses of East Asian individuals and trans-ancestry analyses with European individuals reveal new loci associated with cholesterol and triglyceride levels / C. Spracklen et al. *Human Molecular Genetics*. 2017. № 26 (9). P. 1770–1784. DOI: 10.1093/hmg/ddx062.
10. High-density lipoprotein efficiently accepts surface but not internally oxidised lipids from oxidised low-density lipoprotein / A. Rasmiena et al. *Biochimica et Biophysica Acta*. 2016. № 1861 (2). P. 69–77. DOI: 10.1016/j.bbalip.2015.11.002.
11. Paraoxonase Levels are Correlated with Impaired Aortic Functions in Patients with Chronic Kidney Disease / T. Efe et al. *Acta Cardiologica Sinica*. 2016. № 32 (1). P. 75–80. DOI: 10.6515/ACS20150429A.
12. Proteomic diversity of high-density lipoproteins: our emerging understanding of its importance in lipid transport and beyond / A. Shah et al. *Journal of Lipid Research*. 2013. № 54. P. 2575–2585. DOI: 10.1194/jlr.R035725.
13. Kratzer A., Giral H., Landmesser U. High-density lipoproteins as modulators of endothelial cell functions: alterations in patients with coronary artery disease. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103. P. 350–361. DOI: 10.1093/cvr/cvu139.
14. Riwanto M., Landmesser U. High-density lipoproteins and endothelial functions: mechanistic insights and alterations in cardiovascular disease. *Journal of Lipid Research*. 2013. № 54 (12). P. 3227–3243. DOI: 10.1194/jlr.R037762.
15. Hering D., Trzebicki A., Narkiewicz K. Recent advances in the pathophysiology of arterial hypertension: potential implications for clinical

practice. *Polish Archives of Internal Medicine*. 2017. № 127 (3). P. 195–204. DOI: 10.20452/pamw.3971.

16. Characterization of a novel high-density lipoprotein antioxidant capacity assay and its application to high-density lipoprotein fractions / K. Gaal et al. *Clinical Biochemistry*. 2013. № 46. P. 825–827. DOI: 10.1016/j.clinbiochem.2013.01.007.

17. Proteomic Analysis of Human Serum from Patients with Chronic Kidney Disease / Y. Romanova et al. *Biomolecules*. 2020. № 10. P. 257. DOI: 10.3390/biom10020257.

18. Reduced Paraoxonase 1 Activity as a Marker for Severe Coronary Artery Disease / C. Zhou et al. *Disease Markers*. 2013. № 35 (2). P. 97–103. DOI: 10.1155/2013/816189.

19. Новые подходы к определению концентрации и пероксидазной активности миелопероксидазы в плазме крови человека / И. Горудко и др. *Биоорганическая химия*. 2009. № 35 (5). С. 629–39.

20. Roles of inflammation, oxidative stress, and vascular dysfunction in hypertension / Q. Dinh. *BioMed Research International*. 2014. № 132 (4) : 406–28. DOI: 10.1155/2014/406960.

21. Kratzer A., Giral H., Landmesser U. High-density lipoproteins as modulators of endothelial cell functions: alterations in patients with coronary artery disease. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103. P. 350–361. DOI: 10.1093/cvr/cvu139.

22. High-density lipoprotein-associated paraoxonase-1 activity for prediction of adverse outcomes in outpatients with chronic heart failure / M. Hammadah et al. *European Journal of Heart Failure*. 2017. № 19 (6). P. 748–55. DOI: 10.1002/ehfj.777.

23. High-density lipoprotein modulates thrombosis by preventing von Willebrand factor self-association and subsequent platelet adhesion / D. Chung et al. *Blood*. 2016. № 127(5). P. 637–45. DOI: 10.1182/blood-2014-09-599530.

24. Коваленко В., Кучменко О., Мхітарян Л. Молекулярно-генетичні особливості функціонування параоксонази та її значення в розвитку серцево-судинної патології. *Український кардіологічний журнал*. 2014. № 5. С. 105–16.

25. Remaley A., Norata G., Catapano A. Novel concepts in HDL pharmacology. *Cardiovascular Research*. 2014 № 103. P. 423–28. DOI: 10.1093/cvr/cvu141.

26. Myeloperoxidase levels predicts angiographic severity of coronary artery disease in patients with chronic stable angina / M. Baseri et al. *Advanced Biomedical Research*. 2014. № 3. P. 137. DOI: 10.4103/2277-9175.135155.

27. The roles of myeloperoxidase in coronary artery disease and its potential implication in plaque rupture / N. Teng et al. *Redox Report*. 2016. № 22 (2). P. 51–73. DOI: 10.1080/13510002.2016.

28. Lipoprotein redox status evaluation as a marker of cardiovascular disease risk in patients with inflammatory disease / A. Ungurianu et al. *Molecular Medicine Reports*. 2017. № 15. P. 256–262. DOI: 10.3892/mmr.2016.5972.

29. Phillips M. New insights into the determination of HDL structure by a polipoproteins. *Journal of Lipid Research*. 2012. № 54. P. 2034–2048. DOI: 10.1194/jlr.R034025.

30. Murakami T., Okamoto H., Kim H. Structural and functional changes in high-density lipoprotein induced by chemical modification. *Biomaterials Science*. 2015. № 3. P. 712–715. DOI: 10.1039/C4BM00402G.

31. Clinical classification of plaque morphology in coronary disease / F. Otsuka et al. *Nature Reviews Cardiology*. 2014. № 11 (7). P. 379–89. DOI: 10.1038/nrcardio.2014.62.

32. Gordon S., Remaley A. High-density lipoproteins are modulators of protease activity: Implications in inflammation, complement activation, and atherothrombosis. *Atherosclerosis*. 2017. № 259. P. 104–113. DOI: 10.1016/j.atherosclerosis.2016.11.015.

33. Rader D. Spotlight on HDL biology: new insights in metabolism, function, and translation. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103. P. 337–340. DOI: org/10.1093/cvr/cvu164.

34. Eckardstein A., Widmann C. High-density lipoprotein, beta cells, and diabetes. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103. P. 384–394. DOI: 10.1093/cvr/cvu143.

35. Hypertension as an autoimmune and inflammatory disease / Y. Solak et al. *Hypertension Research*. 2016. № 39 (8). P. 567–73. DOI: 10.1038/hr.2016.35.

36. Van der Stoep M., Korporeal S., Van Eck M. High-density lipoprotein as a modulator of platelet and coagulation responses. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103 (3). P. 362–371. DOI: 10.1093/cvr/cvu137.

37. HDL in innate and adaptive immunity / A. Catapalo et al. *Cardiovascular Research*. 2014. № 103. P. 372–383. DOI: 10.1093/cvr/cvu150.

38. A Role for Low-Density Lipoprotein receptor-related Protein 1 in the Cellular Uptake of Tissue Plasminogen Activator in the Lungs / S. Lin et al. *Pharmaceutical Research*. 2016. № 33. P. 72–82. DOI: 10.1007/s11095-015-1763-6.

39. Characterisation of exacerbations of chronic bronchitis and COPD in Europe: the GIANT study / M. Miravittles et al. *Therapeutic Advances in Respiratory Disease*. 2009. № 3. P. 267–277. DOI: 10.1177/1753465809352791.

40. Активність ліпопротеїн-асоційованих ензимів параоксонази-1 та мієлопероксидази у пацієнтів із хронічною хворобою нирок /

В. Васильченко. *Український журнал медицини, біології та спорту*. 2019. Т. 4. № 6 (22). С. 321–329. DOI: 10.26693/jmbs04.06.321.

41. Emerging role of high-density lipoproteins as a player in the immune system / G. Norata et al. *Atherosclerosis*. 2012. № 220. P. 11–21. DOI: 10.1016/j.atherosclerosis.2011.06.045.

42. Effect of Oxidation on the Structure of Human Low- and High-Density Lipoproteins / C. Oliveira et al. *Biophysical Journal*. 2013. № 106. P. 2595–2605. DOI: 10.1016/j.bpj.2014.04.049.

43. Phillips M. New insights into the determination of HDL structure by a polipoproteins. *Journal of Lipid Research*. 2013. № 54. P. 2034–2048. DOI: 10.1194/jlr.R034025.

44. Paraoxonase Levels are Correlated with Impaired Aortic Functions in Patients with Chronic Kidney Disease / T. Efe et al. *Acta Cardiologica Sinica*. 2016. № 32 (1). P. 75–80. DOI: 10.6515/ACS20150429A.

45. Activity of paraoxonase 1 (PON1) on HDL2 and HDL3 subclasses in renal disease / M. Miljkovic et al. *Clinical Biochemistry*. 2018. № 60 : 52–8. PMID : 30130521. DOI: 10.1016/j.clinbiochem.2018.08.006.

46. The Role and Function of HDL in Patients with Chronic Kidney Disease and the Risk of Cardiovascular Disease / J. Rysz et al. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020. № 21. P. 601. DOI: 10.3390/ijms21020601.

Information about authors:

Vasylychenko V. S.,

PhD Student of the Department of Biology
National University of “Kyiv-Mohyla Academy”

2, Skovorody str., Kyiv, 04070, Ukraine

Junior Research Fellow

State Institution “Institute of Nephrology of the National Academy of
Medical Sciences of Ukraine”

17 V, Dehtiarivska str., Kyiv, 04050, Ukraine

Kuchmenko O. B.,

Doctor of Biological Sciences,

Associate Professor at the Department of Biology

Nizhyn Mykola Gogol State University

2, Graftska str., Nizhyn, 16600, Ukraine

Department of Biology

National University of “Kyiv-Mohyla Academy”

2, Skovorody str., Kyiv, 04070, Ukraine

ПРО ФУНКЦІОНАЛЬНЕ ЗОНУВАННЯ ТЕРИТОРІЙ НАЦІОНАЛЬНИХ ПРИРОДНИХ ПАРКІВ СВІТУ ТА УКРАЇНИ

Гетьман В. І.

ВСТУП

Основним розділом проектів організації природно-заповідних територій та об'єктів України, охорони, відтворення і використання їх природних комплексів є функціональне зонування, яке розробляється на об'єктивній науковій основі і водночас є однією з важливих проблем заповідної справи.

Функціональне зонування здійснюється з метою практичної реалізації основних функцій природно-заповідних територій та об'єктів: збереження цінних природних та історико-культурних комплексів і об'єктів; створення умов для організованого туризму, інших видів і форм рекреації (рекреаційної діяльності) в природних умовах з додержанням заповідного (диференційованого) режиму; проведення наукових досліджень ландшафтних (ЛК) комплексів та їх змін в умовах рекреаційного використання, розроблення відповідних наукових рекомендацій (охорона і використання природних ресурсів); проведення екологічної освітньо-виховної роботи; сприяння соціально-економічному розвитку регіону (місцевості).

Під функціональним зонуванням розуміють розділення природно-заповідних територій та об'єктів на ділянки (зони) з різними режимами збереження, відтворення і використання природних комплексів¹.

Однак досі для зазначених територій та об'єктів не розроблені загальні теоретичні і методичні питання цього зонування, не існує єдиної моделі його структури. Нині жодний міжнародний чи вітчизняний документ не дає критеріїв зонування.

В Україні існує певний досвід проведення поліфункціонального зонування територій національних природних парків (НПП). У цьому відношенні заслуговують на увагу наукові доробки провідних вчених України С.Ю. Поповича (2007), Т.Ф. Панченко (2015), П.Г. Шищенко (1988) та інших.

Але треба зазначити, що в літературних джерелах ще відсутні достатньо науково обґрунтовані методичні рекомендації щодо виділення функціональних зон, їх оптимальних площ, конфігурацій,

¹ Попович С.Ю. Природно-заповідна справа : навчальний посібник. Київ : Арістей, 2007. 480 с.

допустимих антропогенних (рекреаційних) навантажень на ділянки природно-заповідних територій та об'єктів.

Попередньо зазначимо, що функціональне зонування територій НПП України проводиться за вільним типом: загальний рисунок мозаїчний, ділянки кожної зони представлені декількома контурами – тобто воно має кластерний характер. Однак щодо цього питання і досі тривають дискусії.

Метою дослідження є показати актуальність пошуку нових (креативних) шляхів і форм здійснення функціонального зонування територій НПП України задля оптимального збереження та охорони заповідного біотичного і ландшафтного різноманіття.

Під час написання статті автор дотримувався чотирьох рівнів методології науки: філософсько-світоглядного, загальнонаукового, конкретно-наукового (методи ландшафтознавства) і техніки досліджень. Так, для доведення своїх положень було використано аналітичний методологічний прийом (метод аналізу). Також застосовано низку інших методів, зокрема загальнонаукові (логічні) – синтезу, абстракції, індукції і дедукції; конкретно-наукові (методи ландшафтознавства, передусім спостереження, історико-географічний, порівняльно-географічний та інші).

1. Тлумачення поняття національного парку у світі і національного природного парку в Україні

Що розуміють під національним парком у світі і національним природним парком в Україні? Термін «національний парк» уперше з'явився у Сполучених Штатах Америки, де 1 березня 1872 р. спеціальним декретом вісімнадцятого президента Улісса Гранта був створений «для користі і блага нації» перший у світі Йеллоустонський національний парк («Країна чудес») площею 899 104 га. У 1890 р. у США організовують два нових НП – «Джосемайт» і відомий широкому загалу – «Секвойя». На цей час у США створено 58 національних парків з 359 природно-заповідних територій найвищої категорії. В Європі перший національний парк створений у Голландії у 1905 р., потім у Швеції («Сарек», 1909 р.), Швейцарії (1914 р.). Зараз у світі існує більш як 2,5 тис. національних парків.

За єдиним природоохоронним визначенням, прийнятим на Х Генеральній Асамблеї Міжнародної спілки охорони природи і природних ресурсів (МСОП, IUCN), що проходила в Нью-Делі в листопаді 1969 р., національний парк (НП) – це достатньо велика територія (необхідна для здійснення процесів саморегуляції екологічних систем), яка включає одну або кілька екосистем, мало змінених або не змінених експлуатацією та поселенням людини, відзначається різноманітними типами ландшафтів, багатством рослинного і тваринного світу, а також різноманітністю

геоморфологічних систем, особливо цінних з наукової, освітньої, виховної та рекреаційної точок зору, або яка характеризується природними пейзажами високої естетичної цінності².

Ще раніше, у 1962 р., на I Всесвітньому конгресі з національних парків, що відбувся у Сіетлі (США), як окрема категорія охоронних об'єктів був виділений природний парк. Основна функція природних парків полягає в організації умов для рекреації, туризму. В Україні природному парку відповідає регіональний ландшафтний парк.

У національних парках (II категорія за класифікацією МСОП) охорона природи частково поєднується з рекреацією, тобто відпочинком людей в природному, мало зміненому середовищі. Це означає, що вони виконують передусім природоохоронну, а також рекреаційну функцію. В багатьох НП під рекреаційне використання відводиться до 5–10% території, однак природоохоронні задачі переважають над рекреаційними (хоча скрізь в обґрунтованій мірі допускається екотуризм.). На відміну від заповідників, національні парки не можуть бути повністю закритими для відвідування³.

Тобто основним режимом на території НП, включаючи землі, які на час включення були неприродними, є режим невтручання. Не менше 75% площі вважаються суворо охоронними без регулювальних заходів і порушень природної сукцесії. Антропогенні ландшафти там займають незначну площу.

На другій світовій конференції щодо розвитку національних парків, яка відбулася у 1972 р. в Єллоустонському НП, було висунуто цілий ряд вимог: територія національного парку повинна підлягати функціональному зонуванню з чітким використанням кожної із зон, обмежити або повністю заборонити користування автотранспортом, використовувати менш загрозливий вид пересування, ретельно обґрунтувати необхідність будівництва мережі доріг, зменшувати інтенсивність потоків рекреантів, пропонуючи їм паліативні природні території поза межами НП.

У наукових колах країн, зокрема пострадянського простору, незмінними залишаються *дві точки зору* (підходи, моделі) щодо пріоритетних функцій національного парку. *Перша* – національний парк є *природоохоронним об'єктом*, наближеним за статусом до заповідника (А. Банніков, В. Криницький). *Друга* – національний парк є *рекреаційним об'єктом* з підвищеними вимогами до охорони природи (М. Реймерс, Ф. Штілмарк)⁴.

² Заповідна справа в Україні / Під загальною редакцією М.Д. Гродзинського і М.П. Стеценка. Київ : Географіка, 2003. 306 с.

³ Гетьман В.І. Національні природні парки України. Київ : Редакція газет природничо-математичного циклу. 2012 (Бібліотека «Шкільного світу»). 2012. 128 с.

⁴ Забелина Н.М. Национальный парк. Москва : Мысль, 1987. 175 с.

В Україні термін «національні природні парки» вперше офіційно з'явився з прийняттям Закону України «Про природно-заповідний фонд України» від 16 червня 1992 р. До цього існувала назва «державний природний національний парк», яка була затверджена Постановою Ради Міністрів Української РСР «Про класифікацію і мережу територій та об'єктів природно-заповідного фонду Української РСР» від 22 липня 1983 р. № 311. З 1972 р. фігурувала назва «державний природний парк» відповідно до затвердженої Урядом «Класифікації заповідних та інших територій УРСР, що охороняються державою».

Відповідно до ст. 20 вище зазначеного Закону України національні природні парки – це природоохоронні рекреаційні, культурно-освітні, науково-дослідні установи, що створюються з метою збереження, відтворення та ефективного використання природних комплексів та об'єктів, які мають особливу природоохоронну, оздоровчу, історико-культурну, наукову, освітню та естетичну цінність.

В Україні створено вже 52 національних природних парків. Перший – Карпатський НПП оголошено Постановою Ради Міністрів Української РСР від 3 червня 1980 р. (спочатку як державний природний, пізніше – державний природний національний). Однак перший власне Український національний парк було створено в 30-ті роки минулого століття митрополитом Андрієм Шептицьким. Зараз на його місці знаходиться ландшафтний заказник загальнодержавного значення «Грофа» площею 2 533, 8 га (Івано-Франківська обл., Рожнятівський р-н)⁵.

2. Функціональне зонування території національних природних парків як просторова диференціація їх функцій

Практичний досвід створення та діяльності НПП України переконує, що проблема планування їх території має принципово важливе значення. Її практичне вирішення є основною передумовою забезпечення врівноваженого і безконфліктного функціонування цих поліфункціональних природно-заповідних установ.

Основним способом «самореалізації» НПП є функціональне зонування його території. Воно здійснюється задля створення необхідних умов виконання національним природним парком функцій, часто суперечливих: природоохоронних (збереження біорізноманіття території забезпечення екологічно збалансованого природо-користування та інше) та рекреаційна.

Функціональне зонування території НПП не що інше, як чітка диференціація у просторі його функцій. Воно може розглядатися як

⁵ Природно-заповідний фонд України загальнодержавного значення. Довідник. Київ : Омега-Л, 1999. 240 с.

процес теоретичного пізнання та практичної реалізації існуючої інформації про парк.

Результатом функціонального зонування території НПП виступає схема, чи картосхема, як наочне відображення просторових функцій, які ця територія має виконувати. На цій схемі виділяють територіальні ділянки (функціональні зони), які різняться за функціями та цілями охорони, а отже, – охоронними режимами і формами практичної діяльності в їх межах⁶.

Функціональне зонування території НПП також можна розглядати і як цільову просторово-функціональну модель охоронної території. Відповідно, практична діяльність з її охорони територіально диференційована за виділеними функціональними зонами. Воно є шляхом до реалізації цієї моделі.

Склад функціональних зон і значенні показники їх територій у різних (вітчизняних і зарубіжних) національних парків відрізняються. Розглянемо спочатку схему функціонального зонування, прийняту для територій НПП України.

Відповідно до ст. 21 Закону України «Про природно-заповідний фонд України» з метою забезпечення виконання НПП покладеного на них завдання щодо створення умов для організованого туризму, відпочинку та інших видів рекреаційної діяльності в природних умовах з додержанням режиму охорони заповідних ЛК і об'єктів на їх території виділяють зони регульованої і стаціонарної рекреації⁷. Крім зон рекреації, також виділяють заповідну і господарську зони. Назви зон визначаються за їх основною функцією. Зона може поділятися на підзони. Межі зон проводяться за природними лініями (контурами) – басейни річок, гірські хребти, береги водойм, лісові виділи тощо.

У зоні регульованої рекреації дозволяється влаштування та відповідне обладнання туристських маршрутів і екологічних стежок; тут забороняється діяльність, яка може негативно вплинути на стан природних ландшафтів розміщеної по сусідству заповідної зони.

Площа зони регульованої рекреації може становити 25–55% від загальної території парку рекреаційного типу і 30–60% – природоохоронного типу.

Зона стаціонарної рекреації призначена для розміщення готелів, motelів, кемпінгів, інших об'єктів обслуговування відвідувачів парку. Площа цієї зони орієнтовно становить 5–10% в умовах обмеженого рекреаційного використання і 10–20% – активного рекреаційного

⁶ Заповідна справа в Україні / Під загальною редакцією М.Д. Гродзинського і М.П. Стеценка. Київ : Географіка, 2003. 306 с.

⁷ Методичні рекомендації щодо складу та змісту проекту організації території національного природного парку, охорони, відтворення та рекреаційного використання його природних комплексів і об'єктів. Київ : Центр екомоніторингу України, 2005. 95 с.

використання території парку. Екотуризм у цій зоні може здійснюватися за екстенсивним чи інтенсивним планом на відповідних територіях (підзонах). Можуть виділятися підзони інтенсивної та екстенсивної рекреації. Співвідношення площ цих територій знаходиться відповідно в межах 1:2.

На територіях інтенсивної рекреації (враховуючи зарубіжний досвід) на базі розміщених тут рекреаційних закладів можуть створюватися:

- гірськолижні комплекси, до складу яких входять лижні поля, траси, канатні підйомники, чи «витяги» (крісельні, бугельні), трампліни, льодові стадіони тощо;

- рекреаційно-акваторіальні комплекси (аквателі), до складу яких входять пляжі, зупинки для яхт і човнів, елінгі, готелі та об'єкти обслуговування.

На територіях екстенсивної рекреації з метою огляду місцевості та відпочинку головним чином створюються туристські маршрути, екскурсійні та прогулянкові еколого-освітні стежки (лінійні, радіальні, кільцеві), обладнуються місця для ночівлі (хижі, шале, бівуачні стоянки) тощо. У цій підзоні на спеціально виділених та відповідно облаштованих ділянках дозволяється любительське та спортивне рибальство, збирання грибів, дикорослих плодів і ягід, фотополювання («тихе полювання») під екологічним контролем працівників (рейнджерів) служби державної охорони національних природних парків.

Заповідна зона призначена для охорони та відновлення найбільш цінних природних комплексів, режим якої визначається відповідно до вимог, встановлених для природних заповідників. Величина заповідної зони національних парків у світі визначається за міжнародними стандартами. В Україні її площа може становити 20–30% (20% – для зони лісостепу, 10% – для степу) площі території НПП (якщо він має розвинуту рекреаційну функцію) і 30–50 (60) % (якщо він має розвинуту природоохоронну функцію). МСОП пропонує для національних парків мінімальну площу заповідної «території-ядра» до 1000 га⁸.

Заповідна зона НПП, розміщених у відносно екологічно стабільних регіонах та на мало порушених природних територіях гірських (високогірних, гірсько-лісових), рівнинних (лісових, водно-болотних, зандрових, моренно-зандрових, солончакових, плавневих) ландшафтів та на морських акваторіях, має становити більше третини від усієї площі парку.

Заповідна зона НПП, розміщених в екологічно нестабільних регіонах та на середньо порушених природних територіях (акваторіях)

⁸ Гетьман В.І. Національні природні парки України. Київ : Редакція газет природничо-математичного циклу. 2012. (Бібліотека «Шкільного світу»). 128 с.

лісостепових, лучно-лісових, заплавних, прісноводних ландшафтів, має становити більше 20% площі парку.

Заповідна зона НПП, розміщених в екологічно мало стабільних регіонах та на сильно порушених природних територіях степових, лучних, байрачних, піщано-черепашкових, скельних, подових тощо ландшафтів, має становити 15% від усієї площі парку або 10% від площі його природних ділянок⁹.

У *господарській зоні* ведеться традиційна господарська діяльність з дотриманням вимог щодо охорони природного навколишнього середовища. Площа цієї зони залежно від її складу може становити 5–25% території парку.

Для прикладу і підтвердження вищесказаному пропонуємо відносно непогано виконане функціональне зонування території НПП «Синевир» в Українських Карпатах (рис. 1)¹⁰.

За непогано розробленого і законодавчо затвердженого функціонального зонування НПП України треба, однак, сказати, що лише незначна їх частина відповідає II категорії міжнародної класифікації – національний парк (охорона екосистем і рекреація).

Так, площа, зайнята антропогенними ландшафтами у вітчизняних НПП, занадто велика (на що є суб'єктивні причини, з огляду на значну розораність країни) і має доволі дивні розходження між парками – від 1% в Азово-Сиваському НПП до 95% у «Подільських Товтрах». Те, що в НПП «Подільські Товтри» на господарську зону приходить такий великий відсоток його території, а на заповідну менше 1% (0,61%), говорить про безглуздість у нашому «королівстві». Одне тільки радує – це найбільший (якщо не рахувати такого на о. Гренландія площею 70 млн га) національний парк Європи (261 316 га)¹¹.

Загалом антропогенні ландшафти займають до половини (і більше) території наших національних парків. Для порівняння скажемо, що в Польщі ця величина коливається від 1% до 20% і становить у середньому 4%¹².

В Україні існує практика (функціонального зонування) виділяти землі, вилучені з господарського користування, і землі, надані НПП у постійне користування (хоча у вищезазначеному Законі такого «феномена» чітко ніде не прописано). Це, мабуть, було продиктовано прагненням збільшити площу природно-заповідного фонду України і «дотягнутись» до європейського зразка (10–15% від площі країни).

⁹ Попович С.Ю. Природно-заповідна справа : навчальний посібник. Київ : Арістей, 2007. 480 с.

¹⁰ Попович С.Ю. Природно-заповідна справа : навчальний посібник. Київ : Арістей, 2007. 480 с.

¹¹ Заповідники і національні природні парки України. Київ : Вища школа, 1999. 232 с.

¹² Национальные парки в Польше. Варшава : Шевелье, 1989. 16 с.

Також частка земель, що знаходяться у постійному землекористуванні НПП України, невелика і складає у середньому $\frac{1}{4}$ частину їх загальної площі, а по установках вона міняється з напорчуд дивною амплітудою – від 1% у тих же «Подільських Товтрах» (крутосхили річкової долини Дністра шириною 100 м і протяжністю 120 км, які практично не можна використати) до 100% в Азово-Сиваському НПП.

У Росії, наприклад, більшість національних парків належить до II категорії МСОП і порівняно з нашими вони мають значно суворіший режим і більшу частину земель у власному користуванні (83%)¹³.

Цікаві особливості функціонального зонування мають національні парки Німеччини. Так, наприклад, перший у цій країні національний парк «Баварський ліс» має заповідну зону, три зони розвитку лісів, буферну та зону рекреації, яка включає дві підзони: інтенсивної рекреації (включаючи сектори: історичних об'єктів, зоологічний, розважальний) та пішохідного туризму й альпінізму; основну частину парку займає резерват – до 70% загальної площі його території.

Йеллоустонський національний парк у США також має цікавий склад функціональних зон (з пріоритетом охоронюваних територій): території, доступні для автомобілістів – 25% загальної площі парку; території, не доступні для автомобілістів – 75% (включаючи підзони: охоронюваного ландшафту – 50%, найпростішого облаштування ділянок для відпочинку – 25%)¹⁴.

Крім зазначених, є й інші особливості функціонального зонування національних парків. Наприклад, виділення значних за площею спортивно-рекреаційних зон – до 65% території парку (Канада); охоронних (буферних) зон, які в 5 разів і більше перевищують площу самих національних парків (Франція); фауністичних зон туризму, мисливства (країни Африки); гірських фауністичних зон з обмеженнями для туристів: заборона магнітофонів, транзисторних радіоприймачів, яскравого одягу тощо (Італія)¹⁵.

3. Планувальна організація територій національних парків

На особливостях функціонального зонування національних парків, а також на основі територіальної конфігурації місць ландшафту (лісові масиви, системи озер, групи островів, дельти річок, узбережжя крупних водойм) базується їх планувальна організація. Вона складається з планувальної структури і функціонального зонування території. На формування планувальної організації суттєво впливають такі типи її

¹³ Андрієнко Т.Л. Система категорій природно-заповідного фонду України та питання її оптимізації / Т.Л. Андрієнко, В.А. Онищенко, М.Л. Клестов, О.І. Прядко, Р.Я. Арап. Київ : Фітосоціоцентр, 2001. 60 с.

¹⁴ Панченко Т.Ф. Ландшафтно-рекреаційне планування природно-заповідних територій [Монографія]. Київ : Логос, 2015. 176 с.

¹⁵ Архитектурно-планировочная организация национальных парков / В.А. Ключин, И.Ф. Михайлова. Москва : ЦНТИ, 1976. 55 с.

основних елементів: лінійні (природні осі) – річки, прибережні смуги водойм, гірські хребти, а також транспортні магістралі, що перетинають парки, пішохідні і паркові дороги; точкові – населені пункти, виробничі комплекси тощо¹⁶.

Планувальна організація національних парків – це зумовлене природними факторами функціональне зонування їх території, на основі якого формуються різні типи просторово-планувальних структур, свого роду «каркасів» за напрямками природних осей з урахуванням існуючих систем розселення, виробництва, транспорту, інженерних споруд.

За різних природних і соціально-економічних умов планувальна організація національних парків може мати такі планувальні структури (структурні схеми): кільцеву, лінійну, тупикову і комбіновану (рис. 2)¹⁷.

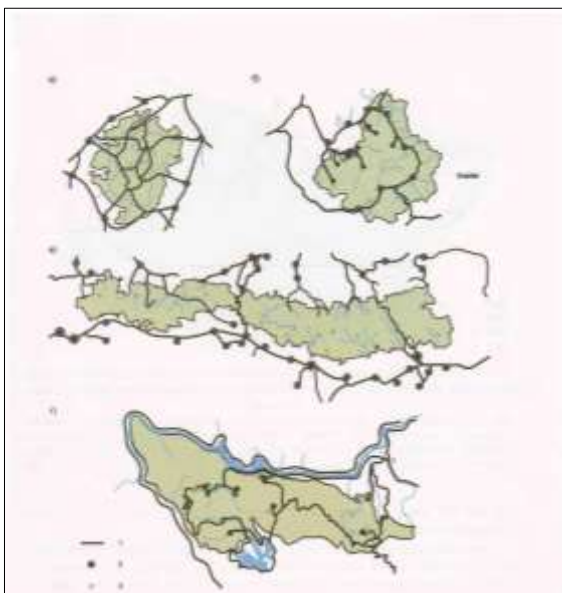


Рис. 2. Схеми планувальної організації території національних парків: а) кільцева (парк «Сімліпал» (Індія); б) тупикова (парк «Вануаз» (Франція); в) лінійна (парк «Централен Балкан» (Болгарія); г) комбінована (парк «Тара» (Сербія). 1 – головні паркові дороги; 2 – населені пункти; 3 – туристичні бази

¹⁶ Гродзинський М.Д. Пізнання ландшафту: місце і простір: Монографія. У 2-х т. Київ: ВПЦ «Київський університет», 2005. Т. 1. 431 с.

¹⁷ Панченко Т.Ф. Ландшафтно-рекреаційне планування природно-заповідних територій [Монографія]. Київ: Логос, 2015. 176 с.

За кільцевої планувальної структури парку заповідна зона займає центральне положення, рекреаційні – периферійне; за лінійної – функціональні зони поступово чергуються вздовж природних осей (приморські, прирічкові райони); за тупикової структури центральне положення займають рекреаційні зони, а заповідна охоплює периферійні території (акваторії) парку (гірські, озерні райони); комбінована планувальна структура об'єднує всі попередні форми (тупиково-кільцева, лінійно-тупикова тощо). Остання є найбільш поширеною схемою планувальної організації національних парків.

Кільцева планувальна структура характерна для багатьох вітчизняних і зарубіжних національних парків, таких як Карпатський, «Шацький» та «Синевир» (Україна), «Йеллоустонський» (США), «Татранський» (Чехія), «Вітоша» (Болгарія) та інші. За комбінованою схемою здійснена планувальна організація відомих зарубіжних національних парків: «Баварський Ліс» (Німеччина), «Лахемаа» (Естонія), «Аукштайтія» (Литва) тощо¹⁸.

Значна кількість зарубіжних національних парків створюється на прибережних територіях морів, річок та інших великих водойм зазвичай за лінійною схемою планувальної структури, зокрема: Прибайкальський (Росія), Метропарк (США), Гауя (Латвія), Куршська коса (Литва) тощо¹⁹.

За комбінованою схемою організована планувальна структура національного парку “Pyrenees” (Франція), який розміщений вздовж гірського хребта вузькою смугою шириною від 1,5 до 20 км. У цьому парку 44% загальної кількості місць для відпочинку належить стаціонарним закладам (готелі, туристичні притулки), а 64% – відповідно пристосованим оселям місцевих жителів. Цей національний парк міг би прислужитися прикладом для наших вітчизняних парків, які могли б мати на балансі свої стаціонарні рекреаційні об'єкти типу вище названих, а також інтенсивно використовувати можливості сільського зеленого туризму (садиби сільських жителів).

Важливе місце під час розробки планувальної організації (функціонального районування території) НПП України у проектах організації території, охорони, відтворення та рекреаційного використання їх природних комплексів і об'єктів посідає врахування допустимих антропогенних (рекреаційних) навантажень, рекреаційних потреб населення, кількості населених пунктів в регіоні тощо.

Попередньо зазначимо, що рекреаційне навантаження – це агрегатний показник антропогенного впливу (протягом комфортного періоду), що віддзеркалюється кількістю відпочивальників на одиниці

¹⁸ Панченко Т.Ф. Ландшафтно-рекреаційне планування природно-заповідних територій [Монографія]. Київ : Логос, 2015. 176 с.

¹⁹ Методические рекомендации по архитектурно-планировочной организации природных парков Украинской ССР. Київ : КиевНИИПград, 1978. 89 с.

площі, часом їх перебування на об'єкті рекреації і видом відпочинку. На цей час для території НПП України загалом запропоновано орієнтовні нормативи допустимого рекреаційного навантаження – 1 люд.-день/га, а конкретно для зони регульованої рекреації – близько 5 люд.-день/га, стаціонарної рекреації – 20–50 люд.-день/га²⁰.

Для американських національних парків чинні нормативи допустимих рекреаційних навантажень на 1 га значно вищі і становлять від 35 до 60 людей, що пояснюється набагато досконалішим рекреаційним облаштуванням (інфраструктурою – асфальтовані дороги, готелі, кемпінги тощо).

Для забезпечення функціонування національного природного парку формують оптимальну для його території систему транспортних комунікацій, яка охоплює: паркові автодороги – *парквеї* (для екскурсійно-туристського обслуговування), *режимні дороги* (для утримання заповідних зон, проведення науково-дослідних робіт, екологічного контролю за станом та режимом природно-заповідних територій), *рекреаційно-господарські дороги* (для функціонування відповідних об'єктів), зовнішні автодороги (для зв'язку національного парку з іншими поселеннями) тощо.

Щільність автодорожньої мережі рекомендовано брати в середньому 0,2–0,25 км/км² для парку загалом. Окремо, наприклад, для зони стаціонарної рекреації вона може становити від 2,0 до 5,0 км/км².

Мережа доріг і стежок національного парку повинна відповідати вимогам створення пішохідних, кінних, велосипедних туристичних маршрутів. Щільність цієї мережі рекомендовано в середньому 0,3–0,6 км/км². Оптимальний норматив її площі – 5–6% рекреаційної території парку²¹.

У національних парках туристичні пішохідні маршрути бувають: прогулянкові (в обидва кінці) – до 7 км протягом 2 годин; пізнавальні, одноденні – до 18 км протягом 8 годин; пізнавальні, триденні – до 40 км протягом 20 годин; туристично-тематичні, багатоденні – до 75 км протягом 40 годин; туристично-спортивні, багатоденні – до 130 км протягом 48 годин²².

Загалом для регулювання (просторового обмеження) величини рекреаційного навантаження у вітчизняних НПП вздовж трас туристичних маршрутів та екологічних стежок доцільно влаштовувати *природоохоронні лінійні коридори* шириною до 20 м, які повинні

²⁰ Гетьман В.І. Методичні рекомендації щодо визначення рекреаційних навантажень у межах природно-заповідних територій та об'єктів. Полтава: «Дивосвіт», 2017. 43 с.

²¹ Шищенко П.Г. Прикладная физическая география. Київ : Вища шк. Головное ид-во. 1988. 192 с.

²² Гетьман В.І. Методичні рекомендації щодо визначення рекреаційних навантажень у межах природно-заповідних територій та об'єктів. Полтава: «Дивосвіт», 2017. 43 с.

стримувати вільне пересування відвідувачів парку поза туристською трасою чи екскурсійною (прогулянковою) стежкою. У межах національних парків відповідно до проектів організації їх території можуть прокладатись ландшафтно-маршрутні коридори вздовж туристських трас, які зв'язують рекреаційні центри і становлять собою залежно від рельєфу місцевості лінійні природні урочища шириною від 10 м до 10 км²³.

На закінчення зазначимо, що функціональне зонування території НПП правомірно розуміти як форму його територіальної організації, або територіального планування. Останнє як галузь науково-практичної діяльності у різних країнах має різні офіційні назви: ландшафтне планування (Німеччина), краєвлаштування (Литва), просторове планування (США), фізичне планування (Голландія) тощо.

Територіальне планування (організація) полягає в обґрунтуванні такого впорядкування ландшафту (влаштування території ландшафту), за якого створюється конфігурація його територіальних елементів (місць, плям), що забезпечує максимально ефективне виконання заданих функцій.

ВИСНОВКИ

Під функціональним зонуванням розуміють розділення природно-заповідних територій та об'єктів на ділянки (зони) з різними режимами збереження, відтворення і використання ландшафтних (природних) комплексів.

Функціональне зонування національного парку є головною передумовою його розвитку, гарантією якісного збереження біорізноманіття та раціонального, екологічно зорієнтованого природокористування.

Результатом функціонального зонування території національного парку виступає схема (картосхема) як наочне відображення просторових функцій, які ця територія має виконувати.

На особливостях функціонального зонування національного парку, а також на основі територіальної конфігурації ландшафтних місць базується їх планувальна організація. Вона складається з планувальної структури і функціонального зонування території.

Планувальна організація національних природних парків – це зумовлене природними факторами функціональне зонування їх території, на основі якого формуються різні типи просторово-планувальних структур – кільцева, лінійна, тупикова і комбінована.

²³ Гетьман В.І. Методичні рекомендації щодо визначення рекреаційних навантажень у межах природно-заповідних територій та об'єктів. Полтава: «Дивосвіт», 2017. 43 с.

Важливе місце під час розробки планувальної організації (функціонального районування території) національних природних парків України у проектах організації території, охорони, відтворення та рекреаційного використання їх природних комплексів і об'єктів поєднує врахування допустимих рекреаційних навантажень. Для регулювання (просторового обмеження) величини рекреаційного навантаження у вітчизняних НПП вздовж трас туристичних маршрутів та екологічних стежок доцільно влаштовувати *природозахисні лінійні коридори*.

АНОТАЦІЯ

Розглянута сутність функціонального зонування територій національних природних парків України і національних парків світу як ключової проблеми їх територіальної організації або планування. У порівняльному аналізі показані як позитивні явища, так і недоліки вітчизняного і світового природоохоронного планування передусім рекреаційних територій.

В Україні існує певний досвід проведення поліфункціонального зонування територій національних природних парків. Однак у літературних джерелах ще відсутні достатньо науково обґрунтовані методичні рекомендації щодо виділення функціональних зон, їх оптимальних площ, конфігурацій, допустимих антропогенних (рекреаційних) навантажень на ділянки природно-заповідних територій та об'єктів.

Практичний досвід створення та діяльності НПП України переконує, що проблема планування їх території має принципово важливе значення. Її практичне вирішення є основною передумовою забезпечення зрівноваженого і безконфліктного функціонування цих поліфункціональних природно-заповідних установ.

Підняте питання про рекреаційні навантаження у межах вітчизняних і зарубіжних національних (природних) парків і їх нормативів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Андрієнко Т.Л. Система категорій природно-заповідного фонду України та питання її оптимізації / Т.Л. Андрієнко, В.А. Онищенко, М.Л. Клестов, О.І. Прядко, Р.Я. Арап. Київ : Фітосоціоцентр, 2001. 60 с.
2. Архитектурно-планировочная организация национальных парков / В.А. Ключин, И.Ф. Михайлова. Москва : ЦНТИ, 1976. 55 с.
3. Гетьман В.І. Національні природні парки України. Київ : Редакція газет природничо-математичного циклу. 2012. (Бібліотека «Шкільного світу»). 128 с.

4. Гетьман В.І. Методичні рекомендації щодо визначення рекреаційних навантажень у межах природно-заповідних територій та об'єктів. Полтава : «Дивосвіт», 2017. 43 с.
5. Гродзинський М.Д. Пізнання ландшафту: місце і простір: Монографія. У 2-х т. Київ : ВПЦ «Київський університет», 2005. Т. 1. 431 с.
6. Забелина Н.М. Национальный парк. Москва : Мысль, 1987. 175 с.
7. Заповідна справа в Україні / Під загальною редакцією М.Д. Гродзинського і М.П. Стеценка. Київ : Географіка, 2003. 306 с.
8. Заповідники і національні природні парки України. Київ : Вища школа, 1999. 232 с.
9. Менеджмент охоронних лісів України / Під загальною редакцією акад. НАН України Шеляга-Сосонко Ю.Р. Київ : Фітосоціоцентр, 2003. 299 с.
10. Методические рекомендации по архитектурно-планировочной организации природных парков Украинской ССР. Київ : КиевНИИПград, 1978. 89 с.
11. Методичні рекомендації щодо складу та змісту проекту організації території національного природного парку, охорони, відтворення та рекреаційного використання його природних комплексів і об'єктів. Київ : Центр екомоніторингу України, 2005. 95 с.
12. Национальные парки в Польше. Варшава : Шевелье, 1989. 16 с.
13. Панченко Т.Ф. Ландшафтно-рекреаційне планування природно-заповідних територій [Монографія]. Київ : Логос, 2015. 176 с.
14. Попович С.Ю. Природно-заповідна справа : навчальний посібник. Київ : Арістей, 2007. 480 с.
15. Природно-заповідний фонд України загальнодержавного значення. Довідник. Київ : Омега-Л, 1999. 240 с.
16. Проект організації території національного природного парку «Синевир», охорони, відтворення та рекреаційного використання його природних комплексів і об'єктів, затверджений наказом Міністерства екології та природних ресурсів України від 27 березня 2003 р. № 47/ДС.
17. Шищенко П.Г. Прикладная физическая география. Київ : Вища шк. Головное ид-во. 1988. 192 с.
18. Global ecology: A New Arena of Political Conflicts / Ed. By W. Sachs. – London; New Jersey, 1993. 262 p.

Information about author:

Getman V. I.

Candidate of Geographic Sciences, Associate Professor,
Associate Professor of the Department of Protected Areas
State Ecological Academy of the Ministry of Energy
and Environmental Protection of Ukraine

35, Metropolit Vasily Lipkivsky str., building 2, Kyiv, 03035, Ukraine

**ФЛОРА ГОЛИЦЬКОГО БОТАНІКО-ЕНТОМОЛОГІЧНОГО
ЗАКАЗНИКА БЕРЕЖАНСЬКОГО РЕГІОНУ
ЯК РЕЗУЛЬТАТ ІСТОРИЧНОГО ПРОЦЕСУ ГЕОЛОГІЧНОЇ
ТРАНСФОРМАЦІЇ ТЕРИТОРІЙ, ЕВОЛЮЦІЇ ВИДІВ
ТА ЕКОЛОГІЧНИХ ГРУП ОРГАНІЗМІВ, ЕКОТОННОГО
ЕФЕКТУ ТА АНТРОПІЧНОГО НАВАНТАЖЕННЯ**

Гловин Н. М., Мартиненко Ж. О.

ВСТУП

Екологічні проблеми сьогодення визначають одне з найважливіших питань, що стоїть перед людством, – збереження природи як середовища існування усього живого. У зв'язку із антропою трансформацією довкілля важливого значення набуває питання вивчення флорорізноманіття територій, максимально насичених рідкісними і зникаючими видами, з метою встановлення динаміки біоценозів, визначення ступеня їх деградації та можливостей ресурсовикористання та відновлення.

Такими специфічними територіями можна вважати екотони. Екотонам властивий винятково високий рівень біологічної різноманітності, особливо коли вони займають значні площі і є достатньо стабільними протягом тривалого часу, що пояснюється явищем екотонного ефекту – підвищенням видової насиченості внаслідок перекривання екологічних амплітуд різних екологічних і систематичних груп¹.

У нашому дослідженні ми вивчали флору Волино-Поділля, що розвивалась з кінця міоцену на звільненій від вод Сарматського моря суші, заселеній давніми флористичними палеокомплексамі. На території відмічаються залишки дуже давніх флорокомплексів, тобто груп глибоко реліктових видів, міоценових залишків, яких залишилось дуже мало, значно більшу частину складають автохтонні елементи пізніших етапів формування флори. Значна кількість є аллохтонних видів, мігрантів сусідніх флор (формується екотон) різного віку і різних періодів. Виникають нові раси молодого віку, адвентивні види. При цьому в майбутньому флори густонаселених територій все більше приймають синантропний характер².

¹ Барна М.М., Царик Л.П., Черняк В.М. і ін. Голицький ботаніко-ентомологічний заказник загальнодержавного значення. Тернопіль : Лілея, 1997. С. 5–6.

² Заверуха Б. В. Квітограй Голиці. Рідна природа. 1988. № 3. С. 15–16.

Виконаний нами аналіз досліджень науковців у галузі флорогенезисної інформації щодо території Опілля дозволяє вважати високу ступінь давності їх формування та поетапність розвитку біоти протягом неоген-четвертинного відрізка геологічної та екологічної історії. Природна флора досліджуваних регіонів на цей час сформована як результат історичного процесу геологічної трансформації територій, еволюції видів та екологічних груп організмів, екотонного ефекту та антропогенного навантаження. Тому виникає питання про ступінь деградації, здатність до самовідновлення, доцільність та рівень заповідання цих територій та водночас про практичне використання унікальних фіторесурсів у діяльності людини.

Метою дослідження є визначення ефективності розробки наукових основ раціонального використання природних ресурсів та ресурсовідтворення біоценозів. Їх комплексна охорона неможлива без ґрунтового вивчення рослинного світу – біоенергетичної основи функціонування біосфери як у регіональному, так і планетарному масштабах. У зв'язку з цим вивчення фітобіоти і шляхів фітосозології, розробка основ прогнозування флористичних і ценотичних змін у процесі зростаючого антропогенного впливу на всі елементи фітосфери має важливе значення.

Завданням дослідження є вивчення сучасного стану флорорізноманіття і видового багатства екотонів, розробка наукових основ їх охорони та можливостей практичного використання, що є актуальним питанням сучасної екології.

Об'єктами вивчення були природні популяції флоронаселення вищих спорових і квіткових рослин екотонної території Голицького ботаніко-ентомологічного заказника Бережанського регіону у всьому їх видовому і еколого-ценотичному різноманітті. Особливу увагу приділяли дослідженню екологічних чинників формування і трансформації екотонів, видового складу вищих спорових і квіткових рослин у межах екотонів та суміжних територій, еколого-флористичної характеристики фітоугруповань, визначення рівня біорізноманіття, ступеня деградації та перспектив ресурсовикористання Голицького ботаніко-ентомологічного заказника Бережанського регіону.

1. Фізико-географічні умови, флорорізноманітність, системний та ценоекологічний аналіз флори

Голицького ботаніко-ентомологічного заказника

Голицький ботаніко-ентомологічний заказник – частина Подільського горбогір'я. Він розташований між селами Куряни і Демня в південній частині Бережанського району Тернопільської області. Територія заказника витягнута вузькою смугою з північного заходу на південний схід приблизно на 2 270 м. Середня ширина заказника близько 160–240 м, у найширшому місці 400 м, а в найвужчому – 60 м.

Загальна площа 60 га. Ця територія, за класифікацією Б.В. Заверухи, знаходиться в Опільському районі. На заході вона межує з Північноопільським підрайоном, на сході – із Західноподільським районом, Західно-Подільсько-Приопільським підрайоном³.

У геоструктурному відношенні територія заказника розміщена в межах Волино-Подільської плити. В геологічній будові території Голицького заказника беруть участь осадові породи верхнього протерозою, палеозою, мезозою і кайнозою, які залягають на розмитій поверхні кристалічного фундаменту платформи. Найдавнішими утвореннями, які виходять на поверхню на території заказника, є відклади крейдової системи мезозойської групи, які утворилися близько 70 млн років тому. Вони представлені білими і сірими мергелями. Зверху на розмитій поверхні відкладів крейдової системи залягає шар щільних, місцями глинистих літотамнієвих вапняків тортонського ярусу неогенової системи. На вершині гори товщина морських верхньокрейдових і неогенових відкладів покривається невеликим шаром четвертинних лесоподібних суглинків і лесів, на яких утворилися сучасні ґрунти. На схилах четвертинні утворення представлені елювіально-делювіальними відкладами різної потужності і складу, на яких розвиваються сучасні ґрунти – чорноземи неглибокі карбонатні середньо- і слабозмиті, дерново-карбонатні середньо- і слабозмиті, сірі опідзолені середньозмиті в поєднанні з сильнозмитими⁴.

За формою існуючого рельєфу територія заказника належить до геоморфологічного підрайону розчленованої височини Опілля, що є своєрідним геоморфологічним районом, де повністю відсутні пластові форми рельєфу, причому для нього властива виняткова розчленованість, яка зумовлює деяку подібність Опілля з передгірними районами. В ландшафті чітко виділяються окремі горби, що утворюють гряди, які спрямовані з північного заходу на південний схід. Схили горбів переважно круті, еродовані. Особливо це виражено в межиріччі Золотої Липи. Деякі схили досягають крутизни 20,5 і більше.

Рельєф Голицького ботаніко-ентомологічного заказника формується під впливом взаємодії двох протилежно спрямованих сил – ендегенних і екзогенних. Ендегенні створили основні нерівності земної поверхні – морфоструктури. Гора Голиця входить у ланцюг горбогірних країв з округлими вершинами. Ця грядова смуга з абсолютними висотами понад 400 м має асиметричну будову схилів – північно-східний схил пологий, а південно-західний високий і крутий. На цьому схилі г. Голиця розташована основна частина заказника. Тільки невелика частина його території розташована на західному схилі⁵.

³ Заверуха Б.В. Квітоград Голиці. *Рідна природа*. 1988. № 3. С. 14.

⁴ Заверуха Б.В. Квітоград Голиці. *Рідна природа*. 1988. № 3. С. 16–17.

⁵ Сушко Н. Географія рідкісних рослин Західного Поділля. *Студентський науковий вісник*. Тернопіль, 2001. № 4. С. 35–36.

Екзогенні процеси, що зумовлені дією поверхневих вод (тимчасовими і постійними водотоками), вітру, рослинних і тваринних організмів та інших факторів, діючи на ці морфоструктури, урізноманітнюють їх поверхню, утворюючи морфоскульптури. Під дією тимчасових водотоків на схилі заказника утворилися балки, вимоїни і невеликий обрив. Незначний вплив на рельєфотворення має постійний водний потік у межах заказника.

На краю лісового масиву Голицького заказника відмічена максимальна точка висотою 408 м. Мінімальні висоти на території заказника становить 307 м, відмічене у підніжжі схилу. Амплітуда висот на території заказника становить 101 м, що свідчить про велику крутизну схилу г. Голиця, яка має такі загальні характерні риси: схил має південно-західну експозицію; опуклий за формою; має крутизну понад 30; ускладнений діяльністю тимчасових і постійних водотоків⁶.

Кліматичні умови заказника можна вважати сприятливими для зростання надзвичайно великої видової різноманітності рослин. Територія Голицького заказника належить до Західно-Європейської кліматичної провінції, з більш вологим і помірно теплим кліматом. Заказник знаходиться в смузї атлантично-континентального клімату, характерними рисами якого є: значна кількість опадів; помірні річні амплітуди температури повітря не перевищують 24°C; м'яка зима з частими відлигами і постійним сніговим покривом; помірно тепле літо з достатньою кількістю опадів під час вегетаційного періоду без стійких атмосферних посух і суховіїв⁷.

Найбільший вплив на формування клімату мають відроги Азорського та Сибірського антициклонів, південні сектори атлантичних циклонів та північні окраїни південних циклонів. У літній період переважає північно-західний перенос повітряних мас, що спричиняє пом'якшення температури. На Бережанщину в зимовий період холодні вітри Азіатського антициклону приходять значно ослабленими і не мають значного впливу на формування мікроклімату заказника.

Мікрокліматичні особливості схилу г. Голиця характеризуються вищими показниками температури повітря від загальнорайонних показників. Максимальна температура повітря становить 20°C, а мінімальна в січні становить -4°C. Середня річна температура повітря на 2°C вища від середньорічної Бережанського району. Добовий хід

⁶ Сушко Н.О. Історія вивчення фітобіоти наземних екотонів Кременецьких гір і гори Голиця, що на Опіллі. *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Біологія*. Тернопіль, 2005. № 1-2 (25). С. 154–155.

⁷ Курант В.З., Барна М.М., Кваша В.І. Дослідження флори і фауни Західного Поділля: матеріали II регіональної науково-практичної конференції, присвяч. 15-річчю створення Голицького біостанціону ТНПУ ім. В. Гнатюка (24–25 трав. 2013 р. с. Гутисько, Бережанського р-ну Тернопільської обл. Тернопіль : ТНПУ, С. 11.

температури на цьому схилі змінюється поступово. Безморозний період триває 119–200 днів. Вегетаційний період триває від 206 до 208 днів. Протяжність періоду активної вегетації з середньодобовими температурами вище 10°C становить 156–157 днів, 90–98 днів становить період з температурами вище 15°C. Сума додатних температур повітря вище 10°C становить 2400°C.

Заказник знаходиться в області значного зволоження. Річна кількість опадів становить 596–650 міліметрів. На території заказника випадає більше опадів, тому що схил гори, на якому знаходиться заказник, – навітряний. Тут переважають вітри західного, південно-східного, північно-західного і південного румбів. Ці вітри приносять вологі повітряні маси. Середня швидкість вітру не перевищує 3 м/сек. Найбільша швидкість вітру весною – 3,6 м/сек, і восени – 3,5 м/сек. Коефіцієнт зволоження 1.0–1.1, що є достатнім⁸.

Територія заказника належить до Волино-Подільського артезіанського басейну. В заказнику представлені: елювіально-делювіальний водоносний горизонт глибиною залягання води 7–10 м. За хімічним складом води горизонту належать до гідрокарбонатно-кальцієво-магнієвого типу з мінералізацією 1 г/л; міоценовий водоносний горизонт з глибиною залягання води 5–30 м, за хімічним складом води горизонту належать до гідрокарбонатно-кальцієвого типу – сантуронський горизонт знаходиться на глибині 10–40 м. Води відносять до гідрокарбонатно-кальцієвого типу з мінералізацією 0,3–0,5 г/л. На території заказника спостерігаються виходи підземних вод на денні поверхні в східній частині. На схилі західної експозиції спостерігається вихід трьох джерел, які у верхній частині течії об'єднуються, утворюючи постійний водотік. У східній частині заказника також є вихід підземних вод на денну поверхню. В місці виходу підземних вод утворилася заболочена ділянка площею 200 м². З цієї ділянки витікає два струмки довжиною 75 м і 52 м. У межах заказника вони просочуються в ґрунт. На схід від цієї ділянки є вихід підземних вод у вигляді джерела. Води заказника майже не забруднені, тому що їх виходи є на водороздільних лініях.

Далі у дослідженні йдеться про фіторізноманіття екотону Голицького ботаніко-ентомологічного заказника. Рослинність Голицького заказника представлена лісовими, лучно-степовими лучними і болотними фітоценозами. Лісові масиви займають північно-західні схили г. Голиця та її вершину. Вони представлені формацією граба звичайного у складі субформації буково-грабових і дубово-грабових лісів. У Голицькому заказнику фрагментарно представлені

⁸ Сущко Н.О. Біорізноманіття екосистеми Кременецьких гір як прояв формування екотону. *Наукові записки Тернопільського держ. пед. ун-ту. Серія : Географія*. Тернопіль, 2004. № 2. Ч.2. С. 255–260

лучні угруповання, а на місцях виходу підземних і ґрунтових вод – болотні фітоценози⁸. На території Голицького ботаніко-ентомологічного заказника ліс займає північно-західні схили та вершину площею 0,8 га (1,3% від загальної площі території). Він представлений формацією *Carpineta betulus* у складі субформації *Fageto-Carpineta*. Домінуючими породами є *Carpinus betulus* (вік 50–70 років, h – 17–20 м., d – 18 см., 2–3 клас бонітету) та *Fagus sylvatica* (вік 50–60 років, h – 22–24 м., d – 35 см., 1 клас бонітету). У склад деревостану входять також *Quercus robur* (вік 70–100 років, h – 23–25 м., d – 32–48 см., 2 клас бонітету), *Betula pubescens*, *Tilia cordata*, *Fraxinus excelsior*, *Acer platanoides*, *A. pseudoplatanus*. Зімкнутість крон – 0,6–0,7. Підріст представлений в основному грабом. Підлісок утворюють: *Corylus avellana*, *Euonymus verrucosa*, *E. europaea*, *Frangula alnus*, *Sambucus nigra* тощо. У трав'яному покриві зустрічаються: *Dactylis glomerata*, *Festuca pratensis*, *Aegopodium podagraria*, *Polygonatum multiflorum*, *P. odoratum*, *Convallaria majalis*, *Asarum europaeum*, *Carex sylvatica* та інші. Густота трав'яного покриву 35–40%. З весняних ефемероїдів тут поширені: *Anemone nemorosa*, *A. ranunculoides*, *Hepatica nobilis*. Значним флористичним різноманіттям відрізняється евтотрофне карбонатне болото площею 0,3 га (0,5% від загальної площі території), яке знаходиться на південно-західному схилі гори. З деревних порід тут росте *Salix caprea* L. У трав'яному покриві з квіткових рослин тут зустрічаються: *Molinia caerulea*, *Phragmites australis*, *Carex acuta*, *Eriophorum polystachion*, *Succisa pratensis*, *Potentilla erecta* та інші. Численна родина *Orchidaceae* представлена такими видами: *Gymnadenia conopsea*, *Orchis morio*, *O. militaris*, *Dactylorhiza majalis*, *D. sambucina*, *Epipactis palustris*. На болоті є виходи двох джерел⁹.

Майже всю територію екотону займають лучно-степові фітоценози – 58,9 га (98,2% від загальної площі території). Вони представлені формаціями *Herbeto-Cariceta*, *Stipeta pulcherrimae*, *Herbeto-Brachypodiumeta*, *Herbeto-Brizeta*. Найчастіше зустрічається формація різнотравно-осокова, на чорноземних неглибоких карбонатних середньозмисних ґрунтах. Травостій тут досить густий, проективне покриття 80–90%. Домінує *Carex humilis*. Травостій двоярусний – I-ий ярус – до 65 см. заввишки, покриття 45%. Його складають: *Elytrigia intermedia* – 11%, *Anthericum ramosum* – 5%, *Bromopsis inermis* – 4%, *Centaurea scabiosa* – 1%, *Senecio besseranum* тощо. II-ий ярус – до 40 см., утворює: *Carex humilis* – 23%, *Phleum*

⁹ Сушко Н.О. Історія вивчення фітобіоти наземних екотонів – Кременецьких гір і гори Голиця, що на Опіллі. Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Біологія. Тернопіль, 2005. № 1-2 (25). С. 153–155.

phleoides – 11%, Adonis vernalis – 3%, Trifolium rubens – 1%, Helianthemum nummularium, Prunella grandiflora, Iris hungarica.

На південно-західному схилі, на неглибоких карбонатних чорноземах слабозмитих поширена формація *Stipeta pulcherrimae*. Суцільне покриття утворює *Stipa pulcherrima*, висотою до 100 см. Масово цвіте, рясно плодоносить і дає насіннєве відновлення. Значну територію займає формація *Herbeto-Brizeta*. Травостій зріджений, 40–45% покриття. Домінує *Briza media* – 18%. До неї домішуються: *Bromopsis inermis* – 7%, *Elytrigia intermedia* – 5%, *Anthericum ramosum* – 5%, *Onobrychis arenaria* – 1%, *Prunella grandiflora* – 1%, *Inula ensifolia* – 1%, *Pulsatilla latifolia* – 1% та інші види, покриття яких менше 1%. У формації *Herbeto-Brachypodiumeta* домінує *Brachypodium pinnatum* – 15%. Густота травостою 60–70%. З різнотрав'я зустрічається: *Inula ensifolia* – 8%, *Rhynantus serotinus* – 3%, *Salvia dumetorum* – 3%, *Allium oleraceum* – 2%, *Helianthemum nummularium* – 2%, *Bromopsis inermis* – 1%, *Trifolium medium* – 1% та інші¹⁰.

На підставі власних досліджень та відповідних ботанічних праць систематичного аналізу флори Голицького ботаніко-ентомологічного заказника встановлено, що флора гори Голиця нараховує понад 285 видів вищих спорових і квіткових рослин (не враховуючи інтродукованих і здичавілих). Вона різноманітна за систематичним складом: об'єднує 3 відділи, 4 класи, 55 родин, 194 родів, 285 видів (табл. 1).

Таблиця 1

**Співвідношення основних систематичних груп
у флорі Голицького заказника**

Відділ	Клас	Родина		Рід		Вид	
		Кількість	%	Кількість	%	Кількість	%
Equisetophyta	Equisetopsida	1	1,8	1	0,5	4	1,4
Polypodiophyta	Polypodiopsida	1	1,8	1	0,5	1	0,4
Magnoliophyta	Magnoliopsida	46	83,7	157	80,9	234	82,1
	Liliopsida	7	12,7	35	18,1	46	16,1
Всього		55	100	194	100	285	100

Важливим показником флори є її систематична структура в межах родини (табл. 2).

¹⁰ Сушко Н.О. Історія вивчення фітобіоти наземних екотонів Кременецьких гір і гори Голиця, що на Опіллі. *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Біологія*. Тернопіль, 2005. № 1-2 (25). С. 155–156.

Таблиця 2

**Систематична структура флори гори Голиця
та її складових частин (найчисельніших у видовому відношенні)**

№	Родина	Рід		Вид	
		К-ть	%	К-ть	%
1	Asteraceae	30	15,5	39	13,7
2	Poaceae	16	8,3	20	7
3	Fabaceae	15	7,7	21	7,4
4	Lamiaceae	14	7,2	22	7,7
5	Rosaceae	14	7,2	20	7
6	Apiaceae	11	5,7	13	4,6
7	Ranunculaceae	8	4,1	13	4,6
8	Scrophulariaceae	7	3,6	11	3,9
9	Liliaceae	7	3,6	8	2,8
10	Orchidaceae	6	3,1	9	3,1
11	Coryophyllaceae	5	2,6	7	2,4
12	Borraginaceae	4	2,1	7	2,4
13	Brassicaceae	4	2,1	4	1,4
14	Dipsacaceae	3	1,6	4	1,4
15	Euphorbiaceae	2	1	6	2,1
16	Campanulaceae	2	1	5	1,7
17	Rubiaceae	2	1	4	1,4
18	Сyperaceae	2	1	4	1,4
19	Primulaceae	2	1	3	1,1
20	Caprifoliaceae	2	1	3	1,1
	Всього	156	80,4	223	78,2

У родинному спектрі флори на десять основних родин припадає 176 видів, що становить 61,8% загальної кількості видів. На перші три родини припадає 80 видів – 28,1%.

Також ми дослідили ценоекологічний аналіз флори Голицького ботаніко-ентомологічного заказника. Природні види та їх популяції чітко концентруються у групи, які об'єднані між собою спільністю умов зростання і ценотичними взаємовідносинами. Приуроченість їх до певних ценоекологічних умов є необхідним проявом розчленування флори на певні групи ценоелементів. Такий аналіз дозволяє розкрити особливості та закономірності приналежності певних груп природних видів до певних ценоекологічних умов, показати домінування тих чи інших флороценоекологічних комплексів, їх взаємопроникнення, зробити висновок про генезисні особливості формування певної флори і формування екотонів. Флоронаселення Голицького ботаніко-ентомологічного заказника об'єднане десятьма флороцено типами: неморальний флороцено тип об'єднує 107 (37,5%) флороцено елементів, представлений різними життєвими формами: *Fagus sylvatica* L., *Quercus robur* L., *Carpinus betulus* L., *Betula pubescens* Ehrh., *Corylus avellana* L.; *Anemone nemorosa* L., *A. ranunculoides* L., *Actaea spicata* L.; *Dentaria glandulosa* Waldst., *Euphorbia amygdaloides* L., *Daphne mezereum* L., *Melittis sarmatica* Klok., *Aposeris foetida* (L.) Less., *Lilium martagon* L. та інші (табл. 3).

Луго-степовий флороценотип нараховує 58 (20,4%) флороценоелементів: *Adonis vernalis* L., *Linum flavum* L., *Pulsatilla latifolia* Rupr., *P. grandis* Wend., *Trifolium montanum* L., *Centaurea scabiosa* L., *Scorzonera purpurea* L. *Helianthemum ovatum* (Viv.) Dun, *Filipendula vulgaris* Moench., *Medicago procumbens* Bess. та інші.

Лучний флороценотип представлений 40 (14%) флороценоелементами: *Poa pratensis* L., *Festuca pratensis* Huds., *Trifolium pretense* L., *T. medium* L., *T. repens* L., *Coronaria flos-cuculi* (L.) A. Br., *Lysimachia nummularia* L. *Melilotus albus* Medik. та інші.

Таблиця 3

**Ценоекологічна характеристика флори екотону гори Голиця
(за Б.В. Заверухою)**

№ п/п	Флороцено типи	Кількість видів	%
1	Неморальний	107	37,5
2	Луго-степовий	58	20,4
3	Лучний	40	14
4	Агрорудеральний	24	8,4
5	Гігро-гідроболотяний	17	6
6	Кальцепетрофільний	12	4,2
7	Степовий	11	3,9
8	Псамофільний	6	2,1
9	Ксерочагарниковий	6	2,1
10	Боровий	4	1,4
Всього		285	100

Агрорудеральний флороценотип (сегетальні та рудеральні бур'яни) об'єднує 24 (8,4%) флороценоелементів: *Equisetum arvense* L., *Papaver rhoeas* L., *Sisimbrium altissimum* L., *Euphorbia cyparissias* L., *E. helioscopia* L., *Vicia cracca* L., *Convolvulus arvensis* L., *Linaria vulgaris* Mill., *Melampyrum arvense* L., *Plantago major* L., *Salvia verticillata* L., *Carduus akanthoides* L., *C. crispus* L., *Sonchus arvensis* L., *Aretium tomentosum* Mill., *Artemisia absinthium* L., *A. vulgaris* L., *Matricaria perforata* Merat., *Stenactis annuus* Nees. та інші. Гігро-гідроболотяний флороценотип нараховує 17 (6%) флороценоелементів: *Potentilla erecta* (L.) Raeusch., *Equisetum hyemale* L., *Phraomites austriacus* Trin. ex Steud., *Stachys palustris* L., *Juncus inflexus* L., *Eriophorum polystachion* L., *Molinia careulea* L., *Epipactis palustris* (L.) Cran., *E. atrorubens* (Hoffm. ex Bernh.) Schult. та інші.

Кальцепетрофільний флороценотип включає 12 (4,2%) флороценоелементів: *Carlina vulgaris* L., *C. onopordifolia* Bess. ex Szaf., Kulcz. et Pawl., *Alysum gmelinii* Jord., *Euphorbia volhynica* Bess. ex Szaf., Kulcz., *Jurinea calcarea* Klok., *Allium strictum* Schrad., *Teucrium montanum* L. та інші.

Степовий флороценотип об'єднує 11 (3,9%) флороценоелементів: *Euphorbia seguierana* Neck., *Trinia multicaulis* Schischk., *Stipa pulcherrima* C. Koch., *Festuca valesiaca* Gand., *F. rupicola* Heuff., *Asperula cynanchica* L., *Phleum phleoides* (L.) Karst., *Polygala podolica* DC. та інші (рис. 1).

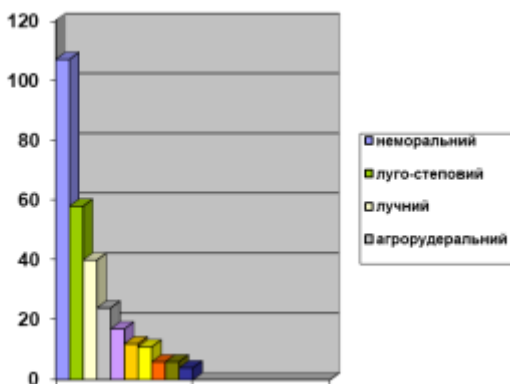


Рис. 1. Співвідношення флороценотипів екотону гори Голиця (за Б.В. Заверухою)¹¹

Псамофільний флороценотип нараховує 6 (2,1%) флороцено-елементів: *Cardaminopsis arenosa* (L.) Hayk., *Potentilla arenaria* Borkh., *Onobrychis arenaria* (Kit) DC., *Rhinanthus serotinus* (Schoenh.) Oborny., *Thymus serpyllum* L., *Hieracium pilosella* L.

Ксерочагарниковий флороценотип об'єднує 6 (2,1%) флороцено-елементів: *Cerasus fruticosa* L., *Prunus stepposa* Kotov, *Rosa tomentosa* Smith., *R. czackiana* Bess., *R. jundzillii* Bess., *Crataegus curvisepala* Lindm.

Боровий флороценотип включає 4 (1,4%) види: *Rumex acetosella* L., *Daphne sneorum* L., *Peucedanum oreoselinum* (L.) Moench., *Solidago virgaurea* L.

2. Огляд ендемів та реліктів досліджуваного регіону

У другому розділі нашого дослідження специфічності флори певного регіону важливе значення має явище ендемізму. А.І. Толмачев (1974), В.М. Васілев (1963) вказують, що частка ендеміків у певній флорі характеризує ступінь індивідуальності цієї флори. Деякі фрагментарні відомості про ендеми окремих ділянок досліджуваних територій знаходимо в працях М.О. Бухало (1964), Г.О. Кузнецової (1963), Г.С. Куковиці (1970), І.І. Мороз, С.С. Харкевича (1973), Ю.Р. Шеляг-Сосонко, Г.С. Куковиці (1974), Б.В. Заверухи (1965, 1985), В.І. Мельник (2000) та інших¹².

Надзвичайно цінними у науковому відношенні є екотон Голицького ботаніко-ентомологічного заказника, де збереглися рідкісні види

¹¹ Заверуха Б. В. Квітограй Голиці. Рідна природа. 1988. № 3. С. 18–19

¹² Сушко Н.О. Історія вивчення фітобіоти наземних екотонів Кременецьких гір і гори Голиця, що на Опіллі. *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Біологія*. Тернопіль, 2005. № 1-2 (25). С. 153–154.

рослин – палеоендеми, залишки минулих геологічних епох. Флора досліджуваних регіонів є дериватом глибокореліктової флори. З кінця нижнього сармату відбувався відступ сарматського моря. У зв'язку з цим досліджувана територія стає сушею. Протягом усього третинного періоду відбувалося поступове охолодження. На межі олігоцену та міоцену пройшли зміни клімату, в результаті якого на зміну субтропічній прийшла арктотретинна, або тургайська, помірна флора з листопадних порід. Верхньоміоценові флори поряд з окремими субтропічними видами переважно склалися з флори лісів помірного поясу: дуба, клена, берези, глоду та інших. Особливо процес охолодження проявлявся у пліоцені, коли рослинність набуває вигляду, близького до сучасного. У верхньому міоцені і пліоцені на території екотонів панували давні ліси, які у зв'язку з аридизацією клімату трансформувалися у давній саванодічний лісостеп, а далі у степ в середині пліоцену (М.В. Клоков, 1968). Зміни клімату в бік зволоження і деякого похолодання привели до панування хвойних лісів з домішкою неморальних елементів. В міндельську епоху встановлюється сучасна лісостепова флора, пізніше лісостеп перекривається тіньовими бучинами, які деградують до кінця плейстоцену і в кінці плейстоцену на цій території встановлюється сучасна лісостепова флора.

На території Голицького ботаніко-ентомологічного заказника виявлено 22 релікти (7,7% від загальної кількості видів) та 58 ендемів (20,4% від загальної кількості видів)¹³. Більшість ендеміків є ценоелементами кальцеопетрофітона, кальцеопетрофільних луго-степових ділянок, степових і кальцеопетрофільних чагарникових угруповань. Формування основного автохтонного ядра флори проходило в надрах давнього палеокальцеопетрофітона, на основі якого виникли основні пракомплекси: саванодібно-лучно-степовий, давньостеповий, давньочагарниковий (Б.В. Заверуха, 1985)¹⁴. Другим базисом формування одного із основних компонентів флори був пранеморальний і прочагарниковий.

Під час аналізу реліктів та ендемів досліджуваного регіону особливу увагу заслуговує один із найбільш рідкісних для всієї території України степових видів – відкасник татарниколистий, релікт, який дійшов до нас з часів третинного періоду і на цей час зникає через неконтрольоване випасання худоби, заліснення схилів та часті весняні випалювання травостою.

Дев'ятисіл татарниколистий, або відкасник татарниколистий (*Carlina oporordifolia*) з родини Айстрові. Багаторічна монокарпічна трав'яниста рослина. Стебло майже нерозвинуте, дуже вкорочене. Розетка прикореневих глибокоперисто надрізаних колочих листків розпростерта на поверхні ґрунту. Суцвіття – кошик (діаметр бл. 20 см). Внутрішні

¹³ Saatkamp A., Aggre L., Dutoit T., Poschod P. Germination traits explain soil seed persistence across species; the case of Mediterranean annual plants in cereal fields. *Ann. Bot.* 2011. Vol. 107. P. 417–418. doi: 10.1093/aob/mcq255.

¹⁴ Заверуха Б.В. Квітограй Голиці. Рідна природа. 1988. № 3. С. 17–18.

листочки обгортки (завдовжки 6–6,5 см, завширшки 1,7–4 мм) цупкі, лінійні, тонкозагострені, з внутрішнього боку жовтуваті, лискучі. Численні трубчасті квіточки жовтуваті. Сім'янки довгасті, з чубком волосків. Цвіте у серпні. Плодоносить у вересні. Розмножується насінням.

Ареал виду охоплює Подільську, Волинську, Люблінську та Малопольську височини. Цей вид є центрально-європейським (південно-східна частина Центральноевропейської флористичної провінції) елементом флори України. В межах Польщі зафіксовано лише п'ять локалітетів виду. Цей вид близько споріднений лише з нагірно-середземноморськими представниками роду, тобто має зв'язки з одним із стародавніх центрів формування флори і дійшов до нас з кінця третинного періоду, коли тут ще панував субтропічний клімат¹⁵. Сьогодні відкасники селяться лише на південних сонячних схилах, де дуже теплий крейдяно-вапняковий ґрунт. Це надзвичайно рідкісний, реліктовий вид, занесений до Червоних книг України, Польщі, до списку Бернської конвенції та Червоного списку МСОП. Охороняється на території НПП «Галицький» та в заказниках «Голицький» (Тернопільська обл.), «Чортова гора» (Івано-Франківська обл.), «Лиса гора і гора Сипуха», «Біла гора» (Львівська обл.)¹⁶.

У наш час цей вид відкасника використовується в народній медицині у вигляді відварів, настоїв та порошоків з висушеного кореня як сечогінний та потогінний, а також як протизапальний засіб у разі захворювання нирок, затримці менструацій, під час лікування бронхіту, на шкірних захворювань, нервового виснаження та проти глистів. Наприклад, порошок з розтертого сухого кореня, змішаний з вином, виганяє солітера, а відвар коріння виганяє круглих глистів. Для відвару беруть ложку коріння на півлітра води. Коріння містить у собі ефірну олію, дубильні речовини, смоли, інулін тощо. Ефірна олія кореня має добре виражені антибактеріальні властивості. Корінь відкасника використовують під час лікування безпліддя, онкологічних захворювань, у разі загальної загальмованості функцій кори головного мозку, дисфункції вищої нервової діяльності, пов'язаної з вагітністю. Ці препарати за впливом на нервову систему аналогічні дії вітаміну B₂, нетоксичні і не викликають побічних дій. У народній медицині корені виду *Radix carlinae*, зібрані весною або пізньої осені, використовують внутрішньо у разі запалення сечостатевої системи, ниркових набряків, як антигельмінтний засіб, зовнішньо – при лишах, для загоювання ран, а також у ветеринарній практиці.

Оскільки *S. onopordifolia* широко використовуються у медицині та для створення ландшафтних композицій (кам'янистих садів, гірок,

¹⁵ Kholina A. B., Voronkova N. M. Seed Cryopreservation of Some Medicinal Legumes. Botanical Studies. 2013, T. 54, № 33. P. 128–129. DOI: <https://doi.org/10.29296/25877313-2018-10-12>.

¹⁶ Sledziński S. Przyczynę do flory obwodów Brzezańskiego i Tarnopolskiego oraz części przyległych im obwodów Lwowskiego, Złoczowskiego, Czortkowskiego i Stanisławskiego. Spraw. komis. fizjogr. 1874. T. 8. S 67-68.

рокаріїв), тому для їх збереження необхідно постійно контролювати за станом популяцій, створювати нові заповідні об'єкти, резервати, рекомендувати вирощувати види у ботанічних садах (рис. 2)¹⁷.



Рис. 2. Дев'ятисіл татарниколістий, або відкásник татарниколістий (*Carlina onopordifolia*)

ВИСНОВКИ

Отже, провівши аналіз досліджень науковців та провівши власні спостереження, ми вважаємо, що:

- екотон Голицького ботаніко-ентомологічного заказника є цінним і цікавим у флористичному, екофітоценотичному та ботаніко-географічному аспектах. Це зумовлено їх геологічною історією, різноманітням ґрунтів, материнських порід, значним розчленуванням рельєфу, взаємовпливом двох кліматичних і ботаніко-географічних провінцій (Середземноморської з більш вологим кліматом і Східноєвропейської з континентальним кліматом);

- систематичний аналіз флори Голицького ботаніко-ентомологічного заказника показав, що дана флора нараховує 285 видів вищих спорових і квіткових рослин (не враховуючи інтродукованих і здичавілих), які об'єднують 3 відділи, 4 класи, 55 родин, 194 роди. На десять основних родин припадає 176 видів (61,8%) від загальної кількості видів, на перші три родини – 80 видів (28,1%). Провідними родинами є Asteraceae (30 родів, 39 видів), Poaceae (16 родів, 20 видів), Fabaceae (15 родів, 21 вид). Положення перших найбагатших родин відповідає типу середньоевропейських флор, розміщення послідовуючих родин вказує на деяке зближення з середземноморським типом;

- майже всю територію Голицького заказника займають луго-степові ділянки – 58,9 га (98,2% від загальної площі території). Грабово-буковий ліс займає північно-західні схили та вершину, площею 0,8 га (1,3%). На південно-західному схилі гори знаходиться евтотрофне карбонатне болото площею 0,3 га (0,5%).

¹⁷ Рубановська Н.В. Дослідження популяції *allium ursinum* l. у західному поділлі (Україна). Scientific Journal "scencerise: Biological Science" №2 (5)2017. С. 30-31 doi: 10.15587/2519-8025.2017.99449

Також на території заказника виявлено 22 релікти (7,7%) та 58 ендемів. Зокрема, *C. Oporordifolia* є рідкісним, реліктовим червонокнижним видом, який на цей час зникає через неконтрольоване випасання худоби, заліснення схилів та часті весняні випалювання травостою. Для збереження *C. Oporordifolia* необхідно постійно контролювати стан популяцій, створювати нові заповідні об'єкти, резервати, рекомендувати вирощувати види у ботанічних садах.

АНОТАЦІЯ

У дослідженні акцентується увага на збереженні біоландшафтного різноманіття та оптимізації функціонально-просторової структури природно-заповідних територій і об'єктів відповідно до особливостей території кожної області. Досліджуваний регіон – екотон Голицького ботаніко-ентомологічного заказника Бережанського регіону, що має біосферне, екологічне, економічне, ландшафтно-естетичне значення. Результатом аналізу досліджень науковців та власних спостережень є докази унікальності флоронаселення екотонів. З флори Голицького ботаніко-ентомологічного заказника 23 види (8,1%) занесених до Червоної книги України та 41 вид (14,4%) регіонально рідкісних. Антропогенний вплив на гору Голиця проявлявся уже з раннього неоліту, зараз ці території досить густо населені: на 1 км² припадає біля 90 осіб за середньої щільності в Україні 85,6 осіб. Більшість природних угідь були перетворені на орні землі. На цей час природні угруповання займають незначний відсоток (біля 20%), у специфічних екологічних умовах, на скелях, урвищах, балках, ярах, в лісових масивах, а також у флорі синантропних флороценокомплексів, ще збереглися види, які є джерелом корисної фітосировини. Для збереження унікального флороценокомплексу Голицького ботаніко-ентомологічного заказника необхідно заборонити випас худоби, заготівлю лікарської сировини, зривання квітучих рослин, провести розчистку дерев і чагарників на південних схилах гір, слід розширити площу заказника за рахунок прилеглих територій лісу та болота (Гутисько), як різних за екологічними умовами територій. Доцільно проводити роботу зі створення маточних плантацій рідкісних видів, розширивши генофонд реліктів, ендемів і вимираючих регіонально-рідкісних видів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Барна М.М., Царик Л.П., Черняк В.М. і ін. Голицький ботаніко-ентомологічний заказник загальнодержавного значення. Тернопіль : Лілея, 1997. 64 с.
2. Заверуха Б. В. Квітограй Голиці. Рідна природа. 1988. № 3. С. 14–19.
3. Курант В.З., Барна М.М., Кваша В.І. Дослідження флори і фауни Західного Поділля: матеріали II регіональної науково-практичної конференції, присвяч. 15-річчю створення Голицького біостанціону

ТНПУ ім. В. Гнатюка (24–25 трав. 2013 р. с. Гутисько, Бережанського р-ну Тернопільської обл. Тернопіль : ТНПУ, 2013. 112 с.

4. Рубановська Н.В. Дослідження популяції *allium ursinum* L. у західному поділлі (Україна). *Scientific Journal “sciencerise: Biological Science”* № 2 (5)2017. С. 29-34 doi: 10.15587/2519-8025.2017.99449

5. Сушко Н. Географія рідкісних рослин Західного Поділля. *Студентський науковий вісник*. Тернопіль, 2001. №4. С. 34–36.

6. Сушко Н.О. Історія вивчення фітобіоти наземних екотонів Кременецьких гір і гори Голиця, що на Опіллі. *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Біологія*. Тернопіль, 2005. № 1-2 (25). С. 153–158.

7. Kholina A. B., Voronkova N. M. Seed Cryopreservation of Some Medicinal Legumes. *Botanical Studies*. 2013, T. 54, № 33. P. 122–131. DOI: <https://doi.org/10.29296/25877313-2018-10-12>.

8. Saatkamp A., Aggre L., Dutoit T., Poschod P. Germination traits explain soil seed persistence across species; the case of Mediterranean annual plants in cereal fields. *Ann. Bot*, 2011. Vol. 107. P. 415–426. doi: 10.1093/aob/mcq255.

9. Sledziński S. Przyczynę do flory obwodów Brzezańskiego i Tarnopolskiego oraz czesci przyległych im obwodów Lwowskiego, Złoczowskiego, Czortkowskiego i Stanisławskiego. *Spraw. komis. fizioogr.* 1874. T. 8. S 49–70.

Information about authors:

Glovyn N. M.,

Candidate of Pedagogic Sciences,

Associate Professor of Ecology Department

Separated subdivision National University of Life and Environmental

Sciences of Ukraine “Berezhany Agrotechnical Institute”

20, Akademicheskaya Str., Berezhany, Ternopil region, 47500, Ukraine

Martynenko Zh. O.,

Senior Lecturer,

Department of Ecology, Environmental Protection and Balanced

Environmental Management of the separate unit

Separated subdivision National University of Life and Environmental

Sciences of Ukraine “Berezhany Agrotechnical Institute”

20, Akademicheskaya Str., Berezhany, Ternopil region, 47500, Ukraine

РЕАЛІЗАЦІЯ ПОТЕНЦІАЛУ ПРОДУКТИВНОСТІ РІЗНИХ ЗА ПОХОДЖЕННЯМ СОРТІВ МАЛИНИ В УМОВАХ ПІВНІЧНО-СХІДНОГО ЛІСОСТЕПУ УКРАЇНИ

Горбась С. М., Бакуменко О. М.

ВСТУП

Малина – швидкоплідна і високоврожайна культура. Вирощуючи її на високому агротехнічному фоні з урахуванням всіх властивостей загалом і кожного сорту зокрема, вже на другий рік після садіння можна отримати перший урожай дієтичних плодів приблизно 20–25 т/га, а на третій–п’ятий рік – 60–80 ц/га. Але дуже важливо знати, як правильно вирощувати та доглядати кущі малини в саду.

Здавна малину цінують за смакові, харчові й лікувальні властивості. В її плодах залежно від сорту й умов вирощування містяться цукри (до 10%), органічні кислоти, солі фосфору, заліза, кальцію, магнію, пектин, дубильні речовини, вітаміни С (30–60 мг%), В1, В2, D, Е, Р-активні речовини, ефірні олії, антибіотики, 0,6–0,9% пектину 1,2–2,3% органічних кислот. Серед останніх особливе місце займає саліцилова кислота, чим зумовлене використання ягід для зниження температури під час застудних захворювань¹. У плодах малини міститься також фолієва кислота (вітамін В 9), яка підсилює кровотворення, запобігає недокрів’ю та лейкемії. З інших плодів він міститься лише у вишні і винограді². Серед інших ягідних культур малина виділяється високим вмістом заліза, а також іншого гематогенного елементу – міді (у 2–3 рази більше, ніж у смородині). Поєднання гематогенних елементів (залізо й мідь) з фолієвою кислотою визначає високу корисність малини³.

На початок 2019 року загальна площа ягідних насаджень в Українських господарствах усіх категорій становить 21,2 тис. га. Зазначається, що найбільша частка за площами ягідних насаджень припадає на суницю садову – 8,2 тис. га. На другому місці – смородина чорна і червона (порічка) – 5 тис. га. Третє місце за площею насаджень посідає малина – 4,9 тис. га. Проте рівень промислового виробництва плодів цієї культури в Україні недостатній для повного забезпечення населення високотоварною конкурентоздатною продукцією, оскільки частка сільськогосподарських підприємств становить лише близько 8% у загальному обсязі. Пріоритетними у вирощуванні цієї культури в Україні є Вінницька,

¹ Рожко Н.Д. Ягоды и их лечебные свойства. *Здоров’я*. 1966. С. 38–40.

² Ильина С. Двенадцать месяцев здоровья. Энциклопедия народной медицины, т. II. Київ : Логос, 1998. С. 31–33.

³ Ильина С. Двенадцать месяцев здоровья. Энциклопедия народной медицины, т. II. Київ : Логос, 1998. С. 31–33.

Київська, Черкаська, Кіровоградська області та регіони з розвинутою переробною промисловістю. Основною причиною такого становища і в більшості країн світу вважають екстремальний вплив кліматичних умов на рослини, що спостерігається останнім часом.

Свіжі ягоди малини можна мати на столі впродовж усього року, вирощуючи рослини суперранніх, середніх, пізніх і ремонтантних сортів, а заморожуючи ягоди на зиму, вдається зберегти не лише їх колір, смак та аромат, а й біохімічний склад. Непогано зберігаються їхні властивості у продуктах переробки, для приготування яких зазвичай використовують основну масу врожаю.

На цей час у світі створено близько 600 сортів малини. З появою нових сортів постає необхідність виявлення серед них адаптованих до певних умов вирощування, які володіють комплексом господарсько цінних ознак. Залучення їх до створення промислових плантацій забезпечить максимальну прибутковість виробництва⁴.

У сучасних соціально-економічних умовах одним із найважливіших завдань є збільшення і стабілізація виробництва ягід малини в Україні. На цей час у Державному реєстрі немає сортів малини, які б повністю відповідали ґрунтовим і кліматичним умовам північно-східного Лісостепу України⁵.

Зважаючи на вищесказане, добір сортів малини з комплексом господарсько цінних ознак, високо адаптованих до стрес-факторів довкілля, є своєчасним та актуальним. Тому розв'язання проблеми добору кращих сортів цієї зони вирощування є актуальним завданням в ягідництві.

Аналіз основних досліджень і публікацій. Успішне вирощування будь-якої культури в конкретному кліматичному регіоні залежить від декількох факторів, але перш за все адаптивності рослини до умов навколишнього середовища. Однією з найбільш цінних ягідних культур є малина, плоди якої володіють унікальними поживними та лікарськими властивостями⁶. Зусиллями Українських селекціонерів створено близько 10 перших вітчизняних сортів малини ремонтантного типу, з яких 5 включені в Держреєстр України та допущені до використання, інші проходять державне і виробниче випробування.

Сорт – фактор пом'якшення впливу екстремальних умов погоди. Вимоги до сорту як одного із факторів стабільного підвищення врожайності зростають. При цьому сорт як біологічну систему не можна замінити нічим – він унікальний. Тому у підвищенні врожайності малини важлива роль належить підбору адаптивних до конкретних умов

⁴ Касіянчук В.Д., Ковач М.М., Касіянчук М.В. Перспективи використання дикоростучих плодів, ягід і грибів в умовах Прикарпаття для виготовлення продукції лікувально-профілактичного призначення. *Науковий вісник національного лісотехнічного університету України*. 2013. Вип. 23.7. С. 152–155.

⁵ Барабаш О.Ю., Леонтьєв О.М., Гонтар В.Т. Овочівництво і плодівництво : підручник. Київ : Вища школа, 2000. 503с.

⁶ Жуковский П.М. Культурные растения и их сородичи. Ленинград, 1971. 752 с.

вищущування сортів з відповідним генотипом⁷. Встановлено, що вищущування високопродуктивних сортів малини з урахуванням їх адаптивних властивостей за умов відповідного рівня культури зонального землеробства дає змогу підвищити врожайність на 11–50%⁸.

Особливістю малини є наявність великої кількості адвентивних бруньок і етильованих пагонів на додаткових коренях. Бруньки формуються здебільшого в середині літа. Вони мають вигляд горбочків, які до осені проростають на 5–8 см у ґрунті. Навесні з них проростають кореневі паростки з власними кореневищем і коренями. Ці паростки втрачають зв'язок з материнською рослиною, після чого являють собою самостійні однорічні рослини⁹.

Ремонтантна малина порівняно з малиною звичайною має й інші переваги: вона більш стійка до хвороб і шкідників, тому червиві ягоди трапляються рідко; за нею набагато простіше доглядати; майже всі ремонтантні сорти великоплідні. У сучасному саду кущі ремонтантної малини стали таким самим звичним явищем, як чорна смородина, агрус, порічки, полуниця та інші повсюдно вищущувані ягідні культури.

У житті рослин малини важливу роль відіграють екологічні фактори, до яких належать світло, тепло, вода, ґрунт тощо. Однак вимоги різних сортів до зовнішніх умов середовища неоднакові. Тому врахування комплексу екологічних чинників під час вибору сорту та технології вищущування культури є необхідною умовою одержання високого врожаю.

Малина є цінним медоносом. З гектара насаджень бджоли можуть зібрати до 116 кг меду. Продукти малини використовують у кондитерській промисловості, вони є цінним матеріалом для виготовлення різноманітних напоїв і бальзамів.

Окреме значення посідають сорти ремонтантної малини, промислові насадження якої в світі і в Україні постійно збільшуються. Причина цього – скороплідність культури (промисловий урожай отримують вже наступного після садіння року), відносна нескладність технології вищущування, менша уражуваність хворобами та пошкоджуваність шкідниками. Між тим урожайність сортів ремонтантної малини не поступається перед літніми¹⁰.

Станом на 2019 рік у «Державного реєстру сортів рослин, придатних для поширення в Україні» зареєстровано 31 сорт малини¹¹.

У зв'язку з таким різноманіттям підприємствам, що спеціалізуються на вищущуванні малини, важко визначитися із сортом, тому дуже

⁷ Витковский Л.В. Плодовые растения мира. Санкт-Петербург : «Лань», 2003. С. 364–368.

⁸ Жуковский П.М. Культурные растения и их сородичи. Л., 1971. 752 с.

⁹ Витковский Л.В. Плодовые растения мира. Санкт-Петербург : «Лань», 2003. С. 364–368.

¹⁰ Марковский В.С., Бахмат М.І. Ягідні культури в Україні. Кам'янець-Подільський : ПП «Медозбори-2006», 2008. 200 с.

¹¹ Державний реєстр сортів рослин, придатних до поширення в Україні в 2019 році / Держ. ветер. та фітосанітарна служба України. Київ : Алефа, 2019. 497 с.

важливо звертати увагу на сорти, які найбільш адаптовані до природно-кліматичних умов зони вирощування. У багатьох підприємствах саме невідповідність сорту природно-кліматичним умовам є причиною недобору врожаю. Щоб уникнути таких негараздів, слід ознайомитися з реакцією сорту на умови вирощування¹².

Для вирішення таких загальних питань у лабораторії садівництва та виноградарства Сумського НАУ закладена ділянка сортів малини різних селекційних установ, з метою виявлення в них сортів, які здатні найбільш повно реалізувати свій генетичний потенціал в умовах Північно-східного Лісостепу України.

Мета досліджень – проаналізувати продуктивність сортів малини та визначення ступеня їх адаптивності за вирощування в умовах Північно-східного Лісостепу України, що дозволить виявити найбільш адаптовані сорти до умов цієї зони вирощування.

1. Вихідний матеріал, методика та умови проведення досліджень

Експериментальні дослідження проводились упродовж 2017–2019 рр. на базі лабораторії садівництва та виноградарства Сумського національного аграрного університету (СНАУ) Міністерства освіти і науки України. СНАУ територіально розташований на околиці міста Суми, що входить до північно-східної частини лівобережного Лісостепу України. Географічні координати – північна широта 50°54'43", східна довгота 34°48'12". Місто розташоване на берегах річки Псел при впадінні в неї річки Сумки. Суми охоплює частина Середньоросійської височини і Придніпровської низовини (близько 138 м над рівнем моря). Найвища точка області – 246,2 м над рівнем моря. Північна частина області лежить у межах Новгород-Сіверського Полісся, південна – належить до лісостепової зони.

Ґрунти дослідної ділянки СНАУ – чорнозем типовий глибокий малогумусний, середньосуглинковий, з високою та середньою забезпеченістю елементами мінерального живлення. Уміст гумусу коливається близько 3,9%. Реакція ґрунтового розчину близька до нейтральної (5,8). Легкодоступного азоту – 87 мг, фосфору – 109 мг і обмінного калію – 100 мг на 1 кг ґрунту. Загалом можна стверджувати, що ґрунтові умови дослідного поля СНАУ є типовими для зони, що дозволяє реалізовувати генетично зумовлений потенціал продуктивності сортів малини.

Землі, де виконувалися дослідження, віднесені до другого агрокліматичного району Сумської області, який за багаторічними даними характеризується помірним, континентальним кліматом з теплим літом і не дуже холодною зимою з відлигами. На території області відсутні великі водні басейни, які б впливали на клімат загалом чи на його окремі елементи.

¹² Барабаш О.Ю., Леонтьєв О.М., Гонтар В.Т. Овочівництво і плодівництво : підручник. Київ : Вища школа, 2000. 503с.

Аналіз погодних умов 2017–2019 років досліджень проведений на основі щорічних даних, що надавались метеостанцією Інституту сільського господарства Північного Сходу НААН, розташованою у п'яти кілометрах від дослідного поля СНАУ. Землі СНАУ віднесені до другого агрокліматичного району Сумської області, який за багаторічними даними характеризується помірним, континентальним кліматом з теплим літом і не дуже холодною зимою з відлигами. На території області відсутні великі водні басейни, які б впливали на клімат загалом чи на його окремі елементи. За середніми багаторічними даними найбільш холодними місяцями є січень і лютий, а теплими – липень і серпень. Абсолютний мінімум температур повітря найчастіше за роками має місце в січні, а максимум – у серпні. Середньодобова (середньорічна) температура повітря впродовж 2017–2019 рр. коливалась від +7,9 до +9,6 °С, а тривалість безморозного періоду близька до 230 днів. За середнім багаторічним показником випадає у межах 597–600 мм опадів, причому більша частина – у теплий період (квітень–жовтень).

Об'єктом дослідження слугували 8 сортів малини, в тому числі 4 традиційних – Новокітайська (сорт-контроль), Персея, Промінь, Саня і 4 ремонтантних – Бабине літо (сорт-контроль), Зева, Космічна, Бруквяна. Рослини малини в кількості по 20 рослин були висаджені в травні 2016 р. на ділянці площею 0,15 га рядами по сортам. Технологія вирощування малини була загальноприйнятою для цієї зони^{13,14}.

Коротка характеристика досліджуваних сортів:

Новокітайська. Ранньостиглий сорт української селекції (Інститут садівництва УААН). Отриманий у 1945 році шляхом схрещування сортів Китайська і Новість Кузьміна. Куш середньорослий, прямостоячий, пагони з невеликою кількістю колючок. Ягоди однорідні, середньою масою 2,2–2,9 г, світло-малинового кольору, округло-конічної форми. Урожай дозріває дружно, ягоди придатні для переробки та реалізації у свіжому вигляді. Транспортбельність хороша. Сорт має середню стійкість до хвороб пагонів та кореневої гнилі. Зимостійкість висока.

Персея. Ягоди великі та середні (3,1–5) Сорт раннього строку достигання. Походження: гібридна форма 16–324 х гібридна форма 4–4. Автор: О.П. Лушпіган. До Державного реєстру сортів рослин внесений у 2007 році. Рекомендований для вирощування в зонах Лісостепу та Полісся. Стейкий до грибних хвороб. Зимо- та посухостійкий. Куш високий, пряморослий, з пониклою верхівкою. Пагоноутворювальна здатність середня. Урожайність – 22 т/га. Плоди одномірні, конічної форми, темно-червоні, блискучі, добре відокремлюються від плодоложа, приємного кисло-солодкого смаку (8,1 бала). Достигають дружно. Знімальна стиглість настає у другій декаді червня.

¹³ Шестопаль О.М. Типові технологічні карти на створення насаджень горіхоплідних та ягідних культур. Київ, 2006. 90 с.

¹⁴ Ратомська З.С. Механізація рільництва і садівництва : підручник. Київ : Видавництво «А.С.К.», 2006.

Використання універсальне. У плодах міститься, %: сухих розчинних речовин – 12,2, цукрів – 6,2, кислот – 2,1, а також, мг/100 г сирової маси: вітаміну С – 20, фенольних сполук – 235.

Бабіне літо. Ремонтантна малина. Була виведена при схрещуванні американського ремонтантного генотипу Вереснева з гібридом № 12-77 (Новина Кузьміна). Дозрівають ягоди в кінці червня, друга хвиля починається з середини серпня і триває до заморозків. Формування плодових зав'язей у сорту відбувається в основному на пагонах-однолітки. Ягоди розміщуються по всій довжині бічних відгалужень, кожне суцвіття утворює 150–300 плодів. Ягоди вагою 2,1–3,0 г мають форму усіченого конуса. М'якоть червоного кольору, соковита. Дегустаційна оцінка 4,5 бала. Вміст вітаміну С – 30 мг на 100 г плодів. Сорт стійкий до сірої гнилі та кучерявості, але сприйнятливий до збудників борошнистої роси і пурпуру плямистості. Рослини можуть піддаватися нападів павутинного кліща.

Промінь. Заявник – Національний аграрний університет. Молодих пагонів багато. Плодоносні пагони середньої довжини. Плід помірно-червоний, великий, середньотвердий, помірно-глянсуватий. Період основного плодоношення на пагонах минулого року – влітку. Час досягання ягід пізній. Тривалість урожайного сезону на пагонах минулого року середня. Урожайність товарна – 7,9 т/га, урожай з куща – 0,2 кг, гарантована прибавка – 2,0 т/га, маса плоду – 3,7 г. Дегустаційна оцінка – 9 балів, стійкість проти ураження хворобами – 9 балів.

Саня. Заявник – Інститут садівництва УААН. Рослина утворює середню кількість молодих пагонів. Плодоносні пагони середньої довжини. Плід помірно-червоний, великий, довший, ніж ширший, середньотвердий, помірно-глянсуватий. Період основного плодоношення на пагонах минулого року – влітку. Час досягання ранній. Тривалість урожайного сезону коротка. Середня врожайність – 196,1 ц/га, середня маса ягоди – 3,8 г, максимальна – 4,6 г. Ступінь підмерзання бруньок – 1 бал. Ураженість хворобами: пурпуровою плямистістю – 1 бал, антракнозом – 1,5 бала. Пошкодження шкідниками: малиновим довгоносіком – 0,5 бала, попелицею – 1 бал. Вміст загального цукру – 5,28%, вітаміну С – 26,15 мг. Дегустаційна оцінка свіжих ягід – 8–9 балів. Транспортабельність – 8 балів.

Зева. Ремонтантний сорт малини швейцарської селекції. Дає урожай двічі за сезон. Пагони прямостоячі, товсті, помірно покриті шипами, що не гілкуються. Ягоди солодкі, щільні і ніжні, ароматні, округло-конічні, темно-червоного забарвлення, глясові, масою 3–4 г, максимальна – 5 г, транспортабельні. Початок дозрівання осіннього врожаю – друга половина серпня. Сорт плодоносить до самого настання заморозків. Призначення сорту універсальне.

Космічна. Заявник – Національний аграрний університет. Рослина утворює середню кількість молодих пагонів без шипів. Плодоносні пагони середньої довжини. Плід помірно-червоний, великий, довший, ніж ширший, твердий, помірно-глянсуватий. Період основного

плодоношення на пагонах поточного року – восени. Час появи пагонів ранній. Тривалість урожайного сезону довга. Середня врожайність – 82,0 ц/га (осіннє збирання), середня маса ягоди – 3,4 г, максимальна – 8,3 г. Ступінь підмерзання бруньок – 2 бали. Ураженість хворобами: пурпуровою плямистістю й антракнозом – 1 бал. Шкідниками не пошкоджується. Вміст загального цукру – 6,4%, вітаміну С – 55,0 мг. Дегустаційна оцінка свіжих ягід – 8–9 балів. Транспортбельність – 8 балів. Сорт – ремонтантний.

Брусвяна. Приносить два врожаї за рік. Перші плоди з середини червня, а наступного разу починають збирати врожай з серпня і до глибокої осені. Плоди гарні на вигляд, мають типовий для малини кисло-солодкий смак, але у цього виду він більш насичений. Відмінною рисою сорту є велика щільність ягід, завдяки якій вони зберігають свою структуру, через що багато хто любить робити з неї варення. Садівники відзначають врожайність в 4–5 кг з куща, що також значно нижче значення 7–8 кг, зустрічається в рекламних матеріалах.

Польові роботи виконували відповідно до технологічних карт¹⁵. Основні обліки та спостереження проводили за «Програмою и методикою сортовивчення плодових, ягідних и горіхоплідних культур»¹⁶.

2. Потенціал різних за походженням сортів малини в умовах Північно-східного Лісостепу України

У сучасних умовах з недостатнім фінансуванням сільського господарства головним і найбільш доступним кожному господарству резервом збільшення врожайності малини є впровадження високопродуктивних районованих сортів, яке без додаткових капіталовкладень підвищить на 20–30% продуктивність культури.

Для впровадження в сільськогосподарське виробництво на 2019 рік в каталог сортів рослин, придатних для поширення в Україні, введено 35 сортів малини, з них 6 – ремонтантних¹⁷. Є думка, що ремонтантні сорти забезпечують отримання високих врожаїв, задовольняють вимоги споживачів за постійної наявності ягід та полегшують боротьбу з хворобами і шкідниками, зменшують ймовірність пошкодження рослин взимку в результаті щорічного зрізання стебел, що вже відплодоносили. Ця технологія доцільна в разі вирощування ремонтантних сортів малини, в яких урожай формується на пагонах поточного року.

Для аналізу та оцінки ремонтантних сортів в умовах Сумського НАУ було відібрано генотипи малини, створені установами різних

¹⁵ Шестопад О.М. Типові технологічні карти на створення насаджень горіхоплідних та ягідних культур. Київ, 2006. 90 с.

¹⁶ Седов Е.Н., Огольцова Т.П. Программа и методика сортоизучения плодовых, ягодных и орехоплодных культур. Орел: Изд-во Всероссийского научно-исследовательского института селекции плодовых культур, 1999. 608 с.

¹⁷ Державна служба статистики України. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua>.

країн, з числа сортів, занесених у різні роки до Державного реєстру сортів рослин, придатних для поширення в Україні. Дані Державної служби статистики України в 2018 році вказують на значний зріст урожайності плодових та ягідних культур до 128,4 ц/га¹⁸. Проте необхідно відмітити, що погодні умови років досліджень та період плодоношення також мають впливати на урожайність досліджуваних генотипів. У середньому по досліджуваним сортам урожайність складала 58,5 ц/га.

Проаналізувавши традиційні сорти малини в 2017–2019 році, виявили, що істотна різниця між урожайністю досліджуваних зразків відсутня – $F_{\text{фактичне}} = 1,06 > F_{\text{критичне}} = 4,06$ (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристика традиційних сортів малини за врожайністю, 2017–2019 рр.

Сорти	Статистичні показники за роками						За три роки, ц/га		
	2017 р.		2018 р.		2019 р.		$\bar{x}$	Область похибки	
	$\bar{x} \pm S^x$, ц/га	V, %	$\bar{x} \pm S^x$, ц/га	V, %	$\bar{x} \pm S^x$, ц/га	V, %		min	max
Новокітаївська (St)	48,3±0,40	1,45	56,9±0,12	0,35	54,3±0,40	1,29	53,17	50,62	55,71
Персея	35,6±0,43	2,11	49,2±0,40	1,42	45,2±0,52	1,99	43,33	39,30	47,37
Промінь	45,8±0,52	1,97	59,1±0,52	1,52	53,1±0,58	1,88	52,67	48,82	56,51
Саня	38,6±0,40	1,81	60,3±0,23	0,66	51,5±0,35	1,18	50,13	43,83	56,43
$\bar{x}$, ц/га	42,08		56,38		51,03		49,83		
Статистичні показники для чинника «рік досліджень»: $F_{\text{фактичне}} = 1,06 > F_{\text{критичне}} = 4,06$ / $p\text{-level} = 0,41$									
НІР₀₅	Вплив генотипу		0,46		$p\text{-level} = 9,15^{-20}$				
	Вплив екоградієнту		0,40		$p\text{-level} = 1,46^{-24}$				
	Взаємодія рік+генотип		0,80		$p\text{-level} = 1,34^{-11}$				

Примітка, тут і далі: $\bar{x}$ – середнє арифметичне; S^x – середньоквадратичне відхилення; R – розмах варіювання ознаки; V – коефіцієнт варіації; min – мінімальне, max – максимальне значення ознаки по досліді; p-level – довірчий рівень

Сорт-стандарт Новокітаївська проявив значну адаптивність до умов вирощування, що підтверджується високим рівнем урожайності – 53,2 ц/га. Середнє популяційне значення перевищували сорти – Новокітаївська, Промінь, Саня на 0,3 – 3,3 ц/га. Сорт Персея поступався за урожайністю середньому популяційному значенню в досліді. Найбільш сприятливим для формування урожайності

¹⁸ Державна служба статистики України. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua>.

традиційних сортів виявився 2018 вегетаційний рік. Найнижча урожайність була виявлена в 2017 році та становила 42,1 ц/га.

Необхідно відмітити той факт, що отримані результати коефіцієнту варіації (0,66–2,11%) вказують на низьку мінливість аналізованої ознаки у всіх сортів. Розмах варіювання за урожайністю впродовж років досліджень становив 5,1–12,6 ц/га. Найменший його показник спостерігався в сорту Новокитаївська за урожайності 53,2 ц/га. Найбільший розмах варіювання досліджуваної ознаки спостерігали в сорту-стандарту Саня за урожайності 50,1 ц/га.

Аналіз статистичних показників вказує на істотний вплив різних факторів (генотипу, екоградієнту та взаємодію року+генотипу) на урожайність малини в умовах СНАУ. Дисперсійний аналіз урожайності осіннього періоду ремонтантних сортів за всіма роками свідчить про незначну ($p < 8,73^{-08}$) між сортами.

Останнім часом створена нова серія ремонтантних сортів малини, адаптованих до умов північно-східного Лісостепу України. Багато з них характеризуються значним потенціалом продуктивності та володіють іншими господарсько-цінними ознаками. В наших дослідженнях, у *літній період* (табл. 2) сорти Бабіне літо та Космічна за врожайністю проявили себе краще у 2019 році. Умови 2018 р. виявилися більш сприятливими для сортів Зева, Бруквяна, порівняно з 2019 р. Літній період вегетації 2017 року виявився менш сприятливим для всіх досліджуваних зразків. Дисперсійний аналіз урожайності літнього періоду ремонтантних сортів за всіма роками свідчить про високу істотну різницю ($p < 6,24^{-04}$) між сортами.

У досліджуваних генотипів у літній період за роками урожайність варіювала від 24,4 (сорт Зева, 2017 р.) до 34,7 ц/га (Бабіне літо-St, 2019 р.). Середнє популяційне значення ознаки складало 29,59 ц/га. Впродовж досліджень виділилися сорти, які перевищували середнє популяційне значення – Бабіне літо (> на 2,51 ц/га), Бруквяна (> на 2,81 ц/га), останній сорт перевищував за врожайністю стандарт. Необхідно відмітити той факт, що отримані результати коефіцієнту варіації (0,69–5,79%) вказують на низьку мінливість аналізованої ознаки у всіх сортів. Розмах варіювання за урожайністю впродовж років досліджень становив 1,3–3,4 ц/га. Найменший його показник спостерігався в сорту Зева за урожайності 25,7 ц/га. Найбільший розмах варіювання досліджуваної ознаки спостерігали в сорту-стандарту Бабіне літо за урожайності 32,1 ц/га.

В *осінній період* (табл. 3) кращими, порівняно з літнім періодом, виявилися всі ремонтантні сорти малини, лише сорт-стандарт поступався за врожайністю літнім показникам. Осінній період 2019 року виявився найбільш сприятливим для формування врожаю майже всіх досліджуваних сортів, окрім сорту Зева, для якого пік урожайності виявлено в осінній період 2018 року. Дисперсійний аналіз урожайності осіннього періоду ремонтантних сортів за всіма роками свідчить про високу істотну різницю ($p < 8,73^{-08}$) між сортами.

Таблиця 2

Характеристика ремонтантних сортів малини за врожайністю у літній період, 2017–2019 рр.

Сорти	Статистичні показники за роками						За три роки, ц/га			
	2017 р.		2018 р.		2019 р.		$\bar{x}$	Область похибки		R
	$\bar{x} \pm S \bar{x}$, ц/га	V, %	$\bar{x} \pm S \bar{x}$, ц/га	V, %	$\bar{x} \pm S \bar{x}$, ц/га	V, %		min	max	
Бабине літо (St)	28,9±0,12	0,69	32,7±0,64	3,36	34,7±0,69	3,46	32,1	30,40	33,80	3,40
Зева	24,4±0,40	2,87	26,4±0,98	6,44	26,2±0,46	3,05	25,7	25,03	26,30	1,27
Космічна	26,3±0,17	1,14	28,7±0,46	2,79	29,6±0,40	2,36	28,2	27,22	29,18	1,97
Бруквяна	31,1±0,64	3,54	33,4±0,98	5,09	32,8±1,10	5,79	32,4	31,74	33,12	1,38
$\bar{X}$, ц/га	27,67		30,30		30,82		29,59			
Статистичні показники для чинника «рік досліджень»: $F_{\text{фактичне}} = 8,91 > F_{\text{критичне}} = 4,06 / p\text{-level} = 6,24^{04}$										
НІР ₀₅	Вплив генотипу		0,72		p-level= 3,31 ⁻¹²					
	Вплив екоградієнту		0,62		p-level= 9,16 ⁻⁰⁷					
	Взаємодія рік+генотип		1,24		p-level= 0,08					

Таблиця 3

Характеристика ремонтантних сортів малини за врожайністю в осінній період, 2017–2019 рр.

Сорти	Статистичні показники за роками						За три роки, ц/га			
	2017 р.		2018 р.		2019 р.		$\bar{x}$	Область похибки		R
	$\bar{x} \pm S \bar{x}$, ц/га	V, %	$\bar{x} \pm S \bar{x}$, ц/га	V, %	$\bar{x} \pm S \bar{x}$, ц/га	V, %		min	max	
Бабине літо (St)	24,7±0,46	3,24	25,1±0,52	3,59	26,4±0,35	2,27	25,4	24,89	25,91	1,03
Зева	31,4±0,35	1,91	33,5±0,35	1,79	32,1±0,52	2,80	32,3	31,72	32,95	1,23
Космічна	43,2±1,04	4,17	45,5±0,35	1,32	47,1±0,52	1,91	45,3	44,13	46,40	2,26
Бруквяна	45,9±0,06	0,22	46,7±0,46	1,71	47,8±0,29	1,05	46,8	46,25	47,35	1,10
$\bar{X}$, ц/га	36,30		37,70		38,35		37,45			
Статистичні показники для чинника «рік досліджень»: $F_{\text{фактичне}} = 191,36 > F_{\text{критичне}} = 4,06 / p\text{-level} = 8,73^{08}$										
НІР ₀₅	Вплив генотипу		0,53		p-level= 8,28 ⁻²⁷					
	Вплив екоградієнту		0,46		p-level= 1,50 ⁻⁰⁵					
	Взаємодія рік+генотип		0,92		p-level= 1,91 ⁻⁰³					

В осінній період за роками урожайність варіювала від 24,7 (сорт Бабіне літо-St, 2017 р.) до 47,8 ц/га (Бруквяна, 2019 р.). Середнє популяційне значення ознаки складало 37,45 ц/га. Упродовж років досліджень виділилися сорти, які перевищували середнє популяційне значення – Космічна (> на 7,85 ц/га), Бруквяна (> на 9,35 ц/га), проте сорт-стандарт перевищували усі досліджувані зразки. Необхідно відмітити той факт, що отримані результати коефіцієнту варіації (0,22–3,59%) за врожайністю також вказують на низьку мінливість аналізованої ознаки у всіх сортів у осінній період. Розмах варіювання за урожайністю впродовж років досліджень становив 1,0–2,3 ц/га. Найменший його показник спостерігався в сорту Зева за урожайності 32,3 ц/га. Найбільший розмах варіювання досліджуваної ознаки спостерігали в сорту-стандарту Космічна за урожайності 45,3 ц/га.

Згідно з відгуками дослідників^{19, 20, 21}, адаптивний потенціал ремонтантних сортів ґрунтується на підвищеній резистентності проти найбільш шкідливих захворювань, ймовірно, завдяки цьому вони характеризуються підвищеною урожайністю порівняно з традиційними сортами малини (табл.4). Загалом менше накопичення патогенів у насадженнях ремонтантних сортів імунна, на нашу думку, забезпечує більш високий рівень фізіологічної активності організму і спроможність протидіяти шкочинним агентам, що своєю чергою дозволяє зменшити застосування хімічного методу захисту і підвищити рівень рентабельності вирощуваної культури.

Показники потенційної продуктивності зумовили певний господарський урожай. Найвищим він був у традиційних сортів Промінь та Новокитаївська (52,7–53,2 ц/га), а в ремонтантних – Космічна та Бруквяна (73,5–79,2 ц/га). Останні формували істотно вищий врожай порівняно не тільки з контролем, а й з іншими досліджуваними сортами. Найнижча врожайність спостерігалась у сорту традиційного типу Персея, решту досліджуваних сортів віднесено до середньоврожайних (50–80 ц/га). Загалом випробовувані ремонтантні сорти відзначаються достатнім плодоношенням у перший рік садіння. Проте необхідно пам'ятати, що продуктивність рослин малини – це показник, який залежить від кількох компонентів: число плодоносних пагонів у кущі, кількість ягід на одному пагоні, середня маса ягоди. Крім того, продуктивність ремонтантної малини знаходиться в прямій залежності від кількості ягід, які встигли дозріти

¹⁹ Снежко И.А. Ремонтантная малина в Ленинградской области. Продуктивность и качество ягод. *Известия СПбГАУ*, 2011. № 23. С. 19–24.

²⁰ Щербакова Г.В., Снежко И.А. Агробиологические особенности ремонтантной малины в Ленинградской области. *Известия 23 Международной академии аграрного образования*. 2012. № 13. С. 22–25.

²¹ Снежко И.А. Биологические особенности малины ремонтантного типа в условиях Северо-Западного региона. *Материалы Международного конгресса*. СПб., 2010. 91 с.

до настання осінніх заморозків. Тому величина врожаю залежить не тільки від генотипу рослини, але і від погодних умов, періоду вегетації і його тривалості.

Таблиця 4

Порівняльна характеристика ремонтантних та традиційних сортів малини за врожайністю, середнє за роки досліджень

	Традиційні сорти				Ремонтантні сорти			
	Новокітківська (St)	Перся	Промінь	Саня	Бабине літо (St)	Зєва	Космічна	Бруквяна
Урожайність, ц/га	53,2	43,3	52,7	50,1	57,5	58,0	73,5	79,2
+/- до контролю, ц/га	-	-9,9	-0,5	-3,1	-	0,5	16,0	21,7
% до контролю	-	81,5	99,1	94,3	-	100,9	127,8	137,7
Середня урожайність в групі, ц/га	49,8				67,1			

ВИСНОВКИ

1. Розширювати сортимент малини з метою закладання нових промислових насаджень у північно-східному Лісостепу України за рахунок високоадаптованих ремонтантних сортів малини Космічна та Бруквяна, що характеризуються високою і сталою врожайністю, а також які на основі досліджень внесено до «Реєстру сортів рослин, придатних для поширення в Україні».

2. Для отримання високих щорічних урожаїв ремонтантних сортів на рівні понад 70 ц/га та покращення санітарного стану ягідника сорти рекомендовано вирощувати малину за типом однорічної культури.

3. Встановлено, що за адаптивністю до ґрунтово-кліматичних умов північно-східного Лісостепу України найбільш продуктивними сортами серед традиційних сортів виявився сорт Промінь.

4. Серед ремонтантних сортів найбільш продуктивними виявилися сорти Космічна і Бруквяна, які мали істотно вищу врожайність за сорт-контролю.

АНОТАЦІЯ

Вивчали продуктивність різних сортів малини традиційних сортів, а також ремонтантних сортів малини селекції України в польових умовах. Впродовж досліджень виділилися сорти, які перевищували середнє популяційне значення. Наведені результати порівняльної характеристики ремонтантних та традиційних сортів малини за врожайністю. Виділені найбільш продуктивні генотипи, перспективні для вирощування в умовах Північно-східного Лісостепу України, традиційні Промінь та Новокитаївська (52,7–53,2 ц/га), а серед ремонтантних – Космічна та Бруквяна (73,5–79,2 ц/га). Останні формували істотно вищий врожай порівняно не тільки з контролем, а й з іншими досліджуваними сортами.

ЛІТЕРАТУРА

1. Барабаш О.Ю., Леонтьєв О.М., Гонтар В.Т. Овочівництво і плодівництво : підручник. Київ : Вища школа, 2000. 503с.
2. Витковский Л.В. Плодовые растения мира. Санкт-Петербург : «Лань», 2003. С. 364–368.
3. Державна служба статистики України. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua>.
4. Державний реєстр сортів рослин, придатних до поширення в Україні в 2019 році / Держ. ветер. та фітосанітарна служба України. Київ : Алефа, 2019. 497 с.
5. Жуковский П.М. Культурные растения и их сородичи. Ленинград, 1971. 752 с.
6. Ильина С. Двенадцать месяцев здоровья. Энциклопедия народной медицины, т. II. Київ : Логос, 1998. С. 31–33.
7. Касіянчук В.Д., Ковач М.М., Касіянчук М.В. Перспективи використання дикоростучих плодів, ягід і грибів в умовах Прикарпаття для виготовлення продукції лікувально-профілактичного призначення. *Науковий вісник національного лісотехнічного університету України*. 2013. Вип. 23.7. С. 152–155.
8. Марковський В.С., Бахмат М.І. Ягідні культури в Україні. Кам'янець-Подільський : ПП «Медозбори-2006», 2008. 200 с.
9. Ратомська З.С. Механізація рільництва і садівництва : підручник. Київ : Видавництво «А.С.К.», 2006.
10. Рожко Н.Д. Ягоды и их лечебные свойства. *Здоровье*. 1966. С. 38–40.
11. Седов Е. Н., Огольцова Т. П. Программа и методика сортоизучения плодовых, ягодных и орехоплодных культур. Орел: Изд-во Всероссийского научно-исследовательского института селекции плодовых культур, 1999. 608 с.

12. Снежко И.А. Биологические особенности малины ремонтантного типа в условиях Северо-Западного региона. *Материалы Международного конгресса*. Санкт-Петербург, 2010. 91 с.

13. Снежко И.А. Ремонтантная малина в Ленинградской области. Продуктивность и качество ягод. *Известия СПбГАУ*, 2011. №. 23. С. 19–24.

14. Шестопад О.М. Типові технологічні карти на створення насаджень горіхоплідних та ягідних культур. Київ, 2006. 90 с.

15. Щербакова Г.В., Снежко И.А. Агробиологические особенности ремонтантной малины в Ленинградской области. *Известия 23 Международной академии аграрного образования*. 2012. № 13. С. 22–25.

Information about authors:

Horbas S. M.,

Candidate of Agricultural Sciences,
Head of the Research Laboratory of Horticulture and Viticulture
of the Faculty of Agrotechnologies and Environmental Management
Sumy National Agrarian University of Sumy
160, G. Kondratyiva Str., Sumy, 40021, Ukraine

Bakumenko O. M.,

Candidate of Agricultural Sciences,
Associate Professor of the Department of Plant Protection
of the Faculty of Agrotechnologies and Environmental Management
Sumy National Agrarian University of Sumy
160, G. Kondratyiva Str., Sumy, 40021, Ukraine

MANAGEMENT OF RADIOLOGICAL CAPACITY OF SURFACE WATER ECOSYSTEMS, WHICH INCLUDES TECHNOLOGICAL RESERVOIRS OF NPPS

Grygorieva L. I., Makarova O. V.

INTRODUCTION

The world has long realized the inevitability of the end of the fossil fuel era, the use of which also significantly harms the environment. In anticipation of the scarcity of energy resources, the developed countries of Europe have decided to focus on nuclear and renewable energy as the most affordable clean technologies.

The domestic nuclear industry is represented by four stations: Zaporizhzhya, Rivne, South-Ukrainian and Khmelnytsky, which have 15 units. Ukrainian NPPs produce more than 50% of the country's electricity daily, and in some days last year the NPP's share in the energy balance even exceeded 65%.

At the same time, as evidenced by numerous radioecological studies around NPPs, the activity of the latter affects the radiation status of the adjacent territories. Due to the influx of radionuclides into the environment in the process of nuclear energy production, the studies of radionuclide migration in aquatic ecosystems remain extremely relevant. Particularly noteworthy are studies on the behavior of radionuclides in freshwater ecosystems, which are hydrodynamically linked to coolant rates and other NPPs.

Materials from radiological studies conducted by various scientific institutions in the south of Ukraine show that there are many anthropogenic and natural radiation factors in the region that affect the environment and human health.

Today, there are a number of works on radioecology of aquatic ecosystems, including aquatic ecosystems in southern Ukraine. Much less work is devoted to the radioecology of freshwater ecosystems, which include the technological reservoirs of NPPs in the region of the South-Ukrainian Nuclear Power Plant (SUNPP).

It is known that aquatic biota and bottom sediments of reservoirs can significantly affect the radiation status of reservoirs. Knowing the basic patterns of radionuclide distribution in the components of these ecosystems, one can reasonably predict the radioactive contamination of the aquatic ecosystem and, if necessary, use a set of countermeasures to reduce the existing level of pollution.

The paper uses materials of long-term radioecological studies to evaluate the migration of radiocesium in the freshwater ecosystem of the Southern Bug, which includes the technological reservoirs of SUNPP.

1. Methodology for assessing the functioning and viability of a freshwater ecosystem

Radionuclides may be present in water as a constituent of various chemical compounds, in water-soluble form or in suspension. Water in reservoirs plays the role of a link in the chain of radionuclide migration to its soil and biological components. It is known that sediments have a high sorption capacity for different radionuclides: the concentration equilibrium between water and sediments is set at a factor of 10^2 – 10^3 .

This high absorption capacity of the bottom sediments is due to the high amount of organic matter contained in them and being in a highly dispersed colloidal state. The concentration equilibrium between water and sediment may shift. One of the most important factors affecting the ability of bottom sediments to absorb is the acid reaction (pH) of water. By reducing the pH of the reservoir in the acidic side, the yield of absorbed radionuclides can reach 50% or more. Therefore, for the sediments to deposit and retain radionuclides, the pH of the water should be 7–9.

The bulk of living matter in the natural reservoir is plankton and microbenthos. The reproduction time of these organisms ranges from tens of minutes to tens of hours, so the productivity of the microorganisms is much higher than other representatives of the biota. Aquatic vegetation, which is of great importance in the energy balance of aquatic ecosystems, also constitutes a significant amount of reservoir biomass. It forms the basis of nutrition for many aquatic animals and plays a significant role in the creation of detritus in the reservoir.

Active sorption of radionuclides by water vegetation leads first to their removal from water, and after the vegetation dies – to replenishment of the activity of bottom sediments¹.

Due to the rapid change in the cycles of generations of aquatic organisms, the biomass of the reservoir plays a significant role in the transport of radionuclides from water to the bottom sediments. The total radioactivity transported by biomass during the season from the water to the sediments may be 10^2 – 10^3 times the biota activity. In this way, the function of purification of water from the radionuclide reservoir by the biota of the reservoir and the function of transporting the radionuclide from the water into the bottom sediments by the biota. An important activity of biota in the reservoir is the regulation of the active reaction of water (pH). In water bodies with significantly developed biomass, the active water response is

¹ Кутлахмедов Ю., Корогодін В., Кольтовер В. Основи радіоекології. Київ : Вища школа, 2003.

neutral or slightly alkaline. An actively functioning biota contributes to the formation of sediments and increases the fixation of sorbed radionuclides in them. Schematically the role of biota in the freshwater reservoir is presented in Figure 1.

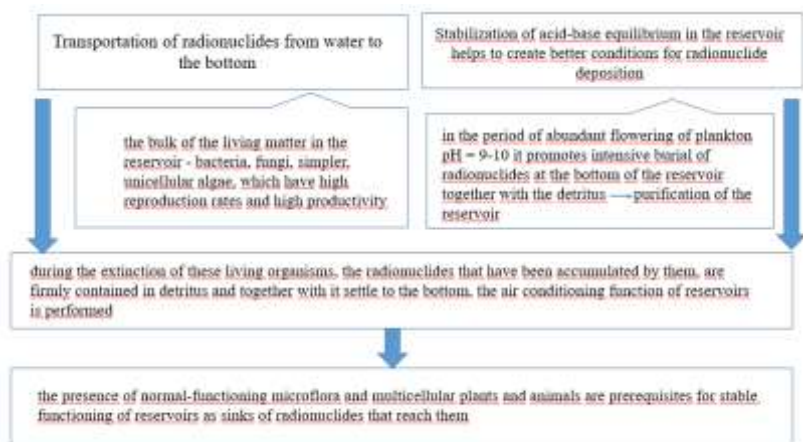


Fig. 1. The role of biota in the freshwater ecosystem

One of the more accessible approaches for assessing the radiation status of a reservoir is the method of estimating its water intensity by constructing a chamber model.

The total activity of radionuclides A (Bq) in the reservoir under the condition of equilibrium between water and sludge is determined by the formula:

$$A = C \cdot S (H + kh), \quad (1)$$

where C is the bulk activity of radionuclides in water, Bq / l; S – surface area (bottom) of the reservoir, m²; H – water depth, m; k is the radionuclide accumulation factor of the upper layer of bottom sediments; h is the thickness of the sediment layer, m.

The part of the activity of radionuclides contained in the bottom sediments – the factor of the intensity of the bottom sediments is determined by the formula:

$$F_{\text{don}} = \frac{kh}{H + kh}, \quad (2)$$

with a high content of biota in the reservoir, up to 90% of the total activity of radionuclides that have reached the reservoir enters the biomass of the biota. The reservoir radioactivity factor with biotic component will be determined by the formula:

$$F_{biota} = \frac{PKH}{H + kh + P_{\phi}K_{\phi}H}, \quad (3)$$

where P_b is the amount of biota per unit volume of water, kg / m^3 ; K_b is the average rate of accumulation of radionuclides by biota.

In technological reservoirs – ponds of NPP coolers – because of the high temperature throughout the year, and therefore the availability of sufficient food for the fish that live in these reservoirs, the herd of fish reaches tens of thousands of tons. Therefore, the radioecological assessment of the NPP technological reservoirs should take into account the fish capacity factor as components of the ecosystem².

The radioactivity factor of the fishery component of the freshwater ecosystem can be defined as follows:

$$F_{fish} = \frac{P_p K_p H}{H + kh + P_{\phi} K_{\phi} H + P_p K_p H}, \quad (4)$$

where P_p is the number of fish per unit volume of water, kg / m^3 ; K_p is the average rate of radionuclide accumulation by fish.

Radioactivity factors are a function of variables (k , h , P , H , K , P_2 , K_2) that depend on biological (species of biota, its number and diversity, stage of development and vegetation period, sorption properties), chemical (water pH, mineral composition), physical (water temperature, transparency, oxygen content, etc.), hydrological (fluctuations in volume, movement of water layers, presence of flow, evaporation and replenishment of water, precipitation) and environmental (inflow of harmful substances, use of reservoirs for economic needs etc.) factors.

2. Radio-ecological assessment of the state of the freshwater ecosystem of the southern bug river in the area of the south Ukrainian (south) NPP due to its radiocapacity

The ecosystem of the Southern Bug River is characterized by the presence of different ways of receiving artificial radionuclides, including radio cesium: flushing of radionuclides from the contaminated Chernobyl discharges of river catchment areas; the cooler rate of the Southeast NPP and others (Fig. 2).

² Радіоекологія. Камерні моделі / Ю. Кутлахмедов та ін. 2013.

The pond-cooler of the NPP with a capacity of 32,9 million m^3 was formed in the Tashlyk beam on the left bank of the Southern Bug River (near the village of Konstantinovka). Its length is 10 km, width from 1 km in the lower part to 100 meters at the top, average depth of 10 m – 0,25 m / s at the bottom. The nature of water circulation in a reservoir is turbulent, water exchange occurs between all layers of the reservoir.

Liquid discharges of Southeast NPPs after pre-treatment are mixed with economic and fecal discharges of NPPs and the city of Yuzhnoukrainsk and through treatment facilities, which include other technological reservoirs – ponds, bio-sedimentation tanks, since 1993 are discharged into the pond-cooler, which is permanently discharged to the Southern Bug. Purging water. The purge rate of the cooler is carried out in the Southern Bug at a speed of $2 \text{ m}^3 / \text{s}$, with a total annual volume of 63 million m^3 / year . At the same time from the river in the same mode is replenished water losses in the pond-cooler.

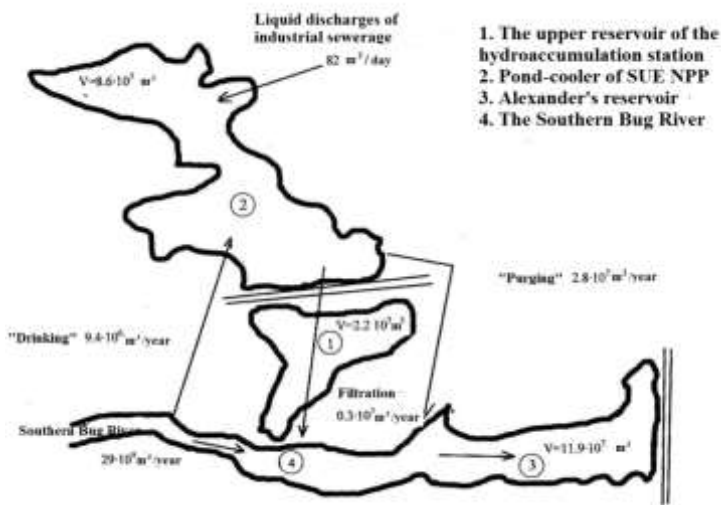


Fig. 2. Scheme of hydrological connection of the reservoirs of the Southeast NPP area

Due to the fact that various physicochemical, hydrological and other processes occurring in aquatic systems significantly change the ways of radionuclide migration in the aquatic environment, which, in turn, significantly affects the quantitative distribution of radioactivity between different food chains (drinking, fish others), the study of the behavior of one

of the biologically significant radionuclides – radiocesium – is relevant and timely.

We carried out radio-ecological studies of water samples, which were taken from the technological reservoir – cooler pond of the SUNPP, and from the Southern Bug River (Fig. 3):

- 1 point – Southern Bug River, pumping station of the cooler of the South-East NPP;
- 2 point – cooler pond near the dam emergency gateway;
- 3 point – the Southern Bug River at the discharge point of the purge waters of the cooler of the Southeast NPP;
- 4 point – Southern Bug River, 500 m below point 3 (control line);
- 5 point – Southern Bug River, 7 km below point 3.

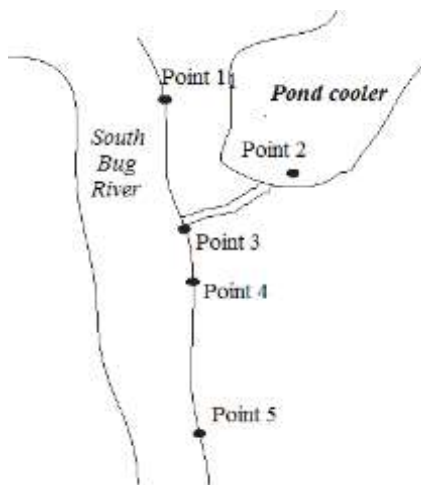


Fig. 3. Monitoring control points

Samples were collected at each observation site on a monthly basis during 1999–2019. Sampling and preparation were carried out using official (standard) methods. ^{137}Cs activity measurements were performed by gamma-ray spectrometry on an SBS-50 m unit with the DGCK-175V3 detector system with minimally detected radiocesium activity in an unconcentrated sample of 2,5 Bq/l. The measurement error did not exceed 10–15%.

At the beginning of the work, an assessment of the physicochemical state of the NPP cooler was performed. Water pond-cooler has a low alkaline reaction and average oxidation with high mineralization (up to 1146 mg / l). Water mineralization is affected by drains from the surrounding area. Nitrate content is 2,9 mg / l, phosphate – 1,7 mg / l, iron – 0,1 mg / l. Hydrothermal

studies of the reservoir show that basically all areas of the reservoir are involved in the cooling process. The average monthly temperature of the upper reservoir reaches 35–39 °C.

The results of determining the specific activity of ^{137}Cs at each observation point during 1999–2019 indicated that the specific activity of ^{137}Cs fluctuated over a wide range (0,0117) in the water of the Southern Bug River at the location of the pumping station of the cooler at the Southeast NPP ((point 1) $\div$ 0,035 Bq / l) at an average annual value of $0,0175 \pm 0,0021$ Bq / l during this period. The results of the statistical processing of these studies indicated the lack of stability of the level of radio cesium activity on the site of the Southern Bug River above the location of the Southeast NPP. Thus, in 1999, in 2003 and 2004, the coefficients of variation of radiocesium activity indicators were more than 30%, in 2000–2002 these values were at the level of 14–26%. The maximum rate of variation of data during the year was recorded in 1999 (3,8) and the minimum (1,9) in 2003–2004.

An analysis of the dynamics of radiocesium activity in river water at this point of observation (Fig. 4) showed that at an average annual activity value of ^{137}Cs $0,0164 \pm 0,0065$ Bq / l, the activity of ^{137}Cs increased from time to time. The maximum increase reached 2 times the natural level. The most frequent increases of 10–20% occurred in the spring (March – May) and autumn (October – November).

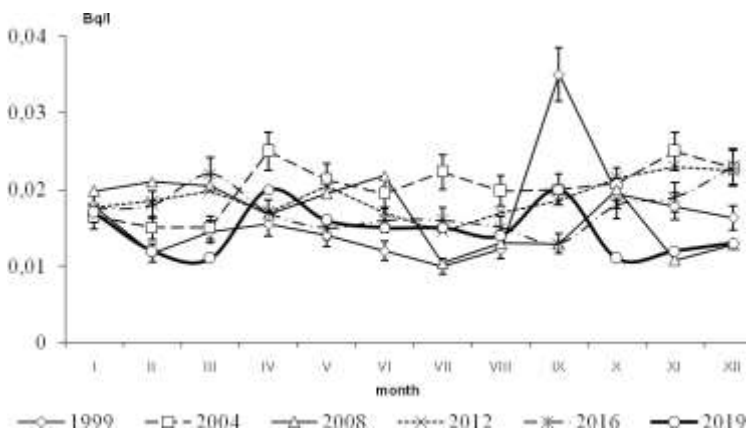


Fig. 4. Dynamics during the year of ^{137}Cs specific activity in the water of the Southern Bug River near the pumping station of the NPP cooler feeder (for the period 1999–2019)

The average annual activity of radiocesium in the water of the pond-cooler was $0,025 \pm 0,004$ Bq / l. Scattering of data during each year of

observations ranged from 6 to 26%, and in the last three years (2014–2019) this fluctuation was much lower than in previous years.

Comparison of the dynamics of ^{137}Cs specific activity in the water of the cooler pond during each year of observations (Fig. 5) with the corresponding dynamics for river water in the area of the pumping station of the cooler of the YuU NPP (Fig. 1) shows the analogy between these dynamics. Thus, the maximum values of radio cesium activity in the cooler pond were in March – April or October, that is, in the spring and autumn seasons.

Results of determination of radio cesium activity in the water of the Southern Bug River on the river section from the place of discharge of “purge” waters from the pond-cooler to the village. Buzke (7 km below) (Fig. 5–8) showed significant fluctuations in the content of radiocesium at this site. Decrease in the activity of radiocesium in river water with increasing distance from the discharge point into the river of “purging” waters of the cooler of the Southeast NPP: from 0,0197–0,0034 Bq / l at point 3 to 0,0154–0,0033 at the point 5.

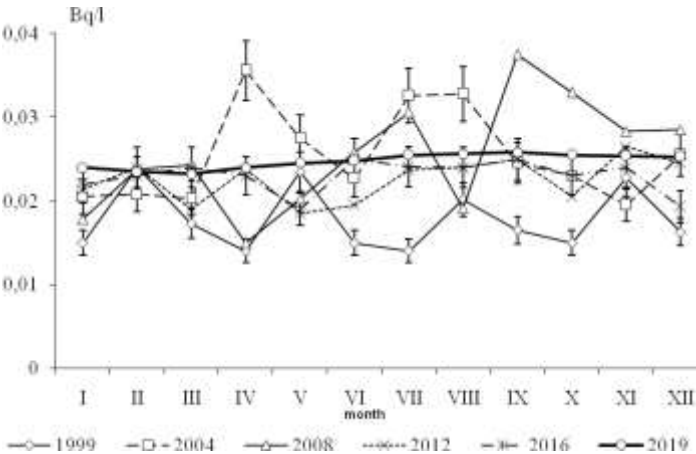


Fig. 5. Dynamics during the year of specific activity of ^{137}Cs in the water of the cooler of the Southeast NPP (for the period 1999–2019)

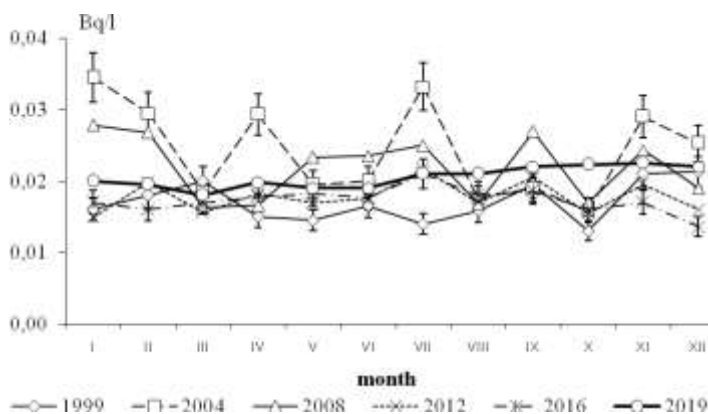


Fig. 6. Dynamics during the year of specific activity of ^{137}Cs in the water of the Southern Bug River in the area of discharge of waste waters (for the period 1999–2019)

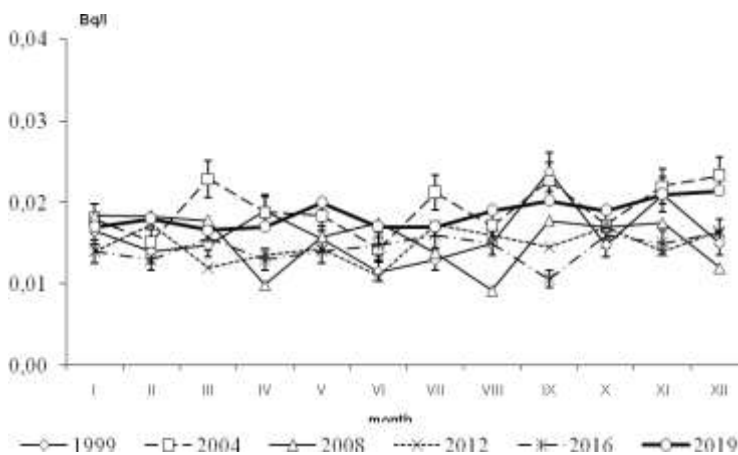


Fig. 7. Dynamics during the year of specific activity of ^{137}Cs in the water of the Southern Bug River in the area of the control establishment (500 m below the discharge of waste water) (for the period 1999–2019)

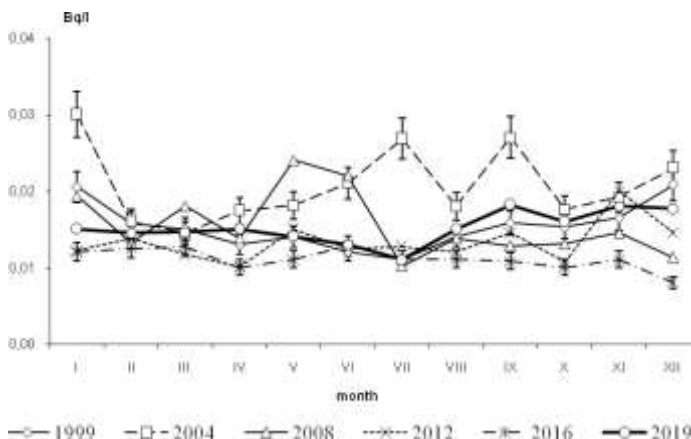


Fig. 8. Dynamics during the year of specific activity of ^{137}Cs in the water of the Southern Bug River in the area with. Buzke (7 km below the control line) (1999–2019)

This tendency is explained by the peculiarities of the hydrological conditions existing at this segment of the Southern Bug River. In the area of the checkpoint (point 4), the river bed is narrower, with many boulders in the river channel, because the river flows between high and places and steep banks. Due to such features, the flow velocity is increased, making the amount of silt and the mass of aquatic vegetation in this section of the river much smaller. This, in turn, greatly reduces the sorption-desorption process of ^{137}Cs through water components, from which the level of oscillation of radiocesium activity in river water is significantly reduced.

Figure 9 shows that radio cesium activity in the Southern Bug River (points 3–5) is closely related to the ^{137}Cs content of the SOU cooler rate. This is especially noticeable according to 1999, 2004. The low level of radiocesium activity in the cooler of the SPSP in 1999 caused the summation of all graphs to one point and, conversely, when in 2004 the activity of radiocesium in the cooler rate increased. the dynamics of ^{137}Cs specific activity at all observation points differed from one another, clearly indicating the effect of radiocesium from the cooler pond on its activity level in the Southern Bug River.

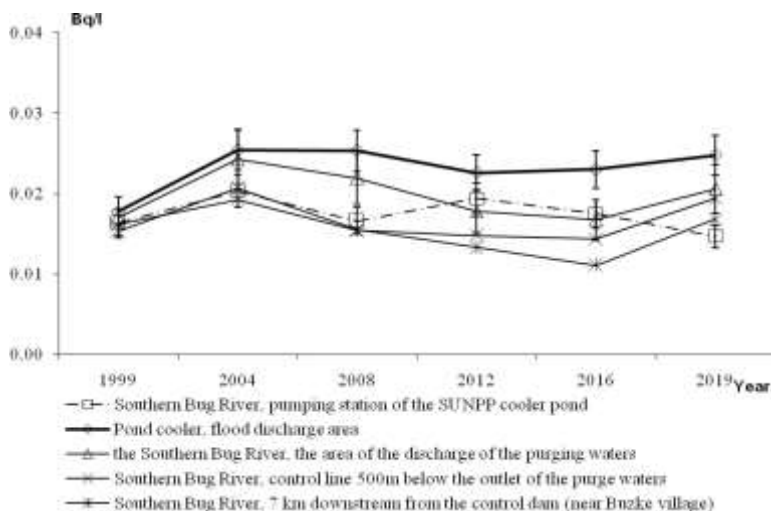


Fig. 9. Dynamics during the year of specific activity of ^{137}Cs in the water of the Southern Bug River and the cooler rate of the Southeast NPP (during 1999–2019)

Studies of the content of ^{137}Cs in biota and sediments in different parts of the Southern Bug have shown that there is a difference in the coefficients of accumulation of ^{137}Cs by algae in different parts of the river from Pervomaïsk (850 Bq / kg / Bq / l) to Nikolaev (1200 Bq/kg / Bq/l) (Table 1).

Table 1

Average values of ^{137}Cs (KH) accumulation coefficients with algae and sediments at different sites of the aquatic ecosystem of the Southern Bug River. Bq/kg / Bq / l

Place of observation	$\text{KH}_{\text{the bottom one.}}$	KH_{algae}
near Pervomaïsk	$1\,000 \pm 200$	850 ± 150
near the city of Nikolaev	$1\,875 \pm 230$	$1\,200 \pm 170$

Deposition of ^{137}Cs with sediments was also characterized by different accumulation factors (KN): from 1 000–1 200 Bq/kg / Bq/l (near Pervomaïsk) to 1 875–1 200 Bq/kg / Bq/l (near Mykolayiv). The upper reaches of the river (from Migia village to Yuzhnoukrainsk) are characterized by a threshold that causes the deposition of radiocesium at the bottom, although by chemical parameters (pH 4,5–5,0) the aqueous medium has the property of desorption of radiocesium from water components.

On the river section with slower river flow and where, due to the removal of the purging waters of the NPP cooler, the water was characterized by higher rates of total mineralization (up to 1 000 mg / l) at pH 5,8–6,0, with the highest KH ¹³⁷Cs algae and bottom sediments. A feature of the lower part of the river (from Kovalivka village to Mykolayiv city) is the presence of a constant river flow only during floods, as well as penetration into the river under the influence of wind surges of the estuary waters. This leads to increased mineralization of water (about 700–800 mg / l), because of which the bottom of the river is covered with estuary deposits, and the pH of the medium is 6,5–7,0. Thus, due to the mixing of river and estuary waters in the lower reaches and high salts in the pond-cooler, this section of the slow-flow river creates favorable conditions for the formation of sedimentary forms of radiocesium and its concentration in the bottom sediments.

The calculated radioactivity factors of reservoirs along the Southern Bug River (Table 2) may be an indicator of the radiation status of these water bodies.

Table 2

**Radioactivity factors of ¹³⁷Cs aquatic ecosystem
of the Southern Bug River**

Place of observation	<i>R</i> _{algae}	<i>R</i> _{the bottom one.}
Southern Bug River near Pervomaisk	0,89	0,73
Buga estuary near the city of Nikolaev	0,94	0,81

Note: *R*_{algae} – radioactivity factor by biotic component (aquatic vegetation),

*R*_{the bottom one.} – bottom wave radioactivity factor.

Preliminary estimation of the radioactivity factors showed that due to different KN ¹³⁷Cs aquatic vegetation, there is a difference in their values depending on the river section: 0,89 in the city of Pervomaisk, 0,94 in the Nikolaev district. Even more significant is the difference between ecosystem radioactivity factors, calculated without taking into account the biotic component, that is, for the winter period: 0,73 in the district of Pervomaisk and 0,81 in the district of Mykolaiv. This difference is easily explained by the change in the salt regime of the river and the decrease in the amount of biomass in winter, which is, as it is determined, the main regulator of the ecological status of the aquatic ecosystem.

However, for the Southern Bug ecosystem, fish is an important component of the biotic component that can theoretically affect the magnitudes of its radioactive factor. The results of the ¹³⁷Cs CN assessment by fishery organisms downstream of the river indicated that in the flesh that prefers the surface environment, the CN in the pulp was 37 Bq/kg / Bq/l, in the interior – 101 Bq/kg / Bq/l; for the bream inhabiting the benthic environment, the CNs were 16 and 113 Bq/kg / Bq/l in the pulp and viscera, respectively; for pike perch in the pulp was 136 Bq/kg / Bq/l, and in the

interior – 58 Bq/kg / Bq/l. These values indicate the difference in the magnitudes of ^{137}Cs accumulation by fish organisms not only depending on the fish's way of life (peaceful, predatory), but also on its habitat in the freshwater ecosystem, the intensity of ^{137}Cs accumulation by algae, etc.

Taking these data into account for the estimation of the radio-capacity of the Southern Bug ecosystem, we have a preliminary estimate of the magnitude of the radioactivity factor of the biotic component of the river bottom – 0,96. In order to assess the impact on the magnitude of the radioactivity factor of the biotic constituent of the upper reaches of the river, it is necessary to continue radioecological studies of the fish organisms living in this river waters³.

Summing up, we believe that when calculating the flow of ^{137}Cs into the river and assessing the radiation situation, it is necessary to take into account the different indicators of radio intensity in its various sections. Given the biota functions in the functioning of the freshwater reservoir ecosystem and the high day-to-day accumulation coefficients of ^{137}Cs , it can be argued that the presence of normally functioning microflora, as well as multicellular plants and animals, are necessary conditions for stable functioning, radioactivity, an indicator of regulation of discharges into the freshwater environment.

Knowing these biota functions in the freshwater reservoir of aquatic vegetation, macrophytes can be used to decontaminate the process reservoir. For this purpose, we have investigated the accumulation of radionuclides by the water vegetation of the cooler of the Southeastern Nuclear Power Plant. Studies have shown that in some parts of the reservoir there are small clusters of reedfish (*Potamogeton natans*), duckweed, elodei and carob. During 6–7 months (April – November), active development of filamentous algae, mainly *Cladophora fracta*, was recorded.

A positive factor for breeding in the pond-cooler of the water vegetation was the sufficient presence in the reservoir of seeds, fruits, buds, as well as parts of roots and stems of aquatic plants coming from the Tashlyk beam and from the Southern Bug.

Although it is difficult to systematically quantify biomass reserves of aquatic plants, their volume of extinction and extinction, studies over three years have shown that active development of algae in the waters of the reservoir occurs in 5 sites: these are shallow bays, with a total area of 1,12 km².

The first section is a shallow bay at the top of the reservoir, measuring 0,4 km². Three more sites are located closer to the NPP. These are the bays on the eastern part of the coast, with an area of 0,35 km², 0,08 km² and 0,05 km² respectively. The fifth 0,24 km² plot is located on the west coast, in the

³ Григор'єва Л., Томілін Ю. Формування радіаційного навантаження на людину в умовах півдня України: чинники, прогнозування, контрзаходи. Миколаїв : Вид-во ЧДУ ім. Петра Могили, 2009.

area of the old garden. All sites are located away from the main stream, shallow and are most adapted to the development of aquatic plants. According to the results of sampling of water plants from the experimental sites, the average estimated biomass of potest (*Potamogeton natans*) per square meter was 5 kg, filamentous algae (*Cladophora fracta*) – about 2 kg. The reddish biomass of the five sections of the cooler pond was $5,6 \times 10^6$ kg and the pantry was $2,24 \times 10^6$ kg. The results of the measurement of the specific activities of radionuclides in aquatic plants (*Cladophora fracta* and *Potamogeton natans*) showed that, in addition to ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^3H , natural (^{226}Ra , thorium isotopes, uranium) and stationary radionuclides $\pm$ ^{24}Mn , ^{24}Mn were also detected in samples 0 Bq / kg) – 60 Co ($3,7 \pm 1,1$ Bq / kg). The average content of ^{90}Sr in *Cladophora fracta* was $7,2 \pm 2,1$ Bq / kg, ^{137}Cs – $10,4 \pm 2,4$ Bq / kg and 32 ± 10 Bq / kg, respectively. In the reeds, the contents of Sr, Cs and H were at levels: $16,9 \pm 3,5$ Bq / kg, $18,9 \pm 3,7$ Bq / kg and 32 ± 10 Bq / kg, respectively. Relatively lower radiation-sorption quality was recorded in plants with low humidity.

Taking into account the calculated total determined biomass of aquatic plants in five sites and their specific radionuclide activity, the total radionuclide activity deposited by the above mentioned reddish biomass was calculated: Sr – about $9,5 \cdot 10^7$ Bq, ^{107}Cs – about $9,5 \cdot 10^7$ Bq, ^{107}Bq and H are about $18,0 \cdot 10^7$ Bq, as well as the treasure chest: Sr – about $1,6 \cdot 10^7$ Bq, and Cs – about $2,3 \cdot 10^7$ Bq.

Comparing these values with the average content of ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^3H in the whole volume of water of the NPP cooler, it can be stated that they correlate well, that is, the biomass of the water plants of the five sites can be deduced in a relatively short time (for 2–3 vegetative periods) from the reservoir a considerable amount of activity of the main dose-forming radionuclides (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^3H).

CONCLUSIONS

1. The dynamics of the activity of radiocesium in the freshwater ecosystem, which includes the technological reservoir – pond cooler, is determined by the level of ^{137}Cs in this reservoir.

2. Radio intake factors of the freshwater ecosystem of the Southern Bug River at ^{137}Cs above the location of the Southeastern Nuclear Power Plant is 0,89, in the river mouth area – 0,94. Taking into account the fish component, the radioactive factor of the biotic component of the Bug estuary is 0,96. The calculated radioactive capacity factors of the reservoirs along the Southern Bug can serve as an indicator of the radiation status of the ecosystem of these water bodies.

3. The presence of normal-functioning microflora, as well as multicellular plants and animals, are prerequisites for the stable functioning of reservoirs as sinks of radionuclides that fall into them, and may serve as an indicator of the regulation of discharges into the freshwater environment.

4. The biomass of the aquatic plants of the five sites can remove a considerable amount of the activity of the main dose-forming radionuclides (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^3H) in a relatively short time (2–3 vegetative periods).

SUMMARY

Materials of radioecological studies of the freshwater ecosystem, which includes the technological reservoirs of the NPP, are presented. Long-term studies on the behavior and accumulation of ^{137}Cs in water components of the Southern Bug River Basin and technological reservoirs (cooler ponds) of the South Ukrainian NPP are summarized. The radioactivity factors of the freshwater ecosystem of the Southern Bug River at ^{137}Cs were determined. It is shown that the calculated factors of the radio-capacity of the reservoirs along the Southern Bug can serve as an indicator of the radiation status of the ecosystem of these water bodies. It is shown that the presence of normally functioning microflora, as well as multicellular plants and animals are necessary conditions for stable functioning of reservoirs as radionuclide absorbers, and may be an indicator of regulation of discharges into the freshwater environment.

REFERENCES

1. Кутлахмедов Ю., Корогодін В., Кольтовер В. Основи радіоекології. Київ : Вища школа, 2003.
2. Радіоекологія. Камерні моделі / Ю. Кутлахмедов та ін. 2013.
3. Григор'єва Л., Томілін Ю. Формування радіаційного навантаження на людину в умовах півдня України: чинники, прогнозування, контрзаходи. Миколаїв : Вид-во ЧДУ ім. Петра Могили, 2009.

Information about authors:

Grygorieva L. I.,

Doctor of Biological Sciences, Professor,

Head of Ecology Department

Petro Mohyla Black Sea National University

10, 68 Desantnykiv str., Mykolaiv, 54003, Ukraine

Makarova O. V.,

Senior Lecturer in the Department of Ecology

Petro Mohyla Black Sea National University

10, 68 Desantnykiv str., Mykolaiv, 54003, Ukraine

FISH DIVERSITY UNDER HUMAN IMPACT: A CASE STUDY OF THE PRIPYAT RIVER BASIN IN UKRAINE

Grokhovska Yu. R., Konontsev S. V.

INTRODUCTION

The growing direct and indirect human impact on water bodies leads to a change in the hydrological and hydrochemical regime, violation of the living conditions of aquatic organisms and fish fauna in particular, and, in some cases, to complete degradation of aquatic ecosystems. The main threats to the ecosystems and fishes are habitat loss (including disruption of the bottom, removal of structure, water withdrawal, hydrologic alterations, eutrophication, and sediment deposition), introduced species, pollution, human population and consumption (the ultimate cause of everything), and overexploitation. These are the so-called HIPPO¹, and Montgomery (2003)² added another H: history – that is, our inability to learn from past mistakes. In addition, global climate change is recognized as a growing threat to aquatic ecosystems and fishes (IPCC 2007)^{3,4}. Fish communities change quantitatively (decrease in abundance, particularly species with high commercial value) and qualitatively (decrease in biodiversity, particularly in endemic native species)⁵. The decrease in abundance and diversity of fishes is a reflection of humans' attitude towards biological resources; neglect to act according to basic rules for conservation of biotic productivity and diversity.

These negative trends are fully inherent in the fish fauna of the Rivne Oblast (region), which is one of the richest in freshwater bodies, in recent years provides only 1,1–2,1% of the total extraction of fish resources in Ukrainian inland waters (the fish have been grown in ponds by farming) (table 1).

¹ Helfman G. *Fish conservation. A guide to understanding and restoring global fish biodiversity and fishery resources*. Washington, DC : Island Press, 2007. 577 p.

² Montgomery D. King of fish: The thousand year run of salmon. Boulder, CO : Westview Press, 2003. 304 p.

³ IPCC: Climate Change 2007 : Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Core Writing Team : R. Pachauri, A. Reisinger (eds.). IPCC, Geneva ; Switzerland, 2007. 104 p.

⁴ Freyhof J., Brooks E. *European Red List of Freshwater Fishes*. Luxembourg : Publications Office of the European Union, 2011. DOI: 10.2779/85903.

⁵ Жукинський В., Харченко Т., Ляшенко А. Адвентивні види та змінення ареалів аборигенних гідробіонтів в поверхневих водних об'єктах України. Сполучення 2 : Лучепері риби. *Гідробіологічний журнал*. 2007. Т. 43. № 4. С. 3–24.

Table 1

**Extraction of fish by fishery in inland water bodies in the Rivne Oblast
(according to the State Statistics Service of Ukraine)**

Years	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Volume of extraction, tons	486	538	458	942	753	520	632	512	595,3
in % to inland freshwater bodies in Ukraine	1,3	1,4	1,1	2,1	1,9	1,4	1,6	1,2	1,4

The aim of the study was analysis of regional fish diversity (taxa, abundance, geography, and biology) and its geographical distribution under human impact.

1. Methods

The objects of the study were water bodies of Pripjat River basin (within the district of right bank tributaries in the middle part of the river) within the 16th European ecoregion by the Water Framework Directive (2000)⁶ and Freshwater Ecoregion 425 by the Freshwater ecoregions of the world (FEOW, 2008)⁷.

Ichthyological studies were conducted on the basis of the ichthyology sector of The State Agency of Fisheries of Ukraine in the Rivne Oblast (in accordance with approved research programs in 2006–2011), as well as the Department of Aquatic Bioresources NUWEE (2009–2018). According to the obtained permits, the control catch of aquatic bioresources was carried out using a standard set of fixed nets. The studies covered the period from March to December. The 31 sites were located on six rivers, four lakes and four reservoirs in the Rivne Oblast. The collection and processing of material (table 2) were carried out according to generally accepted methods^{8;9;10;11}.

⁶ Water Framework Directive (Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy). *Official Journal of the European Communities*. 2000. 72 p.

⁷ Freshwater Ecoregions of the World: A New Map of Biogeographic Units for Freshwater Biodiversity Conservation / R. Abell Robin et al. *BioScience*. 2008. Vol. 58. Iss. 5. P. 403–414. DOI: 10.1641/B580507.

⁸ Коблицкая А. Определитель молоди пресноводных рыб. Москва : Легкая и пищевая промышленность, 1981. 207 с.

⁹ Маркевич О., Короткий І. Визначник прісноводних риб УРСР. Київ : Радянська школа, 1954. 209 с.

¹⁰ Методические рекомендации по контролю за состоянием рыбных запасов и оценке численности рыб на основе биостатистических данных. Москва : ВНИРО, 1987. 45 с.

¹¹ Правдин И. Руководство по изучению рыб (преимущественно пресноводных). Москва : Пищ. пром-сть, 1966. 376 с.

Table 2

The total number of ichthyological material in the main rivers

River	Pripyat	Horyn	Styr	Sluch
The amount of processed ichthyological material, specimens	2 184	2 202	2 628	1 462

The general list of species has been compiled by summarizing materials from scientific sources, fisheries data and own field studies, questionnaire survey of specialists and amateur fishers, processing of archival data and expositions of natural museums. Systematic, ecological, and biological characteristics of fish fauna are presented on the basis of literature sources^{12;13;14}.

To assess species diversity, the Shannon diversity index (H), the Berger-Parker dominance (d) and the reciprocal indexes ($1/d$) were used¹⁵:

$$H = -\sum p_i \ln p_i, \quad (1)$$

where p_i is the total number of species;

$$d = N_{max} / N, \quad (2)$$

where N_{max} is the number of individuals of the most abundant species, and N is the total number of specimens in the sample.

To assess correlation between surface water quality and fish species diversity, data from the Department of Ecology and Natural Resources of Rivne Regional State Administration, as well as the ichthyology sector of The State Agency of Fisheries of Ukraine in the Rivne Oblast (2006–2011), have been used. For comparison the results in those points that control both state agencies (one control point on the rivers Pripyat, Sluch, Stochod and Ikva, and two – on the rivers Goryn and Styr) have been used. Water quality was assessed by integral ecological index (I_e)¹⁶.

2. Fish diversity (taxa, abundance, geography, and biology)

Current estimates indicate that the Rivne Oblast ichthyofauna consists of 43 fish species and one species of cyclostomes, which belong to 42 genera,

¹² Берг Л. Рыбы пресных вод СССР и сопредельных стран. Москва ; Ленинград : Изд-во АН СССР, 1948–1949. Т. 1–3. 1370 с.

¹³ Фауна України: охранные категории : справочник / И. Парникоза и др. ; под ред. И. Загороднюка. Киев : Киевский эколого-культурный центр, 2005. 60 с.

¹⁴ Кадастр іхтіофауни Рівненської області : монографія / Ю. Гроховська та ін. ; за ред. В. Мошинського, Ю. Гроховської. Рівне : ТЗОВ «Дока-центр». 2012. 200 с.

¹⁵ Berger W., Parker F. Diversity of Planktonic Foraminifera in Deep-Sea Sediments. *Science*. 1970. 168 (3937) : 1345–1347. DOI: 10.1126/science.168.3937.1345.

¹⁶ Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями / В. Романенко та ін. Київ : Символ-Т, 1998. 28 с.

13 families, 8 orders and 2 classes. It represents 17,4% of total fish species diversity in Ukraine, and 0,16% in the world **by Nelson (2006)**^{17; 18} (table 3). Of these taxa, 8 genera and 9 species are allochthonous.

Table 3

Diversity of fishes in the Rivne Oblast / Ukraine / the world

Orders	Families	Genera	Species
1. Petromyzontiformes	1/1/3	1/1/10	1/2/38
2. Anguilliformes	1/2/15	1/2/141	1/2/791
3. Cypriniformes	3/4/6	29/36/321	30/70/3 268
4. Siluriformes	2/2/35	2/3/446	2/3/2 867
5. Esociformes	1/2/2	1/2/4	1/2/10
6. Gadiformes	1/2/9	1/4/75	1/4/555
7. Gasterosteiformes	1/2/11	2/5/71	2/10/278
8. Perciformes	3/25/160	5/57/1 539	6/100/10 033
Total			
In the Rivne Oblast	13	42	44
In Ukraine*	65	148	247
In the world **	515	4494	27 977

List of fishes in the Rivne Oblast

Phylum – Chordata.

Subphylum – Vertebrata.

Superclass – Cyclostomata.

1. Class: Hyperoartia.

1. Order: Petromyzontiformes (Berg, 1940).

1. Family: Petromyzontidae (A. Risso, 1827).

1. Genus: *Eudontomyzon* (Regan, 1911).

1. Species: Ukrainian brook lamprey – *Eudontomyzon mariae* (Berg, 1931).

2. Class: Actinopterygii (Klein, 1885).

1. Subclass: Neopterygii (Regan, 1923).

Infraclass – Teleostei (Muller, 1845).

2. Order: Anguilliformes (Berg, 1943).

2. Family: Anguillidae (Rafinesque, 1810).

2. Genus: *Anguilla* (Garsault, 1764).

2. European eel – *Anguilla anguilla* (Linnaeus, 1758).

3. Order: Cypriniformes (Goodrich, 1909).

3. Family: Cyprinidae (Fleming, 1822).

3. Genus: *Leuciscus* (Cuvier, 1816).

3. Common dace – *Leuciscus leuciscus* (Linnaeus, 1758).

¹⁷ Nelson J. Fishes of the World. 4th Edition. Hoboken : John Wiley & Sons, 2006. 601 p.
¹⁸ Мовчан Ю. Риби України : таксономія, номенклатура, зауваження. *Збірник праць Зоологічного музею*. 2008–2009. № 40. С. 47–78.

4. Ide – *Leuciscus idus* (Linnaeus, 1758).
4. Genus: *Squalius* (Bonaparte, 1837).
5. Common chub – *Squalius cephalus* (Linnaeus, 1758).
6. Genus: *Rutilus* (Rafinesque, 1820).
6. Common roach – *Rutilus rutilus* (Linnaeus, 1758).
7. Genus: *Scardinius* (Bonaparte, 1837).
7. Common rudd – *Scardinius erythrophthalmus* (Linnaeus, 1758).
8. Genus: *Chondrostoma* (Agassiz, 1832).
8. Common sneep – *Chondrostoma nasus* (Linnaeus, 1758).
9. Genus: *Alburnoides* (Jeitteles, 1861).
9. Russian bystranka – *Alburnoides rossicus* (Berg, 1924).
10. Genus: *Alburnus* (Rafinesque, 1820).
10. Bleak – *Alburnus alburnus* (Linnaeus, 1758).
11. Genus: *Leucaspis* (Heckel & Kner, 1858).
11. Sunbleak – *Leucaspis delineatus* (Heckel, 1843).
12. Genus: *Eupallasella* (Dybowski, 1916) (= *Rhynchocypris* Gunther, 1889).
12. Lake minnow – *Eupallasella percnurus* (Pallas, 1814).
13. Genus: *Phoxinus* (Rafinesque, 1820).
13. Common minnow – *Phoxinus phoxinus* (Linnaeus, 1758).
14. Genus: *Vimba* (Fitzinger, 1873).
14. Common vimba – *Vimba vimba* (Linnaeus, 1758).
15. Genus: *Blicca* (Heckel, 1843).
15. Silver bream – *Blicca bjoerkna* (Linnaeus, 1758).
16. Genus: *Abramis* (Cuvier, 1816).
16. Common bream – *Abramis brama* (Linnaeus, 1758).
17. Genus: *Ballerus* (Heckel, 1843).
17. European white-eye bream – *Ballerus sapa* (Pallas, 1814).
18. Genus: *Aspius* (Agassiz, 1832).
18. European asp – *Aspius aspius* (Linnaeus, 1758).
19. Genus: *Hypophthalmichthys* (Bleeker, 1859).
19. Silver carp – *Hypophthalmichthys molitrix* (Valenciennes, 1844).
20. Genus: *Aristichthys* (Oshima, 1919).
20. Bighead carp – *Aristichthys nobilis* (Richardson, 1845).
21. Genus: *Pelecus* (Agassiz, 1835).
21. Common sabrefish – *Pelecus cultratus* (Linnaeus, 1758).
22. Genus: *Rhodeus* (Agassiz, 1832).
22. European bitterling – *Rhodeus amarus* (Bloch, 1782).
23. Genus: *Gobio* (Cuvier, 1816).
23. Common gudgeon – *Gobio gobio* (Linnaeus, 1758).
24. Genus: *Barbus* (Cuvier, 1816).
24. Dnieper barbel – *Barbus borysthenticus* (Dybowski, 1862).
25. Genus: *Ctenopharyngodon* (Steindachner, 1866).
25. Grass carp – *Ctenopharyngodon idella* (Valenciennes, 1844).

26. Genus: *Cyprinus* (Linnaeus, 1758).
26. Common carp – *Cyprinus carpio* (Linnaeus, 1758).
27. Genus: *Carassius* (Jarocki, 1822).
27. Crucian carp – *Carassius carassius* (Linnaeus, 1758).
28. Prussian carp – *Carassius gibelio* (Bloch, 1782).
28. Genus: *Tinca* (Cuvier, 1816).
29. Common tench – *Tinca tinca* (Linnaeus, 1758).
4. Family: Cobitidae (Swainson, 1839).
29. Genus: *Cobitis* (Linnaeus, 1758).
30. Spined loach – *Cobitis taenia* (Linnaeus, 1758).
30. Genus: *Misgurnus* (La Cepede, 1803).
31. Weather loach – *Misgurnus fossilis* (Linnaeus, 1758).
5. Family: Balitoridae (Swainson, 1839).
31. Genus: *Barbatula* (Linck, 1790).
32. Stone loach – *Barbatula barbatula* (Linnaeus, 1758).
4. Order: Siluriformes (Cuvier, 1817).
6. Family: Ictaluridae (Gill, 1861).
32. Genus: *Ameiurus* (Rafinesque, 1820).
33. Brown bullhead – *Ameiurus nebulosus* (Le Sueur, 1819).
7. Family: Siluridae (Cuvier, 1816).
33. Genus: *Silurus* (Linnaeus, 1758).
34. European catfish – *Silurus glanis* (Linnaeus, 1758).
5. Order: Esociformes (Bleeker, 1858).
8. Family: Esocidae (Cuvier, 1816).
34. Genus: *Esox* (Linnaeus, 1758).
35. Northern pike – *Esox lucius* (Linnaeus, 1758).
6. Order: Gadiformes (Goodrich, 1909).
9. Family: Lotidae (Bonaparte, 1837).
35. Genus: *Lota* (Oken, 1817).
36. River burbot – *Lota lota* (Linnaeus, 1758).
7. Order: Gasterosteiformes (Goodrich, 1909).
10. Family: Gasterosteidae (Bonaparte, 1831).
36. Genus: *Pungitius* (Coste, 1848).
37. Southern ninespined stickleback – *Pungitius platygaster* (Kessler, 1859).
37. Genus: *Gasterosteus* (Linnaeus, 1758).
38. European threespined stickleback – *Gasterosteus aculeatus* (Linnaeus, 1758).
8. Order: Perciformes (Bleeker, 1859).
11. Family: Percidae (Cuvier, 1816).
38. Genus: *Sander* Oken, 1817 (= *Stizostedion* Rafinesque, 1820).
39. Common zander – *Sander lucioperca* (Linnaeus, 1758).
39. Genus: *Perca* (Linnaeus, 1758).
40. European perch – *Perca fluviatilis* (Linnaeus, 1758).

40. Genus: *Gymnocephalus* (Bloch, 1793).
41. Eurasian ruffe – *Gymnocephalus cernua* (Linnaeus, 1758).
42. Donets ruffe – *G. acerinus* (Gueldenstaedt, 1774).
12. Family: Odontobutidae (Hoesé et Gill, 1993).
41. Genus: *Perccottus* (Dybowski, 1877).
43. Chinese (Amur) sleeper – *Perccottus glenii* (Dybowski, 1877).
13. Family: Gobiidae (Fleming, 1822).
42. Genus: *Neogobius* (Iljin, 1927).
44. Monkey goby – *Neogobius fluviatilis* (Pallas, 1814).

A *quantitative analysis* has shown that non-commercial and small-sized species dominated in catches: sunbleak (15–22%), bleak (17%), roach (8–13%), rudd (6–8%), and perch (4,5–7%). Common species were silver bream (4–6%), bream (2–5%), pike (2–4,5%), crucian carp (2–4,4%), tench (1–3%), weather loach (1,5–5%), ruff (1,6–3%), Prussian carp (0,4–2,4%), and bitterling (0,5–2%). Common and crucian carp, ide, asp, catfish, monkey goby, amur sleeper (about 1%) were rarely caught. The other 23 species hardly ever were in catches (less than 1%).

There are rare species (by Red Data Book of Ukraine, 2009)¹⁹: vulnerable (*Leuciscus leuciscus*, *Carassius carassius*, *Alburnoides rossicus*) and endangered (*Eudontomyzon mariae*, *Alburnoides rossicus*, *Barbus borysthenticus*, *Lota lota*, *Gymnocephalus acerinus*). The fraction of rare species is 18,2% of the total number of taxa, while the territories that have been created for ichthyofauna conservation are not sufficient: they cover only 1,8% of the network of the region's natural reserve fund. Therefore, the most pressing issue is granting the status of nature reserves to individual water bodies or their areas where rare species are inhabited.

A *zoogeographic analysis* has shown the representatives of nine faunal complexes (fig. 1). The Ponto-Caspian freshwater complex dominates quantitatively in the regional fish fauna. The complex includes *Squalius cephalus*, *Scardinius erythrophthalmus*, *Chondrostoma nasus*, *Alburnoides rossicus*, *Alburnus alburnus*, *Leucaspis delineatus*, *Vimba vimba*, *Blicca bjoerkna*, *Abramis brama*, *Ballerus sapa*, *Aspius aspius*, *Pelecus cultratus*, *Barbus borysthenticus*, *Tinca tinca*, *Sander lucioperca*, and *Gymnocephalus acerinus* (16 species).

¹⁹ Червона книга України. Тваринний світ / за ред. І. Акімова. Київ : Глобалконсалтинг, 2009. 623 с.

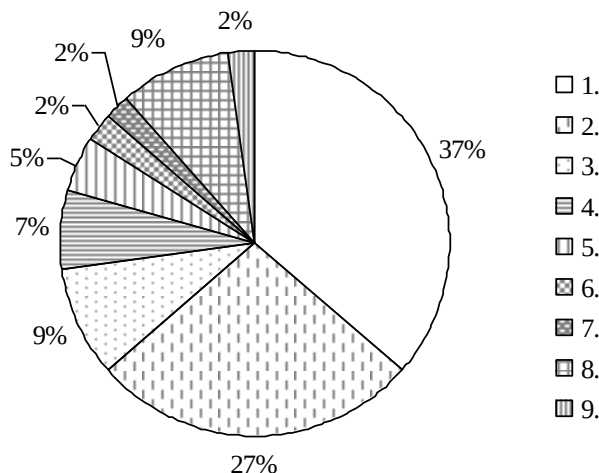


Fig. 1. The spectrum of fish faunal complexes: 1 – Ponto-Caspian freshwater, 2 – Boreal plain, 3 – Upper tertiary plain, 4 – Boreal foothill, 5 – Ponto-Caspian marine, 6 – Arctic freshwater, 7 – Boreal marine, 8 – Chinese plain, 9 – Nearctic

In the second place by number of species is Boreal plain complex: *Anguilla anguilla*, *Leuciscus leuciscus*, *Idus idus*, *Rutilus rutilus*, *Eupallasella percunurus*, *Gobio gobio*, *Carassius carassius*, *C. gibelio*, *Cobitis taenia*, *Esox luceus*, *Perca fluviatilis*, and *Gymnocephalus cernuus* (12). Upper tertiary plain complex is represented by *Rhodeus amarus*, *Cyprinus carpio*, *Misgurnus fossilis*, *Silurus glanis* (4); Boreal foothill complex – *Eudontomyzon mariae*, *Phoxinus phoxinus*, *Barbatula barbatula* (3); Ponto-Caspian marine complex – *Pungitius platygaster*, *Neogobius fluviatilis* (2); Arctic freshwater complex – *Lota lota*. Such geographical composition is common among fish faunas of the Dnieper, Volga, and Don rivers^{20;21;22}.

Species of the Chinese plain complex (*Hypophthalmichthys molitrix*, *Aristichthys nobilis*, *Ctenopharyngodon idella*) introduced into local water bodies to provide economic benefits. For example, original purpose of introduction *Ctenopharyngodon idella* is vegetation control. Invasive *Percottus glenii* belongs to the same complex. The group of invasive species also includes *Pungitius platygaster* (Boreal marine complex),

²⁰ Берг Л. Рыбы пресных вод СССР и сопредельных стран : в 2-х т. Москва ; Ленинград : Изд-во АН СССР, 1948–1949. Т. 1–3. 1370 с.

²¹ Щербуха А. До створення кадастру іхтіофауни України. *Жива Україна*. 2004. № № 1–3. С. 10–11.

²² Щербуха А. Іхтіофауна України у ретроспективі та сучасні проблеми збереження її різноманіття. *Вісник зоології*. 2004. № 38 (3). С. 3–18.

Gasterosteus aculeatus (Ponto-Caspian marine complex), and *Ameiurus nebulosus* (Nearctic, originating from North America).

A major result of the combination of alien invasions and native species extinctions is biotic homogenization. The process is a worldwide phenomenon, in particular, species richness of fish in North America is growing due to invaders²³. Among the nine alien species in the Rivne Oblast there are representatives of three categories due to the classification by Slynko, Tereshchenko (2014)²⁴: A – species that are deliberately or accidentally introduced by humans, whose maternal range does not directly come into contact with the basin of a river (5 species). The Chinese carps are not biologically naturalized species, they are unable to reproduce and sustain a population without the support of humans²⁵; R – species that used to live in the basin and are now reintroduced by humans (*Cyprinus carpio*, *Carassius gibelio*); I – species settled independently in the basin from nearby historical areas (*Gasterosteus aculeatus*, *Pungitius platygaster*). These two species are euryphages, whose impact is significantly negative: they eat eggs and larvae of commercial fish and they are competitors in feed²⁶.

Alien species *Ameiurus nebulosus* and *Perccottus glenii* are particularly dangerous to native fish species. They are invaders who naturalized, their number in the region is not very large now, but there is a danger of expansion and abundance increase. As it established²⁷, that reliable preventive methods against large-scale geographical expansion of *Perccottus glenii* within Eurasia are absent.

Global warming induces shrinking of areals of cold-water Arctic and Boreal species; the reduction of their distribution in the region is enhanced by anthropogenic factors – the consequences of runoff regulation and wetland drainage, eutrophication and water pollution. The impact of alien species of fish that have entered the aquatic ecosystems as a result of deliberate and accidental human activities is increasing.

According to The Red Data Book (2009), the largest losses in the fish fauna of Ukraine have got rheophilic and migratory fishes due to hydraulic engineering construction. The fish fauna of the region is formed mainly by limnophilic species – 17; limno-rheophilic – 9; rheo-limnophilic – 6. Rheophiles (lamprey, dace, chub, common sneep, bystranka, common

²³ Rahel F. Homogenization of fish faunas across the United States. *Science*. 2000. Vol. 288. P. 854–856.

²⁴ Слынько Ю., Терещенко В. Рыбы пресных вод Понто-Каспийского бассейна (разнообразие, фауногенез, динамика популяций, механизмы адаптаций). Москва : Полиграф-Плюс, 2014. 328 с.

²⁵ To be, or not to be, a non-native freshwater fish? / G. Copp et al. *Journal of Applied Ichthyology*. 2005. № 21. P. 242–262. DOI: 10.1111/j.1439-0426.2005.00690.

²⁶ Сухойван П., Вятчанина Л. Рыбное население и его продуктивность. Беспозвоночные и рыбы Днепра и его водохранилищ. Киев : Наукова думка, 1989. С. 136–173.

²⁷ Reshetnikov A., Ficetola G. Potential range of the invasive fish rotan (*Perccottus glenii*). *Biological Invasions*. 2011. № 13. P. 2967–2980. DOI: 10.1007/s10530-011-9982-1.

minnow, gudgeon, barbel, weather loach, stone loach, and monkey goby) have been extremely rare in catches. Hydrotechnical construction which was aimed at creating water reserves and generating hydropower, but destroyed the migrate species in the Dnieper basin in the 20th century, at this stage significantly reduces the distribution of rheophiles, which comprise 18–20% of the species composition of fish communities and 27% of the total species wealth of fish fauna of the studied water bodies.

By *feeding biology*, the largest guild is benthophages (19 species): common minnow, vimba, bream, silver bream, gudgeon, barbel, grass and common carps, sneep, tench, spined loach, weather loach, stone loach, common ruffe, monkey goby, crucian carp. Freshwater non-parasitic lamprey (*Eudontomyzon mariae*) also belongs to this guild. Euryphagous species consume different foods (10): dace, chub, ide, roach, rudd, lake minnow, bream, bitterling, threespined and ninespined sticklebacks. Guild of predators consists of ichthyophages, ichthyo-benthophages, and euryphages: eel, asp, pike perch, pike, catfish, burbot, perch, brown bullhead, Amur sleeper and optional predator – sabrefish (10). Small forms of zooplankton are consumed by almost all fish species in the early ontogenesis, however, typical planktophages are bystranka, bleak, sunbleak, silver carp, and bighead carp (5).

Reproductive biology. By number of breeding opportunities there are two semelparous species (lampreys and eel), other species are iteroparous. Only one species belongs to group of winter spawners – river burbot (*Lota lota*), the rest species belong to spring and summer spawners.

Most species (51%) are phytophils (Fig. 2): sunbleak, bream, loach, silver bream, rudd, common bream, tench, lake minnow, european perch, roache, sleeper, catfish, pikeperch, bleak, ide, spined loach, pike, crucian carp, prussian carp, common carp, threespined and ninespined sticklebacks.

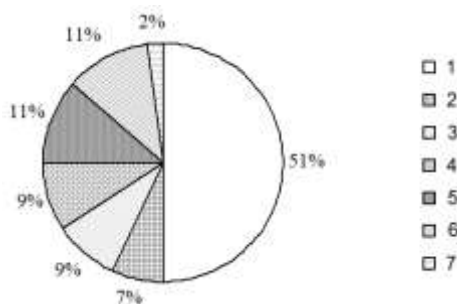


Fig. 2. The spectrum of reproductive guilds: 1 – phytophils, 2 – psammo-phytophils, 3 – psammophils, 4 – psammo-lithophils, 5 – lithophils, 6 – pelagophils, 7 – ostracophils

Four species (9%) belong to the psammophile guild: lamprey, dace, gudgeon, and burbot. Five species (11%) are lithophils: common sneep, common minnow, bystranka, vimba, and barbel. The guild of psammolithophils includes four species (9%): asp, chub, Don pope, and monkey goby. The guild of psammo-phytophils includes three species (7%): brown bullhead, stone loach, and common ruffe. The guild of pelagophils consists of two native species – sabrefish and eel, and three species, which introduced by humans – silver carp, bighead carp, and grass carp. These species have not found conditions for natural spawning and their number is maintained due to artificial reproduction. Ostracophilic species in the region have been presented only by *Rhodeus amarus*, which lays eggs into the mantle cavity of molluscs. Sticklebacks are plant-nest builder (a nest usually is attached to rooted plants, and guard it). The guild of nest spawners also includes brown bullhead, pikeperch, catfish, and monkey goby, which build a nest from available material.

Thus, the analysis of biology and ecology has showed a quantitative predominance of limnophilic species (39%), by the nutrition – euryphagous species (43%), and by the spawning substrate – phytophils (51%). Lithophils and psammophils are not numerous in the region as a result of human activities (slowing the flow, ruining the watershed, pollution, etc.). Necessary conditions for their spawning disappear because river bottom becomes silted.

3. Geographic distribution of fish diversity

The highest species richness was recorded in the Pripyat River basin (40 species), however, a high level of diversity by the Shannon index (3,13) and a low degree of dominance (0,15) were in the Sluch river basin. The river has better water quality and more diverse biotopes (Table 4). The lowest level of fish diversity according to the Shannon index (2,66) and a high degree of dominance (0,22) are characteristic to the Styr river fish communities.

Table 4

Species richness of fish fauna (N), diversity (H) and dominance (d) catch patterns in the basins of the main rivers of the region

Indexes	River basins			
	Pripyat	Styr	Horyn	Sluch
<i>N</i>	40	38	39	36
<i>H</i>	2,87	2,66	2,89	3,13
<i>d</i>	0,17	0,22	0,21	0,15
<i>1/d</i>	5,9	4,5	4,8	6,7

Species richness is the highest within the Volyn Polesia, and the lowest within the Volyn Upland. High numbers of rare species were discovered within the Zhytomyr Polesia (table 5).

Table 5

Species richness in geographic regions

Geographic regions	Number of sites	Species richness, abs.							
		Total				Endangered species, the Red Book (2009)			
		min	max	N	±n	min	max	N	±n
Zhytomyr Polesia	5	20	36	31,2	2,95	1	6	4,2	0,86
Volyn Polesia	18	22	36	31,05	1,1	1	6	3,8	0,4
Volyn Upland	8	22	33	28,13	1,7	0	5	3,0	0,75

Therefore, the study illustrates the decrease in species richness as total as rare species. This is caused by a greater habitat modification within Volyn Upland by human activities. Most of the territory is defined as Converted lands (FEOW, 2008). The species richness decreases slightly in the direction from the northern to the southern part of the region, as well as from west to east (Fig. 3).

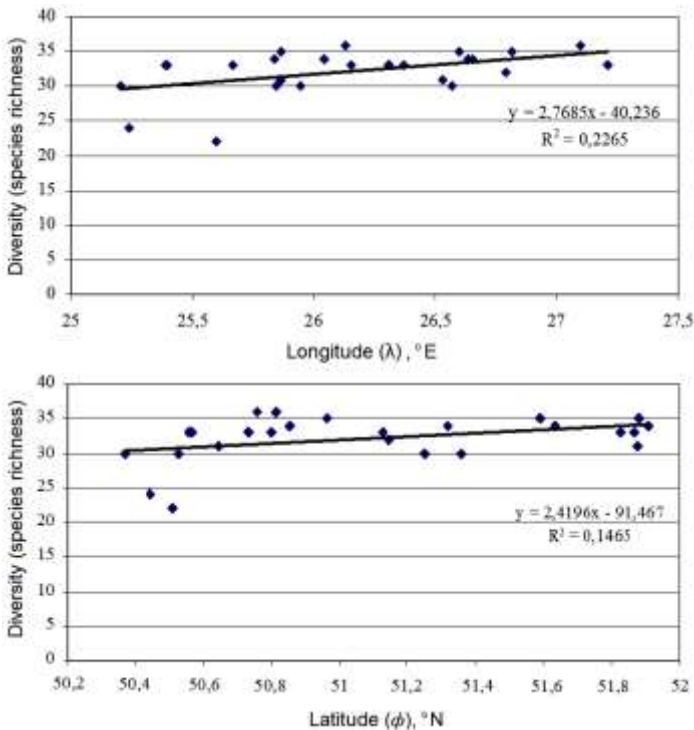


Fig. 3. Distribution patterns of fish fauna diversity in the Rivne Oblast in relation to geographic coordinates (in decimal)

Water bodies have failed to meet the water quality criteria for freshwater fish habitat by indicators of chemical oxygen demand (excess of standards at 100% of all control points), biochemical oxygen demand BOD₅ (96,4% of control points), and heavy metals concentrations (Cu – 100%, Mn – 99%, Fe – 97%, Zn – 65%). The rivers are polluted by biogenic substances in significant quantities. In some sites below large settlements and industrial enterprises were noted enormous concentration of phosphorus (up to 2,7 mg/L) and ammonia nitrogen (up to 11,55 mg/L).

The ecological assessment of the water quality by the relevant categories showed that the water bodies belong to the II class by the average quality indicators (2–3 categories) and they are characterized as “clean” and “clean enough”. According to the worst quality indicators, they belong to II–III classes, and they are characterized as “very clean” – “slightly polluted” – “moderately polluted”.

Substantial connection between species richness and water quality of rivers in the region by integral ecological index values were found ($R^2 = 0,76$). Generally, the increase the I_c index from 2,1 to 2,7 (29%) by average and from 3,7 to 4,7 (27%) by the worst values is associated with an increase in the species richness of the fish fauna from 30–33 to 35–36 species (6–20%).

This suggests that river water pollution with biogenic macro- and microelements within certain limits contributes to an increase in the fish species diversity. Anthropogenic eutrophication increases biological productivity due to algae and vascular plants. This, in turn, contributes to the development of the animal population and, in particular, to the increase in the diversity of fish fauna. Indeed, a well-known regularity of species diversity is that a more productive environment is able to ensure the coexistence of a large number of species²⁸. So, our empirical data coincide with the thesis that “maximum diversity can be expected with moderate stress, moderate, medium trophicity”²⁹. But in combination with oxygen depletion by algae bloom can cause fish kill (as it has happened in the Ustia River, etc.).

Poaching is not the last factor in the deterioration of fish fauna. During 2019 in the Rivne Oblast 1027 cases of illegal fishing were detected, 538 nets have been confiscated from poachers, and fines were imposed in the amount of UAH 117,020, and fish weight 663 kg were seized. The largest numbers of offenses were detected in the Demydivka and Zarichne Raions. The destruction of valuable species, which occurs as a result of poaching, illustrates the socio-economic problems of society.

Latitudinal gradient of biodiversity is global pattern that correlates diversity declining with increasing latitude. In our studies a slightly different results – an increase in the fish fauna diversity in the northern direction. This

²⁸ Бродский А. Введение в проблемы биоразнообразия : иллюстрированный справочник. Санкт-Петербург : Изд-во С.-Петербургского у-та, 2002. 144 с.

²⁹ Ситник К. Біотичне різноманіття: сучасний стан, близькі та віддалені перспективи збереження, знищення та збагачення. *Екологічні науки*. 2013. С. 26–32.

can be explained by the increasing diversity in the direction from tributaries to the main river – Pripyat, which flows in the north of the region. In addition, the southern part of the region underwent major anthropogenic transformations in the 20th century and is now undergoing the influence of greater water pollution from point and diffuse sources. Our study results liable to another conclusion – the latitudinal pattern can be weak for freshwater systems compared to global marine and terrestrial systems^{30; 31}.

Most threats to freshwater ecosystems (global climate change, pollution, eutrophication, species introductions, and overexploitation) will continue to affect fishes, contribute to the expansion of alien species by reducing local species and remain a challenge to human ability to comprehend and reduce the impacts on freshwater ecosystems and biodiversity.

CONCLUSIONS

Rivne Oblast (region) is one of the richest in natural water objects, but provides only 1,1–2,1% of the total production of aquatic living resources in inland waters of Ukraine. The regional ichthyofauna consists of 43 fish species and one species of cyclostomes. The species belong to 42 genera and 13 families. The fraction of rare species is 18,2% of the total number of taxa. The territories that were created for fish fauna conservation is insufficient – it covers only 1,8% of the region's natural reserve fund network. The structure of catches was dominated by the non-commercial fish species. Of the nine invasive species, seven species are associated with human activities and three of them affect the native fish populations negatively.

The analysis has showed a quantitative predominance of limphophils species (39%), by the nutrition – euryphagous species (43%), and by the spawning substrate – phytophils (51%). Hydrotechnical construction reduces the rheophilic species distribution; these were rare in catches, exclusively on the flowing sections of the Styr, Goryn and Sluch rivers. Necessary conditions for spawning of lithophils and psammophils disappear because rivers bottom becomes silted.

Species richness is the highest within the Volyn Polesia. High number of rare species was found within the Zhytomyr Polesia. The lowest species richness is caused by a greater habitat modification within Volyn Upland by human activities. Substantial connection between species richness and water quality by integral ecological index were found ($R^2 = 0,76$). Eutrophication (within 2–3 classes of water quality) contributes to growth of fish feed base and growth of species richness in some rivers (by 6–20%), but, in combination with oxygen depletion by algae bloom, can caused fish kill.

³⁰ Winemiller K., Leslie M. Fish assemblages across a complex, tropical freshwater/marine ecotone. *Environmental Biology of Fishes*. 1992. № 34 (1). P. 29–50.

³¹ Hillebrand H. On the generality of the latitudinal diversity gradient. *American Naturalist*. 2004. № 163 (2). P. 192–211. DOI: 10.1086/381004.

Rare species disappearance is an illustration of extinction induced by humans. The most barbaric is illegal fishing, which very common in the region. In view of the trends in the reduction of total surface runoff resources under the global warming, the negative effects of these interconnected processes for fish diversity will increase in the future.

SUMMARY

The aim of the study was exploration regional fish diversity (taxa, abundance, geography, and biology) and its geographical distribution under human impact.

Rivne region is one of the richest in natural water objects, but provides only 1,1–2,1% of the total production of aquatic living resources in inland waters of Ukraine. 43 fish species and one species of cyclostomes may be found there. It represents 17,4% of their total quantity in Ukraine. Rheophilic fish species in catches were rare, exclusively on the flowing sections of the Styr, Goryn and Sluch rivers. The structure of catches was dominated by the number of non-commercial fish species. Of the nine invasive species, seven are related to economic activity and were deliberately or accidentally introduced or reintroduced by humans.

Species richness of ichthyofauna is the highest within the Volyn Polesia, and the lowest within the Volyn Upland. High numbers of rare species richness were found within the Zhytomyr Polesia. Substantial connection between species richness of fish fauna and water quality of rivers in Rivne-region by integral ecological index values were found ($R^2 = 0,76$).

REFERENCES

1. Helfman G. *Fish conservation. A guide to understanding and restoring global fish biodiversity and fishery resources*. Washington, DC : Island Press, 2007. 577 p.
2. Montgomery D. *King of fish: The thousand year run of salmon*. Boulder, CO : Westview Press, 2003. 304 p.
3. IPCC: Climate Change 2007 : Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Core Writing Team : R. Pachauri, A. Reisinger (eds.). IPCC, Geneva ; Switzerland, 2007. 104 p.
4. Freyhof J., Brooks E. *European Red List of Freshwater Fishes*. Luxembourg : Publications Office of the European Union, 2011. DOI: 10.2779/85903.
5. Жукинський В., Харченко Т., Ляшенко А. Адвентивні види і зміна ареалів аборигенних гідробіонтів в поверхневих водних об'єктах України. Сповідання 2 : Лучепері риби. *Гідробіологічний журнал*. 2007. Т. 43. № 4. С. 3–24.
6. Water Framework Directive (Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework

for Community action in the field of water policy). *Official Journal of the European Communities*. 2000. 72 p.

7. Freshwater Ecoregions of the World: A New Map of Biogeographic Units for Freshwater Biodiversity Conservatio / R. Robin Abell. *BioScience*. 2008. Vol. 58. Iss. 5. P. 403–414. DOI: 10.1641/B580507.

8. Коблицкая А. Ф. Определитель молоди пресноводных рыб. Москва : Легкая и пищевая промышленность, 1981. 207 с.

9. Маркевич О., Короткий І. Визначник прісноводних риб УРСР. Київ : Радянська школа, 1954. 209 с.

10. Методические рекомендации по контролю за состоянием рыбных запасов и оценке численности рыб на основе биостатистических данных. Москва : ВНИРО, 1987. 45 с.

11. Правдин И. Руководство по изучению рыб (преимущественно пресноводных). Москва : Пищ. пром-сть, 1966. 376 с.

12. Берг Л. Рыбы пресных вод СССР и сопредельных стран. Москва ; Ленинград : Изд-во АН СССР, 1948–1949. Т. 1–3. 1370 с.

13. Фауна України: охранные категории : справочник / И. Парникоза и др. ; под ред. И. Загороднюка. Киев : Киевский эколого-культурный центр, 2005. 60 с.

14. Кадастр іхтіофауни Рівненської області : монографія / Ю. Гроховська та ін. ; за ред. В. Мошинського, Ю. Гроховської. Рівне : ТЗОВ «Дока-центр», 2012. 200 с.

15. Berger W., Parker F. Diversity of Planktonic Foraminifera in Deep-Sea Sediments. *Science*. 1970. 168 (3937) : 1345–1347. DOI: 10.1126/science.168.3937.1345.

16. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями / В. Романенко та ін. Київ : Символ-Т, 1998. 28 с.

17. Nelson J. *Fishes of the World*. 4th Edition. Hoboken : John Wiley & Sons, 2006. 601 p.

18. Мовчан Ю. Риби України : таксономія, номенклатура, зауваження. *Збірник праць Зоологічного музею*. 2008–2009. № 40. С. 47–78.

19. Червона книга України. Тваринний світ / за ред. І. Акімова. Київ : Глобалконсалтинг, 2009. 623 с.

20. Берг Л. Рыбы пресных вод СССР и сопредельных стран : в 2-х т. Москва ; Ленинград : Изд-во АН СССР, 1948–1949. Т. 1–3. 1370 с.

21. Щербуха А. До створення кадастру іхтіофауни України. *Жива Україна*. 2004. № № 1–3. С. 10–11.

22. Щербуха А. Іхтіофауна України у ретроспективі та сучасні проблеми збереження її різноманіття. *Вісник зоології*. 2004. № 38 (3). С. 3–18.

23. Rahel F. Homogenization of fish faunas across the United States. *Science*. 2000. Vol. 288. P. 854–856.

24. Слынько Ю., Терещенко В. Рыбы пресных вод Понто-Каспийского бассейна (разнообразие, фауногенез, динамика популяций, механизмы адаптаций). Москва : Полиграф-Плюс, 2014. 328 с.

25. To be, or not to be, a non-native freshwater fish? / G. Copp et al. *Journal of Applied Ichthyology*. 2005. № 21. P. 242–262. DOI: 10.1111/j.1439-0426.2005.00690.

26. Сухойван П., Вятчанина Л. Рыбное население и его продуктивность. Беспозвоночные и рыбы Днепра и его водохранилищ. Киев : Наукова думка, 1989. С. 136–173.

27. Reshetnikov A., Ficetola G. Potential range of the invasive fish rotan (Percottus glenii). *Biological Invasions*. 2011. № 13. P. 2967–2980. DOI: 10.1007/s10530-011-9982-1.

28. Бродский А. Введение в проблемы биоразнообразия : иллюстрированный справочник. Санкт-Петербург : Изд-во С.-Петербургского у-та, 2002. 144 с.

29. Ситник К. Біотичне різноманіття: сучасний стан, близькі та віддалені перспективи збереження, знищення та збагачення. *Екологічні науки*. 2013. С. 26–32.

30. Winemiller K., Leslie M. Fish assemblages across a complex, tropical freshwater/marine ecotone. *Environmental Biology of Fishes*. 1992. № 34 (1). P. 29–50.

31. Hillebrand H. On the generality of the latitudinal diversity gradient. *American Naturalist*. 2004. № 163 (2). P. 192–211. DOI: 10.1086/381004.

Information about authors:

Grokhovska Yu. R.,

Doctor of Agricultural Sciences,
Associate Professor at the Department of Water Bioresources
National University of Water and Environmental Engineering
11, Soborna str., Rivne, 33028, Ukraine

Konontsev S. V.,

Doctor of Technical Sciences,
Associate Professor at the Department of Water Bioresources
National University of Water and Environmental Engineering
11, Soborna str., Rivne, 33028, Ukraine

ЕКОБІОМОРФОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРЕДСТАВНИКІВ РОДУ *UTRICULARIA* L. В УМОВАХ ІНТРОДУКЦІЇ

Дідух А. Я., Нужи́на Н. В., Мазу́р Т. П.

ВСТУП

Україна завдяки своєму географічному положенню ще зберігає надзвичайно багату біоту та належить до країн із великою різноманітністю флори, яка складає понад 25 тис. видів. Охорона і раціональне використання рослинних ресурсів для нашої держави має першочергове значення. Ухвалення нормативних документів «Конвенції про біологічне різноманіття» у Ріо-де-Жанейро, з питань охорони довкілля на європейському рівні, спрямувало реалізацію положень Всеєвропейської стратегії збереження біологічного і ландшафтного різноманіття. На державному рівні, з ухваленням Закону України «Про загальнодержавну програму формування національної екомережі України» вирішення завдань охорони водної флори і рослинності отримало нові стимули. Згідно із цими основними програмами, долини річок виступатимуть природними екокоридорами міжнародного, національного і регіонального рівнів. Гирлові області великих річок, системи флювіогляціональних і карстових озер, зокрема Українського Полісся, а також надзаплавних озер Лісостепу – природними ядрами. Відповідно до «Конвенції про охорону дикої флори і фауни та природних середовищ існування в Європі»¹ та інших документів, на території України проводяться дослідження фіторізноманіття, зокрема водойм. В Україні потребують охорони більше 600 видів рослин. Особливо актуальною є робота з окремими видами рослинності, що занесені до Червоної книги України, таким чином, щоб розробити для кожного з них необхідний комплекс заходів із метою їх охорони, збереження та можливого практичного використання в умовах інтродукції. Одним із найважливіших завдань Ботанічних садів у наш час є збереження генофонду рідкісних та зникаючих рослин шляхом інтродукції. Створення колекцій водних, прибережно-водних та комахоїдних рослин в умовах захищеного та відкритого ґрунту можна розглядати як одну з форм охорони водно-болотної флори та збереження її біорізноманіття – частину загальної стратегії охорони рослин, спрямованої на збереження існування виду

¹ Національна доповідь України про збереження біологічного різноманіття / уклад. В. Давидок та ін. ; за ред. Я. Мовчана, Ю. Шеляг-Сосонко. Київ : Мінекобезпеки України, 1997. 202 с.

у природі¹. У сучасних умовах антропогенного впливу природні місцезростання багатьох водних, прибережно-водних і комахоїдних рослин зазнають суттєвої трансформації. Це, у свою чергу, призводить до скорочення чисельності та навіть зникнення окремих локальних популяцій. До таких видів, що перебувають на межі зникнення, належить рід *Utricularia* L.², який потребує особливого ставлення та вивчення. Родина Lentibulariaceae Rich. має 4 роди (*Genlisea* A. St-Hil., *Pinguicula* L., *Polypompholy* (Lehm.) P. Taylor, *Utricularia* L.) та більше 250 видів. Рід *Utricularia* найбільший за кількістю видів серед всіх комахоїдних рослин та налічує 230–250 видів³.

У 1989 р. Пітер Тейлор (Taylor Peter. *The genus Utricularia : A taxonomic monograph*) скоротив кількість видів до 214. Сучасні молекулярно-генетичні дослідження підтвердили погляди П. Тейлора, але рід поділився на три підродини (*Biovularia* Kamieński, *Polypompholux* та *Utricularia*) та 34 секції⁴.

1. Екологічні особливості роду *Utricularia* L.

Об'єктом дослідження був рід *Utricularia*. Комплексний підхід, інтродукційне прогнозування, фенологічні спостереження та лабораторні дослідження проводились на інтродукованих у захищений та відкритий ґрунт 7 видах роду: *Utricularia australis* R. Br., *U. gibba* L., *U. livida* E. Mey., *U. minor* L., *U. prehensilis* E. Mey., *U. tricolor* A. St-Hil., *U. vulgaris* L. на базі колекції водних, прибережно-водних і комахоїдних рослин Ботанічного саду ім. акад. О.В. Фоміна. Види колекції визначались за Е. Земськовою⁵, А. Кернер фон Марілаун⁶, W. Goebel⁷, А. Wagner⁸, Р. Taylor⁹, а також електронним ресурсом¹⁰. Систематичний аналіз і правильність написання прізвищ авторів

² Андрієнко Т. Комахоїдні рослини України / за ред. В. Протопопової. Київ : Альтерпрес, 2010. 80 с.

³ Земскова Е. Семейство Пузырчатковые (Lentibulariaceae). *Жизнь растений*. Т. 5. Ч. 2. Москва : Просвещение, 1981. С. 440–442.

⁴ Taylor P. The genus *Utricularia*: A taxonomic monograph. *Kew Bulletin Additional Series XIV*. London, 1989. 720 p.

⁵ Земскова Е. Семейство Пузырчатковые (Lentibulariaceae). *Жизнь растений*. Т. 5. Ч. 2. Москва : Просвещение, 1981. С. 440–442.

⁶ Кернер фон Марілаун А. *Жизнь растений*. Санкт-Петербург : Книгоиздательское товарищество «Просвещение», 1899. Т. 1. С. 115–145.

⁷ Goebel W. *Insektivores Pflanzenbiologische Schilderungen*. II-ter Teil. Marburg : N.C. Elwert'sche Verlagsbuchhandlung, 1891. S. 51–174.

⁸ Wagner A. Die fleischressenden Pflanzen. *Aus Natur- und Geisteswelt*. 344. Leipzig, 1911. 128 p.

⁹ Taylor P. The genus *Utricularia* : A taxonomic monograph. *Kew Bulletin Additional Series XIV*. London, 1989. 720 p.

¹⁰ URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/Utricularia> ; URL: http://www.omnisterra.com/bot/cp_home.cgi.

перевіряли за R. Brummitt¹¹. Характеристику кліматичних умов місць природного поширення складено на основі літературних першоджерел: А. Тахтаджяна¹², А. Кернер фон Марілаун¹³, W. Goebel¹⁴, А. Wagner¹⁵. Фотографії зроблені за допомогою цифрової камери Canon Power Shot A630. Ареали родини та родів наведені за електронним ресурсом¹⁶. Екобіоморфу видів визначали за S. Hejný¹⁷. Тип пасток встановлювали за М. Холодним¹⁸, W. Goebel¹⁹, Р. Taylor²⁰. Список видів роду *Utricularia* опрацьовано та наведено за електронним ресурсом²¹.

Представники цієї родини поширені в усіх частинах світу. Більшість із них трапляються у країнах із тропічним кліматом, у вологих місцях, на болотах, над водоймами, у лісах східної частини тропічної Південної Америки, північної частини Центральної Африки, а також у Південно-Східній Азії та тропічній Австралії (рис. 1, табл. 1). Центр видового різноманіття роду *Utricularia* зосереджений у Південній Америці. Ендемічні та реліктові види зростають в Австралії, Африці, Азії, Індії, Північній Америці та Європі. Раритетні види зосереджені на островах. В Україні до цієї родини належать 4–5 (8) видів²². Здебільшого це рідкісні та зникаючі види, які відносяться до комахоїдних рослин²³. Сучасне систематичне положення родини Lentibulariaceae опрацьовано на основі аналізу й порівняння восьми систем різних авторів, що

¹¹ Brummitt R. Vascular plant families and genera. London : R.B.G. Kew, 1992. 732 p. ; Brummitt R. Autohors of Plant Names. London : R.B.G. Kew, 1992. 804 p.

¹² Тахтаджян А. Флористические области Земли. Ленинград, 1978. 247 с.

¹³ Кернер фон Марілаун А. Жизнь растений. Санкт-Петербург : Книгоиздательское товарищество «Просвещение», 1899. Т. 1. С. 115–145.

¹⁴ Goebel W. Insektivores. *Pflanzenbiologische Schilderungen*. II-ter Teil. Marburg : N.C. Elwert'sche Verlagsbuchhandlung, 1891. S. 51–174.

¹⁵ Wagner A. Die fleischressenden Pflanzen. *Aus Natur- und Geisteswelt*. 344. Leipzig, 1911. 128 p.

¹⁶ URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/Utricularia> ; URL: http://www.omnisterra.com/bot/cp_home.cgi.

¹⁷ Hejný S. Okologiske charakteristik der Wasser und Sumpfpflanzen in den slowakischen Tiefebene. Bratislava : Vyd-vo SAV, 1960. 487 S.

¹⁸ Холодный М. Комахоїдні рослини. Київ : Видав-во Академії наук УРСР, 1938. 108 с.

¹⁹ Goebel W. Insektivores. *Pflanzenbiologische Schilderungen*. II-ter Teil. Marburg : N.C. Elwert'sche Verlagsbuchhandlung, 1891. S. 51–174.

²⁰ Taylor P. The genus *Utricularia* : A taxonomic monograph. *Kew Bulletin Additional*. Series XIV. London, 1989. 720 p.

²¹ URL: http://www.omnisterra.com/bot/cp_home.cgi.

²² Андрієнко Т. Комахоїдні рослини України / за ред. В. Протопопової. Київ : Альтерпрес, 2010. 80 с. ; Земскова Е. Семейство Пузырчатковые (Lentibulariaceae). *Жизнь растений*. Т. 5. Ч. 2. Москва : Просвещение, 1981. С. 440–442.

²³ Андрієнко Т. Комахоїдні рослини України / за ред. В. Протопопової. Київ : Альтерпрес, 2010. 80 с. ; Земскова Е. Семейство Пузырчатковые (Lentibulariaceae). *Жизнь растений*. Т. 5. Ч. 2. Москва : Просвещение, 1981. С. 440–442 ; Кернер фон Марілаун А. Жизнь растений. Санкт-Петербург : Книгоиздательское товарищество «Просвещение», 1899. Т. 1. С. 115–145.

належать R. Brummitt²⁴. За представленими системами представники родини входять до класу Dicotyledones із різною кількістю видів. Нижче наводимо вісім систем і положення в них родини.



Рис. 1. Ареал роду *Utricularia* L. (за P. Taylor)

Lentibulariaceae Rich. 1808

3 genera. Widespread. Insectivorous herbs, some aquatic.

B&H	GAMOPETALAE,	Personales, 117
	BICARPELLATAE	
DT&H	METACHLAMIDEAE	Tubiflorae, Solanineae,
		217
Melc	SYMPETALAE	Tubiflorae, Solanineae,
		275
Thor	GENTIANIFLORAE	Bignoniales, 262
Dahl	LAMIIFLORAE	Scrophulariales, 358
Young	ROSIDAE, GENTIANANAE	Bignoniales, 360
Takh	LAMIIDAE, LAMIANAE	Scrophulariales, 406
Cron	ASTERIDAE	Scrophulariales, 303

Genlisea A. St.-Hil.; *Pinguicula* L.; *Utricularia* L.

²⁴ Brummitt R. Vascular plant families and genera. London : R.B.G. Kew, 1992. 732 p.

Таблиця 1

**Список видів роду *Utricularia* L.
залежно від екобіологічних особливостей**

Назва виду та поширення	Рік відкриття	Екобіоморфологічні особливості
<i>U. adpressa</i> Salzm. ex St. Hil. & Gir. Ц., Пд. Америка	1838	Вр, Т
<i>U. albiflora</i> R. Br., ендемік Австралії	1810	Т
<i>U. albocaerulea</i> Dalz., ендемік Індії	1851	Т
<i>U. alpina</i> Jacq., Пд. Америка	1760	Т, Е
<i>U. amethystina</i> Salzm. ex St. Hil. & Gir., Флорида	1838	Т
<i>U. andongensis</i> Welw. ex Hiern., Флорида	1900	Т, Л
<i>U. antennifera</i> P. Taylor, Сх. Австралія	1986	Т
<i>U. appendiculata</i> E. A. Bruce, ендемік Африки	1934	Т
<i>U. arcuata</i> R. Wight, ендемік Індії	1849	Т
<i>U. arenaria</i> A. DC., Пд. Африка	1844	Т
<i>U. arnhemica</i> P. Taylor, ендемік Австралії	1986	Вр, Т
<i>U. asplundii</i> P. Taylor, ендемік сх. частини Пд. Америки	1975	Т, Е
<i>U. aurea</i> Lour., Індія, Японія, Австралія	1790	Впр
<i>U. aureomaculata</i> Steyerl., ендемік Венесуели	1953	Л
<i>U. australis</i> R. Br., Європа, Азія, Китай, Японія, Австралія	1810	Впр
<i>U. babui</i> Yadav, Sardesai & Gaikwad, Індія	2005	Т
<i>U. beaugleholei</i> Gassin, Австралія	1993	Т
<i>U. benjaminiana</i> Oliv., Африка, Ц. та Пд. Америка	1860	Нзпр
<i>U. benthamii</i> P. Taylor, Сх. Австралія	1986	Т
<i>U. bifida</i> L., Азія, Океанія, Австралія, Китай, Індія, п-ів Індонезія, Японія, п-ів Корея, Лаос, Малайзія, Непал, о. Нова Гвінея, Філіппінські острови, о. Шрі-Ланка, Таїланд, В'єтнам	1753	Т
<i>U. biloba</i> R. Br., ендемік Австралії	1810	Пр, Т
<i>U. biovularioides</i> (Kuhlm.) P. Taylor (Bas.: <i>Saccolaria biovularioides</i>), Бразилія	1986	Впр
<i>U. bisquamata</i> Schrank, Пд. Африка	1824	Т
<i>U. blackmanii</i> R. W. Jobson, Австралія	2012	Т
<i>U. blanchetii</i> A. DC., ендемік Бразилії	1844	Т, Л
<i>U. bosminifera</i> Ostenf., ендемік Таїланду	1906	Пр
<i>U. brachiata</i> (R Wight) Oliv., від східних Гімалаїв до Юньнаня	1859	Л
<i>U. bracteata</i> Good, ендемік Пд., Троп. Африки	1924	Т
<i>U. breinii</i> Heer, Ц. та Зх. Європа	1830	Нзпр
<i>U. breviscapa</i> Wright ex Griseb., Пд. Америка	1866	Впр
<i>U. buntingiana</i> P. Taylor, ендемік Венесуели	1975	Е
<i>U. caerulea</i> L., Японія, Китай, Корейський півострів, Пд. Азія, Пд. Африка (о. Мадагаскар), Пн.-Сх. Австралія, о. Шрі-Ланка, Уссурійськ	1753	Т
<i>U. calycifida</i> Venj., ендемік пн. частини Пд. Америки, Бразилія, Гвіяна, Венесуела	1847	Т
<i>U. campbelliana</i> Oliv., ендемік пн. частини Пд. Америки (Бразилія, Гвіяна та Венесуела)	1887	Е

Продовження таблиці 1

Назва виду та поширення	Рік відкриття	Екобіоморфологічні особливості
<i>U. capilliflora</i> F. Muell., Австралія	1890	Т
<i>U. cecilii</i> P. Taylor, Індія	1984	Т
<i>U. cheiranthos</i> P. Taylor, Австралія	1986	Т
<i>U. chiakiana</i> Komiya & Shibata, Венесуела	1997	Вр
<i>U. chiribiquitensis</i> Fernandez-Perez, ендемік Колумбії та Венесуели	1964	Т
<i>U. choristotheca</i> P. Taylor, ендемік пн. частини Пд. Америки	1986	Р
<i>U. christopheri</i> P. Taylor, Азія, Непал, Індія	1986	Л
<i>U. chrysantha</i> R. Br., ендемік Австралії, пд. частини о. Нова Гвінея	1810	Т
<i>U. circumvoluta</i> P. Taylor, Пн. Австралія (Квінсленд)	1986	Т
<i>U. cornuta</i> Michx., ендемік Пн. Америки	1803	Впр, Т
<i>U. corynephora</i> P. Taylor, Бірма, Таїланд	1986	Л
<i>U. costata</i> P. Taylor, ендемік Бразилії, Венесуели	1986	Т, Л
<i>U. cucullata</i> St. Hil. & Gir., ендемік Пд. Америки	1838	Впр
<i>U. cymbantha</i> Welw. ex Oliv., Ангола, о. Мадагаскар, Африка, Уганда, Заїр	1865	Впр
<i>U. delicatula</i> Cheesem., ендемік о. Нової Зеландії	1906	Т
<i>U. delphinoides</i> Thorel ex Pellegr., ендемік п-ва Індокитай	1920	Т
<i>U. determannii</i> P. Taylor, Пд. Америка	1986	Р
<i>U. dichotoma</i> Labill., Австралія	1804	Т
<i>U. dimorphantha</i> Makino, ендемік Японії	1906	Впр
<i>U. dunlopii</i> P. Taylor, Австралія	1986	Т
<i>U. dunstaniae</i> F. E. Lloyd, Пн.-Зх. Австралія	1936	Т
<i>U. endresii</i> Rchb. f., ендемік Ц. Америки та пн.-зх. частини Пд. Америки	1874	Е
<i>U. erectiflora</i> St. Hil. & Gir., Ц. та Пд. Америка	1838	Т
<i>U. fimbriata</i> H. B. K., Колумбія та Венесуела	1818	Т
<i>U. firmula</i> Welw. Ex Oliv., Троп. та Пд. Африка	1865	Т
<i>U. fistulosa</i> P. Taylor, пн.-сх. част. Зх. Австралії	1986	Нзр
<i>U. flaccida</i> A. DC., ендемік Бразилії	1844	Т
<i>U. floridana</i> Nash, ендемік Пн.-Сх. Америки	1896	Нзр
<i>U. foliosa</i> L., Африка, Пн., Пд. Америка	1753	Впр
<i>U. forrestii</i> P. Taylor, Пн. Бірма, Зх. Китай	1986	Л
<i>U. foveolata</i> Edgew. Тропіки Старого Світу, Африка, Азія, Австралія, сх. частина о. Ява	1847	П, Т
<i>U. fulva</i> F. Muell., ендемік Австралії	1858	П, Т
<i>U. furcellata</i> Oliv., ендемік Пн.-Сх. Індії	1859	Л
<i>U. garrettii</i> P. Taylor, Таїланд	1986	Л
<i>U. geminiloba</i> Benj., Бразилія	1847	Т, Л
<i>U. geminiscapa</i> Benj., Пн.-Сх. Америка, Пн.-Сх. Канада	1847	Впр
<i>U. geoffrayi</i> Pellegr., п-ів Індокитай	1920	Т
<i>U. georgei</i> P. Taylor, Зх. Австралія, Африка	1986	Т
<i>U. gibba</i> L., Австралія, Африка, Пд.-Сх. Азія	1753	Нзпр
<i>U. graminifolia</i> Vahl, п-ів Індокитай	1804	П, Т, Е
<i>U. guyanensis</i> A. DC., Ц. та Пд. Америка	1844	Т

Продовження таблиці 1

Назва виду та поширення	Рік відкриття	Екобіоморфологічні особливості
<i>U. hamiltonii</i> F. E. Lloyd, ендемік Пн. Австралії	1936	Нзр
<i>U. helix</i> P. Taylor, Зх. Австралія	1986	Нзр
<i>U. heterochroma</i> Steyerl., Венесуела	1953	Р
<i>U. heterosepala</i> Benj., ендемік Філіппінських островів (острови Палау, Лузон і Сібуян)	1847	П
<i>U. hintonii</i> P. Taylor, ендемік Мексики	1986	Л
<i>U. hirta</i> Klein ex Link, Індія, Південно-Сх. Азія: Лаос, Бангладеш, Камбоджа, В'єтнам, острови Шрі-Ланка, Таїланд, Борнео	1820	Т
<i>U. hispida</i> Lam., ендемік Цнт. та Пд. Америки	1791	Пр, Т
<i>U. holtzei</i> F. Muell., Австралія	1893	Вр
<i>U. humboldtii</i> Schomb., ендемік Пд. Америки (Бразилія, Гвіяна, Венесуела)	1841	Пр, Т, Е
<i>U. huntii</i> P. Taylor, ендемік Бразилії	1986	Т
<i>U. hydrocarpa</i> Vahl, тропіки Пн. та Пд. Америки	1804	Впр
<i>U. inaequalis</i> A. DC., Пд.-Зх. Австралія	1844	Т
<i>U. nflat</i> (A. Rich.) Alain, (Bas.: <i>Drosera incisa</i>), о. Куба	1956	Впр
<i>U. inflata</i> Walt., Пн.-Сх. Америки	1788	Впр
<i>U. inflexa</i> Forsk., Тропічна Африка, о. Мадагаскар, Індія	1775	Впр
<i>U. intermedia</i> Hayne, Пн. Америка, Азія, Європа	1800	Нзр
<i>U. inthanonensis</i> Suksathan & J.Parn., Таїланд	2010	Е
<i>U. involvens</i> Ridl., Південно-Сх. Азія, Бірма, Малайзія, Таїланд, Пн.-Сх. Австралія	1895	Т
<i>U. jackii</i> J. Parn., ендемік Таїланду	2005	Т
<i>U. jamesoniana</i> Oliv., Ц. Америка та пн.-захід Пд. Америки	1860	Е
<i>U. juncea</i> Vahl, Ц., Пд. та Пн. Америка	1804	Т
<i>U. kamienskii</i> F. Muell., Австралія	1893	Т
<i>U. kenneallyi</i> P. Taylor, ендемік Зх. Австралії	1986	Т
<i>U. kimberleyensis</i> C. A. Gardn., Австралія	1930	Т
<i>U. kumaonensis</i> Oliv., Індія, Непал, Китай	1859	Т, Е, Л
<i>U. laciniata</i> St. Hil. & Gir., Бразилія	1838	Т
<i>U. lasiocaulis</i> F. Muell., Австралія	1885	Т
<i>U. lateriflora</i> R. Br. Австралія	1810	Т
<i>U. laxa</i> St. Hil. & Gir. Аргентина, Парагвай, Бразилія	1838	Т
<i>U. lazulina</i> P. Taylor, Індія	1984	Т
<i>U. leptoplectra</i> F. Muell., Австралія	1885	Пр, Т
<i>U. leptorhyncha</i> Schwarz, Австралія	1927	Т
<i>U. letestui</i> P. Taylor, ендемік ПАР	1989	Т
<i>U. limosa</i> R. Br., ендемік Австралії, Пд.-Сх. Азії (Лаос, Китай, Малайзія, острови Нова Гвінея, Таїланд, В'єтнам)	1810	Пр, Т
<i>U. livida</i> E. Mey., Ефіопія, Капська провінція, о. Мадагаскар, Мексика	1837	Т
<i>U. lloydii</i> Merl ex F. E. Lloyd, Ц. та Пд. Америка	1932	Т
<i>U. longeciliata</i> A. DC., ендемік Пд. Америки	1844	Т
<i>U. longifolia</i> Gardn., ендемік Бразилії	1842	Т, Л
<i>U. lowriei</i> R. W. Jobson, Австралія (Квінсленд)	2013	Пр, Т

Продовжен

Назва виду та поширення	Рік відкриття	Екобіоморфологічні особливості
<i>U. macrocheilos</i> (P. Taylor) P. Taylor (Bas.: <i>U. micropetala</i> var. <i>macrocheilos</i>), троп. Африка	1986	Т
<i>U. macrorhiza</i> Le Conte, Пн. Америка, Сх. Азія	1824	Впр
<i>U. malabarica</i> Janarthanam & Ненгу, ендемік Пд. Індії	1989	Л
<i>U. mangshanensis</i> G. W. Hu, Китай	2007	Т
<i>U. mannii</i> Oliv., ендемік Тропічної Африки	1865	Е
<i>U. menziesii</i> R. Br., ендемік Зх. Австралії	1810	Т
<i>U. meyeri</i> Pilger, Бразилія	1901	Т
<i>U. microcalyx</i> (P. Taylor) P. Taylor (Bas.: <i>U. welwitschii</i> var. <i>microcalyx</i>), Тропічна Африка	1971	Т
<i>U. micropetala</i> Sm., ендемік Ц. та Зх. Африки	1819	Т
<i>U. minor</i> L., Пн. Америка, Азія, Європа	1753	Нзр
<i>U. minutissima</i> Vahl, Азія, Австралія, Японія, о. Нова Гвінея	1804	Т
<i>U. mirabilis</i> P. Taylor, Пд. Америка, Венесуела	1986	Р
<i>U. monanthos</i> Hook. F., Австралія, Тасманія, о-ви Нової Зеландії	1860	Т
<i>U. moniliformis</i> P. Taylor, о. Шрі-Ланка	1986	Л
<i>U. muelleri</i> Kam., Пн. Австралія, Папуа, о. Нова Гвінея	1894	Впр
<i>U. multicaulis</i> Oliv., Китай, Індія, Непал	1859	Л
<i>U. multifida</i> R. Br., Пд.-Зх. Австралія	1810	Т
<i>U. myriocista</i> St. Hil. & Gir., ендемік Пд. Америки (Аргентина, Болівія, Бразилія, Гуйяна, Тринідад, Венесуела)	1838	Впр
<i>U. nana</i> St. Hil. & Gir., Пд. Америка (Бразилія, Гуйяна, Суринам, Венесуела)	1838	Т
<i>U. naviculata</i> P. Taylor, Бразилія, Венесуела	1967	Впр
<i>U. nelumbifolia</i> Gardn., ендемік Бразилії	1852	Е
<i>U. neottiioides</i> St. Hil. & Gir., Бразилія, Колумбія, Венесуела	1838	Р
<i>U. nephrophylla</i> Benj., ендемік Бразилії	1847	Л
<i>U. nervosa</i> G. Weber ex Benj., Пд. Америка	1847	Т
<i>U. nigrescens</i> Sylven, ендемік Бразилії	1909	Т
<i>U. novae-zelandiae</i> Hook. f., о. Нова Зеландія	1853	Т
<i>U. ochroleuca</i> Hartm., Європа, Японія, Пн.-Зх. Америка	1857	Нзр
<i>U. odontosepala</i> Stapf, Тропічна Африка	1912	Т
<i>U. odorata</i> Pellegr., Пд. Азія	1920	Т
<i>U. olivacea</i> Wright ex Griseb., схід Пн. Америки, Пд. Америка	1866	Впр
<i>U. oliveriana</i> Steyerem., Венесуела, Амазонія, Колумбія	1953	Р
<i>U. panamensis</i> Steyerem. ex P. Taylor, Ц. Америка, Панама	1986	Л
<i>U. parthenopipes</i> P. Taylor, ендемік Бразилії	1986	Т
<i>U. paulineae</i> Lowrie, ендемік Зх. Австралії	1998	Т
<i>U. pentadactyla</i> P. Taylor, Тропічна Африка	1954	Т
<i>U. peranomala</i> P. Taylor, ендемік Китаю	1986	Л
<i>U. perversa</i> P. Taylor, ендемік Мексики	1986	Впр

Продовження таблиці 1

Назва виду та поширення	Рік відкриття	Екобіоморфологічні особливості
<i>U. petersoniae</i> P. Taylor, ендемік Мексики	1986	Л
<i>U. petertaylorii</i> Lowrie, Південно-Зх. Австралія	2002	Т
<i>U. phusoidaoensis</i> Suksathan & J. Parn., Таїланд	2010	Л
<i>U. physoceras</i> P. Taylor, ендемік Бразилії	1986	Т
<i>U. pierrei</i> Pellegr., п-ів Індокитай (Таїланд, В'єтнам)	1920	Т
<i>U. platensis</i> Speg., ендемік Пд. Америки	1899	Впр
<i>U. pobeguinii</i> Pellegr., ендемік Африки	1914	Т
<i>U. poconensis</i> Fromm-Trinta, ендемік Пд. Америки (Бразилія, Болівія, Аргентина)	1985	Впр
<i>U. podadena</i> P. Taylor, Африка	1964	Т
<i>U. polygaloides</i> Edgew., Індія, Зх. Бенгал, о. Шрі-Ланка	1847	Т
<i>U. praelonga</i> St. Hil. & Gir. Пд. Америка (Аргентина, Бразилія, Парагвай)	1838	Т
<i>U. praeterita</i> P. Taylor, ендемік Індії	1983	Т
<i>U. praetermissa</i> P. Taylor, ендемік Ц. Америки: Коста-Ріка, Нікарагуа, Панама	1977	Е, Т
<i>U. prehensilis</i> E. Mey., тропічна Африка (Ангола, ПАР, ДР Конго, Ефіопія, Кенія, о. Мадагаскар), Пд. Африка, Танзанія, Замбія, Зімбабве	1837	Т
<i>U. pubescens</i> Sm., Індія, Тропічна Ц., Пд. Африка	1819	Т, Л
<i>U. pulchra</i> P. Taylor, ендемік о. Нова Гвінея	1977	Т, Л
<i>U. punctata</i> Wall. ex A. DC., Борнео, Бірма, Китай, Малайзія, о. Суматра, В'єтнам, Таїланд	1844	Впр
<i>U. purpurea</i> Wlat., Пн. Америка, Куба, Гондурас	1788	Впр
<i>U. purpureocaerulea</i> St. Hil. & Gir., енд. Бразилії	1838	Т
<i>U. pusilla</i> Vahl, Ц., Пд. Америка (Аргентина, Перу, Болівія, Бразилія, Колумбія, Коста-Ріка, о-ви Куба, Ямайка, Домінік. Респ., Пуерто-Ріко, Венесуела, Еквадор, Мехіко, Гуйяна, Гондурас, Нікарагуа, Панама, Парагвай, Суринам, Тринідад	1804	Т
<i>U. quelchii</i> N. E. Br., ендемік Гуйяна та Венесуели	1901	Т, Е
<i>U. quinquedentata</i> F. Muell. ex P. Taylor, Австралія	1986	Т
<i>U. radiata</i> Small, Пн. Америка	1903	Впр
<i>U. raynalii</i> P. Taylor, ендемік тропічної Африки	1986	Впр
<i>U. recta</i> P. Taylor, Індія Непал, Бутан, Китай	1986	Т
<i>U. reflexa</i> Oliv., ендемік Африки, о. Мадагаскар	1865	Впр
<i>U. regia</i> Zamudio & Olvera, ендемік Мексики	2009	Л
<i>U. reniformis</i> St. Hil., ендемік Бразилії	1830	Пр, Т, Е
<i>U. resupinata</i> Greene, Схід Канади, Схід Пн. Америки, пн. частина Пд. Америки	1840	Пр
<i>U. reticulata</i> Sm., Індія, о. Шрі-Ланка	1805	Пр
<i>U. rhododactylos</i> P. Taylor, ендемік Пн. Австралії	1986	Пр
<i>U. rigida</i> Benj., ендемік Зх. Тропічної Африки	1847	Р
<i>U. rostrata</i> A. Fleischm. & Rivadavia, енд. Бразилії	2009	Т
<i>U. salwinensis</i> Hand.-Mazz., Китай (Пн.-зх. Юаня, Пн.-зх. Хізангу (Тібет)	1936	Л
<i>U. sandersonii</i> Oliv., Пд. Африка	1865	Л

Продовження таблиці 1

Назва виду та поширення	Рік відкриття	Екобіоморфологічні особливості
<i>U. sandwithii</i> P. Taylor, ендемік Бразилії, Гвіяна, Суринам, Венесуела	1967	Т
<i>U. scandens</i> Benj., Африка, Азія	1847	Т
<i>U. schultesii</i> Fernandez-Perez, ендемік Пд. Америки (Колумбія, Венесуела)	1964	Т
<i>U. simmonsii</i> Lowrie, Cowie & Congan, ендемік Австралії (Північний Квінсленд)	2008	Т
<i>U. simplex</i> R. Br., ендемік Зх. Австралії	1810	Т
<i>U. simulans</i> Pilger, тропічні Африка, Америка	1914	Т
<i>U. singeriana</i> F. Muell., Пн. та Зх. Австралії	1891	Т
<i>U. smithiana</i> R. Wight, Індія	1849	Пр, Т
<i>U. spinomarginata</i> Suksathan & J. Parn., Таїланд	2010	Т,Л
<i>U. spiralis</i> Sm., Тропічна Африка	1819	Т
<i>U. spruceana</i> Benth. ex Oliv., Пд. Америка (Бразилія, Венесуела)	1860	Пр, Т
<i>U. stanfieldii</i> P. Taylor, ендемік Ц. та Пд. Америки	1963	Пр, Т
<i>U. steenisii</i> P. Taylor, ендемік о. Суматра	1986	Т, Л
<i>U. stellaris</i> L. f., Африка, троп. Азія, Пн. Австралія	1781	Впр
<i>U. steyermarkii</i> P. Taylor, ендемік Венесуели	1967	Л
<i>U. striata</i> Le Conte ex Torr., Пн. Америка	1819	Пр
<i>U. striatula</i> Sm., від Тропічної Африки до о. Нова Гвінея	1819	Е, Л
<i>U. stygia</i> Thor, Пн. Європа, Пн. Америка	1988	Нзр
<i>U. subramanyamii</i> Janarthanam & Henry, енд. Індії	1989	Т
<i>U. subulata</i> L., Нова Шотландія, Аргентина, троп. Африка, о. Мадагаскар, Таїланд, Португалія	1753	Т
<i>U. tenella</i> R. Br., Пд. та Пд.-Зх. Австралія	1810	Т
<i>U. tenuicaulis</i> Miki, Пд. Африка, Європа, Азія, тропічна Африка, Австралія, о. Нової Зеландії	1935	Пр
<i>U. tenuissima</i> Tutin, ендемік Пд. Америки	1934	Т
<i>U. terrae-reginae</i> P. Taylor, Австралія	1986	Т
<i>U. tetraloba</i> P. Taylor, ендемік о. Нова Гвінея та Сьєрра-Леоне	1963	Р
<i>U. tortilis</i> Welw. ex Oliv., тропічна Африка	1865	Т
<i>U. trichophylla</i> Spruce ex Oliv., Ц. та Пд. Америка	1860	Пр, Т
<i>U. tricolor</i> St. Hil., ендемік Пд. Америки	1833	Т
<i>U. tridactyla</i> P. Taylor, ендемік Зх. Австралії	1986	Т
<i>U. tridentata</i> Sylven, Пд. Бразилія, Уругвай, Аргентина	1909	Т
<i>U. triflora</i> P. Taylor, Пн. Австралія	1986	Т
<i>U. triloba</i> Benj., Пд. Америка	1847	Т
<i>U. troupinii</i> P. Taylor, ендемік Африки (ДР Конго)	1971	Т
<i>U. tubulata</i> F. Muell., Зх. Австралія	1875	Впр
<i>U. uliginosa</i> Vahl, Пд.-Сх. Азія, Океанія, Австралія	1804	Пр, Т
<i>U. uniflora</i> R. Br., Пн.-сх. Австралія, Тасманія	1810	Т
<i>U. unifolia</i> Ruiz & Pav., Пн. та Пд. Америка	1797	Т,Е
<i>U. violacea</i> R. Br., Австралія	1810	Т
<i>U. viscosa</i> Spruce ex Oliv., Ц. та Пд. Америка	1860	Пр, Т
<i>U. vitellina</i> Ridl., ендемік Малайзії	1923	Т

Назва виду та поширення	Рік відкриття	Екобіоморфологічні особливості
<i>U. volubilis</i> R. Br., ендемік пд.-зх. частини Зх. Австралії	1810	Нзр
<i>U. vulgaris</i> L. (tirpus), Азія, Європа	1753	Впр
<i>U. warburgii</i> Goebel, Китай	1891	Т
<i>U. warmingii</i> Kam., ендемік Пд. Америки (Болівія, Бразилія, Венесуела)	1894	Впр
<i>U. welwitschii</i> Oliv., ендемік Тропічної Африки	1865	Т
<i>U. westonii</i> P. Taylor, ендемік Зх. Австралії (Національний парк «Капе ле Гранде»)	1986	Т
<i>U. wightiana</i> P. Taylor, ендемік Індії	1986	Т

Впр – вільноплаваючі рослини; Вр – водні рослини; Нзр – не закріплені рослини;
 Нзпр – не закріплені, підводні рослини; Пр – підводні рослини; Р – реофіти;
 Т – терастральні; Е – епіфіти; Л – літофіти.

2. Біоморфологічні особливості представників роду *Utricularia* L.



А



Б

Рис. 2. Пухирці-пастки водного виду *Utricularia gibba* L.:

А – стебла з пухирцями-пастками; Б – пухирець-пастка, х 600

Види роду *Utricularia* – водні, терастральні, рідше літофіти чи епіфіти із черговими або зібраними в розетки листками, багаторічні й однорічні трав'янисті рослини. Вони ростуть у прісноводних водоймах, на болотах, у вологих місцях. Здебільшого це представники сфагнових торф'яників, гіпново-трав'яних боліт, з їхнім специфічним гідрологічним режимом, який і зумовив своєрідний морфогенез видів. Рід *Utricularia* дістав свою назву через те, що рослини на пагонах (стеблового походження) у воді або у вологому ґрунті формують пухирці – *utriculi* (рис. 2 (А, Б)), які призначені для ловлі дрібних рачків, циклопів, дафній, пуголовків, рибок і комах. Ця особливість

вперше була помічена й описана в 1874 р. німецьким ботаніком і бактеріологом, професором Коном Фердинандом Юліусом (F.J. Cohn), який знайшов у пухирцях водних видів *Utricularia* велику кількість дрібних ракоподібних, водних тварин і водоростей. Пізніше ці дослідження були повторені Ч. Дарвіном²⁵. Життєва форма інтродукованих видів *Utricularia*, яка визначена за С. Гейні²⁶, – плейстофіти та водні гемікриптофіти, улігінозофіти, стеноулігінозофіти, геліофіти, гідатофіти, утриулярєди, ентомофіли, гідрохори. Життєвий цикл водних видів пов'язаний із гідрофазою та прибережною екофазою. У терастральних – із лімнофазою, прибережною та болотною екофазою. Водні види – R-, K-стратегі. Терастральні – S-стратегі²⁷. Тип «пасток» – засмоктувальний, що зумовлено особливостями зростання рослин. Цей тип характеризується утворенням пухирців на пагоні. Пухирці мають отвори, які затуляє вільно звисаючий клапан. Спеціальні залози викачують із пухирця майже всю воду, щоб клапан щільно затулювався під тиском води ззовні. Потім виділяється цукриста речовина, що приваблює водну здобич. Щетинки спрямовують здобич до клапана, який швидко відчиняється, щойно жертва торкнеться сигнальних волосків. Тиск змушує клапан відчинитися в середину, унаслідок чого здобич разом із водою засмоктується в пухирець. Далі клапан швидко затуляється, вода викачується і розпочинається перетравлювання улову²⁸. У 2011 р. дослідники Франції та Німеччини визнали види роду *Utricularia* блискавично швидкими хижими рослинами у світі⁴. Під час дослідження пухирців було встановлено, що коли вони «здуваються», у стінках накопичується значна енергія пружності, як у натягнутий тятиві лука. В умовах інтродукції квітування видів роду спостерігається із червня до вересня включно, утворення плодів – із липня до жовтня. Відновлюються рослини вегетативно (пагонами і туріонами) та насінням. З морфологічного погляду рід характеризується цілковитою відсутністю кореневої системи і незвичайною пластичністю, або мінливістю решти вегетативних органів. Водні форми (до числа яких належать і всі види, що трапляються в Україні та Співдружності Незалежних Держав) можна поділити на дві групи. Перші – утворюють тільки пагони, що вільно плавають у воді (недалеко від поверхні), густо вкриті дуже розчленованим листками, окремі частки яких мають вигляд

²⁵ Холодний М. Комахоїдні рослини. Київ : Видав-во Академії наук УРСР, 1938. 108 с.

²⁶ Hejný S. Okologické charakteristiky der Wasser und Sumpfpflanzen in den slowakischen Tiefebeneben. Bratislava : Vyd-vo SAV, 1960. 487 S.

²⁷ Hejný S. Okologické charakteristiky der Wasser und Sumpfpflanzen in den slowakischen Tiefebeneben. Bratislava : Vyd-vo SAV, 1960. 487 S.

²⁸ Fenner C. Beiträge zur Kenntnis der Anatomie, Entwicklungsgeschichte und Biologie der Laubblätter und Drüsen einiger Insektivoren. Allg. Bot. Z. 93, 1904. S. 335–434.

коротких ниток, або щетинок. Другі – крім пагонів, що плавають, мають ще інші, які можна назвати якірними, оскільки вони відходять униз і проникають у донний мул, закріплюючи рослину на місці.

Якірні пагони відрізняються від вільно плаваючих тим, що листки їх редуковані. І перші, і другі мають пухирці, які призначені для ловлі здобичі і морфологічно являють собою видозмінені частини листка. У водних видів *U. vulgaris* L. і *U. neglecta* Lehm. є так звані повітряні пагони, спрямовані завжди до поверхні води; вони виступають над нею і покриті на верхівці лускатими листками. Оскільки ці листки на зовнішній поверхні мають багато продихів, їх вважають органами газообміну. У деяких тропічних видів вони досягають особливо великого розвитку і мають вигляд довгих білих ниток, які стирчать своїми верхівками з води. Під час квітучання всі представники роду *Utricularia* утворюють довгий вертикальний квітконіс. У водних видів він завжди виступає над поверхнею води, до того ж при основі його іноді спостерігаються особливі пристосування – плавальні пухирці, за допомогою яких квітконіс зберігає своє вертикальне положення. Це досить об'ємні вирости, що нагадують подушечки із численними розгалуженнями (рис. 3). Усередині вони мають багато камер, відділених одна від одної тонкими перегородками і наповнених повітрям. Квітки у видів *Utricularia* зигоморфні, двостатеві, зібрані в китицеподібні, колосоподібні або поодинокі суцвіття (рис. 4 (А, В)). Чашечка дволопатева або 4–5-тилопатева, що залишається при плодах. Двогубий віночок із короткою трубкою має при основі шпорки з мішкоподібним придатком. Верхня губа віночка дволопатева, нижня – трилопатева або суцільна. Тичинки – дві, із плоскими розширеними нитками, що прикріплені до основи віночка. Пиляки одно- або рідше двогнізді. Гінецей із двох плодолистиків; зав'язь верхня, одногніздна, із численними насінними зачатками; стовпчик дуже короткий, із дволопатеvim рильцем, із нерівними лопатями. Плід – одногніздний, коробочка шароподібною або яйцеподібною форми, іноді видовжений. Розкривається двома або чотирма стулками з нерівними частинами, рідше він однонасінний і не розкривається. Насіння дрібне, із слабо розвиненим ендоспермом. Перехресне запилення у видів роду *Utricularia* в помірній зоні забезпечується комахами (бджоли, джурчалки, мурахи та мухи), яких приваблює нектар, що знаходиться у шпорці. Вказівником нектару для комах у видів роду *Utricularia* (приклад – *U. vulgaris* L.) є помаранчеві смуги на здутті нижньої губи. У *U. vulgaris* здуття на нижній губі, що слугує місцем посадки комах, щільно закриває вхід у квітку. Під вагою комах нижня губа відхиляється вниз, відкриваючи вхід у квітку, а пиляки, що щільно прилягають до верхньої губи, торкаються голови та спинки комах. На нижній лопаті рильця наявні жорсткі сосочки, наче зубчики гребінки, при русі над якими комахи знімають пилок із волосків. За відсутності

комахи може відбуватися самозапилення, завдяки тому, що нижня лопать рильця, яка нависає над пиляками, завертається таким чином, що поверхня рильця їх торкається. У видів *Utricularia* трапляється клейстогамія (самозапилення і самозапліднення закритих квіток). Насіння більшості видів *Utricularia* (як і всієї родини *Lentibulariaceae*) поширюються птахами, до лап яких воно прилипає, або розноситься течією води. Птахи розносять також частини рослин. У деяких видів (*U. rigida* Benj.) поверхня насінин вкрита клейкою речовиною, що перешкоджає їх змиванню течією. Насіння епіфітних видів (*U. striatula* Sm. і *U. nelumbifolia* Gardn.) мають крючечки, якими вони кріпляться за мох, а деякі види (*U. mannii* Oliv.) утворюють декілька тисяч дуже дрібних насінин, що схожі за формою на насіння орхідей і поширюються вітром.



Рис. 3. Квітконіс водної рослини *Utricularia intermedia* Hayne із плавальними пухирцями



А



Б

**Рис. 4. Квітки інтродукованих видів *Utricularia* L.:
А – водний вид *U. gibba* L.; Б – терастральний вид *U. livida* E. Mey.**



Рис. 5. Туріони водної рослини *Utricularia vulgaris* L.

У рослин помірних зон із настанням осінніх холодів (особливо у водних видів) на кінцях вегетативних пагонів утворюються зимові бруньки – туріони (відгілки, за В. Гьобелем²⁹) (рис. 5). Вони мають округлу форму і складаються із щільно притиснених один до одного листків із великим запасом поживних речовин. Відділившись від материнської рослини, ці бруньки падають на дно водойми, тут перезимовують. Весною вони починають розвиватися, пагони, що з них утворились, стаючи

²⁹ Goebel W. Insektivores. Pflanzenbiologische Schilderungen. II-ter Teil. Marburg : N.C. Elwert'sche Verlagsbuchhandlung, 1891. S. 51–174.

легшими за воду (унаслідок проникнення повітря в міжклітинні простори), спливають на поверхню. Наводимо біоморфо-екологічну характеристику природних видів, поширених в Україні: *Utricularia australis* – водна, трав'яниста, багаторічна рослина, що вільно плаває в поверхневому шарі води, плейстофіт. Коренева система редукована. Стебла завдовжки 10–60 см, інколи можуть сягати 1,5 м. Листки кількарізково розсічені на ниткоподібно-лінійні частки, частина яких перетворена на повітряні ловчі пухирці, кількість яких на кожному з пагонів коливається від 80 до 200 штук. Суцвіття – 3–12-квіткові китеці – виступає над водою. Вісь суцвіття змієподібно вигнута та потоншується біля верхівки. Квітконіжки у 3–5 разів довші за приквіттки. Віночок 12–18 мм завдовжки, жовтий із червоними смужками, двогубий. Верхня губа у 2–3 рази довша за випуклу нижню. Шпорка загострена, завдовжки 0,5–7,5 мм. Маточка з майже сидячою дволопатевою приймочкою складається із двох плодолистків. Тичинки вільні. Пилкові зерна сплюснено-кулясті, в обрисі з полюса 12–15-лопатеві, з малопомітною текстурою³⁰. Плід – багатонасінна куляста коробочка завширшки 0,4 мм. Вид віддає перевагу стоячим або малопроточним, чистим і добре прогрітим водоймам, але, на відміну від інших видів, полюбляє воду з високим вмістом мінеральних солей. Рослини зростають у ставках, меліоративних каналах, старицях, озерах, які живляться водою мінеральних джерел. До значень рН невибаглива – переносить як лужні, так і кислі показники. У передгір'ях підіймається до висоти 100–115 м над рівнем моря. Формує рослинні асоціації, у яких частка цього виду доходить до 20–80%. Квітнуть природні популяції в червні – липні, плодоносять у серпні – вересні. Інтродуковані рослини квітнути починають у кінці травня, масово – у серпні, поодинокі – у вересні³¹. Плодоношення в інтродукованих рослин не спостерігалось, розмножуються вегетативно³². Неприятливі умови рослини переносить за

³⁰ Цимбалюк З., Мосякін С., Безусько Л. Порівняльно-морфологічна характеристика пилкових зерен видів *Pinguicula* L. та *Utricularia* L. флори України. *Український ботанічний журнал*. 2007. Т. 65. № 4. С. 520–534.

³¹ Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Біоморфологічні особливості роду *Utricularia* L. у Ботанічному саду ім. акад. О.В. Фоміна. *Вісник Київського університету. Інтродукція та збереження рослинного різноманіття*. 2016. Вип. 1 (34) 16. С. 14–18 ; Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Систематична характеристика колекції комахоїдних рослин Ботанічного саду ім. акад. О.В. Фоміна (родина *Lentibulariaceae* Rich., рід *Utricularia* L.). *Природничий альманах. Біологічні науки* : збірник наукових праць. Вип. 23. Херсон, 2016. С. 63–75.

³² Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Біоморфологічні особливості роду *Utricularia* L. у Ботанічному саду ім. акад. О.В. Фоміна. *Вісник Київського університету. Інтродукція та збереження рослинного різноманіття*. 2016. Вип. 1 (34) 16. С. 14–18 ; Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Систематична характеристика колекції комахоїдних рослин Ботанічного саду ім. акад. О.В. Фоміна (родина *Lentibulariaceae* Rich., рід *Utricularia* L.). *Природничий альманах. Біологічні науки* : збірник наукових праць. Вип. 23. Херсон, 2016. С. 63–75; Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Видовий склад роду *Utricularia* L. та його екобіоморфологічні особливості (родина *Lentibulariaceae* Rich.). *Природничий альманах. Біологічні науки* : збірник наукових праць. Вип. 23. Херсон, 2016. С. 43–62.

допомогою особливих зимуючих бруньок (туріонів). Первинний ареал охоплював Австралію та північну частину Нової Зеландії, звідки цей вид поширився до теплих і помірних регіонів інших континентів. Нині *U. australis* можна знайти в Китаї, на Японських островах, у Центральній та Південній Африці, а в Європі він розповсюджений по всіх узбережних ділянках, включно із Середземномор'ям, Атлантичним узбережжям, півднем Скандинавії, заходом європейської частини Росії. В Україні її вперше описали на Закарпатті³³.

Utricularia gibba – водна, дрібна, трав'яниста багаторічна рослина, плейстофіт. Коренева система редукована. Стебла завдовжки 15–20 см, галузчасті. Листки чергові, численні, вильчасто розсічені (до 4–8 сегментів), завдовжки 0,5–1,5 см, завширшки 0,1–3,0 мм. Пухирці яйцеподібні на ніжці, 1,0–2,5 мм завдовжки. Вхід до пухирця боковий, має два головних, вильчастих придатки, менші з них розміщені на вході до пухирця. Суцвіття – 6–12-квіткові, китиці на квітконосі 15–20 (30) см заввишки, що підіймається над поверхнею води. Квітки на квітконіжках. Віночок двогубий, жовтий із червоними смужками. Верхня губа округла, пласка, ділиться на три долі. Шпорка циліндрична з мішкоподібним придатком. Нижня губа менша за верхню, еліптична, майже округла. Плід – багатонасінна куляста коробочка завширшки 0,2–0,3 мм. Рослина зростає у прісних замкнутах та малопроточних водоймах – озерах, старицях, канавах і мочарах. Віддає перевагу добре освітленим водоймам (геліофіт) із мулувато-піщаним або мулувато-торфовим дном. Полюбує воду з кислою реакцією, низьким вмістом мінеральних речовин і досить високим вмістом органічних. Різке коливання рівня води переносить погано. Квітування природних популяцій зазначено в липні – серпні, плодоносить (рідко) у вересні. Інтродуковані рослини квітнути починають у кінці липня та продовжують до вересня включно. У відтворенні цієї рослини головну роль відіграє вегетативне розмноження поділом рослини на частини. В умовах інтродукції не плодоносить³⁴. Ареал – пантропічний, охоплює Сполучені Штати Америки (крім Аляски та гірських районів), Канаду, Центральну і Південну Америку, Австралію, Африку, Азію, Китай, Японію, Іспанію, Тасманію, Нову Гвінею, північну частину Нової Зеландії. У природі рослини утворюють локальні скупчення та куртини. Плаває у верхніх шарах води на нитчастих водоростях, відмерлих та живих рослинах, використовуючи їх як опору під час

³³ *Utricularia australis* R. Br. (Lentibulariaceae) – новий вид для флори Прикарпаття / І. Данилик та ін. *Український ботанічний журнал*. 2007. Т. 64. № 2. С. 242–246.

³⁴ Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Біоморфологічні особливості роду *Utricularia* L. у Ботанічному саду ім. акад. О.В. Фоміна. *Вісник Київського університету. Інтродукція та збереження рослинного різноманіття*. 2016. Вип. 1 (34) 16. С. 14–18 ; Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Систематична характеристика колекції комахоїдних рослин Ботанічного саду ім. акад. О.В. Фоміна (родина Lentibulariaceae Rich., рід *Utricularia* L.). *Природничий альманах. Біологічні науки* : збірник наукових праць. Вип. 23. Херсон, 2016. С. 63–75.

квіткування. На скорочення популяцій впливають різкі зміни рівня води, її забруднення, проведення меліораційних робіт.

Utricularia intermedia Наупе – водна, трав’яниста, багаторічна рослина, плейстофіт. Коренева система редукована. Стебла завдовжки 10–20 см. Вегетативні пагони двох типів: одні несуть зелені листки із загостреними, щетиноподібними дихотомічно розсіченими долями. Інші, безбарвні, мають пухирці із клапанами. Листки завдовжки 0,4–20 мм, завширшки 0,7–32 мм, пухирці до 0,5 мм завширшки. Суцвіття – 2–6-квіткові китиці, що підіймаються над поверхнею води на 10–20 см. Квітки двостатеві, 12–15 мм завдовжки. Віночок двогубий, жовтий із червоними смужками. Нижня губа округла, пласка, тупа. Шпорка циліндрична. Плід – куляста коробочка завширшки 0,3–0,4 мм. Рослина зростає у прісних замкнутих водоймах, на болотах і торфовищах, на глибині 10–150 см. Віддає перевагу водоймам із постійним рівнем води, низьким або середнім вмістом органічних речовин, мулувато-торфовими чи торфовими донними відкладеннями, часто утворює угруповання з видами роду *Sphagnum* L. або близьким видом – *U. Minor* L. Початок квіткування природних популяцій зазначений у червні, рясне квіткування починається в липні і триває до серпня. Плодоносить (рідко) у вересні. В умовах інтродукції квіткування спостерігається з липня і триває до вересня. Плодоносить із вересня до жовтня, за умов штучного запилення. Несприятливі умови рослини переносять за допомогою туріонів, вони ж є і головним засобом вегетативного розмноження³⁵. Насіннєве відтворення відіграє другорядну роль. Ареал виду циркумполярний, що охоплює помірні області Євразії та Північної Америки. Розповсюджений по всій Європі, від Скандинавії до Середземномор’я, а також у Сибіру, на Далекому Сході, Кавказі, Японських островах і в Китаї. В Україні *U. intermedia* поширена переважно в Поліссі, лише зрідка – у Лісостепі. Найбільшими загрозами для виду *U. intermedia* є різке коливання рівня води у водоймах, її забруднення, а також осушення водойм.

Utricularia minor – водна, трав’яниста, багаторічна рослина, що плаває у воді або лежить у прибережному мулі, плейстофіт. Коренева система редукована. Туріони голі. Пагони завдовжки 5–20 (зрідка до 40) см. Листки чергові, дихотомічно розсічені на вузьколінійні долі, усі однакові за будовою, несуть ловчі пухирці завширшки 1–1,5 мм. Кожна доля завдовжки 0,2–18 мм, завширшки

³⁵ Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Біоморфологічні особливості роду *Utricularia* L. у Ботанічному саду ім. акад. О.В. Фоміна. *Вісник Київського університету. Інтродукція та збереження рослинного різноманіття*. 2016. Вип. 1 (34) 16. С. 14–18 ; Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Систематична характеристика колекції комахоїдних рослин Ботанічного саду ім. акад. О.В. Фоміна (родина *Lentibulariaceae* Rich., рід *Utricularia* L.). *Природничий альманах. Біологічні науки* : збірник наукових праць. Вип. 23. Херсон, 2016. С. 63–75.

0,4–20 мм. Суцвіття – 2–6-квіткові китиці на квітконосі 5–15 см заввишки, що підіймається над поверхнею води. Віночок 0,7–12 мм завдовжки, світло-жовтий із червоними смужками, із короткою трубочкою та двогубим відгином. Шпорка коротка, нижня губа віночка видовжена. Плід – багатонасінна куляста коробочка завширшки 0,2–2,5 мм. Рослина зростає у прісних замкнутих та малопроточних водоймах – озерах, старицях. Віддає перевагу добре освітленим водоймам (геліофіт) із мулувато-піщаним або мулувато-торфовим дном, також може зростати на обводнених торфовищах, на глибині 5–100 см. Полюбляє воду з кислою реакцією, низьким вмістом мінеральних речовин і досить високим вмістом органічних. Різке коливання рівня води переносить погано. У природі квітує в липні – серпні, плодоносить (рідко) у вересні. Інтродуковані рослини квітнування починають у кінці липня та продовжують до вересня включно. У відтворенні цієї рослини головну роль відіграє вегетативне розмноження за допомогою туріонів або поділом рослини на частини. У природі насіннєве розмноження другорядне та спостерігається зрідка. Для отримання насіння в умовах інтродукції необхідне штучне запилення³⁶. Ареал охоплює помірні області Євразії. Рослини *U. minor* зростають у водоймах Середньої, Західної Європи, Скандинавії, Сибіру, Далекого Сходу, Японських островів, Китаю, Гімалаїв, Середньої Азії, Кавказу, а також у Північній Америці. В Україні *U. minor* поширена переважно в Поліссі, інколи – у Лісостепі, у степових районах трапляється в долинах великих річок. У природі рослини утворюють локальні скупчення, після їх відмирання рештки складають основу новоутвореного шару торфу. На скорочення популяцій впливають різкі зміни рівня води, її забруднення, проведення меліораційних робіт.

Utricularia vulgaris – водна, трав'яниста, багаторічна рослина, що вільно плаває в поверхневому шарі води або заякоряється у придонному шарі мулу, плейстофіт. Коренева система редукована. Туріони – кулясті, до 1 см діаметром. Стебла завдовжки 25–80 (зрідка до 100) см. Листки чергові, густо вкриті розсіченими на ниткоподібні та лінійні частки, несуть ловчі пухирці завширшки 0,2–0,3 мм. Кожна доля завдовжки 1,0–2,5 см, завширшки 0,5–10 мм. Суцвіття – 4–15-квіткові китиці на квітконосі 15–40 см заввишки,

³⁶ Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Біоморфологічні особливості роду *Utricularia* L. у Ботанічному саду ім. акад. О.В. Фоміна. *Вісник Київського університету. Інтродукція та збереження рослинного різноманіття*. 2016. Вип. 1 (34) 16. С. 14–18 ; Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Систематична характеристика колекції комахоїдних рослин Ботанічного саду ім. акад. О.В. Фоміна (родина *Lentibulariaceae* Rich., під *Utricularia* L.). *Природничий альманах. Біологічні науки* : збірник наукових праць. Вип. 23. Херсон, 2016. С. 63–75.

що підіймається над поверхнею води. Віночок 0,7–12 мм завдовжки, світло-жовтий. Зів віночка (місце переходу трубки віночка у відгин) червоно-брунатний. Верхня губа округла, 0,7–10 мм завдовжки. Шпорка конусоподібна, 0,6–0,8 мм завдовжки, нижня губа віночка має знизу опушення 13–16 мм завдовжки. Плід – багатонасінна куляста коробочка завширшки 0,6 мм. Насіння численне, дрібне. Рослина зростає у прісних замкнутих та малопроточних водоймах – озерах, старицях і канавах. Віддає перевагу добре освітленим водоймам із мулувато-піщаним або мулувато-торфовим дном на глибині 25–100 см. Полюбляє воду з кислою реакцією і досить високим вмістом органічних решток. Зростає на ділянках, які захищені від потоків вітру. Коливання рівня води переносять погано. Природні популяції квітують у липні – серпні, плодоносять у вересні. Інтродуковані рослини, що зростають у відкритому ґрунті, квітують у серпні та рідко плодоносять. У відтворенні цієї рослини головну роль відіграє вегетативне розмноження за допомогою туріонів або поділом рослини на частини³⁷. Цей вид є найбільш типовим європейським представником. Ареал охоплює помірні області Європи, Північної Америки, зростає у тропічних та субтропічних водоймах Австралії, Африки й Азії. В Україні *U. vulgaris* спорадично поширена у водоймах Південного Бугу (Згар, Ров, Десна, Соб, Уманка, Гнилий Тікач, Велика Вись), Дністра (Мурафа), Дніпра (Рось, Тясмин, Трубіж, Сула, Ворскла), Сіверського Дінця (Вовча, Мжа). На регіональному рівні охороняється в Полтавській, Черкаській та Харківській областях.

Представлені види колекції Ботанічного саду відносяться до двох підродин (Subgenus *Bivalvaria* та Subgenus *Utricularia*) та чотирьох секцій: Section *Calpidisca* – *U. livida*, Section *Oligocista* – *U. prehensilis*, Section *Foliosa* – *U. tricolor*; Section *Utricularia* – *U. australis*, *U. gibba*, *U. intermedia*, *U. minor*, *U. vulgaris*. Інтродуковані рослини колекції Ботанічного саду *U. livida*, поширені в Ефіопії, Капській провінції, Мексиці, на острові Мадагаскар. Ареал *U. prehensilis* припадає на *Тропічну Африку* (Ангола, ПАР, Демократична Республіка Конго, Ефіопія, Кенія, о. Мадагаскар), *Південну Африку*, *Танзанію*, *Замбію та Зімбабве*, де вона має невеликі популяції. *Utricularia tricolor* – ендемік Південної Америки (Бразилія, Венесуела, Колумбія та Парагвай). Ці три тропічні види відносяться до багаторічних, трав'янистих,

³⁷ Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Біоморфологічні особливості роду *Utricularia* L. у Ботанічному саду ім. акад. О.В. Фоміна. *Вісник Київського університету. Інтродукція та збереження рослинного різноманіття*. 2016. Вип. 1 (34) 16. С. 14–18 ; Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Систематична характеристика колекції комахоїдних рослин Ботанічного саду ім. акад. О.В. Фоміна (родина Lentibulariaceae Rich., рід *Utricularia* L.). *Природничий альманах. Біологічні науки* : збірник наукових праць. Вип. 23. Херсон, 2016. С. 63–75.

терастральних рослин³⁸. Принцип поділу на екобіоморфологічні групи загального списку видів роду дозволяє заздалегідь спланувати створення нових засік, мочар із постійно вологим чи періодично обсихаючим ґрунтом і догляд за ними. Наводимо опрацьований загальний список видів роду *Utricularia* (табл. 1) (рис. 6). Із загального світового списку роду *Utricularia* виділено три екобіологічні групи: водні, терастральні, літофітно-епіфітні, які мають дев'ятнадцять підгруп (табл. 1; 2). Водні види налічують дев'ять підгруп, терастральні – дві підгрупи, літофітно-епіфітні – вісім підгруп (табл. 2). До водних належать – 78, до терастральних – 145, до епіфітно-літофітних – 45 видів. Встановлено, що водні рослини становлять 33,9%, терастральні – 63%, а літофітно-епіфітні – 19,5% від загальної кількості видів. Серед них є такі, що можуть перебувати у двох і навіть у трьох підгрупах водночас. Сучасний центр видового різноманіття роду *Utricularia* зосереджений у Південній Америці, де зростає найбільше представників. Ендемічні та реліктові види поширені також в Австралії, Африці, Азії, Індії, Північній Америці та Європі. Раритетні види зосереджені і на островах: Куба, Мадагаскар, Нова Гвінея, Нова Зеландія, Шрі-Ланка, Ява. Терастральні (болотні) види відрізняються від водних переважно тим, що їхнє листя, яке знаходиться на поверхні (у повітрі), має суцільні, нерозчленовані пластинки. Іноді в нижнього листя пластинки бувають роздільні. Відсутня коренева система замінена тонкими розгалуженими пагонами стеблового походження, які закріплюють рослину у ґрунті і постачають їй воду та мінеральні солі, тобто виконують ті самі функції, що і справжні корені. Крім того, вони несуть багато пухирців; отже, терастральні види знаходяться не у воді, а у вологому ґрунті. У деяких терастральних видів при основі квітконосів є особливі вирости – так звані ризоїди, призначені для забезпечення більшої стійкості стебла із квітами та плодами. Епіфітні види роду *Utricularia* ростуть, закріплюючись у корі, в опалому листі, між стовбурами дерев і в моху. Це бульбоподібні та листопадні рослини, які запасують у бульбах воду, яку використовують під час посухи³⁹.

³⁸ Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Біоморфологічні особливості роду *Utricularia* L. у Ботанічному саду ім. акад. О.В. Фоміна. *Вісник Київського університету. Інтродукція та збереження рослинного різноманіття*. 2016. Вип. 1 (34) 16. С. 14–18 ; Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Систематична характеристика колекції комахоїдних рослин Ботанічного саду ім. акад. О.В. Фоміна (родина *Lentibulariaceae* Rich., рід *Utricularia* L.). *Природничий альманах. Біологічні науки* : збірник наукових праць. Вип. 23. Херсон, 2016. С. 63–75 ; Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Видовий склад роду *Utricularia* L. та його екобіоморфологічні особливості (родина *Lentibulariaceae* Rich.). *Природничий альманах. Біологічні науки* : збірник наукових праць. Вип. 23. Херсон, 2016. С. 43–62.

³⁹ Darwin Ch. Insectivorous plants. 1875. 361 p.

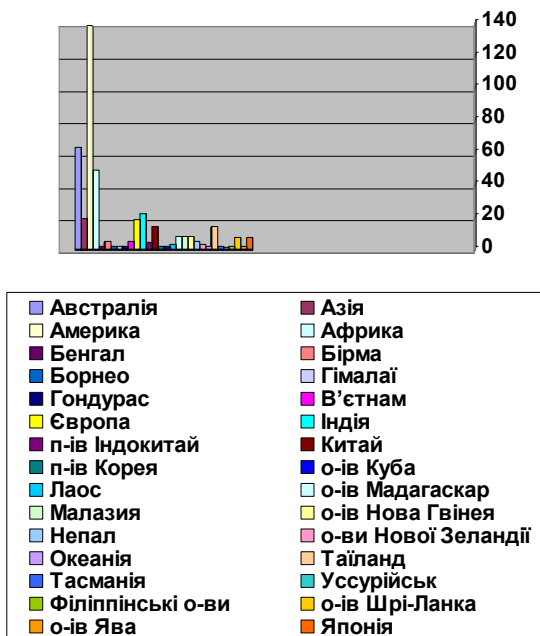


**Рис. 6. Кількість видів роду *Utricularia* L.
у центрах видового різноманіття**

Деякі ендемічні епіфітні види роду *Utricularia* поселяються в «цистернах» рослин родини *Bromeliaceae* Juss. – заглибинах у вигляді чаш, утворених щільно прилеглими одна до одної основними частинами листків. Тут зберігається дощова вода, і в ній завжди є багато живих істот – дрібних тварин, які й служать їжею для цих видів. Характер здобичі, яку ловлять види *Utricularia*, залежить від того, де розташовані їхні пастки, – у воді, мулі чи ґрунті, але завжди це дуже дрібні тварини, бо розміри пухирців незначні. Пухирці терастральних, тропічних видів являють собою тонкостінні напівпрозорі порожні утвори, вхідні отвори яких мають форму лійки, що звужується в середину, і закриті пружним клапаном, вільний край якого впирається в підковоподібне потовщення (рис. 7 (А, Б)). По краях ці отвори звичайно усаджені довгими щетинками (антенами); іноді тут є масивні виступи у формі пластинок або хоботків (рис. 7 (В)).

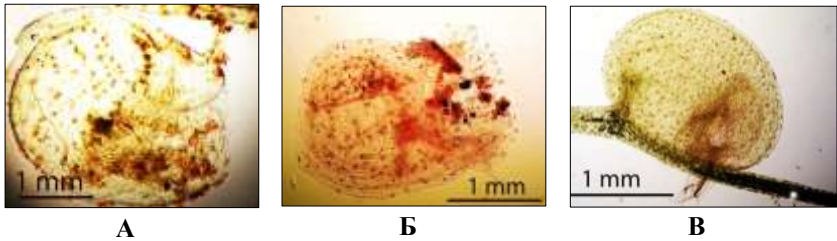


Рис. 7 Листки-пастки інтродукованих видів роду *Utricularia* L.:

А – *U. tricolor* A. St.- Hil; Б – *U. livida* E. Mey.;

В – *U. prehensilis* E. Mey.

Головне призначення всіх цих пасток полягає в тому, щоб направляти малих плаваючих і повзаючих тварин до вхідного отвору. Для цього ж служить сахаристий слиз, який виділяється особливими залозками. Крім того, антени й інші вирости не дозволяють наближатись до отворів більшим тваринам, які могли б покусувати пухирці. Пухирцям водних видів *Utricularia* властиві «ковтальні» рухи. Джерелом рушійної сили цих рухів є чотирилопасні волоски, які в незначній кількості вкривають стінки пухирців ізсередини⁴⁰. Волоски являють собою вбирні залозки, які безперервно й енергійно всмоктують воду з порожнини пухирця. Оскільки вхідний отвір щільно закритий клапаном, то зі зменшенням кількості води в порожнині бокові стінки пухирця поступово втягуються всередину. Ця деформація живої дуже тургесцентної тканини супроводжується виникненням у ній еластичної напруги: вдавнені всередину стінки намагаються набрати початкової форми, але цьому перешкоджає сила зчеплення їх із частками води і зчеплення (когезія) цих часток одна з одною. Якщо тепер злегка відкрити клапан, натиснувши на нього тонкою голкою або волоском, то зовнішня вода із силою вривається через утворений отвір усередину, бокові стінки пухирця випрямляються. У природі таке відкривання клапана стимулюється малими плаваючими (і повзаючими) тваринами. Особливо легко клапан відкривається тоді, коли ці тварини дотикаються до розміщених на зовнішній поверхні клапана чотирьох довгих щетинкоподібних волосків. Ці волоски діють на зразок важелів, і достатньо найлегшого натискання на них, щоби клапан відстав від подушечки, яка служить йому опорою. Потік води, що водночас виникає, захоплює тварин і вносить їх усередину порожнини, після чого еластичний клапан повертається у своє початкове положення, вхідний отвір знову закривається. Отже, пухирець *Utricularia* являє собою живий когезійний механізм. Пухирець, який щойно проковтнув здобич, упродовж деякого часу не може робити нових ковтальних рухів, бо не має потрібної для цього еластичної напруги стінок. Однак уже через

⁴⁰ Withycombe C. On the function of the bladders in *Utricularia vulgaris*. *The Journal of the Linnean Society. Botany*. 1924. V. 46. P. 401.

15–20 хвилин, завдяки роботі чотирилопасних залозок, які висаюють воду, він знов «заряджається» достатньою кількістю потенціальної енергії, знов готовий до дії. У будові і фізіологічних властивостях пухирців *Utricularia* є ціла низка особливостей, які забезпечують безвідмовну роботу їхнього когезійного механізму. Стінки їх складаються із клітин, надзвичайно мало прохідних для води. Проникнення її всередину шляхом осмотичного тиску через оболонки і протоплазму цих клітин майже неможливе. Щільне з'єднання клапана з опорною подушечкою досягається наявністю на останній кутикулярного валика (*velum*). Для цього тут служить слиз, який рясно виділяється особливими залозками. Сплюснення пухирця під час висисання з нього води чотирилопасними волосками супроводжується вигинанням клапана назовні, унаслідок чого він ще цілніше закриває вхідний отвір. Пухирці роду *Utricularia* являють собою дуже досконалий і найшвидший апарат у світі для ловлі дрібних тварин. За проведеними дослідженнями, форма, розміри, розміщення пухирців є видовою ознакою. Встановлено, що робота всисних залозок, безпосереднім завданням яких є вбирання поживних речовин із порожнини пухирця, водночас служить джерелом енергії, потрібної для ловлі здобичі. Це є вияв «принципу економії сил», який, очевидно, відіграв не останню роль у процесі адаптацій, добору і вдосконалювання найскладніших пристосувань у вищих водних рослинних форм. Про досконалість пухирців видів роду *Utricularia* свідчить і велика кількість здобичі, яка знаходиться в них⁴¹. Підрахунки показали, що в одному екземплярі *U. vulgaris*, завдовжки 220 см, було більше 150 000 пійманих нижчих ракоподібних і велика кількість різних *Protozoa*. З останніх деякі (наприклад, *Paramaecium* і *Stentor*) швидко перетравлюються, тоді як інші (наприклад, *Euglena*) залишаються в пухирцях порівняно довгий час живими і зберігають свою рухливість. Більші тварини потрапляють значно рідше: іноді в пухирцях знаходили личинок жуків, бабок, мальків риби і пуголовків. Чарльзу Дарвіну не вдалося з'ясувати, чи мають пухирці водних видів роду *Utricularia* здатність виділяти протеолітичні й інші ферменти. Це питання було розв'язане пізніше. Так, у пухирцях зазначено виділення протеолітичного ферменту типу трипсину і, крім того, бензойної кислоти, яка відіграє роль антисептичної речовини. Виявлено також значну кількість найрізноманітніших бактерій, які беруть участь у розкладі білкових та інших органічних речовин пійманих і вбитих тварин. У витяжках із пухирців *U. vulgaris* знайдено дві протеази, з яких одна сильніше діє в кислому, друга в нейтральному розчині. У витяжках зі звичайного листа цієї рослини протеолітичних ферментів не виявлено⁴².

⁴¹ Hegner R. The interrelations of Protozoa and the utricles of *Utricularia*. *Biology Bulletin*. 1926. V. 50. P. 239–270.

⁴² Fenner C. Beiträge zur Kenntnis der Anatomie, Entwicklungsgeschichte und Biologie der Laubblätter und Drüsen einiger Insektivoren. *Allg. Bot.* 1904. Z. 93. S. 335–434 ; Адова А. К вопросу о ферментах *Utricularia vulgaris*. *Журнал Русского ботанического общества*. 1924. Т. 9. С. 189 ; Stutzer M. Zur Biologie der *Utricularia vulgaris*. *Arch. Hydrobiol.* 1926. Bd. 17. S. 730.

Слабка прохідність стінок пухирців водних видів *Utricularia*, відзначена деякими дослідниками, очевидно, охороняє продукти гідролізу від дифузії в навколишню воду і забезпечує повне вбирання їх залозками, які розташовані на внутрішній поверхні пухирця. Здатність перетравлювати спійманих тварин пухирці водних видів *Utricularia* мають тільки на певній стадії їхнього розвитку – у молодому віці. Що стосується старіших пухирців, то в них переважають процеси бактеріального розкладу органічних речовин. Перетравлювання пійманих тварин супроводжується нагромадженням краплинок жиру у клітинах чотирилопасних залозок, які вкривають стінки пухирців ізсередини. Уважається, що цей жир утворюється тут завдяки лецитину, який проникає всередину цих клітин крізь їхні оболонки.

Інтродуквані водні рослини роду *Utricularia* можна вирощувати в басейнах будь-якої геометричної форми: округлих, овальних, квадратних, трикутних тощо, із гнучкою, жорсткою та бетонованою гідроізоляцією і рівним дном. У відкритому ґрунті помірної зони влітку утримують майже всі види роду. Необхідними умовами для тривалого утримання видів *Utricularia* є глибина водної товщі до 20–30 см і заздалегідь сплановані та створені літоральні зони, які будуть виходити на берег, що дозволить влітку утримувати в горщиках і болотні тропічні види, а водним – активно квітнути в «подушках», утворених нитчастими водоростями. За наявності спускних водойм, у яких вода спускається під зиму, зимівля рослин можлива тільки в захищеному ґрунті. Узимку водні види помірної зони утримують у неглибоких басейнах чи акваріумах, а тропічні, терастральні – у засіках чи піддонах із глибиною водної товщі до 10 см. В умовах захищеного ґрунту підтримується середня максимальна температура повітря +28°C, абсолютний максимум – +30,5°C; середня мінімальна – +17°C, абсолютний мінімум – +11°C. Середня максимальна температура води в басейнах – +22°C, абсолютний максимум – +25°C; середня мінімальна – +15°C, абсолютний мінімум – +10°C. Максимальна відносна вологість повітря – 95%, мінімальна – 75%. Максимальне освітлення – 50 000 лк (червень), мінімальне – 500 лк (грудень, січень). Терастральні види роду більш світлолюбні. Для оптимізації газового режиму здійснювалося додаткове постачання повітря компресорним способом. На підставі проведених досліджень для культивування рекомендовано вегетативне розмноження, яке ефективніше за насіннєве. Фаза квітання в таких рослин настає у травні наступного року в умовах захищеного ґрунту або в червні – липні у відкритому ґрунті. Субстрат для болотних видів повинен бути пухким. Для його створення використовують торф, перліт, річковий пісок, різаний сфагнум, деревне вугілля в таких пропорціях: 4 : 2 : 1 : 0,5 : 0,5. Цей склад субстрату максимально схожий на природний і відповідає рН 5–6. Під час вирощування болотних видів *Utricularia* в умовах захищеного ґрунту до верхнього шару субстрату додають живий сфагнум, але треба стежити за тим, щоб він не пригнічував рослини своїм активним розвитком і механічно знімати в разі розростання. Для

висадки рослин використовують пластмасові горщики з отворами. Пересадку болотних видів проводять навесні (кінець лютого – початок березня), до фази бутонізації. Штучне підживлення водних видів (раз на місяць) можна проводити дафініями та циклопом, терастральних видів – трубочником звичайним (*Tubifex tubifex*, O. Müller), який додають невеличкими грудочками у ґрунт чи воду.

Інтродукція терастральних видів роду *Utricularia* вимагає створення обводнених мочар і латеральних зон із шаром торфу та мохів. Більшість із них становлять рослини оранжереї із тропічним вологим кліматом, які потребують штучних, підвищеної вологості місцин, у вигляді засік і басейнів із глибиною води 10 см взимку, 30–40 см улітку. Деякі види, в умовах інтродукції, можна утримувати лише в тераріумах зі штучними водоспадами, що підтримуються туманним зрошення (дрібнодисперсійний полив), який дозволяє створювати оптимальні умови для ефективного росту та розмноження цієї групи рослин.

Таблиця 2

Список груп та підгруп роду *Utricularia* L.
залежно від екобіологічних особливостей

Водні								Тера-стральні		Літофітно-епіфітні									
Вільноплаваючі	Водні	Водні, терастральні	Не закріплені	Не закріплені, підводні	Підводні	Підводні, терастральні	Підводні, терастральні, епіфіти	Реофіти	Терастральні	Терастральні, водні	Епіфіти	Епіфіти, терастральні	Епіфіти, терастральні і підводні	Епіфіти «цистернові»	Літофіти	Літофіти й епіфіти	Літофіти, терастральні	Літофіти, епіфіти й терастральні	
	29	2	2	9	3	6	16	3	8	126	19	6	4	3	1	20	1	9	1
	Усього	78								145		45							

За сучасними дослідженнями, рід має три підродини та тридцять чотири секції, які наводимо нижче⁴³.

⁴³ Taylor P. The genus *Utricularia* : A taxonomic monograph. *Kew Bulletin Additional*. Series XIV. London, 1989. 720 p.

Subgenus Bivalvaria

Section Aranella

U. blanchetii, A. DC.; U. costata, P. Taylor; U. fimbriata, Kunth; U. laciniata, A. St.-Hil. & Girard; U. longeciliata, A. DC.; U. parthenopipes, P. Taylor; U. purpureocaerulea, A. St.-Hil. & Girard; U. rostrata, A. Fleischm. & Rivadavia; U. sandwithii, P. Taylor; U. simulans, Pilg.

Section Australes

U. delicatula, Cheeseman; U. lateriflora, R. Br.; U. simplex, R. Br.

Section Avesicarioides

U. rigida Benj.; U. tetraloba, P. Taylor.

Section Benjaminia

U. nana, A. St. Hil. & Girard.

Section Calpidisca

U. arenaria, A. DC.; U. bisquamata, Schrank; U. formula, Welw. ex Oliv.; U. livida, E. Mey.; U. microcalyx, P. Taylor; U. odontosepala, Stapf; U. pentadactyla, P. Taylor; U. sandersonii, Oliv.; U. troupinii, P. Taylor; U. welwitschii, Oliv.

Section Enskide

U. chrysantha, R. Br., U. fulva F. Muell.

Section Lloydia

U. pubescens, Sm.

Section Minutae

U. simmonsii, Lowrie, Cowie & Conran.

Section Nigrescentes

U. bracteata, R.D. Good; U. caerulea L., U. warburgii, K.I. Goebel.

Section Oligocista

U. adpressa, Salzm. ex A. St.-Hil. & Girard; U. albocaerulea, Dalzell, U. andongensis Welw. ex Hiern; U. arcuata, Wight; U. babui, S.R. Yadav, Sardesai & S.P. Gaikwad; U. bifida L., U. bosminifera, Ostenf.; U. cecilii, P. Taylor; U. chiribiquitensis, A. Fernández; U. circumvoluta, P. Taylor; U. delphinoides, Thorel ex Pellegr.; U. erectiflora, A. St.-Hil. & Girard; U. foveolata, Edgew.; U. graminifolia, Vahl; U. heterosepala, Benj.; U. involvens, Ridl.; U. jackii, J. Parn.; U. laxa, A. St.-Hil. & Girard; U. lazulina, P. Taylor; U. letestui, P. Taylor; U. lloydii, Merl ex F.E. Lloyd; U. macrocheilos, P. Taylor; U. malabarica, Janarth. & A.N. Henry; U. meyeri, Pilg.; U. micropetala, Sm.; U. odorata, Pellegr.; U. pierrei, Pellegr.; U. pobeguinii, Pellegr.; U. polygaloides, Edgew.; U. praeterita, P. Taylor; U. prehensilis, E. Mey.; U. recta, P. Taylor; U. reticulata, Sm.; U. scandens, Benj.; U. smithiana, Wight; U. spiralis, Sm.; U. subramanyamii, Janarth. & A.N. Henry; U. tortilis, Welw. ex Oliv.; U. uliginosa, Vahl; U. vitellina Ridl.; U. wightiana, P. Taylor.

Section Phyllaria

U. brachiata, Oliv.; U. christopheri, P. Taylor; U. corynephora, P. Taylor; U. forrestii, P. Taylor; U. furcellata, Oliv.; U. garrettii, P. Taylor; U. kumaonensis, Oliv.; U. moniliformis, P. Taylor; U. multicaulis, Oliv.;

U. pulchra, P. Taylor; U. salwinensis, Hand.-Mazz.; U. steenisii, P. Taylor; U. striatula, Sm.

Section Stomoisia

U. cornuta, Michx.; U. juncea, Vahl.

Subgenus Polypompholix

Section Pleiochasia

U. albiflora, R. Br.; U. antennifera, P. Taylor; U. arnhemica, P. Taylor; U. beaugleholei, Gassin; U. benthamii, P. Taylor; U. capilliflora, F. Muell.; U. cheiranthos, P. Taylor; U. dichotoma, Labill.; U. dunlopii, P. Taylor; U. dunstaniae, F. Lloyd; U. fistulosa, P. Taylor; U. georgei, P. Taylor; U. hamiltonii, F. Lloyd; U. helix, P. Taylor; U. holtzei, F. Muell.; U. inaequalis, A. DC.; U. kamienskii, F. Muell.; U. kenneallyi, P. Taylor; U. kimberleyensis, C.A. Gardner; U. lasiocaulis, F. Muell.; U. leptorhyncha, O. Schwarz; U. menziesii, R.Br.; U. paulinae, Lowrie; U. petertaylorii, Lowrie; U. quinquedentata, F. Muell. ex P. Taylor; U. rhododactylos, P. Taylor; U. singeriana, F. Muell.; U. terrae-reginae, P. Taylor; U. tridactyla, P. Taylor; U. triflora, P. Taylor; U. tubulata, F. Muell.; U. uniflora, R. Br.; U. violacea, R. Br.; U. volubilis, R. Br.

Section Polypompholix

U. multifida, R. Br.; U. tenella, R. Br.

Section Tridentaria

U. westonii, P. Taylor.

Subgenus Utricularia

Section Avesicaria

U. neottioides, A.St. Hil & Girard; U. oliveriana, Steyerm.

Section Candollea

U. podadena, P. Taylor.

Section Chelidon

U. mannii, Oliv.

Section Choristothecae

U. choristotheca, P. Taylor; U. determannii, P. Taylor.

Section Foliosa

U. amethystina, Salzm. ex St. Hil. & Gir.; U. calycifida, Benj.; U. hintonii, P. Taylor; U. hispida, Lam.; U. huntii, P. Taylor; U. longifolia, Gardner; U. panamensis, Steyerm. ex P. Taylor.; U. petersoniae, P. Taylor; U. praelonga, A. St.-Hil. & Girard; U. schultesii, A. Fernández; U. tricolor, A. St.-Hil.; U. tridentata, Sylvén.

Section Kamienska

U. mangshanensis, G.W. Hu; U. peranomala, P. Taylor.

Section Lecticula

U. resupinata, Greene ex Bigelow; U. spruceana, Benth. ex Oliver.

Section Martinia

U. tenuissima, Tutin.

Section Meionula

U. geoffrayi, Pellegri.; U. hirta, Klein ex Link; U. minutissima, Vahl; U. ramosissima, Wakabayashi.

Section Mirabiles

U. heterochroma, Steyererm.; U. mirabilis, P. Taylor.

Section Nelipus

U. biloba, R. Br.; U. leptoplectra, F. Muell.; U. limosa, R. Br.

Section Oliveria

U. appendiculata, E.A. Bruce.

Section Orchidioides

U. alpina, Jacq.; U. asplundii, P. Taylor; U. buntingiana, P. Taylor; U. campbelliana, Oliv.; U. cornigera, Studnička; U. endresii, Rchb.; U. geminiloba, Benj.; U. humboldtii, R.H. Schomb.; U. jamesoniana, Oliv.; U. nelumbifolia, Gardner; U. nephrophylla, Benj.; U. praetermissa, P. Taylor; U. quelchii, N.E. Br.; U. reniformis, A. St.-Hil.; U. unifolia, Ruiz & Pav.

Section Setiscapella

U. flaccida, A. DC.; U. nervosa, G. Weber ex Benj.; U. nigrescens, Sylvén; U. physoceras, P. Taylor; U. pusilla, Vahl; U. stanfieldii, P. Taylor; U. subulata L., U. trichophylla, Spruce ex Oliver; U. triloba, Benj.

Section Sprucea

U. viscosa, Spruce ex Oliv.

Section Steyermarkia

U. aureomaculata, Steyererm.; U. cochleata, C.P. Bove; U. steyermarkii, P. Taylor.

Section Stylothecca

U. guyanensis, A. DC.

Section Utricularia

U. aurea, Lour.; U. australis, R. Br.; U. benjaminiana, Oliv.; U. biovularioides (Kuhlm.), P. Taylor; U. bremii, Heer ex Kölliker; U. breviscapa, Wright ex Griseb.; U. chiakiana, Komiya & C. Shibata; U. cymbantha, Oliv.; U. dimorphantha, Makino; U. floridana, Nash; U. foliosa L., U. geminiscapa, Benj.; U. gibba L., U. hydrocarpa, Vahl; U. incisa (A. Rich.), Alain; U. inflata, Walter; U. inflexa, Forssk.; U. intermedia, Hayne; U. macrorhiza, Le Conte; U. minor L., U. muelleri, Kamiński; U. naviculata, P. Taylor; U. ochroleuca, R.W. Hartm.; U. olivacea, Wright ex Griseb.; U. perversa, P. Taylor; U. platensis, Speg.; U. poconensis, Fromm; U. punctata, Wall. ex A. DC.; U. radiata, Small; U. raynallii, P. Taylor; U. reflexa, Oliv.; U. stellaris L. f., U. striata, Le Conte ex Torr.; U. stygia, G. Thor, U. vulgaris L., U. warmingii, Kamiński.

Section Vesiculina

U. cucullata, A. St.-Hil. & Girard; U. myriocista, A. St.-Hil. & Girard; U. purpurea, Walter.

Представлені всім видів колекції Ботанічного саду належать до двох підродин (Subgenus Bivalvaria та Subgenus Utricularia) і чотирьох секцій:

Section Calpidisca – Utricularia livida, E. Mey.;

Section Oligocista – Utricularia prehensilis, E. Mey.;

Section Foliosa – Utricularia tricolor, A. St.-Hil.;

Section *Utricularia* – *U. australis*, R. Br.; *U. gibba* L., *U. intermedia*, Hayne; *U. minor* L., *U. vulgaris* L.

ВИСНОВКИ

Представлено рід *Utricularia* L. найбільший за кількістю видів серед усіх комахоїдних рослин. Це рідкісні та зникаючі рослини. Зростання в перезволожених ґрунтах, водоймах, болотах і «цистернах» рослин родини *Bromeliaceae* Juss. накладає відбиток на біоекологічні особливості рослин. Їхній життєвий цикл пов'язаний із лімнофазою, прибережною та болотною екофазою, які в умовах інтродукції штучно створено в засіках. Тип пасток – засмоктувальний. Життєва форма інтродукованих болотних та водного видів роду *Utricularia* L. – плейстофіти та водні гемікриптофіти, улігінозофіти, стеноулігінозофіти, геліофіти, гідатофіти, утриулареїди, ентомофіли, гідрохори. Більшість рослин роду вільно плавають або пускають підземні пагони (стеблового походження) у вологий мул. З морфологічного погляду інтродуковані в захищений ґрунт Ботанічного саду ім. акад. О.В. Фоміна види роду *Utricularia*, в умовах інтродукції, характеризуються цілковитою відсутністю кореневої системи, адаптаційною пластичністю та варіабельністю вегетативних органів. Пухирці рослин є видовою ознакою. Опрацьований загальний світовий список роду й інтродукованих 8 видів у захищений і відкритий ґрунт Ботанічного саду. Залежно від екобіологічних особливостей рід налічує 233 види, які представлені водними – 78, терастральними – 145, епіфітно-літофітними – 45. Водні рослини складають 33,9 %, терастральні – 63%, а літофітно-епіфітні – 19,5% від загальної кількості видів. Серед них є такі, що можуть перебувати у двох і навіть у трьох підгрупах водночас. Центр видового різноманіття роду *Utricularia* зосереджений у Південній Америці, де зростає найбільше представників. Інтродуковані види колекції Ботанічного саду належать до двох підродин і чотирьох секцій. Інтродукція роду можлива за створення оптимальних умов утримання з урахуванням екобіоморфологічних особливостей рослин посезонно. Наведено методи догляду та розмноження для водних і терастральних видів колекції.

АНОТАЦІЯ

Наведені результати дослідження екологічних і біоморфологічних особливостей представників роду *Utricularia* L. Досліджено систематику роду, видовий склад, секції, за якими представлений рід. Встановлено, що залежно від екобіологічних особливостей рід представлений водними, терастральними, епіфітно-літофітними видами. Найбільшу кількість становлять терастральні види рослин. Серед них є такі, що можуть перебувати у двох і навіть трьох підгрупах одночасно. Розглянуто ареал поширення, будову ловильного апарату, умови інтродукції. Запропоновані методи догляду та розмноження.

ЛІТЕРАТУРА

1. Національна доповідь України про збереження біологічного різноманіття / уклад. : В. Давидок та ін. ; за ред. Я. Мовчана, Ю. Шеляг-Сосонко. Київ : Мінекобезпеки України, 1997. 202.
2. Андрієнко Т. Комахоїдні рослини України / за ред. В. Протопопової. Київ : Альтерпрес, 2010. 80 с.
3. Земскова Е. Семейство Пузырчатковые (Lentibulariaceae). *Жизнь растений*. Т. 5., Ч. 2. Москва : Просвещение, 1981. С. 440–442.
4. Taylor Peter. The genus *Utricularia* : A taxonomic monograph. *Kew Bulletin Additional. Series XIV*. London, 1989. 720 p.
5. Кернер фон Марилаун А. Жизнь растений. Санкт-Петербург : Книгоиздательское товарищество «Просвещение», 1899, Т. 1. С. 115–145.
6. Goebel W. Insektivores. *Pflanzenbiologische Schilderungen*. II-ter Teil. Marburg : N.C. Elwert'sche Verlagsbuchhandlung, 1891. S. 51–174.
7. Wagner A. Die fleischressenden Pflanzen. *Aus Natur- und Geisteswelt*. 344. Leipzig, 1911. 128 p.
8. URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/Utricularia>.
9. URL: http://www.omnisterra.com/bot/cp_home.cgi.
10. Brummitt R. Vascular plant families and genera. London : R.B.G. Kew, 1992. 732 p.
11. Brummitt R. *Authors of Plant Names*. London : R.B.G. Kew, 1992. 804 p.
12. Тахтаджян А. Флористические области Земли. Ленинград, 1978. 247 с.
13. Hejný S. Okologické charakteristiky der Wasser und Sumpfpflanzen in den slowakischen Tiefebene. Bratislava : Vyd-vo SAV, 1960. 487 S.
14. Холодный М. Комахоїдні рослини. Київ : Видав-во Академії наук УРСР, 1938. 108 с.
15. Fenner C. Beiträge zur Kenntnis der Anatomie, Entwicklungsgeschichte und Biologie der Laubblätter und Drüsen einiger Insektivoren. *Allg. Bot. Z.* 93. 1904. S. 335–434.
16. Цимбалюк З., Мосякін С., Безусько Л. Порівняльно-морфологічна характеристика пилкових зерен видів *Pinguicula* L. та *Utricularia* L. флори України. *Український ботанічний журнал*. 2007. Т. 65. № 4. С. 520–534.
17. Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Біоморфологічні особливості роду *Utricularia* L. у Ботанічному саду ім. акад. О.В. Фоміна. *Вісник Київського університету. Інтродукція та збереження рослинного різноманіття*. 2016. Вип. 1 (34) 16. С. 14–18.
18. Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Систематична характеристика колекції комахоїдних рослин Ботанічного саду ім. акад. О.В. Фоміна (родина *Lentibulariaceae* Rich., рід *Utricularia* L.). *Природничий альманах. Біологічні науки : збірник наукових праць*. Вип. 23. Херсон, 2016. С. 63–75.

19. Дідух А., Мазур Т., Дідух М. Видовий склад роду *Utricularia* L. та його екобіоморфологічні особливості (родина Lentibulariaceae Rich.). *Природничий альманах. Біологічні науки* : збірник наукових праць. Вип. 23. Херсон, 2016. С. 43–62.

20. *Utricularia australis* R. Br. (Lentibulariaceae) – новий вид для флори Прикарпаття / І. Данилик та ін. *Український ботанічний журнал*. 2007. Т. 64. № 2. С. 242–246.

21. Darwin Ch. Insectivorous plants. 1875. 361 p.

22. Withycombe C. On the function of the bladder in *Utricularia vulgaris*. *The Journal of the Linnean Society. Botany*. 1924. Bot. V. 46. P. 401.

23. Hegner R. The interrelations of Protozoa and the utricles of *Utricularia*. *Biology Bulletin*. 1926. V. 50. P. 239–270.

24. Адова А. К вопросу о ферментах *Utricularia vulgaris*. *Журнал Русского ботанического общества*. 1924. Т. 9. С. 189.

25. Stutzer M. Zur Biologie der *Utricularia vulgaris*. *Arch. Hydrobiol*. 1926. Bd. 17. S. 730.

Information about authors:

Didukh A. Ya.,

Candidate of Biological Sciences, Junior Researcher
ESC “Institute of Biology and Medicine”

Taras Shevchenko National University of Kyiv
64/13, Volodymyrska str., Kyiv, 01033, Ukraine

Nuzhyna N. V.,

Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher
ESC “Institute of Biology and Medicine”

Taras Shevchenko National University of Kyiv
64/13, Volodymyrska str., Kyiv, 01033, Ukraine

Mazur T. P.,

Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher, Leading Biologist
O. V. Fomin Botanical Garden of ESC “Institute of Biology and Medicine”

Taras Shevchenko National University of Kyiv
1, Simona Petlyury str., Kyiv, 01032, Ukraine

ОСОБЛИВОСТІ АНТРОПОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ЛАНДШАФТИ ВОЛИНСЬКОГО ПОЛІССЯ В КОНТЕКСТІ ГЕОЕКОЛОГІЧНОЇ ДІАГНОСТИКИ ОЗЕРНО-БАСЕЙНОВИХ СИСТЕМ

Зубкович І. В., Мартинюк В. О.

ВСТУП

Однією з найбільш заозерених фізико-географічних областей України є Волинське Полісся, яке вирізняється розгалуженою гідрографічною сіткою, мальовничими ландшафтами, значною кількістю природно-заповідних територій. З метою охорони раритетних ландшафтних комплексів і унікальних природних аквальних комплексів (далі – ПАК) озер тут створені Рівненський та Черемський природні заповідники, національні природні парки Шацький, Прип'ять-Стохід, Нобельський і низка інших природоохоронних територій загальнонаціонального рівня та місцевого значення. Водночас ландшафти регіону протягом останніх 150 років зазнали суттєвих антропогенних змін, що пов'язані з осушувальною меліорацією, будівництвом гідротехнічних споруд, аграрно-промисловим і селищним освоєнням територій, видобутком корисних копалин тощо. Значні території поліських ландшафтів сьогодні є радіоактивно забрудненими внаслідок катастрофи на Чорнобильській атомній електростанції (далі – АЕС) (1986 р.), а деякі природно-заповідні комплекси розташовані в зоні радіаційного ризику (30-тикелометрова зона) діючої Рівненської АЕС.

У зв'язку зі зростанням антропогенного навантаження на ландшафти Волинського Полісся та глобальними змінами клімату актуалізуються питання оцінки геоекологічного стану локальних парагенетичних систем, зокрема озерно-басейнових систем (далі – ОБС), які сформувалися в межах конкретних фізико-географічних районів. Такі пошуки важливі у зв'язку з розробленням стратегії збалансованого природокористування нових адміністративних територій – об'єднаних територіальних громад (далі – ОТГ), де ОБС мають посісти важливе місце як природно-господарські системи (далі – ПГС).

Ландшафти Волинського Полісся на початку ХХ ст. досліджував П.А. Тутковський, у післявоєнний час – учені Київського (О. Маринич та ін.) та Львівського (К. Геренчук, П. Климович, С. Кукурудза, Н. Орел та ін.) університетів. Що стосується сучасних

ландшафтознавчих пошуків Волинського Полісся, які спрямовані на пізнання структури природних територіальних і аквально-ландшафтних комплексів та їх модифікацій, то вони проводяться Л. Ільїним¹, О. Ільїною та ін.², І. Койновою³, Л. Малишевою та ін.⁴, В. Мартинюком⁵, О. Міщенко⁶, Л. Сорокіною⁷ й іншими вченими. Формування і розвиток ОБС відбуваються під впливом як конкретних ландшафтів, так і геоecологічних процесів, що протікають у межах їхніх водозборів. Тому важлива оцінка геоecологічного стану ОБС для потреб збалансованого природокористування й управління цими ПГС.

Матеріалами дослідження послужили дані щодо кількості населення (станом на 1 січня 2018 р.) Головних управлінь статистики у Волинській і Рівненській областях, районних адміністрацій і ОТГ, які згруповувалися за населеними пунктами в межах кожного з фізико-географічних районів (далі – ФГР). Для ідентифікації конфігурації поселень і здійснення оцінки площ населених пунктів використовувалися космознімки високої роздільної здатності із застосуванням програмного пакету ArcGIS 10.3. У методичному плані врахована методика Р. Ідрісової⁸ й О. Нечаї⁹ щодо оцінки селитебного та демографічного навантаження на ландшафтні комплекси. Методикою з геоecологічної діагностики модельних ОБС слугували

¹ Ільїн Л. *Ліснокомплексні Українського Полісся* : монографія : у 2-х т. Т. 2 : Регіональні особливості та оптимізація. Луцьк : РВВ «Вежа» Волин. нац. ун-ту імені Лесі Українки, 2008. 400 с.

² Ільїна О., Кукурудза С. *Болотні геокомплекси Волині* : монографія. Львів : Вид-й центр ЛНУ імені Івана Франка, 2009. 242 с.

³ Койнова І. Антропогенна трансформація ландшафтних систем західної частини Волинського Полісся : автореф. дис. ... канд. геогр. наук: 11.00.11. Львів, 1999. 19 с.

⁴ Ландшафтно-екологічні дослідження у 30-кілометровій зоні Рівненської АЕС : основні результати, досвід використання ГІС / Л. Малишева та ін. *Український географічний журнал*. 2003. № 1. С. 21–32.

⁵ Мартинюк В. Ландшафтометрична оцінка геокомплексів фізико-географічного району (на прикладі Волинського Полісся). *Навкові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія «Географія»*. 2016. № 2 (41). С. 65–72 ; Мартинюк В. Оцінка ландшафтної структури локальних територій Волинського Полісся для потреб збалансованого природокористування. *Науковий вісник Херсонського державного університету. Серія «Географічні науки»*. 2017. Вип. 6. С. 152–159.

⁶ Міщенко О. Ландшафти Волинської області. *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка. Серія «Географія»*. 2016. № 2. С. 72–77.

⁷ Сорокіна Л. ГІС-аналіз умов міграції техногенних забруднювачів в ландшафтах Волинського Полісся. *Науковий вісник Волинського державного університету імені Лесі Українки. Серія «Географічні науки»*. 2007. № 11. Ч. II. С. 100–104.

⁸ Ідрісова Р. Комплексная оценка современного состояния ландшафтов Чеченской Республики. *Вопросы современной науки и практики*. Университет им. В.И. Вернадского. 2008. Т. 2. № 4 (14). С. 47–51.

⁹ Ничая О. Сільські селитебні ландшафти Волинської області: сучасний стан та шляхи збалансованого розвитку : автореф. дис. ... канд. геогр. наук: 11.00.11. Луцьк, 2019. 20 с.

наші розробки¹⁰, які ґрунтуються на багаторічному досвіді ландшафтно-лімнологічних досліджень Волинського Полісся. Алгоритм-схема пошуків наведено на рис. 1.

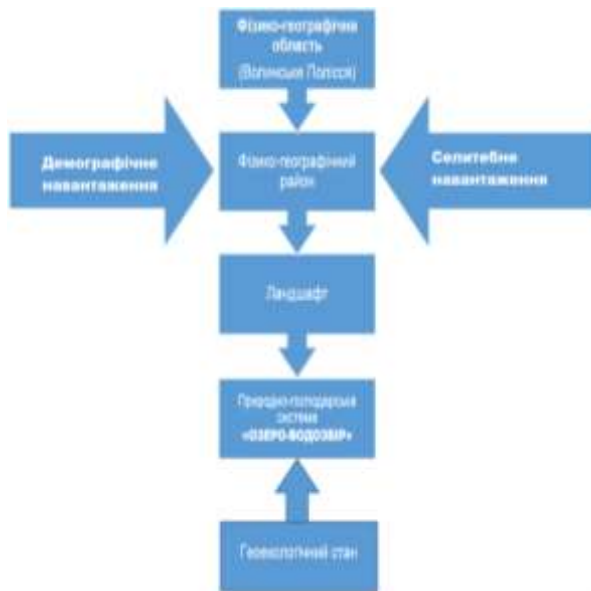


Рис. 1. Схема дослідження антропогенного навантаження на ландшафти й озеро-басейнові системи

1. Особливості селитєбного та демографічного навантаження на ландшафти

Площа фізико-географічної області Волинського Полісся, за оцінками В. Мартинюка¹¹, становить 27 239,5 км², майже чверть

¹⁰ Зубкович І., Мартинюк В., Андрійчук С. Оцінка геоecологічного стану басейнової системи озера Радожичі із застосуванням геoінформаційних технологій. *Науковий вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки. Серія «Географічні науки»*. 2019. № 9 (393). С. 27–36 ; Мартинюк В. Модель геоecологічного стану озера-басейнової системи. *Вісник Брєсцкаго університєта. Серія 5 «Хімія. Біялогія. Навуки аб зямлі»*. 2018. № 2. С. 108–116 ; Мартинюк В., Зубкович І. Ландшафтно-географічна модель екологічного паспорту басейнової системи озера Озерце (Волинське Полісся). *Людина та довкілля. Проблеми неоекології*. 2017. № № 3–4. С. 29–39.

¹¹ Мартинюк В. Регіональне ландшафтно-гідрографічне ГІС-моделювання поверхневих вод Полісся. *Природнає асяроддзе Полісся : асаблівасці і перспективы развіцця : зборнік навукових прац*. Брєст : Альтернатива, 2018. Вып. 11. С. 70–73.

(24,11%) території Українського Полісся. У межах цього природного регіону із застосуванням програмного пакету ArcGIS 10.3 нами виокремлено й оцифровано площі 1 072 населених пунктів (рис. 2).



Рис. 2. Розміщення населених пунктів у межах фізико-географічних районів Волинського Полісся

Умовні позначення:

Підобласть Верхньоприп'ятського Полісся.

Фізико-географічні райони: 1. Шацький. 2. Верхньоприп'ятський.

3. Любомльсько-Ковельський. 4. Нижньостирський.

Підобласть Буго-Горинського Полісся.

Фізико-географічні райони: 5. Маневицько-Володимирецький.

6. Льва-Горинський. 7. Колківсько-Сарненський. 8. Турійсько-Рожищенський.

9. Ківерцівсько-Цуманський. 10. Костопільсько-Березнівський

Для оцінки селитебного та демографічного навантаження Волинського Полісся був обраний модельний Шацький ФГР, загальна площа якого становить 734,31 км² (рис. 3). До складу природного районувійшло 34 населених пункти (4,6 населених пункти на 1,0 км²), із них 25 належать до Шацького і 9 до Любомльського адміністративних районів. У даному ФГР, за нашими оцінками, мешкає 19 656 осіб. У районному центрі смт Шацьк проживає 5,3 тис. осіб (табл. 1). У кількох населених пунктах мешкає понад 1,0 тис. осіб, зокрема: села Піща (1,2 тис. осіб), Мельники (1,2 тис. осіб), Світязь

(1,8 тис. осіб), Пульмо (1,4 тис. осіб). Щільність населення на 1,0 км² становить 26,8 осіб.

Загальна селитебна площа ФГР становить 31,02 км². Приблизно 6,0 км² становить площа селитебної структури смт Шацьк. Серед інших населених пунктів ФГР, що мають площу селитебних земель понад 1,0 км², варто назвати села Перешпа (3,1 км²), Ростань (1,2 км²), Мельники (1,8 км²), Світязь (2,4 км²), Пульмо (1,2 км²), Забужжя (2,2 км²), Столинські Смоляри (1,4 км²), Гуща (1,2 км²). Загальна частка селитебних земель у межах ФГР становить 4,22%. Тісне розташування смт Шацьк і с. Світязь у майбутньому приведе до формування єдиного селитебно-рекреаційного центру, який спеціалізуватиметься на наданні рекреаційно-оздоровчих послуг на базі перспективного курорту «Світязь».



**А. Населені пункти
Шацького ФГР**



**Б. Територіальні межі
с. Світязь на космоснімку
(робочий варіант для
оцифрування площі)**

**Рис. 3. Територіальна локалізація населених пунктів
у межах модельного Шацького ФГР**

Аналогічно, як для Шацького модельного ФГР, була здійснена оцінка селитебного навантаження в межах усіх ФГР природної області Волинського Полісся (рис. 4). Найбільша частка селитебних земель (8,59%) припадає на Маневицько-Володимирецький ФГР. Там розташовані два адміністративні районні центри, зокрема смт Маневичі та Володимирець, а також місто обласного підпорядкування Вараш. У складі ФГР налічується 79 населених пунктів із загальною площею 170,3 км². Другу рангову позицію (6,1–7,0% частка селитебних земель) посідає Колківсько-Сарненський (6,11%) та Костопільсько-Березнівський (6,05%) ФГР. Найменша частка площі (2,44%) селитебних земель зосереджена у

Льва-Горинському ФГР. Там і найменша кількість населених пунктів – 26, які займають площу лише 50,98 км². Це пояснюється тим, що в цьому районі значні площі займають болотні та водно-болотні природні комплекси, що з давнього часу було обмежуючим чинником щодо розвитку поселенської структури. Загальна площа населених пунктів природної області Волинського Полісся становить 1 413,72 км², середня частка селитебних земель – 5,19%, кількість населених пунктів на 1 км² – 4 (табл. 2).

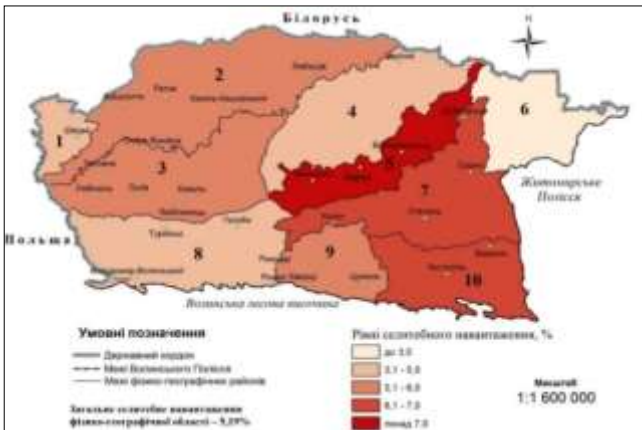
Таблиця 1

**Кількість населення та площі населених пунктів
модельного Шацького фізико-географічного району**

№ з/п	Населений пункт	Кількість населення, станом на 1 січня 2018 р.	Площа, км ²	Адміністративний район
1	Хрипськ	277	0,825	Шацький
2	Красний Бір	11	0,64	Шацький
3	Перешпа	89	3,12	Шацький
4	Ростань	410	1,158	Шацький
5	Піща	1 162	0,9	Шацький
6	Затишшя	260	0,155	Шацький
7	Гаївка	181	0,029	Шацький
8	Мельники	1 231	1,806	Шацький
9	Шацьк	5 340	5,75	Шацький
10	Положиве	284	0,391	Шацький
11	Омельне	244	0,458	Шацький
12	Голядин	339	0,533	Шацький
13	Смоляри-Світязькі	279	0,404	Шацький
14	Адамчуки	74	0,147	Шацький
15	Грабове	294	0,49	Шацький
16	Світязь	1 845	2,386	Шацький
17	Підманове	472	0,47	Шацький
18	Вільшанка	98	0,2	Шацький
19	Кошари	60	0,25	Шацький
20	Залісся	272	0,537	Шацький

Продовження таблиці 1

№ з/п	Населений пункт	Кількість населення, станом на 1 січня 2018 р.	Площа, км ²	Адміністративний район
21	Пульмо	1 403	1,225	Шацький
22	Острів'я	525	0,49	Шацький
23	Кам'янка	134	0,001	Шацький
24	Пулимець	667	0,875	Шацький
25	Пехи	258	0,26	Шацький
26	Забужжя	829	2,18	Любомльський
27	Локутки	82	0,22	Любомльський
28	Вербівка	88	0,24	Любомльський
29	Рогові Смоляри	214	0,77	Любомльський
30	Будники	197	0,53	Любомльський
31	Гороховище	187	0,31	Любомльський
32	Новоугрузьке	194	0,7	Любомльський
33	Столинські Смоляри	661	1,41	Любомльський
34	Гуща	995	1,16	Любомльський
Усього		19 656	31,02	

**Рис. 4. Селитебне навантаження на ландшафти Волинського Полісся**

Умовні позначення: 1–10 – ФГР (підписи на рис. 2)

Таблиця 2

**Оцінка селитебного та демографічного навантаження
на ландшафти Волинського Полісся**

№ з/п	Назва фізико- географічного району	¹² Площа ландшафту, км ²	Частка селитебних земель у межах ландшафту, %	Кількість населених пунктів	Площа населених пунктів, км ²	Кількість населених пунктів на 1 км ² ландшафту	Кількість населення, осіб	Щільність населення на 1 км ²
1.	Шацький	734,31	4,22	34	31,02	4,6	19 656	26,8
2.	Верхньоприп'ятський	⁵ 014,73	5,45	209	273,34	4,2	188 270	37,5
3.	Любомльсько- Ковельський	³ 561,44	5,19	134	184,98	3,8	154 061	43,3
4.	Нижньостирський	³ 276,63	3,31	80	108,73	2,4	66 179	20,2
5.	Маневицько- Володимирецький	¹ 981,22	8,59	79	170,3	4,0	113 792	57,4
6.	Льва-Горинський	² 091,28	2,44	26	50,98	1,2	23 637	11,3
7.	Колківсько- Сарненський	³ 425,11	6,11	130	209,2	4,0	164 164	48,0
8.	Турійсько- Рожищенський	³ 375,78	4,85	206	163,65	6,1	115 672	34,3
9.	Ківерцівсько- Цуманський	¹ 454,02	5,55	67	80,72	4,6	55 324	38,0
10.	Костопільсько- Березнівський	² 324,98	6,05	107	140,8	4,6	117 821	50,7
Разом		27 239,5	5,19	1 072	1 413,72	4,0	998 920	36,7

¹² Мартинюк В. Регіональне ландшафтно-гідрографічне ГІС-моделювання поверхневих вод Полісся. *Природнае асяроддзе Палесся : асаблівасці і перспектывы развіцця* : зборнік навуковых прац. Брэст : Альтернатыва, 2018. Вып. 11. С. 70–73.

№ з/п	Назва фізико-географічного району	Площа ландшафту, км ²	Частка селитебних земель у межах ландшафту, %	Кількість населених пунктів	Площа населених пунктів, км ²	Кількість населених пунктів на 1 км ² ландшафту	Кількість населення, осіб	Щільність населення на 1 км ²
11.	Шацький	734,31	4,22	34	31,02	4,6	19656	26,8
12.	Верхньоприп'ятський	5014,73	5,45	209	273,34	4,2	188270	37,5
13.	Любомльсько-Ковельський	3561,44	5,19	134	184,98	3,8	154061	43,3
14.	Нижньостирський	3276,63	3,31	80	108,73	2,4	66179	20,2
15.	Маневицько-Володимирецький	1981,22	8,59	79	170,3	4,0	113792	57,4
16.	Льва-Горинський	2091,28	2,44	26	50,98	1,2	23637	11,3
17.	Колківсько-Сарненський	3425,11	6,11	130	209,2	4,0	164164	48,0
18.	Турійсько-Рожищенський	3375,78	4,85	206	163,65	6,1	115672	34,3
19.	Ківерцівсько-Цуманський	1454,02	5,55	67	80,72	4,6	55324	38,0
20.	Костопільсько-Березнівський	2324,98	6,05	107	140,8	4,6	117821	50,7
Разом		27239,5	5,19	1072	1413,72	4,0	998 920	36,7

Наступним етапом наших досліджень була оцінка демографічного навантаження на ландшафти Волинського Полісся. За результатами демографічної статистики (табл. 2) нами побудована картографічна модель ранжування ФГР за кількістю населення (рис. 5). Найвищий ранг (188,3 тис. осіб) із п'яти градацій у Верхньоприп'ятського ФГР. У цьому ФГР розташовані чотири районні центри, зокрема: Камінь-Каширський (12,5 тис. осіб), Любешів (5,8 тис. осіб), Ратне (9,9 тис. осіб), Стара Вижівка (5,2 тис. осіб). На другому місці – Колківсько-Сарненський (164,2 тис. осіб) та Любомльсько-Ковельський (154,1 тис. осіб) ФГР. Остання рангова позицію за кількістю населення – Льва-Горинський (23,6 тис. осіб) та Шацький (19,7 тис. осіб) ФГР.

¹³ Мартинюк В. Регіональне ландшафтно-гідрографічне ГІС-моделювання поверхневих вод Полісся. *Природнає асяроддзе Полісся : асаблівасці і перспектывы развіцця* : збірник наукових прац. Брест : Альтернатива, 2018. Вып. 11. С. 70–73.

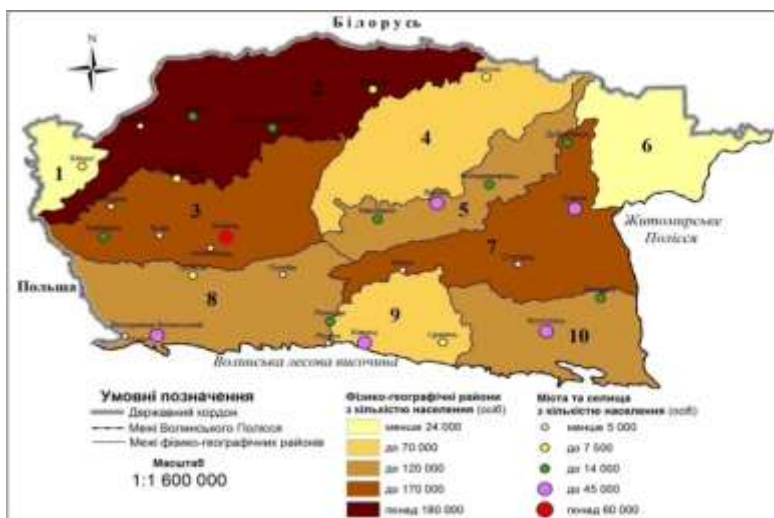


Рис. 5. Ранжування фізико-географічних районів Волинського Полісся за кількістю населення

Умовні позначення: 1–10 – ФГР (підписи на рис. 2)

Важливим показником антропогенного навантаження на ландшафти є густота (або щільність) населення на 1 км². Розрахунки цього показника дозволили виявити, що найвища густота населення в Маневицько-Володимирецькому (57,4 осіб на 1 км²) та Костопільсько-Березнівському (50,7 осіб на 1 км²) районах. У цих районах, як згадувалося вище, один із найвищих показників селитебного навантаження на ландшафти. На другому місці за щільністю населення – Колківсько-Сарненський (48 осіб на 1 км²) та Любомльсько-Ковельський (43,3 осіб на 1 км²) ФГР. Найменш густозаселеним природним районом Волинського Полісся є Льва-Горинський ФГР. Показник щільності населення тут становить лише 11,3 осіб на 1 км². Загальний показник щільності населення Волинського Полісся – 36,7 осіб на 1 км². Для порівняння, густота населення України (станом на 1 січня 2019 р.) становила 70,5 осіб на 1 км². Більш детально демографічне навантаження на ландшафти Волинського Полісся за густотою населення показано на рис. 6.

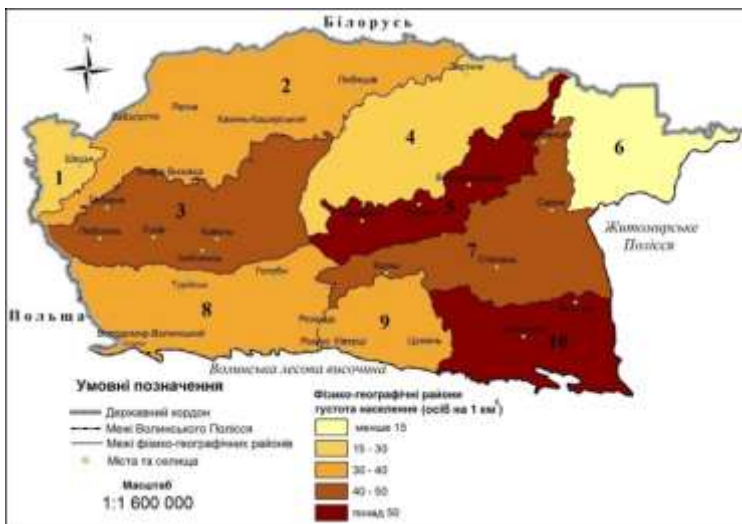


Рис. 6. Демографічне навантаження на ландшафти Волинського Полісся за густотою населення.

Умовні позначення: 1–10 – ФГР (підписи на рис. 2)

2. Оцінка геоєкологічного стану озерно-басейнових систем

Встановлення особливостей селитебного та демографічного навантаження на ландшафти Волинського Полісся послужило основою для оцінки геоєкологічного стану локальних територій, зокрема ОБС. Виділення ОБС ґрунтувалося на топографічних картах масштабу 1:10 000, космознімках високої роздільної здатності з підвантаженням цифрових моделей рельєфу даних SRTM та застосуванням програмного пакету ArcGIS 10.3. Оцінка геоєкологічного стану ОБС включала картографування просторово-типологічної структури угідь басейнів, виявлення співвідношення площ антропогенно-трансформованих угідь (далі – АТУ) до еколого-стабілізуючих угідь (далі – ЕСУ) у межах ОБС. Модифікована шкала для оцінки геоєкологічного стану ОБС наведена в табл. 3, а формула коефіцієнта господарського освоєння водозбору ($K_{ГО}$) виглядає так: $K_{ГО} = \frac{S_{АТУ}}{S_{ЕСУ}}$.

Для оцінки геоєкологічного стану ОБС було обрано 11 модельних водозборів Волинського Полісся (рис. 7), які розташовані в різних ФГР, з не однаковим ступенем господарського освоєння.

Таблиця 3

**Модифікована шкала для оцінки
геоекологічного стану басейнів озер¹⁴**

Тип водозбору (за рангом)	Тип водозбору (за Ф. Мільковим)	Питома вага угідь, % до їхньої сумарної площі		Геоекологічний стан
		АТУ	ЕСУ	
0	природний	<5,0	>95,0	еталонний
I		5,1–20,0	94,9–80,0	оптимальний
II	природно-антропогенний	20,1–40,0	79,9–60,0	добрий
III		40,1–55,0	59,9–45,0	задовільний
IV	антропогенно-природний	55,1–80,0	44,9–20,0	незадовільний
V	антропогенний	>81,0	<19,9	критичний

Коефіцієнт господарського освоєння водозбору (К_{го}): <0,1 – дуже низький; 0,1–0,25 – низький; 0,26–0,50 – середній; 0,51–0,75 – підвищений; 0,76–1,0 – високий; 1,1–1,5 – дуже високий; >1,6 – надзвичайно високий.



**Рис. 7. Модельні ОБС Волинського Полісся
для оцінки геоекологічного стану.**

Умовні позначення: 1–10 – ФГР (підписи на рис. 2)

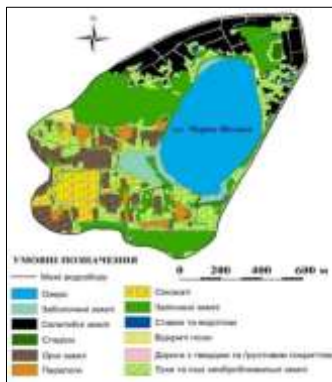
Розглянемо особливості просторово-типологічної структури та геоекологічного стану ОБС модельних водозборів. У межах Шацького

¹⁴ Зубкович І., Мартинюк В., Андрійчук С. Оцінка геоекологічного стану басейнової системи озера Радожичі із застосуванням геоінформаційних технологій. Науковий вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки. Серія «Географічні науки». 2019. № 9 (393). С. 27–36.

ФГР нами виділено басейн о. Чорне Велике (рис. 8), який розташований у південній частині смт Шацьк (кількість населення – 5 340 осіб). Площа ОБС, за нашими оцінками, становить 366,32 га.



а) межі ОБС на космознімку (Landsat 7)



б) картографічна модель земельних угідь ОБС

Рис. 8. Модель просторово-типологічної структури угідь басейну о. Чорне Велике

Найбільшу площу (22,3%) у структурі угідь займає саме озеро, на другому місці – заліснені землі, луки та необроблювані землі – по 21,2%, селитєбні землі становлять 10,5%, орні землі – 8,45%, сіножаті – 5,25%, заболочені землі – 3,8%, перелоги і дороги із твердим і ґрунтовим покриттям – 3% (рис. 9). Розрахований $K_{Г\text{О}}$ водозбору о. Чорне Велике виглядає так:

$$K_{Г\text{О}} = \frac{S_{\text{АТУ}}}{S_{\text{ЕСУ}}} = \frac{116,37 \text{ га}}{249,95 \text{ га}} = 0,47,$$

де $S_{\text{АТУ}}$ – селитєбні землі, дороги, орні землі, сіножаті, сади, ставки та водотоки; $S_{\text{ЕСУ}}$ – заболочені землі, водні об’єкти, деревна та чагарникова рослинність, інші необроблювальні землі. За критерієм співвідношення АТУ/ЕСУ водозбір озера характеризується добрим геоекологічним станом (II ранговий тип водозбору, оскільки АТУ становить 24,98%, а ЕСУ – 75,02%), а ступінь господарського освоєння водозбору середній.



Рис. 9. Типологічна структура земельних угідь водозбору о. Чорне Велике

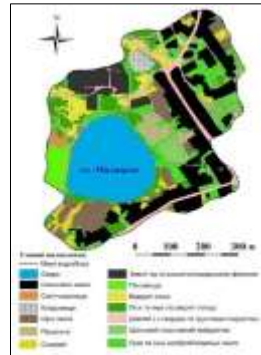
У межах Льва-Горинського ФГР модельним басейном обрано о. Миляцьке, розташоване в місцевості понижених плоских межиріч, ускладнених невеликими горбами та карстовими лілками на водно-льодовикових відкладах із близьким заляганням крейди. Особливістю географічного розташування ОБС є те, що в її межах (за 80–90 м на північ від берега водойми) побудована сільськогосподарська тваринницька ферма, зі східної та південної частини водозбору прилягають селитебні землі с. Миляч (1 118 осіб), а із заходу перехоплює поверхневий стік і обмежує площу сточища меліоративна система. Площа басейнової системи становить 87,35 га.

Картографічна модель структури земельних угідь ОБС о. Миляч (рис. 10) показала, що найбільшу частку (23,2%) займають селитебні землі, на шляхові комунікації припадає майже 8%, площа с/г ферми становить 5,4%; загалом на АТУ водозбору припадає 58,15%. У структурі ЕСУ приблизно 18% займає площа самого озера, 16,2% – луки та необроблювані землі, 6,4% – заліснені землі, 5% становлять відкриті піски; частка земель ЕСУ – 41,85%. Більш детально структура земельних угідь водозбору о. Миляцьке наведена на рис. 11. За результатами співвідношення площ АТУ до ЕСУ ми визначили коефіцієнт господарського освоєння водозбору, зокрема:

$$K_{Го} = \frac{S_{АТУ}}{S_{ЕСУ}} = \frac{50,7982}{36,5562} = 1,39.$$



а) межі ОБС на космознімку
(Landsat7)



б) картографічна модель
земельних угідь ОБС

**Рис. 10. Модель просторово-типологічної структури угідь
басейну о. Миляцьке¹⁵**



**Рис. 11. Типологічна структура земельних угідь
водозбору о. Миляцьке**

За критерієм співвідношення АТУ/ЕСУ басейнова система о. Миляцьке характеризується незадовільним геоecологічним станом, вона відноситься до антропогенно-природного типу водозбору (IV ранг). Ступінь господарського освоєння водозбору (1,39) є дуже високим.

¹⁵ Зубкович І. Геоecологічна оцінка стану водозбору озера Миляцьке (Волинське Полісся) за даними ДЗЗ. *Навча. освіта. суспільство очима молодих* : матеріали ХІІ Міжнародної науково-практичної конференції здобувачів вищої освіти і молодих науковців. Рівне : РВВ РДГУ, 2019. С. 87–189.

У Любомльсько-Ковельському ФГР модельним басейном було обрано о. Любитівське, яке сформувалося в ландшафтній місцевості зандрових рівнин із зеленомоховими і чорничниковими сосняками з домішкою дрібнолистяних порід на водно-льодовикових відкладах із близьким заляганням крейдо-мергелів. Площа водозбору озера, за нашими оцінками¹⁶, становить 71,5471 га. ОБС розташована в центрі с. Любитів (1 436 осіб). За результатами польових досліджень із застосуванням ГІС-технологій нами побудована картографічна модель просторово-типологічної структури угідь ОБС о. Любитівське (рис. 12).



а) межі ОБС на космоснімці
(Landsat 7)

б) картографічна модель земельних
угідь ОБС

**Рис. 12. Модель просторово-типологічної структури угідь
басейну о. Любитівське**

За критерієм співвідношення АТУ/ЕСУ водозбір о. Любитівське характеризується незадовільним геоекологічним станом (відноситься до IV рангового типу за господарським освоєнням, оскільки АТУ становить 63,23%, а ЕСУ – 36,77%). Розрахунки коефіцієнта господарського освоєння водозбору наведені нижче:

$$K_{го} = \frac{S_{АТУ}}{S_{ЕСУ}} = \frac{45,234926}{26,312182} = 1,72.$$

¹⁶ Мартинюк В., Зубкович І., Андрійчук С. Ландшафтно-географічна оцінка ресурсного потенціалу сапропелю озера Любитівське (Волинське Полісся). *Людина та довкілля. Проблеми неоекології*. 2018. Вип. 30. С. 91–103. DOI: 10.26565/1992-4224-2018-30-07.

Вони показали надзвичайно високий ступінь антропогенізації загалом в ОБС. Загальна структура земельних угідь водозбору виглядає так: озеро – 27,9%, селитебні землі – 27,75%, орні угіддя – 21,08%, дороги із твердим і ґрунтовим покриттям – 5,6%, сіножаті – 3,21%. Більш детально типологічна структура земельних угідь водозбору о. Любитівське наведена на рис. 13.

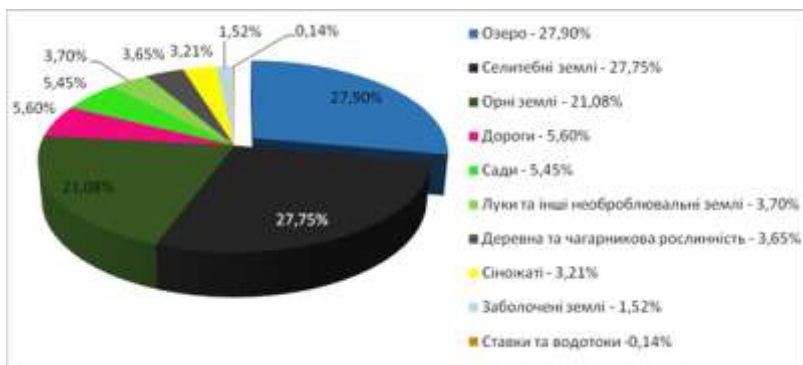
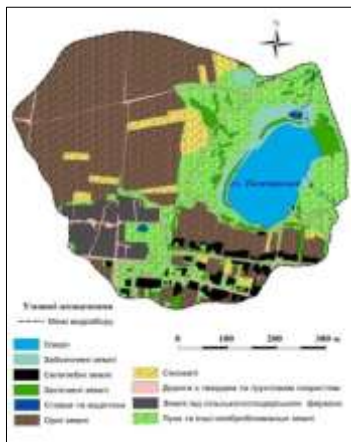


Рис. 13. Типологічна структура земельних угідь водозбору о. Любитівське

У Турійсько-Рожищенському ФГР ключовим об'єктом з оцінки геоекологічного стану ОБС обрано о. Тагачинське. ОБС сформувалася в місцевості слабодренованих межиріч із переважанням чорновільхових і дубово-соснових лісів на водно-льодовикових відкладах із близьким заляганням крейди. За нашими оцінками, площа водозбору озера становить 108,5185 га (рис. 14). На південь від водойми розташоване с. Тагачин (295 осіб) з орними землями присадибних господарств та сільськогосподарською фермою. Приозерна тераса частково заболочена, локально заліснена і вкрита луками.

Оцінка типологічної структури угідь ОБС показала, що орні землі займають 41,3%, землі під с/г фермою – 5,3%, сіножаті – 4,8%, шляхові комунікації – 4,1%, землі під житловою забудовою – 3,9%, ставки – 0,5% (рис. 15). Частка АТУ в межах басейнової системи становить 59,9%, а на частку ЕСУ припадає 41,1%.



а) межі ОБС на космознімку
(*Landsat 7*)

б) картографічна модель земельних
угідь ОБС

**Рис. 14. Модель просторово-типологічної структури
угідь басейну о. Тагачинське**

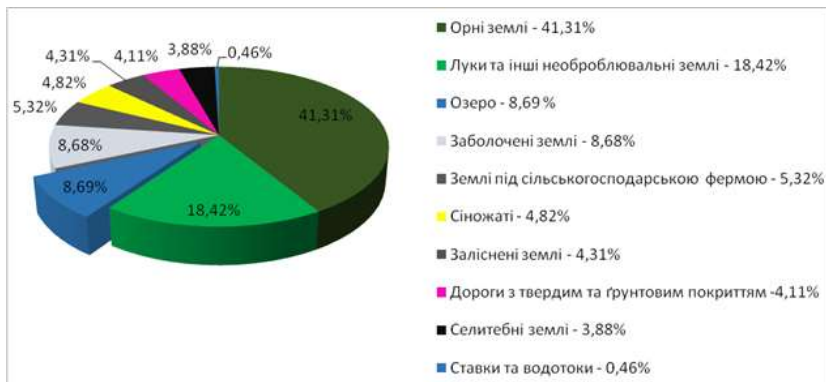


Рис. 15. Типологічна структура земельних угідь водозбору о. Тагачинське

Коефіцієнт господарського освоєння водозбору виглядає так:

$$K_{GO} = \frac{S_{ATY}}{S_{ECY}} = \frac{64,9938}{43.5247} = 1,49.$$

За критерієм співвідношення АТУ/ЕСУ водозбір о. Тагачинське характеризується незадовільним геоекологічним станом, відноситься до IV рангу за типом господарського освоєння. Ступінь господарського освоєння водозбору, за нашою оцінкою, дуже високий.

Стосовно геоекологічного стану інших ОБС Волинського Полісся, які детально не аналізувалися, наводимо схему співвідношення АТУ/ЕСУ (рис. 16).

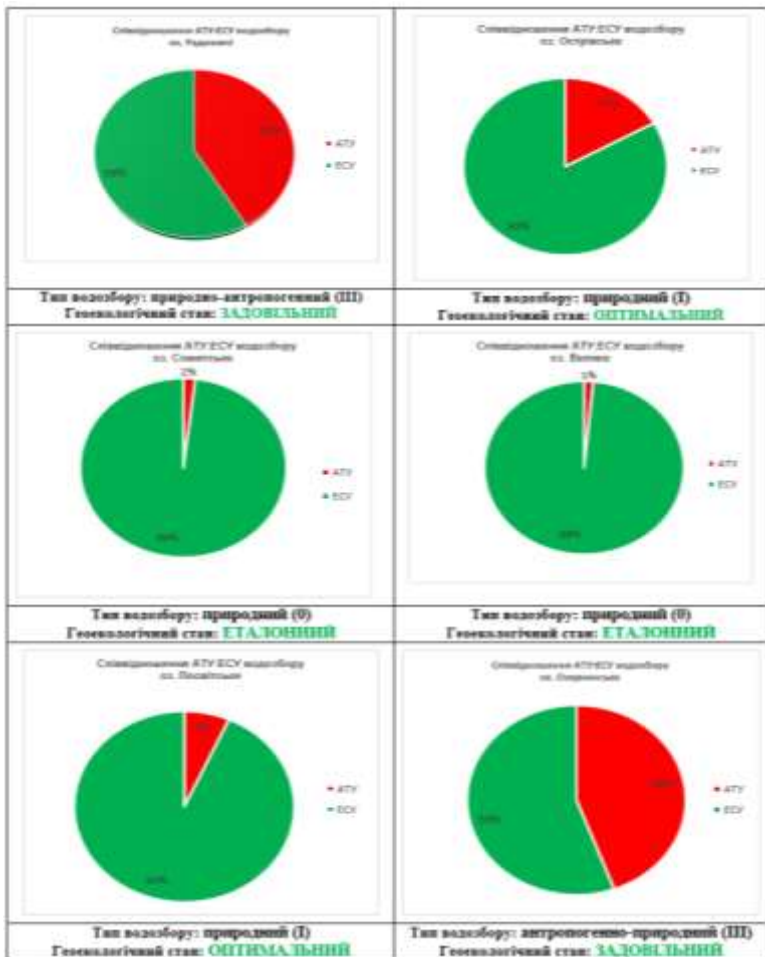


Рис. 16. Геоекологічний стан басейнів озер
за співвідношенням АТУ/ЕСУ

ВИСНОВКИ

За результатами проведених досліджень нами встановлено, що найбільша площа ($273,34 \text{ км}^2$) населених пунктів у межах Волинського Полісся історично сформувалася у Верхньоприп'ятському ФГР. Найбільша частка селитебних земель (8,59%) у Маневицько-Володимирецькому ФГР, отже, він зазнає найбільшого антропогенного навантаження. Найменша частка селитебного навантаження (2,44%) спостерігається у Льва-Горинському ФГР. У цьому природному районі зафіксована найменша кількість (26 шт.) та площа ($50,98 \text{ км}^2$) населених пунктів. Важливим геоекологічним показником, що визначає антропогенне навантаження на ландшафти, є кількість населених пунктів на 1 км^2 території. Найвищий цей показник (6,1 шт. на 1 км^2) у Турійсько-Рожищенському ФГР, а найменший (1,2 шт. на 1 км^2) – у Льва-Горинському ФГР. Оціночні характеристики демографічного навантаження на ландшафти Волинського Полісся показали, що найбільша кількість населення (188 270 осіб) проживає у Верхньоприп'ятському ФГР, а найменша (19 656 осіб) – у Шацькому ФГР. За щільністю населення цей показник є найвищим ($57,4$ на 1 км^2) у Маневицько-Володимирецькому ФГР, а найнижчим ($11,3$ на 1 км^2) – у Льва-Горинському ФГР. За оцінкою демографічного і селитебного навантаження на ландшафти Волинського Полісся, найменшого антропогенного тиску зазнає Льва-Горинський ФГР. Обмежуючим чинником є високе радіоактивне забруднення ландшафтів цього природного району внаслідок катастрофи на Чорнобильській АЕС¹⁷.

Геоекологічна діагностика ключових ОБС Волинського Полісся, з урахуванням селитебного та демографічного навантаження на ландшафти, показала незадовільний геоекологічний стан на трьох водозборах (озера Любитівське, Миляцьке, Тагачинське), де частка АТУ становить від 58,15 до 63,23%. Задовільний геоекологічний стан встановлено на двох водозборах (озера Озерненське, Радожичі); тут частка АТУ становить від 41,62 до 44,4%. Добрий геоекологічний стан виявлено на двох водозборах (озера Більське, Чорне Велике) із часткою АТУ від 21,02 до 24,98%. З оптимальним геоекологічним станом басейни озер Острівське і Посвітське (АТУ від 16,81 до 21,02%), з еталонним станом водозбори озер Велике і Сомитське (АТУ від 1,46 до 1,86%).

Першочергових заходів із проведення оптимізації природокористування потребують басейнові системи озер Миляцьке, Тагачинське та Любитівське. У цих ОБС *К_{ГО}* водозборів дуже високий (1,39–1,49) та надзвичайно високий (1,72). Такі завдання мають бути

¹⁷ Мартинюк В. Радіоактивне забруднення фізико-географічних районів Волинського Полісся. *Natural Resources of Border Areas under a Changing Climate : The 3rd International Scientific Conference: the program, abstracts, Ukraine, Chernihiv, September 24–27, 2019.* Chernihiv : Desna Polygraph Publishing House, 2019. P. 49.

покладені на новостворені ОТГ, районні екологічні інспекції та басейнові управління водних ресурсів. Результати геоecологічної діагностики ОБС мають стати основою для ландшафтного планування та збалансованого природокористування ОТГ із визначенням конкретної господарської спеціалізації цих локальних територій.

АНОТАЦІЯ

У зв'язку зі зростанням антропогенного навантаження (селитебного, демографічного, меліоративного, аграрно-промислового тощо) на природні комплекси Волинського Полісся, а також глобальними змінами клімату актуалізуються питання оцінки геоecологічного стану фізико-географічних районів та локальних парагенетичних систем, зокрема озерно-басейнових систем (ОБС), які сформувалися в межах конкретних ландшафтів. Такі дослідження пов'язані з розробкою стратегії збалансованого природокористування нових адміністративних територій – об'єднаних територіальних громад (ОТГ), де озерно-басейнові системи мають посісти важливе місце як природно-господарські системи (ПГС).

Обґрунтовується частка селитебних земель у межах фізико-географічних районів Волинського Полісся, проаналізовано загальну кількість та площі населених пунктів у межах регіону та їх розподіл за фізико-географічними районами, розраховано кількість населених пунктів на 1 км². Визначена кількість населення та його щільність (на 1 км²) у межах фізико-географічних районів Волинського Полісся. Побудовано картографічні моделі селитебного та демографічного навантаження на ландшафти Волинського Полісся, здійснено ранжування фізико-географічних районів за кількістю населення.

На основі польових досліджень та із застосуванням ГІС-технологій здійснено геоecологічну діагностику одинадцяти озерно-басейнових систем Волинського Полісся. Побудовано картографічні моделі просторово-типологічної структури земельних угідь чотирьох озерно-басейнових систем, визначено частку кожного зі структурних елементів ландшафту водозбору. Здійснена оцінка геоecологічного стану озерно-басейнових систем за співвідношенням антропогенно-трансформованих угідь до еколого-стабілізуючих. Розраховано коефіцієнти господарського освоєння модельних озерно-басейнових систем. Запропоновано основні заходи з оптимізації збалансованого природокористування озерно-басейнових систем.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зубкович І. Геоecологічна оцінка стану водозбору озера Миляцьке (Волинське Полісся) за даними ДЗЗ. *Наука, освіта, суспільство очима молодих* : матеріали XII Міжнародної науково-

практичної конференції здобувачів вищої освіти і молодих науковців. Рівне : РВВ РДГУ, 2019. С. 87–189.

2. Зубкович І., Мартинюк В., Андрійчук С. Оцінка геоекологічного стану басейнової системи озера Радожичі із застосуванням геоінформаційних технологій. *Науковий вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки. Серія «Географічні науки»*. 2019. № 9 (393). С. 27–36.

3. Ільїн Л. Лімнокомплекси Українського Полісся : монографія : у 2-х т. Т. 2 : Регіональні особливості та оптимізація. Луцьк : РВВ «Вежа» Волин. нац. ун-ту імені Лесі Українки, 2008. 400 с.

4. Ільїна О., Кукурудза С. Болотні геок комплекси Волині : монографія. Львів : Вид-й центр ЛНУ імені Івана Франка, 2009. 242 с.

5. Идрисова Р. Комплексная оценка современного состояния ландшафтов Чеченской Республики. *Вопросы современной науки и практики*. Университет им. В.И. Вернадского. 2008. Т. 2. № 4 (14). С. 47–51.

6. Койнова І. Антропогенна трансформація ландшафтних систем західної частини Волинського Полісся : автореф. дис. ... канд. геогр. наук: 11.00.11. Львів, 1999. 19 с.

7. Ландшафтно-екологічні дослідження у 30-кілометровій зоні Рівненської АЕС : основні результати, досвід використання ГІС / Л. Малишева та ін. *Український географічний журнал* 2003. № 1. С. 21–32.

8. Мартинюк В. Ландшафтометрична оцінка геок комплексів фізико-географічного району (на прикладі Волинського Полісся). *Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія «Географія»*. 2016. № 2 (41). С. 65–72.

9. Мартинюк В. Оцінка ландшафтної структури локальних територій Волинського Полісся для потреб збалансованого природокористування. *Науковий вісник Херсонського державного університету. Серія «Географічні науки»*. 2017. Вип. 6. С. 152–159.

10. Мартинюк В. Модель геозкологического состояния озерно-бассейновой системы. *Вестник Брестского университета. Серия 5 «Химия. Биология. Наука и жизнь»*. 2018. № 2. С. 108–116.

11. Мартинюк В. Регіональне ландшафтно-гідрографічне ГІС-моделювання поверхневих вод Полісся. *Природна асироддз Палесся : асаблівасці і перспективи розвитку* : збірник наукових прац. Брест : Альтернатива, 2018. Вип. 11. С. 70–73.

12. Мартинюк В., Зубкович І. Ландшафтно-географічна модель екологічного паспорту басейнової системи озера Озерце (Волинське Полісся). *Людина та довкілля. Проблеми неоекології*. 2017. № № 3–4. С. 29–39.

13. Мартинюк В., Зубкович І., Андрійчук С. Ландшафтно-географічна оцінка ресурсного потенціалу сапропелю озера Любитівське (Волинське

Полісся). *Людина та довкілля. Проблеми неоекології*. 2018. Вип. 30. С. 91–103. DOI: 10.26565/1992-4224-2018-30-07.

14. Мартинюк В. Радіоактивне забруднення фізико-географічних районів Волинського Полісся. *Natural Resources of Border Areas under a Changing Climate : The 3rd International Scientific Conference: the program, abstracts, Ukraine, Chernihiv, September 24–27, 2019. Chernihiv : Desna Polygraph Publishing House, 2019. P. 49.*

15. Міщенко О. Ландшафти Волинської області. *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка. Серія «Географія»*. 2016. № 2. С. 72–77.

16. Ничая О. Сільські селитебні ландшафти Волинської області: сучасний стан та шляхи збалансованого розвитку : автореф. дис. ... канд. геогр. наук: 11.00.11. Луцьк, 2019. 20 с.

17. Сорокіна Л. ГІС-аналіз умов міграції техногенних забруднювачів в ландшафтах Волинського Полісся. *Науковий вісник Волинського державного університету імені Лесі Українки. Серія «Географічні науки»*. 2007. № 11. Ч. II. С. 100–104.

Information about authors:

Zubkovych I. V.,

Postgraduate at the Department of Ecology, Geography and Tourism
Rivne State University of Humanities
12, Stepana Bandery str., Rivne, 33028, Ukraine

Martyniuk V. O.,

Candidate of Geographical Sciences, Associate Professor,
Professor at the Department of Ecology, Geography and Tourism
Rivne State University of Humanities
12, Stepana Bandery str., Rivne, 33028, Ukraine

ПІДХОДИ ДО ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТТЯ «ДІАСПОРА» ТА ЇЇ ТИПІЗАЦІЇ

Зубик А. І.

ВСТУП

Діаспори істотно впливають на країни, у яких вони проживають. Передусім це видно зі зміни демографічної структури, етнічного, мовного та релігійного складу населення. Зростає їхній вплив на внутрішню та зовнішню політику країн проживання, оскільки діаспори можуть лобіювати інтереси історичної батьківщини.

Діаспорам притаманна етнічна самосвідомість, яка зберігається впродовж тривалого часу, почуття солідарності зі співгромадянами на батьківщині та в інших країнах. Додатковим чинником, який дає їм змогу ротистояти асиміляції, є підтримка історичної батьківщини і створення своїх організацій.

Процеси глобалізації, розвиток транспорту, соціальних мереж привели до того, що спільноти транснаціональних мігрантів швидше трансформуються в діаспори. Важливу роль відіграють уже сформовані діаспори, які допомагають новоприбулим із легалізацією їхнього статусу, пошуками житла, роботи, правовою допомогою тощо. Варто відзначити роль соціальних мереж: якщо сто років тому джерелом інформації були вербувальники, то зараз її можна отримати від співвітчизників, які проживають у цій країні, через листування чи перегляд тематичних блогів. Також соціальні мережі є способом підтримки зв'язку з батьківщиною чи для координації дій у країні проживання. Унаслідок цього спільноти мігрантів швидше освоюються в новій країні. Водночас з утворенням діаспор виникають цілі мережі їх підтримки. Передусім це вже наявні діаспори співвітчизників, люди, які допомагають із перевезенням, пошуком роботи, житла, документами тощо. У цьому контексті можна говорити про вже усталений бізнес, який часто є нелегальним або напівлегальним.

На утворення діаспор у певній країні впливає рівень її економічного розвитку, культурна, релігійна та мовна дистанція між іммігрантами та рештою населення, лояльність законодавства та населення до іммігрантів, попит на робочу силу тощо. Результатом дії цих процесів є притягання/відштовхування іммігрантів і, як наслідок, виникнення діаспор. Стрімкі процеси трансформації іммігрантських спільнот у діаспори зумовили те, що діаспорами почали називати будь-які спільноти, незалежно від характеру та тривалості їх перебування поза

межами історичної батьківщини. Зважаючи на те, що змінився механізм утворення діаспор, та багатоаспектність цього поняття, необхідно переосмислити його суть та складові частини, які його формують.

1. Підходи до трактування поняття «діаспора»

Діаспора є об'єктом дослідження багатьох наук, проте досі немає єдиного підходу щодо трактування цього поняття. Для пересічних людей це поняття пов'язане зі спільнотами людей, які проживають/перебувають поза межами своєї батьківщини. Згідно з визначенням, яке наведено в «Історичному словнику», діаспора — це розселення євреїв із часу Вавилонського полону в VI ст. до н. е. поза Палестиною¹. Проте самі євреї, характеризуючи вимушене переселення, уживають слово «галут», яке означає «важке, болісне життя, рабське становище». Утім, у науці склалася традиція позначати терміни грецькими та латинськими словами, тому грецьке слово “*διασπορά*” («фозсіяння») найточніше описує процеси розселення етносів.

Зараз поняття «діаспора» набуває ширшого тлумачення. Його вживають на позначення назви груп, які з певних причин відірвані від основної частини етносу, але, проживаючи в іноетнічному середовищі, підтримують зв'язок з історичною батьківщиною².

У «Малій енциклопедії етнодержавознавства» діаспору визначають як «розселення значної частини представників народу за межами країни його походження. Діаспори утворюються внаслідок насильницького виселення, загрози геноциду, дії низки соціальних, економічних факторів, а в окремих випадках під впливом кліматично-природних катаклізмів»³.

Поняття «діаспора» підкреслює факт переважно недобровільного переселення; у процесі розвитку недержавних діаспор відбувається формування ідеології, спрямованої на утворення власної незалежної держави⁴.

Основні підходи до поняття «діаспора» можна звести до двох груп: а) етнічна спільнота, яка перебуває в іноетнічному середовищі; б) громадяни, які мають іноетнічне походження та підтримують зв'язок із батьківщиною.

Перший підхід розглядає проживання частини етносу поза межами батьківщини, яке зберігає свою ідентичність та внутрішню

¹ Исторический словарь. URL: http://mirslivare.com/content_his/Diaspora-1402 (дата звернення: 23.07.2017).

² Алєва М. Різні тлумачення терміна «діаспора». *Етнічна історія народів Європи*. Київ, 2008. Вип. 24. С. 63–64.

³ Мала енциклопедія етнодержавознавства / за ред. Ю. Римаренко. Київ : Генеза, 1999. С. 464.

⁴ Курас І. Етнополітологія. Перші кроки становлення. Київ : Генеза, 2004. С. 532.

солідарність. Дослідники Г. Шеффер⁵, Дж. Армстронг⁶ і М. Есман⁷ трактують діаспору як похідну від міграції. Тобто діаспорами називають однорідні етнічні спільноти, які розселені не менше як у двох країнах через вимушену міграцію.

За другим підходом, прихильниками якого є Ж. Тощенко і Т. Чапикова⁸, ознаки діаспори ширші. Зокрема, це перебування частини етносу поза межами батьківщини, а еміграція є одним зі способів формування діаспори. Такий підхід означає, що створювати діаспору може стійкий до асиміляції етнос. Стійкість діаспори досягається завдяки консолідації (через діяльність різних організацій у діаспорі) чи через існування «стрижня» (національна ідея, історична пам'ять, традиції, релігія), який згуртовує діаспору⁹.

Підходи науковців до поняття «діаспора» узагальнено в табл. 1, із зазначенням ключових тез і головних ознак (табл. 1). Як бачимо, вживання поняття «діаспора» передбачає наявність супроводжувальних категорій. Наприклад, категорія «історична батьківщина».

У. Коннор (американський науковець, який досліджує проблеми етнічності) визначає діаспору як «сегмент населення, що проживає поза межами батьківщини». Такий підхід охоплює всі іммігрантські спільноти та включає до діаспори іммігрантів, експатріантів, біженців тощо¹⁰.

Важливою складовою частиною поняття «діаспора» є діаспорна ідентичність. М. Дабаг і К. Платт вважають, що вона підтримується через наявність та діяльність громадських інституцій у діаспорі. Також науковці зазначають, що стиль життя діаспори формується через взаємодію традицій, сучасності, досвіду та спогадів, історії, культури, мови. Участь у цій взаємодії беруть діаспора, країна прийому й історична батьківщина¹¹.

⁵ Шеффер Г. Диаспоры в мировой политике. *Диаспоры*. Москва, 2003. № 1. С. 162–184.

⁶ Armstrong J. A. Mobilized and proletarian Diasporas. *American political sciences review*. 1976. Vol. 70. № 2. P. 393–408.

⁷ Esman M. Diasporas in international relations. *Modern Diasporas in international politics*. New York, 1986. P. 333–349.

⁸ Тощенко Ж. Диаспора как объект социологического исследования. *Социс*. Москва, 1996. № 12. С. 37–45.

⁹ Алієва М. Різні тлумачення терміна «діаспора». *Етнічна історія народів Європи*. Київ, 2008. Вип. 24. С. 63–64.

¹⁰ Коннор У. Диаспоры: транснациональное самосознание и политика в странах исхода. *Диаспоры*. Москва, 1999. № № 2–3. С. 40–51.

¹¹ Dahan M. Ethnic groups and distant shrinking communication technologies. *Nationalism and ethnic politics*. 2001. Vol. 7. № 1. P. 25–40.

Таблиця 1

Підходи науковців до визначення поняття «діаспора»¹²

Науковець	Ключова теза	Головні ознаки
1	2	3
Алієва М.	частина етносу	проживання поза межами батьківщини; збереження етнічної та релігійної ідентичності;
Брубейкер Р.	частина етносу	емоційний зв'язок з історичною батьківщиною
Винницький М.	етнічна спільнота	проживання поза межами країни походження; створення діаспорних організацій
Годованська О.	українська спільнота	проживання поза межами батьківщини; відчуття духовного зв'язку з Україною
Дабаг М., Платт К.	суспільна модель	взаємодія традицій, спогадів, культури та мови
Есман Дж.	етнічна меншина	емоційний зв'язок з історичною батьківщиною
Заставний Ф.	частина народу/етнічна спільнота	проживання поза межами країни походження внаслідок насильницького виселення, геноциду та дії різних чинників
Канукова З.	частина етносу	проживання поза історичною батьківщиною; збереження етнічної самобутності; розвинута діаспорна структура
Кім О.	етнополітичний феномен	проживання в іноетнічному середовищі

¹² Алієва М. Різні тлумачення терміна «діаспора». *Етнічна історія народів Європи*. Київ, 2008. Вип. 24. С. 63–64 ; Брубейкер Р. Диаспоры катаклизма в Центральной и Восточной Европе и их отношение с родинами. *Диаспоры*. Москва, 2005. № 3. С. 44–71 ; Винницький М. Україна і діаспора – можливості формування світового українства. *Культурні зв'язки Донеччини з українським зарубіжжям* : матеріали Науково-практичної конференції, м. Донецьк, 17 грудня 2004 р. Донецьк, 2004. С. 17–22 ; Годованська О. Новітня українська діаспора: трудові мігранти в Італії, Іспанії та Португалії. Львів : Ін-т народознавства НАН України, 2011. С. 16 ; Заставний Ф. Східна українська діаспора. Львів : Світ, 1992. 176 с. ; Канукова З. Диаспора: функциональный анализ термина. *Вестник Владикавказского научного центра*. Владикавказ, 2011. № 4. С. 23–28 ; Карпова Ю. Этнодемографические аспекты миграционных процессов в России и Украине. *Социс*. Москва, 2005. № 12. С. 94–102 ; Кондратьева Т. Диаспоры в современном мире: эволюция явления и понятия. URL: <http://www.perspectivy.info> (дата звернення: 26.06.2017) ; Левин З. Менталитет диаспоры : системный и социокультурный анализ. Москва : Ин-т востоковедения РАН ; Крафт, 2001. 176 с. ; Професор Володимир Кубійович / упоряд. О. Шаблій. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2006. 378 с. ; Семенов Ю. Этнос, нация, диаспора. *Этнографическое обозрение*. Москва, 2000. № 2. С. 64–73 ; Стрельченко С. Диаспора как субъект социально-экономических процессов современности. *Энергия*. 2006. № 7. С. 65–68 ; Тишков В. Исторический феномен диаспоры. *Этнографическое обозрение*. Москва, 2000. № 2. С. 43–63 ; Тощенко Ж. Диаспора как объект социологического исследования. *Социс*. Москва, 1996. № 12. С. 37–45 ; Хабибулина Н. Диаспора: сущность, социально-философские аспекты развития: на материалах Бурятии : автореф. дис. ... канд. филос. наук: 09.00.04. Улан-Удэ, 2003. 20 с. ; Dahan M. Ethnic groups and distant shrinking communication technologies. *Nationalism and ethnic politics*. 2001. Vol. 7. № 1. P. 25–40.

Продовження таблиці 1

1	2	3
Коен Р.	–	розсіяння в більше ніж два зовнішні регіони; пам'ять про батьківщину та намір повернутися
Коннор У.	сегмент населення	проживання поза межами батьківщини
Кубійович В.	частина українського етносу	проживання поза межами української національної території
Левін З.	частина етносу	уявлення про єдність походження; групові характеристики, які відрізняють їх від решти населення країни призначення
Лисенко Ю.	частина етносу	перебування в іноетнічному середовищі
Полоскова Т.	–	етнічна ідентичність; спільність походження та цінностей; збереження етнічної самобутності
Семенов Ю.	етнічний феномен	спільні культура, мова; відмінність від інших етнічних спільнот
Стрельченко С.	етнічна меншина	спільна самосвідомість; інститути внутрішньої консолідації
Тишков В.	спільнота	спогади про спільну історичну батьківщину; групова солідарність; відносини з історичною батьківщиною
Тощенко Ж., Чаптикова Т.	сукупність людей єдиного етнічного походження	наявність соціальних інститутів для розвитку та функціонування спільнот
Хабібуліна Н.	спільнота людей	соціальні інститути, що забезпечують захист та підтримку її членів

Інша ознака діаспори – наявність та підтримка серед представників діаспори колективної пам'яті, міфу про історичну батьківщину, її історію та досягнення колишніх співвітчизників. Схожою ознакою є ностальгійна віра в батьківщину як ідеальний дім та місце, куди представники діаспори або їхні нащадки повинні повернутися¹³.

Науковець О. Кім вважає, що ознаками діаспори є: 1) етнічна ідентифікація, яка проявляється у зв'язках із країною проживання та батьківщиною; 2) створення організацій із метою збереження етнокультурної самобутності; 3) взаємодія з інституціями країни проживання та батьківщини¹⁴.

¹³ Алієва М. Різні тлумачення терміна «діаспора». *Етнічна історія народів Європи*. Київ, 2008. Вип. 24. С. 63–68 ; Safran W. *Diasporas in modern Societies: myths of Homeland and return*. *Diaspora*. 1991. Vol. 1. № 1. P. 83–95.

¹⁴ Кім А. *Этнополитическое исследование современных диаспор (конфликтологический аспект)* : автореф. дис. ... докт. полит. наук. Санкт-Петербург, 2009. URL: <http://vak.ed.gov.ru/common/img/uploaded/files/vak/annocements/politich/2009/06-04/KimAS.rtf> (дата звернення: 26.06.2017).

У статті «Історичний феномен діаспори» В. Тишков зазначає, що діаспору варто розуміти як переміщення людей на міждержавному рівні в історичній перспективі. Також він зазначає, що діаспора формується не внаслідок кожного переміщення людей, і не всі мігранти, які живуть в іноетнічному середовищі, є діаспорою. Виникнення діаспор, на його думку, пов'язане з переміщенням через кордони, а сприймають їх як групи, які є гомогенними¹⁵.

На нашу думку, однією із причин неоднозначності трактування поняття «діаспора» є чинник її утворення. Найчастіше діаспори утворюються внаслідок міграції людей, рідше – через зміну державних кордонів. Ідею утворення діаспор внаслідок зміни кордонів висунув і обґрунтував Р. Брубейкер, який виділив «діаспори катаклізму», що виникли після розпаду великих поліетнічних утворень. Такі діаспори є результатом зміни державних кордонів, представники «діаспор катаклізму» – громадяни тієї країни, де їх застала зміна кордонів.

Ілюстративним є порівняння «діаспор катаклізму» із трудовими діаспорами. Науковець зазначає, що трудові діаспори утворюються внаслідок переміщення людей через кордони, а «діаспори катаклізму» – рухом кордонів. Трудові діаспори формуються поступово, а «діаспори катаклізму» виникають через різку зміну політичного устрою; трудові діаспори створюються завдяки міграціям людей, а «діаспори катаклізму» виникають без участі людей; трудові діаспори розсіяні по території країни прийому, «діаспори катаклізму» проживають компактно; трудові мігранти залишаються постійно чи на деякий час громадянами країни походження, а ті, хто належить до «діаспор катаклізму», є громадянами тієї країни, де їх застала зміна кордонів¹⁶.

Враховуючи підходи науковців, ми розглядаємо діаспору як частину етносу, що проживає поза межами історичної батьківщини внаслідок суб'єктивних і об'єктивних обставин, зберігає етнічну самобутність і мову, прямо чи опосередковано підтримує зв'язок із країною походження.

У контексті діаспори поняття «українська діаспора» базується на визнанні кордонів України як політичної реальності, факті проживання українців в інших державах. Українській діаспорі притаманні такі ознаки: перебування частини етносу поза межами України; створення через переважно недобровільне переселення; компактне та розсіяне розселення; автохтонне й іммігрантське походження; діаспорні українці, на відміну від українських трудових мігрантів, мають громадянство країни проживання¹⁷.

¹⁵ Тишков В. Исторический феномен диаспоры. *Этнографическое обозрение*. Москва, 2000. № 2. С. 43–63.

¹⁶ Брубейкер Р. Диаспоры катаклизма в Центральной и Восточной Европе и их отношение с родинами. *Диаспоры*. Москва, 2005. № 3. С. 47–48.

¹⁷ Трощинський В. Українці у світі. Київ : Альтернативи, 1999, С. 19–24.

Українську діаспору можна розглядати як: 1) етнічну меншину країн проживання; 2) автохтонне населення українських етнічних територій у складі інших країн; 3) частину українського етносу; 4) громадян країн проживання, які мають українське походження.

Український географ Ф. Заставний зазначав, що українська діаспора характеризується різними часом і мотивами поселення в тих чи інших країнах, особливостями розселення, рівнем національної свідомості, часткою в населенні країн проживання, збереженням мови, стійкістю до асиміляції¹⁸.

На думку О. Годованської, сучасна українська діаспора виконує такі функції: пропагує національні звичаї та обряди, підтримує культурні зв'язки з Україною, зберігає рідну мову як ретранслятор національної культури та засіб проти асиміляції, бере участь у підтримці, розвитку й укріпленні культури, забезпечує соціальний і правовий захист співвітчизників у країні проживання, обстоює свої інтереси для отримання додаткових прав і гарантій¹⁹.

Для українських науковців важлива проблема осмислення феномену діаспори. Передусім це стосується вживання понять «західна українська діаспора» та «східна українська діаспора». Попри умовний поділ між «західною» та «східною» діаспорами, є відмінності в розселенні, ступені асиміляції, статево-віковій структурі, освітньому рівні тощо.

Критерії, якими позначали поняття «західна українська діаспора», не завжди і не в усьому підходять для характеристики поняття «східна українська діаспора». Західна українська діаспора у країнах проживання впродовж кількох поколінь розбудувала мережу власних етнічних організацій і установ. Завдяки цьому вона має ліпші можливості для збереження національної ідентичності й продовження свого існування власне як діаспори, незважаючи на майже суцільну інтеграцію в суспільне життя країн проживання²⁰.

Разом із поняттям «українська діаспора» уживають поняття «закордонне українство», «закордонні українці», «українці зарубіжжя». Тобто до української діаспори відносять українців, які опинилися поза межами історичної батьківщини, незалежно від причини, як-от: розпад країн, світові війни, природні катаклізми, політичні чи економічні кризи, особисті обставини²¹.

¹⁸ Заставний Ф. Східна українська діаспора. Львів : Світ, 1992. С. 30.

¹⁹ Годованська О. Новітня українська діаспора: трудові мігранти в Італії, Іспанії та Португалії. Львів : Ін-т народознавства НАН України, 2011. С. 124.

²⁰ Курас І. Етнополітологія. Перші кроки становлення. Київ : Генеза, 2004. С. 533–534.

²¹ Алієва М. Діаспора: історія, історіографія та спроба уточнення поняття. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Історія*. Київ, 2006. Вип. 86. С. 65.

Із поняттям «діаспора» тісно пов'язане (але в інших контекстах) поняття «етнічна меншина». У «Малій енциклопедії етнодержавознавства» зазначено, що етнічна меншина – «це частина етносів, основне ядро яких розташоване за межами держави й існує, як правило, у формі самостійних етнополітичних організацій»²². У різних країнах термін «етнічна меншина» уживають у відмінних значеннях: усі народи, крім найчисельнішого; лише іммігрантські групи, на відміну від корінних етносів; усі, хто не сповідує державної релігії; ті етнічні групи, які не мають рівноправного статусу з державною нацією і намагаються досягти його, іноді у формі автономії чи незалежності.

Варто зазначити, що поняття «етнічна меншина» та «діаспора» збігаються лише частково. Поняттям «етнічна меншина» називають групу, кількісно меншу щодо іншого населення держави і яка не має номінованого становища в ній, члени якої – громадяни цієї країни – мають низку етнічних, релігійних або лінгвістичних особливостей, що відрізняє їх від іншого населення, та мають почуття солідарності, спрямоване на збереження своєї культури, традицій, релігії та мови. На відміну від етнічних (національних) меншин, «діаспора» не є правовим поняттям, за нею юридично не закріплена можливість представляти й захищати свої інтереси в системі державних і міждержавних інститутів²³.

2. Підходи до типізації діаспор і країн, де проживає українська діаспора

Для типізації діаспори Дж. Армстронг важливим критерієм її здійснення вважає спосіб взаємодії діаспори із середовищем проживання та виділяє два типи діаспор: «мобілізовані» та «пролетарські». «Мобілізовані» діаспори формувалися століттями, вони мають здатність до адаптації та інтеграції в суспільство, що приймає. Як зазначає сам дослідник, «такі діаспори не переважають інші етнічні групи в цих країнах, однак мають низку матеріальних та культурних переваг». До категорії «мобілізованих» діаспор він відносить єврейську та вірменську діаспори, називаючи їх архетипічними. «Пролетарські» діаспори – молоді діаспори, які виникли недавно²⁴.

Інший підхід використовує Г. Шеффер, який виділив сім типів діаспор:

²² Мала енциклопедія етнодержавознавства / за ред. Ю. Римаренко. Київ : Генеза, 1999. С. 37.

²³ Алієва М. Різні тлумачення терміна «діаспора». *Етнічна історія народів Європи*. Київ, 2008. Вип. 24. С. 67.

²⁴ Armstrong J. Mobilized and proletarian Diasporas. *American political sciences review*. 1976. Vol. 70. № 2. P. 393–408.

1) діаспори зі значним досвідом існування (вірменська, єврейська, китайська);

2) «дрімаючі» діаспори (американці в Європі чи Азії);

3) «молоді» діаспори (грецька, польська і турецька);

4) «новостворені», які починають лише формуватися (діаспори країн колишнього Радянського Союзу);

5) «бездомні» діаспори, які не мають країни походження (курдська, палестинська);

6) етнонаціональні діаспори – найпоширеніший тип діаспор, особливістю яких є підтримка країни походження;

7) діаспори «розсіяні» та компактно розселені²⁵.

Досить детальну типологію діаспор розробив В. Попков, який використав вісім критеріїв:

1) спільність історичного минулого: а) діаспори, члени яких проживають на території своєї колишньої держави; б) діаспори, члени яких раніше не були пов'язані з новою країною єдиним правовим чи мовним середовищем;

2) юридичний статус діаспор: а) діаспори, члени яких мають легальний статус у країні, що приймає; б) діаспори, члени яких нелегально перебувають на території країни, що приймає;

3) чинники формування: а) еміграція частини етносу; б) рух кордону, унаслідок чого частина етносу стає діаспорою;

4) характер мотивації до переселення: а) діаспори, які виникли внаслідок еміграції людей під впливом економічних мотивів; б) діаспори, сформовані внаслідок «витіснення» частини етносу з території проживання, через соціальні та політичні зміни чи природні катаклізми;

5) характер перебування на території поселення: а) діаспори, які мають намір постійно проживати на новій території; б) діаспори, які розглядають країну нового поселення як транзитну, звідки вони мігрують до іншої країни чи повернуться на історичну батьківщину; в) діаспори, члени яких налаштовані на безперервну міграцію між країнами походження та призначення;

6) наявність «базису» у країні нового поселення: а) діаспори, члени яких тривалий час проживають у країні поселення та мають досвід взаємодії з титульним етносом; б) діаспори, які виникли відносно недавно і не мають досвіду взаємодії з культурою та суспільством країни, що приймає;

7) «культурна схожість» із країною, яка приймає: діаспори з малою, середньою та великою культурною дистанцією;

²⁵ Шеффер Г. Диаспоры в мировой политике. *Диаспоры*. Москва, 2003. № 1. С. 165.

8) наявність державних утворень на території країни походження: а) діаспори, члени яких мають свою державу; б) «бездержавні» діаспори, члени яких не мають офіційно визнаної держави²⁶.

З огляду на різний ступінь етнічної свідомості, в українській діаспорі виділяють: а) консолідуючі верстви з високим ступенем усвідомлення своєї ідентичності; б) верстви, що усвідомлюють своє українське походження, але вже інтегровані в суспільство країни проживання; в) переважно асимільовані групи, які дотримуються деяких українських традицій; г) цілком денационалізовані групи, які ще можуть зберігати пам'ять про українське походження²⁷.

В українській науці найпоширенішим є поділ української діаспори на східну і західну. Східна українська діаспора складається із країн, які виникли на пострадянському просторі, – Російської Федерації, Казахстану, Молдови, Білорусі, країн середньої Азії, Закавказзя, країн Балтії; західна – Північна Америка (Сполучені Штати Америки (далі – США), Канада), Південна Америка (Аргентина, Бразилія, інші країни), Австралія, Західна Європа (Велика Британія, Німеччина, Франція, Італія), Центральна і Східна Європа (Австрія, Чехія, Словаччина, Угорщина, Польща, Румунія), Азія (без країн колишнього Радянського Союзу), країни Африки.

Таку типізацію запропонував російський науковець українського походження В. Кабузан. За близькістю країни проживання до України науковець виділив ближнє: а) країни колишнього Союзу Радянських Соціалістичних Республік; б) суміжні з Україною держави Центральної Європи; та дальнє зарубіжжя: а) країни Центральної та Західної Європи; б) країни Нового Світу (США, Канада, Аргентина, Бразилія, Парагвай, Уругвай, Австралія)²⁸.

Типізація різноманітних географічних об'єктів і явищ за найсуттєвішими ознаками є одним із популярних методів суспільної географії. Ця типізація дає змогу розв'язати такі завдання: а) вказати чинники, які зумовили особливості розселення української діаспори; б) урахувати етнічні, мовні та культурні особливості країн проживання, які впливають на етногеографічні процеси в українській діаспорі; в) стати основою для поліпшення державної діаспоральної політики.

Розроблена нами типізація містить такі критерії: належність країни проживання до макрорегіону, період міграції українців, розселення українців, структура української діаспори та динаміка її чисельності.

²⁶ Попков В. «Классические диаспоры»: к вопросу о дефиниции понятия. *Диаспоры*. Москва, 2002. № 1. С. 7–22.

²⁷ Дністрянський М. Етногеографія України. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. С. 154.

²⁸ Кабузан В. Украинцы в мире: динамика численности и расселения. 20-е гг. XVIII в. – 1989 г. : формирование этнических и политических границ украинского этноса. Москва : Наука, 2006. С. 3.

Критерій макрорегіону поєднував у собі етнічні, мовні, релігійні та культурні особливості. Період міграції українців впливає на зв'язок з історичною батьківщиною та частку змішаних шлюбів, що в подальшому ускладнює етнічну ідентифікацію дітей.

Залежно від країни проживання можна виділити чотири групи зарубіжного українства: а) власне українська діаспора (Австралія, Азербайджан, Аргентина, Бразилія, Вірменія, Грузія, Естонія, Казахстан, Канада, Киргизстан, Латвія, Литва, Нова Зеландія, Парагвай, США, Таджикистан, Туркменістан, Узбекистан); б) українці, які переважно проживають на українських етнічних землях у складі інших країн (Румунія, Словаччина, Польща, Російська Федерація, Білорусь); в) середовища українських трудових мігрантів (Іспанія, Італія, Португалія, Чехія); г) країни, де поєднуються кілька критеріїв (Білорусь, Молдова, Польща, Російська Федерація)²⁹.

Розселення українців впливає на збереження етнічної ідентичності, уживання української мови, рівень освіти, доступ до джерел існування, наявність українських організацій тощо. За характером розселення української діаспори можна виділити три її типи: а) проживання українців на етнічних землях у складі інших країн; б) зосередження українців у певному регіоні, що визначається природними, економічними чи політичними особливостями заселення; в) дисперсне розселення.

Вищезазначені критерії безпосередньо впливають на динаміку чисельності української діаспори. У країнах, де українці проживають на етнічних територіях, вищий рівень економічного розвитку та менша етнічна, культурна й релігійна дистанція, діаспора краще зберігає етнічну ідентичність.

Виділено десять чинників зменшення кількості української діаспори: асиміляція, військові конфлікти та нестабільна політична ситуація, культурна, мовна і релігійна дистанція з титульним етносом, інтеграція в російську діаспору, низький економічний розвиток країни, особливості ведення країною проживання етнічної політики, зміна поколінь, проблеми, пов'язані з набуттям громадянства, міграція в інші країни та рееміграція до України. Ці чинники й типізацію країн за динамікою чисельності української діаспори подано в узагальнювальних таблицях (табл. 2–3)³⁰.

За цими критеріями ми здійснили типізацію країн, де проживає численна українська діаспора. Виділено вісім типів країн, у межах яких виокремлено дев'ятнадцять підтипів (табл. 4).

²⁹ Зубик А. Українська діаспора: суспільно-географічне дослідження. Львів : Простір-М, 2019. С. 231.

³⁰ Там само. С. 233.

Таблиця 2

Типізація країн за динамікою чисельності українців

Тип країн	Підтип країн	Країни
I.	1.1. Дуже високі темпи зменшення чисельності українців, понад 3% на рік	Вірменія, Таджикистан, Туркменістан, Казахстан, Грузія, Киргизстан, Узбекистан
	1.2. Високі темпи зменшення чисельності українців, 2–3% на рік	Білорусь, Естонія, Латвія, Литва, Російська Федерація, Словаччина
	1.3. Середні темпи зменшення чисельності українців, 1–2% на рік	Молдова, Румунія, Азербайджан
II.	2.1. Малі темпи збільшення чисельності українців, до 1% на рік	Канада, Португалія
	2.2. Середні темпи збільшення чисельності українців, 1–5% на рік	Іспанія, Італія
	2.3. Високі темпи приросту чисельності українців, понад 5% на рік	США, Угорщина, Польща, Чехія

Таблиця 3

Чинники зменшення кількості українців у країнах проживання

Країна	Асиміляція	Процеси етнічної сепарації в середовищі української діаспори	Військові конфлікти та нестабільна політична ситуація	Культурна, мовна та релігійна дистанція з титульним етносом	Інтеграція в середовище росіян	Низький економічний розвиток країни	Особливості ведення країною проживання етнічної та імміграційної політики	Зміна поколінь	Проблеми, пов'язані з набуттям громадянства	Міграція в інші країни
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Австралія	++	–	–	–	–	–	–	++	–	–
Азербайджан	+	–	–	++	+	–	–	–	–	–
Аргентина	++ +	–	–	–	–	–	–	++	–	–
Білорусь	++	–	–	–	+	–	++	+	–	+
Бразилія	++ +	–	–	–	–	–	–	++	–	–
Вірменія	++	–	++	++	++	+	–	++	–	+
Грузія	+	–	+++	++	++	++	–	+	–	++
Естонія	++	–	–	++	+++	–	++	+	++	++
Канада	+	+	–	–	–	–	–	+	–	–
Казахстан	++	–	–	++	++	+	+	++	–	+
Киргизстан	++	–	–	++	++	++	–	++	–	+
Латвія	++	–	–	++	++	–	++	++	++	–
Литва	++	–	–	++	+	–	+	+	+	–
Молдова	+	–	+	–	+	+	–	–	–	++

Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Польща	++	+	—	—	—	—	+	—	—	—
Росія	++	+	+	—	—	—	++	++	—	+
Румунія	++	+	—	—	—	—	+	+	—	—
Словаччина	++	++	—	—	—	—	+	—	—	—
США	++	+	—	—	+	—	+	—	—	—
Таджикистан	++ +	—	+	++	+	++	—	+	—	+
Туркменістан	++ +	—	+	++	+	++	+	+	—	+
Угорщина	++	++	—	—	—	—	+	—	—	—
Узбекистан	++ +	—	+	++	++	++	+	++	—	+

+++ – велике значення; ++ – середнє значення; + – мало впливає; — – вплив дуже незначний або взагалі не проявляється.

Таблиця 4

Типізація української діаспори за схожістю формування

Тип країн	Територіальна належність	Підтип країн	Країна / група країн
I	країни колишнього Радянського Союзу	1.1	Російська Федерація
		1.2	Казахстан, Киргизстан
		1.3	Білорусь, Молдова
		1.4	Латвія, Литва, Естонія
		1.5	Азербайджан, Вірменія, Грузія
		1.6	країни Середньої Азії
II	країни Центрально- Східної Європи	2.1	Польща, Румунія, Угорщина, Словаччина
		2.2	Чехія
III	країни «нової» міграції	3.1	Італія, Іспанія
		3.2	Португалія, Греція
			Ізраїль
IV	країни Європи з високим рівнем економічного розвитку	4.1	Франція, Німеччина, Велика Британія
		4.2	Австрія
V	країни кол. Югославії	5.1	Сербія, Словенія, Боснія і Герцеговина, Чорногорія, Хорватія, Македонія
VI	країни Північної Америци	6.1	США
		6.2	Канада
VII	країни Південної Америци	7.1	Бразилія, Аргентина
		7.2	Парагвай, Уругвай
VIII	Австралія й Океанія	8.1	Австралія, Нова Зеландія

До першого типу країн ми віднесли країни колишнього Радянського Союзу, які поділено на шість підтипів. У Російській Федерації українці проживають на українських етнічних територіях, великою є українська

трудова діаспора. Переселення українців до Казахстану та Киргизстану відбувалося одночасно із сільськогосподарським освоєнням земель, згодом – через їхню індустріалізацію. Білорусь і Молдова є країнами-сусідами України, тому українці на окремих територіях є автохтонним населенням, рівень їхнього економічного розвитку приблизно однаковий. Як країни з дуже відмінними культурою, мовою, ментальністю окремо виділено країни Балтики і Закавказзя. Отже, колишні азіатські республіки Радянського Союзу (крім Казахстану та Киргизстану) належать до шостого підтипу.

2. Країни Центрально-Східної Європи, куди належать країни-сусіди України: Польща, Угорщина, Словаччина та Румунія. Це країни-члени Європейського Союзу, рівень життя в них вищий, ніж в Україні. Українці переважно живуть там на етнічних територіях, до цих країн спрямована українська трудова міграція. Чехія, яка входить до другого підтипу, приймала українську політичну еміграцію між двома світовими війнами, а після проголошення незалежності України сюди спрямована сучасна українська трудова міграція.

3. Країни «нової» міграції. Від початку XX ст. і до проголошення незалежності України українська міграція до цих країн мала спорадичний характер. До цих країн переважно їхали заробітчани, пік прибуття яких припадає на початок ХХІ ст. і пов'язаний із процесами легалізації трудових мігрантів. Об'єктивно встановити кількість українців немає змоги через те, що значна частина українців перебувають тут нелегально. Окремим підтипом виділено Ізраїль, куди українці мігрували як члени змішаних сімей.

4. Країни Європи з високим рівнем економічного розвитку. Українська діаспора цих країн переважно сформувалася після закінчення Другої світової війни. Сучасна українська трудова міграція ускладнена особливостями міграційного законодавства цих країн³¹.

5. Країни колишньої Югославії. Українська міграція до регіону відбувалася наприкінці ХІХ ст. Українці компактно проживають в окремих регіонах Боснії та Герцеговини, Сербії і Хорватії. З огляду на територіальну віддаленість регіону від України та нестабільну політичну ситуацію, там проживає незначна кількість українців.

6. Країни Північної Америки, де окремими підтипами виділено США та Канаду. Ці країни мають понад столітній досвід приймання українських мігрантів, фактично з кінця ХІХ ст. сюди безперервно відбувається українська міграція. За чисельністю української діаспори це друга (Канада) і третя (США) країни.

7. Країни Південної Америки. Аргентина та Бразилія, як і США та Канада, були одними з перших країн, які приймали українських

³¹ Зубик А. Українська діаспора: суспільно-географічне дослідження. Львів : Простір-М, 2019. С. 237.

мігрантів. Особливості проведення переписів населення у цих країнах не дають змоги об'єктивно встановити кількість українців. Українська міграція до цих країн припинилася у 60–70-і рр. XX ст., міграція українців на сучасному етапі є одиничною. Парагвай та Уругвай, як і Аргентина та Бразилія, прийняли останніх українських мігрантів у 60–70-і рр. XX ст., проте вони згодом переселилися до Канади та США.

8. Австралія й Океанія. Зважаючи на територіальну відірваність, у цьому регіоні проживає незначна частка української діаспори.

ВИСНОВКИ

Попри різноманіття підходів до поняття «діаспора», його усталеного розуміння немає. Загалом діаспору визначають як частину етносу, яка внаслідок негативних явищ чи подій проживає поза межами своєї історичної батьківщини. Через таке трактування до діаспори відносять трудових мігрантів, біженців, іммігрантів.

Чинниками утворення діаспори науковці часто називають недобровільне переселення (унаслідок переслідувань через етнічну, мовну чи релігійну/конфесійну належність або природні катаклізми) чи міграцію з метою пошуку кращої долі (трудова міграція). У першому випадку через травму, пов'язану із примусовим переселенням, виникають діаспори. Основною ідеєю функціонування таких спільнот може бути протидія владі на їхній історичній батьківщині чи ідея незалежної держави (у випадку «бездержавних» діаспор це може бути звільнення від залежності або офіційне визнання їхньої країни).

За добровільної (трудової) міграції люди передусім орієнтуються на території, де є попит на робочу силу. Утворенню діаспор передують етапи іммігрантських спільнот. На відміну від діаспор, де люди об'єднуються на основі спільного етнічного походження, іммігрантські спільноти можуть об'єднуватись на основі регіону походження, мови спілкування чи релігії. Також такі спільноти є динамічними за своїм складом. Часто міграція може мати сезонний характер чи відбуватися до країн, де вищий рівень заробітної плати. Трансформацію іммігрантських спільнот у діаспори можна спостерігати на прикладі українських діаспор у країнах «нової» міграції – Іспанії, Італії та Португалії. Спочатку міграція туди було нелегальною, проте завдяки процесам лібералізації імміграційного законодавства частина українців легалізували своє перебування. Водночас виникають різні організації, які сприяють їхній консолідації. Це можуть бути книжкові клуби, аматорські театри, об'єднання за інтересами тощо. Наявність та функціонування організацій у діаспорі в низці визначень є ключовою.

Належність країни проживання, період міграції до країни, характер розселення українців, структура діаспори (переважання «класичної» діаспори чи трудових мігрантів) впливають на ступінь збереження етнічної свідомості, рідної мови тощо. Залежно від типу спільноти

(власне українська діаспора, українці, які проживають на українських етнічних територіях у складі інших країн, українські трудові мігранти) та країни проживання можна ефективно спланувати діаспорну політику України щодо діаспори.

АНОТАЦІЯ

Стаття присвячена розгляду й аналізу підходів до трактування поняття «діаспора» та її типізації. Діаспорна проблематика є надзвичайно актуальною для географії, за допомогою географічного підходу можна уточнити особливості розселення, просторові аспекти суспільних процесів, які відбуваються в діаспорі, пояснити дію різноманітних чинників, що впливають на процес формування й розвитку діаспор. Ця проблематика є актуальною для України, адже поза межами історичної батьківщини проживають мільйони українців. Різний час утворення українських діаспор, близькість до України, особливості країни проживання, наявність нової міграції прямо впливають на збереження етнічної та мовної ідентифікації.

У результаті дослідження проаналізовано підходи до трактування поняття «діаспора», виділено головні ознаки, за якими науковці відрізняють діаспори від інших спільнот. Здійснена у статті типізація країн, де проживає численна українська діаспора, урахує низку критеріїв, які дали змогу виділити вісім типів країн. Із таким підходом можна об'єктивніше здійснювати порівняльний аналіз українських діаспор, які функціонують у країнах однієї групи. Також розроблену нами типізацію країн, де проживає українська діаспора, можна використати для налагодження діаспорної політики України.

ЛІТЕРАТУРА

1. Алієва М. Діаспора: історія, історіографія та спроба уточнення поняття. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Історія*. Київ, 2006. Вип. 86. С. 63–68.
2. Алієва М. Різні тлумачення терміна «діаспора». *Етнічна історія народів Європи*. Київ, 2008. Вип. 24. С. 63–68.
3. Арутюнов С. Диаспора – это процесс. *Этнографическое обозрение*. Москва, 2000. № 2. С. 74–78.
4. Аствацатурова М. Современные диаспоры: сложности теоретического осмысления. *Этнические проблемы современности*. 2001. Вип. 7. С. 41–46.
5. Брубейкер Р. Диаспоры катаклизма в Центральной и Восточной Европе и их отношение с родинами. *Диаспоры*. Москва, 2005. № 3. С. 44–71.
6. Винницький М. Україна і діаспора – можливості формування світового українства. *Культурні зв'язки Донеччини з українським*

зарубіжжям : матеріали Науково-практичної конференції, м. Донецьк, 17 грудня 2004 р. Донецьк, 2004. С. 17–22.

7. Винниченко І. Закордонне українство. *Культурні зв'язки Донеччини з українським зарубіжжям* : матеріали Науково-практичної конференції, м. Донецьк, 17 грудня 2004 р. Донецьк, 2004. С. 8–14.

8. Годованська О. Новітня українська діаспора: трудові мігранти в Італії, Іспанії та Португалії. Львів : Ін-т народознавства НАН України, 2011. 191 с.

9. Дністрянський М. Етногеографія України. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. 232 с.

10. Дятлов В. Диаспора: попытка определиться в понятиях. *Диаспоры*. Москва, 1999. № 1. С. 8–24.

11. Євтух В., Трошинський В., Швачка О. Українська діаспора. Соціологічні та історичні студії. Київ : Фенікс, 2003. 228 с.

12. Заставний Ф. Східна українська діаспора. Львів : Світ, 1992. 176 с.

13. Зубик А. Українська діаспора: суспільно-географічне дослідження. Львів : Простір-М, 2019. 440 с.

14. Исторический словарь. URL: http://mirslouvrei.com/content_his/Diaspora-1402 (дата звернення: 23.07.2017).

15. Кабузан В. Украинцы в мире: динамика численности и расселения. 20-е гг. XVIII в. – 1989 г.: формирование этнических и политических границ украинского этноса. Москва : Наука, 2006. 658 с.

16. Канукова З. Диаспора: функциональный анализ термина. *Вестник Владикавказского научного центра*. Владикавказ, 2011. № 4. С. 23–28.

17. Карпова Ю. Этнодемографические аспекты миграционных процессов в России и Украине. *Социс*. Москва, 2005. № 12. С. 94–102.

18. Ким А. Этнополитическое исследование современных диаспор (конфликтологический аспект) : автореф. дис. ... докт. полит. наук. Санкт-Петербург, 2009. URL: <http://vak.ed.gov.ru/common/img/uploaded/files/vak/annocements/politich/2009/06-04/KimAS.rtf> (дата звернення: 26.06.2017).

19. Кондратьева Т. Диаспоры в современном мире: эволюция явления и понятия. URL: <http://www.perepivky.info> (дата звернення: 26.06.2017).

20. Коннор У. Диаспоры: транснациональное самосознание и политика в странах исхода. *Диаспоры*. Москва, 1999. № № 2–3. С. 40–51.

21. Курас І. Етнополітологія. Перші кроки становлення. Київ : Генеза, 2004. 736 с.

22. Лаллукка С. Диаспора. Теоретический и прикладной аспекты. *Социс*. Москва, 2000. № 7. С. 91–98.

23. Левин З. Менталитет диаспоры : системный и социокультурный анализ. Москва : Ин-т востоковедения РАН ; Крафт, 2001. 176 с.

24. Мала енциклопедія етнодержавознавства / за ред. Ю. Римаренко. Київ : Генеза, 1999. 942 с.
25. Милитарев А. О содержании термина «диаспора» (к разработке дефиниции). *Диаспоры*. Москва, 1999. № 1. С. 24–33.
26. Попков В. «Классические диаспоры»: к вопросу о дефиниции понятия. *Диаспоры*. Москва, 2002. № 1. С. 7–22.
27. Професор Володимир Кубійович / упоряд. О. Шаблій. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2006. 378 с.
28. Семенов Ю. Этнос, нация, диаспора. *Этнографическое обозрение*. Москва, 2000. № 2. С. 64–73.
29. Стрельченко С. Диаспора как субъект социально-экономических процессов современности. *Энергия*. 2006. № 7. С. 65–68.
30. Тишков В. Исторический феномен диаспоры. *Этнографическое обозрение*. Москва, 2000. № 2. С. 43–63.
31. Тощенко Ж. Диаспора как объект социологического исследования. *Социс*. Москва, 1996. № 12. С. 37–45.
32. Трошинський В. Українці у світі. Київ : Альтернативи, 1999. 352 с.
33. Хабибулина Н. Диаспора: сущность, социально-философские аспекты развития: на материалах Бурятии : автореф. дис. ... канд. филос. наук: 09.00.04. Улан-Удэ, 2003. 20 с.
34. Шеффер Г. Диаспоры в мировой политике. *Диаспоры*. Москва, 2003. № 1. С. 162–184.
35. Armstong J. Mobilized and proletarian Diasporas. *American political sciences review*. 1976. Vol. 70. № 2. P. 393–408.
36. Clifford J. Diasporas. *Cultural Anthropology*. Washington, 1994. Vol. 9. № 3. P. 302–338.
37. Cohen R. Global Diasporas: an introduction. New York ; London, 1999. 228 p.
38. Dahan M. Ethnicgroups and distantshrinking communication technologies. *Nationalism and ethnicpolitics*. 2001. Vol. 7. № 1. P. 25–40.
39. Esman M. Diasporas in international relations. *Modern Diasporas in international politics*. New York, 1986. P. 333–349.
40. Safran W. Diasporas in modern Societies: myths of Homeland and return. *Diaspora*. 1991. Vol. 1. № 1. P. 83–95.
41. Sheffer G. A new field of study: modern Diasporas in international politics. *Modern Diasporas in international politics*. London, 1986. P. 1–15.

Information about author:

Zubyk A. I.,

Candidate of Geographical Sciences,
Associate Professor at the Department of Geography of Ukraine
Ivan Franko National University of Lviv
41, P. Doroshenka str., Lviv, 79007, Ukraine

***DAPHNIA* AND *CERIODAPHNIA* (*CLADOCERA*: *ANOMPODA*) IN THE CONDITIONS OF THE FLAT HYDROECOSYSTEMS OF WESTERN UKRAINE**

Ivanets O. R.

INTRODUCTION

The problem of biodiversity conservation of zooplanktonocenoses, which are key in hydroecosystems, is one of the most pressing. Populations of species of the genera *Daphnia* and *Ceriodaphnia* play an important role in trophodynamics, secondary production, and self-purification of reservoirs.

In order to ensure the proper effectiveness of integrated hydroecological monitoring, in accordance with the EU Water Framework Directive (Directive 2000/60 / EC), regional fauna needs special attention. At present, they have not been sufficiently studied.

Our attention was paid to the peculiarities of the taxonomic structure, morphological parameters and ecological characterization of the background species of the genera *Daphnia* and *Ceriodaphnia* of the flat hydroecosystems of western Ukraine.

This paper analyzes the results of ecological-faunistic studies of *Cladocera*. The material (1 883 samples) was selected during 1995–2019 commonly used in hydrobiology methods¹.

About 970 individuals of the genera *Daphnia* and *Ceriodaphnia* were studied. For species identification used^{2,3,4,5,6}.

Cladocera fauna, structure of cladocerenocenoses and their phytophilous complexes, historical aspects of the study of this taxon in western Ukraine have been presented in previous papers^{7,8,9,10,11,12,13,14,15,16}.

¹ Wetzel R.G., Likens G.E. Limnological analyses. W.B. Saunders Company. Philadelphia – London – Toronto, 1979. 357 p.

² Іванець О.Р. Систематика та фауністика гіллястовусих раків (*Cladocera*). Львів : ЛНУ ім. І. Франка, 2019. 384 с.

³ Błędzki L.A., Rybak J.I. Freshwater Crustacean Zooplankton of Europe: *Cladocera* & *Copepoda* (*Calanoida*, *Cyclopoida*). Key to species identification, with notes on ecology, distribution, methods and introduction to data analysis. Switzerland: Springer International Publishing Switzerland. 2016. 918 p.

⁴ Dumont H.J., Negrea S.V. Introduction to the class *Branchiopoda*. Guides to the Identification of the Microinvertebrates of the Continental Waters of the World. Leiden : Backhuys Publishers, 2002. 398 p.

⁵ Flössner D. Die *Haplopoda* und *Cladocera* (ohne *Bosminidae*) Mitteleuropas. Leiden : Backhuys Publishers, 2000. 428 s.

⁶ Hudec I. Fauna Slovenska III. *Anomopoda*, *Ctenopoda*, *Haplopoda*, *Onychopoda* (*Crustacea*: *Branchiopoda*). Bratislava : Veda, 2010. 496 p.

The morphological and ecological characteristics of *Daphnia* and *Ceriodaphnia* were reported by scientific publications and materials of their own observations^{17,18,19,20,21,22,23,24,25}.

-
- ⁷ Іванець О.Р. Фауна гіллястовусих раків (*Crustacea, Cladocera*) Українського Розточчя. *Вісник Львівського університету. Сер. біол.* 2013. Вип. 63. С. 110–117.
- ⁸ Іванець О.Р. Таксономічна структура кладоцероценозів Українського Розточчя. *Вісник Львівського університету. Сер. біол.* 2014. Вип. 64. С. 260–269.
- ⁹ Іванець О.Р. Фітофільні зоопланктоценози водойм Українського Розточчя. *Scientific Journal "ScienceRise". Біологічні науки.* 2014. № 3/1 (3). С. 27–31.
- ¹⁰ Іванець О.Р. Таксономічна структура кладоцероценозів Галичини та прилеглих теренів за матеріалами досліджень професора Бенедикта Дибовського. *Екологічні науки.* 2018. № 4 (23). С. 96–100.
- ¹¹ Іванець О.Р. Гіллястовусі раки Галичини в дослідженнях професора А. Вежейського. *Екологічні науки.* 2019. № 4 (27). С. 166–170.
- ¹² Іванець О.Р. Гідробіологічні дослідження Бенедикта Дибовського на теренах Галичини. Професор Бенедикт Дибовський – визначний дослідник спільної природної спадщини Польщі, Білорусі та України. Львів : Компанія «Імперіал», 2018. С. 134–147.
- ¹³ Іванець О.Р. Гідроекологічні та кладоцерологічні дослідження професора Бенедикта Дибовського в парадигмі євроінтеграційних процесів України. *Екологічні науки.* 2018. № 3 (22). С. 164–167.
- ¹⁴ Іванець О.Р. Родина *Daphniidae* (*Cladocera*) у палітрі гідробіологічної експозиції Бенедикта Дибовського на Галицькій крайовій виставці 1894 року. *Екологічні науки.* 2019. № 3 (26). С. 93–98.
- ¹⁵ Ivanets O.R. Zooplankton of the water vegetation in the ponds of west forest-steppe of Ukraine. *Visnyk of the Lviv University. Series Biology.* 2011. Issue 56. P. 148–156.
- ¹⁶ Ivanets O.R. The fauna of *Rotatoria* and microcrustaceans (*Cladocera, Copepoda*) of the Ukrainian Roztocze and its surroundings. *Development of natural sciences in countries of the European Union taking into account the challenges of XXI century : collective monograph.* Lublin : Izdawniciba "Baltija Publishing", 2018. P. 183–196.
- ¹⁷ Іванець О.Р. Гіллястовусі раки (*Cladocera: Daphniidae, Chydoridae*) Українського Розточчя: порівняльна характеристика. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія «Біологія».* 2017. Вип. 29. С. 159–166.
- ¹⁸ Błędzki L.A., Rybak J.I. Freshwater Crustacean Zooplankton of Europe: *Cladocera & Copepoda (Calanoida, Cyclopoida)*. Key to species identification, with notes on ecology, distribution, methods and introduction to data analysis. Switzerland : Springer International Publishing Switzerland. 2016. 918 p.
- ¹⁹ Flössner D. Die *Haplopoda* und *Cladocera* (ohne *Bosminidae*) Mitteleuropas. Leiden : Backhuys Publishers, 2000. 428 s.
- ²⁰ Hudec I. Fauna Slovenska III. *Anomopoda, Ctenopoda, Haplopoda, Onychopoda (Crustacea: Branchiopoda)*. Bratislava : Veda, 2010. 496 p.
- ²¹ Ieromina O., Peijnenburg W.J.G.M., de Snoo G.R., Vijver M.G. Population responses of *Daphnia magna*, *Chydorus sphaericus* and *Asellus aquaticus* in pesticide contaminated ditches around bulb fields. *Environmental Pollution.* 2014. № 192. P. 196–203.
- ²² Ivanets O.R. Zooplankton of the water vegetation in the ponds of west forest-steppe of Ukraine. *Visnyk of the Lviv University. Series Biology.* 2011. Issue 56. P. 148–156.
- ²³ Kovalchuk A.A., Ivanets O.R. The impact of damming and water poundage on the formation and structure of zooplanktocoenoses in the conditions of rivers in the Ukrainian Roztocze (the "outer" or "chunk" Carpathians). / Kovalchuk A.A. (ed.) *Issues and challenges of small hydropower development in the Carpathians region (hydrology, hydrochemistry, and hydrobiology of watercourses)* : monograph. Uzhgorod – L'viv-Kyiv : Biological Faculty of L'viv National University & Hydroecological society "Uzh", 2016. P. 138–151.

1. Ecomorphology of *Daphnia* (Cladocera: Anomopoda) of the flat hydroecosystems of Western Ukraine

In the conditions of the flat hydroecosystems of western Ukraine, the *Daphnia* genus is represented by six species, three groups of species and two subgenera. In particular, the *Daphnia* subgenera includes a group of *Daphnia* (*D.*) *pulex* species represented by only one species of *Daphnia* (*D.*) *pulex* Leydig, 1860 and a group species of *Daphnia* (*D.*) *longispina* represented by three species (*Daphnia* (*D.*) *longispina* (O.F. Müller, 1776); *Daphnia* (*D.*) *hyalina* Leydig, 1860; *Daphnia* (*D.*) *cucullata* Sars, 1862).

The subgenus *Ctenodaphnia* includes the species *Daphnia* (*C.*) *magna* Straus, 1820 and the species group *Daphnia* (*Ctenodaphnia*) *similis*, represented by the species *Daphnia* (*Ctenodaphnia*) *carinata* King, 1853.

The length of the female *D. (D.) pulex* is 1.39–4.2 mm. The color varies from colorless to yellowish-red. Carapace with noticeable reticulation, oval, without lateral keels, with more or less long apical spine. The back of carapace and the apical spine are covered with spines. The head is low, often with a bulge over the eye, and has a short lateral keel. A compound eye lies close to the anterior margin of the head. Rostrum elongated, acute. Antennule short, not reaching end of rostrum.

Upper lip with densely pubescent distal part. The first abdominal processes is much longer than the others, covered with liquid hairs, the other three are rudimentary, densely pubescent. The postabdomen is elongated and has a slightly convex upper margin, armed with 12–18 denticles, which decrease in the proximal direction. The surface of the postadomen is covered with tufts of very small bristles. Along the concave edge of the abdominal claw is a basal comb of 12–14 thin setae, in the middle – a large comb of 6–9 denticles, in the distal part very small setae.

The length of the male *D. (D.) pulex* is 0.87–1.6 mm. Unlike the female, the male has almost diamond-shaped carapace, with a straight dorsal margin and a protruding rounded anterior-upper angle, pubescent with long hairs. The upper part of the head protrudes forward. Rostrum is very short, blunt. The first antennae consist of a long, slightly curved base. At their end are aesthetascs and flagella. The flagella consists of two joints, the boundary between which is unclear. It is slightly curved, covered with very small bristles in the distal part. A single abdominal processes, covered with rows of small hairs. Somewhat convex in the distal part of the upper edge of the postdomen, as in females, armed with teeth. The vas deferens open between the claws.

²⁴ Sharma P. Morphological and Molecular Identification of Three *Ceriodaphnia* Species (Cladocera: Daphniidae) from Australia. *Advances in Zoology*. Vol. 2014. Article ID 258134, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/258134>. P. 1–14.

²⁵ Gama-Flores J.L., Castellanos-Paez M.E., Sarma, S. Nandini S.S.S. Life table demography of *Ceriodaphnia dubia* (Cladocera) exposed to copper at different levels and periods. *J. Environ. Biol.* 2007. № 28 (3). P. 691–696.

Species *D. (D.) pulex* eurytopic, β -mesosaprob. Mainly polycyclic, in pelagial – monocyclic, with two-sex reproduction in the autumn. Number of parthenogenetic eggs up to 67.

Variable are the size of the body and apical spine, the shape of the head and rostrum, the number of teeth on the claws. In the lowland ecosystems of western Ukraine, it occurs in small ponds of floodplain type. Minimum fertility of 2–4 eggs / ♀. Maximum fertility up to 38 eggs / ♀. Sizes of females: 2.79–3.91 mm. The sizes of males are 1.10–2.33 mm.

Carapace of *D. (D.) longispina* oval. The shape of the head varies: the lower edge is straight or concave, the front edge is straight or with a bulge over the eye, the upper edge is rounded or elongated.

The dorsal head keel is always well developed. The lateral keel, which begins above the eye, bends around the base of the rear antennae to form a blunt angle. There is an abdominal keel that extends from the end of the rostrum to the apex of the head, or is interrupted at the leading edge of the eye. Rostrum is very acute. Eye sizes vary. The pigment spot is developed or is absent. Antennule are short, not reaching end of rostrum. Abdominal processes are well developed. The upper two are long, the lower ones are more or less rudimentary. The postdomen is elongated. Its almost straight upper edge is armed with 9–20 teeth. Abdominal claws are long, thin, covered with small bristles.

The carapace of *D. (D.) longispina* males are narrower than those of females, with a straight dorsal margin. The anterior part of the abdominal margin is slightly elongated and pubescent. Rostrum short, rounded. Antennule with long, slightly curved base, which at the end carries short flagella and sensitive bristles. Postabdomen is less armed than females.

The species *D. (D.) longispina* occurs in reservoirs of different types. Prefers slightly acidic and slightly alkaline. It happens massively in fish farms and reservoirs. Eurythermic, occurs if there is significant contamination. Cyclicity varies – in the literal is a “summer” monocyclic form. Ends the cycle in October–November. Pelagic forms have one (autumn) or two (late spring and autumn) periods of two-sex reproduction. In shallow ponds – polycyclic.

The species is characterized by considerable variability. Seasonal and local variability is characteristic of eye size, head shape and rostrum.

In the conditions of flat ecosystems of western Ukraine belongs to eurytopic species. Occurs both in the literal and pelagic zones of reservoirs. It happens in fish ponds.

Maximum fertility (up to 30 eggs) was observed in the spring. The minimum fertility is 2–3 eggs. Preferably, the fecundity of 11–18 eggs / ♀. Females size: 1.02–2.73 mm. Male dimensions: 1.39–1.78 mm.

The carapace of the female *D. (D.) hyalina* is broadly oval. Its maximum height is about 70% of its length. Carapace is thin and transparent, flattened on the sides. The ventral margin is more convex than the dorsal. The length

of the spines of the dorsal margin is approximately equal to the distance between them. The apical spine is long and its length is about $\frac{1}{4}$ to $\frac{1}{2}$ the length of the carapace.

The head is wide and low enough. Its length is 25–30% of the length of the carapace. In the side, in typical shapes, the head has a triangular shape. Its leading edge is evenly curved.

The compound eye is small. Naupliar eye is relatively large. The antennule are reduced. The postdomen is rather narrow. The ephippium resembles the form of the ephippium *D. longispina*, but has slightly smaller spines on the thickened dorsal margin.

The greatest width of the carapace of the male *D. (D.) hyalina* is behind the central part of the carapace. On the ventral side carapace in the central part is slightly concave. In the middle, the edge of the head is evenly and slightly rounded. The ventral margin forms a distinct angle with the dorsal margin. The antennule are similar to the *D. longispina* antennule, but are slightly thinner. The flagellum is almost nine times longer than the exopodite. Postabdomen narrower than females. Its dorsal margin is slightly concave with 7–9 anal teeth.

D. (D.) hyalina euplankton species. Occurs in oligo- and mesotrophic waters. Oligo- and betamezosaprobies. Oligothermal species. The temperature optimum is from 5 to 15°C.

Typical of the species is a decrease in fertility in summer. Typically, at the time of the first maximum density of 4–12 to 1–7 eggs / ♀. Population density is subject to only minor seasonal variations and is quite high during the growing season.

D. (D.) hyalina is characterized by variability. Cyclomorphic changes are observed. Mostly monocyclic, sexual reproduction is observed in September.

In the conditions of the flat hydroecosystems of western Ukraine, the species occurs in pelagic reservoirs. The species is noted, in particular, in fish farms, reservoirs. Characterized by the variability of the apical spine. Fertility of 6–12 eggs / ♀. Female sizes from 0.45 to 1.87 mm. The dimensions of the male are 0.63–1.31 mm.

The carapace of the female *D. (D.) cucullata* transparent, colorless. The length of the female is 0.79–3.1 mm. The body is strongly compressed from the sides. The carapace are elongated, oval, without lateral keels. The apical spine is long, slightly pointed upwards. The shape of the head during the year changes from rounded, low to heavily elongated with a high helmet. The top of the helmet is pointing straight up or slightly forward. Rostrum short, rounded at the end. There is a poorly developed lateral head keel. The eye is small, the pigment spot is absent. The antennule are very short. Their base is hidden by rostrum. The second antennae are long. The ends of the second antennae reach the base of the apical spine.

The two upper abdominal processes are well developed, which have partly grown together. The rest of the abdominal processes are rudimentary.

Postabdomen is small, short. Its upper edge is slightly convex, armed with 6–9 small teeth. Claws are covered with small bristles.

The length of the male *D. (D.) cucullata* is 0.68–1.54 mm. Unlike females, the dorsal margin of the carapace is almost straight. Head rounded or slightly elongated, pointed. Rostrum stupid. Abdominal processes in the form of two short finger-shaped appendages.

Species *D. (D.) cucullata* resident of pelagic lakes and reservoirs, slow-moving rivers, ponds. Avoids acidic and salty water. Monocyclic, the cycle ends at the end of October.

Typical cyclomorphosis. Local variability manifests itself as a major factor in variations in body size. In small forms the head is relatively lower than in large ones.

The species occurs mainly in the pelagic, but is also noted in the littoral zone of reservoirs. It is noted in the reservoirs of abandoned fields, in reservoirs on the roadside, reclamation canals, fish farms. Occurs from mid-April at a water temperature of about 12°C. Fertility of 8–14 eggs / ♀. Size of females: 0.79–3.18 mm. Male sizes: 0.68–1.54 mm.

The colour of the female *D. (C.) magna* is grayish-yellow or reddish. The length of the female is 2.1–6.1 mm. The carapace are oval, broad, with well-developed dorsal and lateral keels and a short apical spine. At the base of the apical spine, the lower edge of the carapace forms a characteristic bulge. The dorsal keel, the lower edge of the carapace and apical spine are armed with spikes. Head low, with four keels – dorsal, lateral and two short intermediate.

Rostrum elongated, rounded, sometimes with spines at the end. The eye lies close to the edge of the head. Antennule, located near the end of the rostrum, consist of a short pyramidal base and aesthetascs. The base and segments of the second antenna are densely covered with small bristles. Abdominal processes are well developed. The upper abdominal processes is very long and covered with sparse short hairs. The rest of the abdominal processes have a considerable number of fine hairs in the form of thick down. Abdominal setae short. Postabdomen strongly elongated, with two characteristic notches at the upper edge – a small proximal and deep distal. Between these recesses an anal opening is opened, surrounded on each side by 6–7 teeth. The digital convexity of the upper edge is armed with 9–12 teeth. The proximal bulge bears small hairs that extend to the lateral side of the postabdomen. The claws are large, covered with bristles, longer in the proximal part.

The length of the male *D. (C.) magna* 1.9–2.3 mm. The apical spine is very short. The abdominal edge of the carapace in front elongated in the form of an angle and densely pubescent. Head low, with blunt rostrum. The big eye. The antennule have a long, narrowed base inside. On the basis of the antennule there is a two-membered flagellum, covered at the end with small bristles, aesthetascs, sensitive bristles and a small sensitive projection.

Only the lower abdominal processes are developed. The distal part of the postabdomen is elongated in the form of a nipple and armed with teeth. The edges of the anus are convex, surrounded by 10–12 teeth on each side.

Species *D. (C.) magna* inhabits in temporary ponds, ponds, small freshwater. Species *D. (C.) magna* thermophilic and polycyclic. Fertility up to 100 eggs / ♀.

In the conditions of lowland ecosystems of western Ukraine *D. (C.) magna* occurs in small floodplain reservoirs for a rivers, in small reservoirs on pastures in ditches along roads, along reclamation canals. In reservoirs within cities and villages.

Mass development is observed in temporary reservoirs, in fish farms. It happens massively in well-warmed coastal areas. In plankton appears in late March or early April. The maximum fertility observed was up to 84 eggs / ♀, the minimum was 3–7 eggs / ♀. Preferably, the fertility rate is 25–34 eggs / ♀. Size of females: from 2.19 to 6.2 mm. Male sizes: 1.61–2.3 mm.

The carapace of *D. (C.) carinata* females are broadly oval, with a long apical spine. The lower part of the carapace and dorsal keel are covered with thorns. Head low, broad, evenly rounded, with dorsal and lateral keels.

The lateral keel at the base of the second antenna forms a pointed projection. Rostrum elongated and acute. The eye is small. The antennule are short and do not reach the end of the rostrum. The distal end of the base of the second antennas is armed with a number of bristles. Each segment of the exopodite and endopodite of second antennas is armed with a single thorn. Well developed abdominal processes covered with hairs. Abdominal setae are short.

Postabdomen long, slightly constricted distally, with a slightly convex or almost straight upper margin. Its distal part has about 12 teeth, proximal is armed with small spines. The small spines also cover the lateral surface of the proximal portion of the postabdomen. Postabdominal claws are massive with two combs. The upper one consists of 12–13 lower ones – 13–19 teeth. In the distal part of the concave edge, there are small bristles. The anal opening opens in the distal part of the postabdomen. The ephippium is fusiform and contains two eggs, which are inclined to the longitudinal axis of the body.

Unlike the female, the carapace of the male *D. (C.) carinata* is elongated, with almost straight edges and a long apical spine. Anterior angle slightly raised, rounded, densely pubescent with long hairs. Head wide, low. Rostrum dull, short. Antennule have an elongated, slightly extended base in the distal part, covered with small spines. At the end of the base are nine aesthetascs, a sensitive bristle and a long two-membered flagella on the distal part of which are short bristles. Of the abdominal processes developed only two – the upper triangular and the middle – semicircular. The upper edge of the postabdomen forms two more or less pronounced bulges.

Number of anal teeth 6–9. The arms of the claws are the same as those of females, but with fewer teeth in the basal combs.

Species *D. (C.) carinata* is a resident of small temporary, sometimes contaminated reservoirs. Occurs in ponds, reservoirs, river bays. The maximum population development is observed in the summer. Males and ephippysal females mostly occur in July. Species is quite variable. First of all, the keel and carapace shapes are variable.

In the conditions of flat ecosystems, western Ukraine often occurs in small and temporary water bodies. Found in fisheries and recreational ponds. It is characterized by sufficient eurytopicity. Fertility of 7–18 eggs / ♀. The sizes of females are 2.12–3.42 mm. The sizes of males – 1.42–2.18 mm.

During the study of *Daphnia* considerable attention was paid to the peculiarities of the structure of their rostrum, which is an important systematic feature. Features of the structure of rostrum were considered only in parthenogenetic females.

Rostrum is a well-developed beak-shaped head growth of *Daphnia*. According to the structure of rostrum, *Daphnia* is divided into two morphological types and four subtypes.

The first type is represented by *Daphnia*, characterized by acute rostrum (*D. (D.) longispina*, *D. (D.) pulex*, *D. (D.) hyalina*, *D. (C.) carinata*). This type is divided into two morphological subtypes: *Daphnia* with moderately acute rostrum (*D. (D.) pulex*, *D. (D.) hyalina*, *D. (C.) carinata*) and *Daphnia* with highly acute rostrum (*D. (D.) longispina*).

The second morphological type is *Daphnia*, characterized by rounded rostrum (*D. (C.) magna*, *D. (D.) cucullata*). This type is also represented by two morphological subtypes: *Daphnia*, on the rostrum of which there are sharp spikes (*D. (C.) magna*), and *Daphnia*, whose rostrum has a smooth surface, without spikes (*D. (D.) cucullata*).

When comparing *Daphnia* species, which in many cases are difficult to distinguish due to the variability of features, it is important to pay particular attention to the peculiarities of their rostrum structure.

Studies have shown that some daphnias, in particular *D. (D.) longispina*, have a violation of the structure of the compound eye. It is shown that in some daphnia ommatidia they do not settle compactly, but are partially destroyed and move away from each other. *Daphnia* with such organs of vision occurred, first of all, in reservoirs that formed in the ditches along the roads.

Some individuals from the same biotopes have abnormalities in the development of abdominal processes that close the brood chamber where eggs and embryos of parthenogenetic females develop. Such abdominal processes are normally quite long. In some daphnias, studies have shown that they are very short and cannot effectively protect eggs and embryos from dropping out of the brood chamber of females.

2. Ecomorphology of *Ceriodaphnia* (Cladocera: Anomopoda) of the flat hydroecosystems of Western Ukraine

Six taxa of the genus *Ceriodaphnia* have been registered in the region of the flat hydroecosystems of Western Ukraine: *Ceriodaphnia quadrangula* (O.F. Müller, 1785), *Ceriodaphnia reticulata* (Jurine, 1820), *Ceriodaphnia megops* Sars, 1861, *Ceriodaphnia laticaudata* P.E. Müller, 1867, *Ceriodaphnia pulchella* 1862, *Ceriodaphnia dubia* Richard, 1894.

C. quadrangula is characterized by a carapace with a distinct reticulation. The ventral edge of the carapace is semicircular and the dorsal is slightly curved. Upper back angle of the carapace looks like thorny outgrowth. The lateral keel of *C. quadrangula* is characterized by polymorphism of the features. It may have a tapered projection or be smooth. The distal portion of the postabdomen is much lower than the proximal one. The number of anal teeth is in the range from 6 to 9. The postabdominal claws on the concave edge bear rather small bristles. The length of *C. quadrangula* females varies from 0.57 to 0.91 mm. Definitive sizes of males are generally smaller, from the sizes of females and range from 0.47 to 0.69 mm. *C. quadrangula* is widespread in the littoral zone of reservoirs, often registered in the pelagia. It is noted in the ponds, coastal biotopes of slow-flowing streams. The life cycle is characterized by monocyclicity. In the summer, four to 9 eggs are present in the brood chambers of *C. quadrangula* females.

C. reticulata carapace form a well-developed posterior angle in the form of a thorny pointed projection. The head of *C. reticulata*, in comparison with other representatives of this genus, is somewhat larger in size, the lateral keel also well developed. The postabdomen of *C. reticulata* is distally gradually narrowing. The number of anal teeth varies from 7 to 12, with the average being longer than the extreme teeth. The arms of the postabdomen claws are different from *C. quadrangula*, because, in addition to a number of dense small bristles, a basal comb is located here. The number of teeth in this structure is quite variable and varies from 2 to 7. The size of *C. reticulata* females varies from 0.72 to 1.51 mm. Abdominal growth in males of *C. reticulata* is absent. The sizes of males vary from 0.49 to 0.81 mm. *C. reticulata* species is quite widespread and is characterized by eurytopia. It occurs in floodplains, ponds, ponds along roads, temporary reservoirs that do not dry out for a long time. In large reservoirs there is a monocycle with the appearance of males in the autumn period of the growing season. In small astatic reservoirs the species is dicyclic. In some cases, there is a polycycle.

Females of *C. megalops* have a greenish-red carapace with structural elements in the form of strips in the medial part. The anterior posterior angle of the carapace is pointed. The low or straight head lateral keel is marked by polymorphism and may have a small angle. *C. megalops* has a rather characteristic postabdomen, which in the distal part of the upper edge forms the angle at which the small denticles lie. The number of anal teeth that are

distally enlarged varies slightly (from 7 to 9). The sizes of females vary from 1.11 to 1.52 mm. The sizes of males range from 0.73 to 0.85 mm. *C. megalops* occurs primarily in the coastal area of the ponds, in the floodplains a rivers, among the thickets of aquatic vegetation. There are between 13 and 20 eggs in a female brood chamber, the life cycle is characterized by a monocyte.

The carapace of the female *C. laticaudata* is characterized by a yellow-brown pigmentation, in some cases it acquires a reddish tinge. Carapace on the upper back edge form a small spike. The back of lateral keel of head is somewhat pointed. The greatest height of the postabdomen is observed in its middle part due to the bulge formation, the abdominal processes is long and pointed. The number of anal teeth varies slightly, usually nine or ten. The middle ones are larger than the extreme ones. On the postabdomen claws are thin bristles. The length of the females varies from 0.79 to 1.15 mm. The sizes of males vary from 0.68 to 0.75 mm. The species is characteristic, first of all, for astatic reservoirs. Occurs also in the literal zone of ponds, among the thickets of aquatic plants, in the floodplains a rivers. The life cycle is characterized by monocyte, in temporary reservoirs sometimes observed dicyclicity. Males and females with ephippiums occur in September and October.

Carapace *C. pulchella* have a posterior angle in the shape of a fairly long spike. The lateral keel is polymorphic, may have straight edges or a studded projection. The postabdomen forms an indentation before the anus. The arms of the upper edge of the postdomen are quite characteristic: in addition to 3–5 bristles collected in a bundle, there are 8–10 teeth, distally increasing in size. Postabdomen claws carry bristles. The sizes of females vary from 0.68 to 0.95 mm. The sizes of males of *C. pulchella* vary from 0.49 to 0.65 mm. *C. pulchella* occurs in the coastal zone of river, where the flow is slower, in ponds, astatic reservoirs that do not dry for a long time. In pelagic zone begins to occur, usually in the second or third decade of May. The life cycle is characterized by a monocyte, in dystatic reservoirs sometimes observed dicyclic. Females with ephippium and males are observed in October–November.

The carapace of *C. dubia* females on the dorsal margin is slightly convex and slightly pigmented, with a gray tinge, has a well-marked reticulation. The posterior angle of the carapace is long enough, shaped like a thorn and pointing upwards. The ventral edge of the head bears small spines and is slightly convex. *C. dubia* is characterized by two abdominal processes of different lengths: upper – longer and lower – shorter. The postabdomen is proximal higher than in the distal, rounded region. Its upper edge is slightly concave in the middle part. The number of anal teeth is quite variable (usually 7 to 12). *C. dubia* occurs in reservoirs with slow water exchange, in ponds, astatic hydroecosystems, floodplains a rivers, among the thickets of aquatic vegetation.

The males of *C. dubia* differ from the females by the straight upper edge of the carapace. On their carapace develops a directed back and up projection in the form of a thorn. On the first pair of legs develops a long bristle that goes beyond the middle of the carapace. Postabdomen in structure is similar to the postabdomen of the female.

CONCLUSIONS

Six species of *Daphnia* have been found in the reservoirs of flat hydroecosystems of western Ukraine: *D. (D.) pulex*, *D. (D.) longispina*, *D. (D.) hyalina*, *D. (D.) cucullata*, *D. (C.) magna*, *D. (C.) carinata* King, 1853. 15

The registered species belong to two subgenera (*Daphnia* and *Ctenodaphnia*) and three groups of species (*D. (D.) pulex*, *D. (D.) longispina*, *D. (C.) similis*).

Four morphological subtypes and two types of *Daphnia* are distinguished by the structure of rostrum in the flat hydroecosystems of western Ukraine conditions. The first type is characterized by a sharp rostrum. It includes a subtype with moderately acute rostrum (*D. (D.) pulex*, *D. (D.) hyalina*, *D. (C.) carinata*) and a subtype with highly acute rostrum (*D. (D.) longispina*). The second morphological type of *Daphnia* is characterized by rounded rostrum. It includes a subtype with acute spines on rostrum (*D. (C.) magna*) and a subtype characterized by rostrum without spines (*D. (D.) cucullata*).

Some daphnias have abnormalities in the visual organs and abdominal processes that close the entrance to the brood chamber.

The morphological and ecological studies of *Cladocera* of the genus *Daphnia* need further attention. It is particularly important to identify the causes that lead to impaired visual organs and abdominal processes. In particular, it is necessary to use genetic methods of study, the results of which would be confirmed by statistically significant morphological characteristics. Clarification of the status of populations of species of the genus *Daphnia* will help them clearly differentiate, compare with the samples of adjacent regions, and determine the status of other forms. Such works are important, in particular, for *Cladocera* biogeographic studies.

The genus *Ceriodaphnia* is represented by 6 taxa: *C. quadrangula*, *C. reticulata*, *C. megops*, *C. laticaudata*, *C. pulchella*, *C. dubia*. They are characterized by polymorphism of the main lateral keel, the posterior angle of the carapace, its reticulation and the arms of the postdomen. Plasticity, variability of life cycle forms, significant biotopic representation, indicate significant adaptive capacity of *Ceriodaphnia*, the formation of intraspecific taxa in this group. The peculiarities of adaptive population strategies of *Ceriodaphnia*, due to the variability of generative cycles and morphological characteristics, require further biocenotic studies using the latest methods of ecology and genetics.

SUMMARY

The morphological and ecological characteristics of the genera *Daphnia* and *Ceriodaphnia* of the flat hydroecosystems of western Ukraine were investigated. Six species of *Daphnia* were identified: *D. (D.) pulex*, *D. (D.) longispina*, *D. (D.) hyalina*, *D. (D.) cucullata*, *D. (C.) magna*, *D. (C.) carinata*. The registered species belong to two subgenera (*Daphnia* and *Ctenodaphnia*) and three groups of species (*D. (D.) pulex*, *D. (D.) longispina*, *D. (C.) similis*). Clarification of the status of populations of species of the genus *Daphnia* will help them clearly differentiate, compare with the samples of adjacent regions, and determine the status of other forms. Such works are important, in particular, for *Cladocera* biogeographic studies.

The genus *Ceriodaphnia* is represented by 6 taxa: *C. quadrangula*, *C. reticulata*, *C. megops*, *C. laticaudata*, *C. pulchella*, *C. dubia*. Plasticity, variability of life cycle forms, significant biotopic representation, indicate significant adaptive capacity of *Ceriodaphnia*, the formation of intraspecific taxa in this group.

REFERENCES

1. Іванець О.Р. Фауна гіллястовусих раків (*Crustacea*, *Cladocera*) Українського Розточчя. *Вісник Львівського університету. Сер. біол.* 2013. Вип. 63. С. 110–117.
2. Іванець О.Р. Таксономічна структура кладоцероценозів Українського Розточчя. *Вісник Львівського університету. Сер. біол.* 2014. Вип. 64. С. 260–269.
3. Іванець О.Р. Фітофільні зоопланктоценози водойм Українського Розточчя. *Scientific Journal "ScienceRise". Біологічні науки.* 2014. № 3/1 (3). С. 27–31.
4. Іванець О.Р. Гіллястовусі раки (*Cladocera*: *Daphniidae*, *Chydoridae*) Українського Розточчя: порівняльна характеристика. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія «Біологія».* 2017. Вип. 29. С. 159–166.
5. Іванець О.Р. Гідробіологічні дослідження Бенедикта Дибовського на теренах Галичини. Професор Бенедикт Дибовський – визначний дослідник спільної природної спадщини Польщі, Білорусі та України. Львів : Компанія «Імперіал», 2018. С. 134–147.
6. Іванець О.Р. Гідроекологічні та кладоцерологічні дослідження професора Бенедикта Дибовського в парадигмі євроінтеграційних процесів України. *Екологічні науки.* 2018. № 3 (22). С. 164–167.
7. Іванець О.Р. Таксономічна структура кладоцероценозів Галичини та прилеглих теренів за матеріалами досліджень професора Бенедикта Дибовського. *Екологічні науки.* 2018. № 4 (23). С. 96–100.
8. Іванець О.Р. Родина *Daphniidae* (*Cladocera*) у палітрі гідробіологічної експозиції Бенедикта Дибовського на Галицькій

крайовій виставці 1894 року. *Екологічні науки*. 2019. № 3 (26). С. 93–98. DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716-2019-3-26-18>.

9. Іванець О.Р. Гіллястовусі раки Галичини в дослідженнях професора А. Вежейського. *Екологічні науки*. 2019. № 4 (27). С. 166–170. DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716-2019-4-27-25>.

10. Іванець О.Р. Систематика та фауністика гіллястовусих раків (*Cladocera*). Львів : ЛНУ ім. І. Франка, 2019. 384 с.

11. Błędzki L.A., Rybak J.I. Freshwater Crustacean Zooplankton of Europe: *Cladocera & Copepoda (Calanoida, Cyclopoida)*. Key to species identification, with notes on ecology, distribution, methods and introduction to data analysis. Switzerland : Springer International Publishing Switzerland. 2016. 918 p.

12. Dumont H.J., Negrea S.V. Introduction to the class *Branchiopoda*. Guides to the Identification of the Microinvertebrates of the Continental Waters of the World. Leiden : Backhuys Publishers, 2002. 398 p.

13. Flössner D. Die *Haplopoda* und *Cladocera* (ohne *Bosminidae*) Mitteleuropas. Leiden : Backhuys Publishers, 2000. 428 s.

14. Gama-Flores J.L., Castellanos-Paez M.E., Sarma, S. Nandini S.S.S. Life table demography of *Ceriodaphnia dubia* (*Cladocera*) exposed to copper at different levels and periods. *J. Environ. Biol.* 2007. № 28 (3). P. 691–696.

15. Hudec I. Fauna Slovenska III. *Anomopoda, Ctenopoda, Haplopoda, Onychopoda (Crustacea: Branchiopoda)*. Bratislava : Veda, 2010. 496 p.

16. Ieromina O., Peijnenburg W.J.G.M., de Snoo G.R., Vijver M.G. Population responses of *Daphnia magna*, *Chydorus sphaericus* and *Asellus aquaticus* in pesticide contaminated ditches around bulb fields. *Environmental Pollution*. 2014. № 192. P. 196–203.

17. Ivanets O.R. Zooplankton of the water vegetation in the ponds of west forest-steppe of Ukraine. *Visnyk of the Lviv University. Series Biology*. 2011. Issue 56. P. 148–156.

18. Ivanets O.R. The fauna of *Rotatoria* and microcrustaceans (*Cladocera, Copepoda*) of the Ukrainian Roztocze and its surroundings. *Development of natural sciences in countries of the European Union taking into account the challenges of XXI century* : collective monograph. Lublin : Izdawniciba “Baltija Publishing”, 2018. P. 183–196.

19. Kovalchuk A.A., Ivanets O.R. The impact of damming and water poundage on the formation and structure of zooplanktocoenoses in the conditions of rivers in the Ukrainian Roztocze (the “outer” or “chunk” Carpathians). / Kovalchuk A.A. (ed.) *Issues and challenges of small hydropower development in the Carpathians region (hydrology, hydrochemistry, and hydrobiology of watercourses)* : monograph. Uzhgorod – L’viv – Kyiv : Biological Faculty of L’viv National University & Hydroecological society “Uzh”, 2016. P. 138–151.

20. Sharma P. Morphological and Molecular Identification of Three *Ceriodaphnia* Species (*Cladocera: Daphniidae*) from Australia. *Advances in Zoology*. Vol. 2014, Article ID 258134, DOI <http://dx.doi.org/10.1155/2014/258134>. P. 1–14.

21. Wetzel R.G., Likens G.E. Limnological analyses. W.B. Saunders Company. Philadelphia – London – Toronto, 1979. 357 p.

Information about author:

Ivanets O. R.,

Candidate of Biological Sciences,
Associate Professor at the Department of Zoology
of the Biology Faculty
Ivan Franko National University of Lviv
4, Hrushevskoho str., Lviv, 79005, Ukraine

FUNCTIONAL COATINGS ON VALVE METALS IN SURFACE TREATMENT TECHNOLOGIES¹

Karakurkchi H. V., Sakhnenko M. D.

INTRODUCTION

Currently an intensive development of technologies is aimed at improving the operational properties of metals and alloys by modifying their surface. One of the most popular and promising for valve metals proceeding is the method of plasma electrolytic oxidation (PEO)². It allows the formation of oxide coatings with enhanced mechanical, corrosive and catalytic properties³. Among the advantages of PEO, it is worth noting the non-toxicity of the electrolytes used, the simplicity and compactness of the operating equipment, the absence of a preliminary surface preparation stage, the possibility of processing products of large mass and complex geometry. Changes in the oxidation conditions, the type and composition of the electrolyte, especially the nature of the additive components (dopants), allow us to vary the composition and properties of the formed oxide layers. A significant number of publications in the world and domestic scientific literature indicates the relevance and prospects of research in this area. At the same time, the majority of scientific investigations and developments presented to the general public are aimed primarily at solving limited technological issues and are not systemic in nature, which limits the widespread implementation of PEO in mass production.

The presented paper discusses the features of the conversion coatings formation on aluminum and titanium alloys by plasma electrolytic oxidation in alkaline electrolytes. It is devoted to a detailed analysis of the effect of mixed cobalt and/or manganese oxides composition on the morphology, topography and the structure of the surface layers formed by

¹ This research was conducted with the support of the Ministry of Education and Science of Ukraine within the confines of the project (Registration Number 0119U002568).

² Gupta P., Tenhundfeld E.O., Daigle D., Ryabkov G. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. Issue 21. P. 8746–8760. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.023.

³ Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Medkov M.A., Adigamova M.V., Sergienko V.I. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties. *Surface & Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. Part C. P. 1219–1235. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.060

PEO treatment on above alloys. Also, the prospects for their application in technology of toxic substances neutralization are discussed.

1. Features of the PEO coatings formation on valve metals

Physic-chemical and mechanical properties of metals significantly depend on their composition and the ratio of basic and alloying elements. Intermetallic compounds of various compositions contained in Al and Ti alloys as hardening phases change not only their properties, but also strongly affect the surface treatment process, including the formation of conversion and other coatings. The presence of these compounds in the surface layer of the processed material leads to a change in its electrochemical properties. This must be considering when substantiating the composition of electrolyte solutions and developing PEO technological modes for Al and Ti alloys surface treatment. Also, it should be noted that a feature of the PEO method is the possibility of incorporation into the composition of the conversion oxide layers the components of metal to be treated, electrolyte ingredients, as well as products of their electrochemical and thermochemical transformations⁴. Therefore, by controlling the chemical composition of the oxide layers, it is possible to significantly improve the functional properties of the metal being processed, as well as expand the scope of their application⁵. Early studies have shown a rather complex mechanism of reactions multicomponent valve metal alloys oxidation in the solutions and the feasibility of using complex electrolytes based on diphosphates for PEO⁶. Manganese and cobalt were selected as dopants to the mixed oxidestaking into account their polyvalency and unique physic-chemical properties. It was proposed to use KMnO_4 as an electrode-active substance to dope oxide coatings with manganese. This approach is the result of our studies, which showed that it is impossible to obtain coatings with a high content of manganese oxides from solutions with the addition of Mn (II) salts. It is proposed to use diphosphate electrolytes with CoSO_4 additives for cobalt incorporation into the mixed oxide layers.

Also, in previous studies it was found that the concentration ratio of dopant salt and ligand affects the operating parameters of the oxidation process and allows the formation of coatings with a variable content of the

⁴ Malyshev, V.N., Zorin, K.M. Features of Microarc Oxidation Coatings Formation Technology in Slurry Electrolytes. *Applied Surface Science*. 2007. № 254 (5). P. 1511–1516. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.07.079.

⁵ Suminov, I.V., Belkin, P.N., Epelfeld, A.V., Lyudin, V.B., Krit, B.L., Borisov, A.M. Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverhnosti metallov i splavov. Moscow : Tehnosfera, 2011. T. 1. 464 p.

⁶ Sakhnenko N.D., Ved M.V., Karakurkchi A.V. Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes. *Springer Proceedings in Physics*. 2017. P. 507–531. DOI: 10.1007/978-3-319-56422-7_38.

doping component^{7,8}. For further studies, the composition of the electrolytes was selected to provide the formation of cobalt and/or manganese enriched oxide layers with a high degree of surface development.

Oxide coatings were formed on substrates made of Al and Ti alloys in electrolytes of composition given in the Table 1. Certified reagents of chemically pure grade, and distilled water were used for the working solutions preparing. The surface of samples for oxidizing was prepared by grinding with subsequent degreasing, washed with cold and hot water, dried at a temperature of 20–30°C.

Table 1

The composition of electrolytes for PEO of valve metals

Electrolyte		Substrate
Composition	Concentration, mol/dm ³	
K ₄ P ₂ O ₇	0.4	Al alloys: AD0, D16, AMn, AL25
CoSO ₄	0.1	
NaOH	0.005	
KMnO ₄	0.05	
K ₄ P ₂ O ₇	1.0	Ti alloys: VT1-0, OT4-1
KMnO ₄	0.1	
K ₄ P ₂ O ₇	0.5	
CoSO ₄	0.1	

PEO was conducted in a galvanostatic mode using of a constant-current source B5-50. The mode of direct current (dc) ensures to the “healing” of defects in oxide coatings and to obtain surface layers of a more uniform morphology. The current density was varied in the range of 2–20 A/dm². The electrolyte temperature was maintained within the interval of 20–30°C. Processing time was 30–60 min.

It was established that the chronograms of voltage changing when forming the oxide coatings on aluminum and titanium acquire a classic shape and are divided into specific regions (Fig. 1)⁹. Sector I corresponds to the formation the phase oxides of base metal obeying the electrochemical mechanism; sector II reflects the local breakdown of the oxide film and the initiation of sparking in the discharge channel. Site III is characterized by the

⁷ Yar-Mukhamedova, G.Sh., Ved, M.V., Karakurkchi, A.V., Sakhnenko, N.D. Mixed alumina and cobalt containing plasma electrolytic oxide coatings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 213. DOI: 10.1088/1757-899X/213/1/012020.

⁸ Yar-Mukhamedova G., Ved M., Karakurkchi A., Sakhnenko N., Atchibayev R. Research on the improvement of mixed titania and Co (Mn) oxide nano-composite coatings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 369. DOI: 10.1088/1757-899X/369/1/012019.

⁹ Terleeva O.P., Belevantsev V.I., Slonova A.I., Boguta D.L., Rudnev V.S. Comparison analysis of formation and some characteristics of microplasma coatings on aluminum and titanium alloys. *Protection of Metals*. 2006. Vol. 42. № 3. P. 272–278. DOI: 10.1134/S0033173206030106.

voltage U fluctuations depending both on the processed metal nature and the electrolyte composition; region IV detects the condensation and polymorphic transformations of oxide phases followed by transition to the arc regime and destruction of oxide layers.

The dependence of $U - t$ in the pre-spark region (Fig. 1, I) is almost linear due to the formation of a barrier oxide of base metal (aluminum or titanium) with increasing thickness and, accordingly, resistance. At the beginning of sparking (Fig. 1, I-II) voltage growth is inhibited due to competing breakdown and regeneration of barrier oxide. But at the same time thermochemical reactions occur that ensure the incorporation of the electrolyte components into the matrix of formed oxide layers. Therefore, the time before the onset of sparking and the initial sparking voltage should depend on the nature of the treated material.

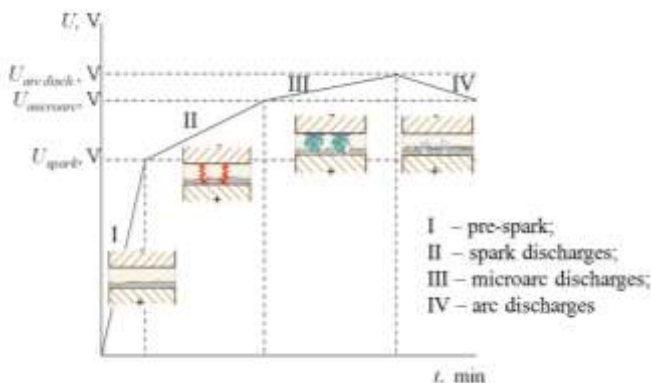


Figure 1. Characteristic of PEO stages during treatment of valve metals

Indeed, for titanium alloys PEO treatment in the electrolytes (Table 1) the time of initial sparking does not exceed 2 min, and U of initial sparking is of 65–70 V. Sparking at PEO aluminum alloys in electrolytes begins in 5–8 minutes, and the U_{spark} is of 110–120 V. This is due to the higher specific electric resistance of aluminum oxides compared to titanium ones, as well as the presence of a large number of alloying impurities and alloying components effects the parameters of PEO. The stabilization of the PEO process occurs in the field of steady sparking (Fig. 1, II), the sparking voltage U_{spark} for Ti alloys is in the range of 120–130 V, and for the Al alloy U_{spark} reaches 140–180 V depending on the type of electrolyte. At the same time, for alloys with a lower content of impurities, the indicators of PEO

stages are slightly lower than for complex alloyed systems¹⁰. The incorporation of electrolyte components into the composition of surface layer on this stage is visualized by the appearance of areas of arbitrary purple (for cobalt) and black (for manganese) color.

In the micro-arc mode (Fig. 1, III), the concentration of incorporated dopants into the matrix of formed oxides increases significantly, and they gradually cover the entire surface of the treated sample. Under these conditions, the processing voltage is almost unchanged. However, for both aluminum and titanium alloys treatment in different electrolytes, slight voltage oscillations are observed independent on PEO current density. This can be explained by the formation of oxide systems with different resistivity and thermal resistance. At the same time, the most powerful micro arcs can break the surface and destroy the oxide layer, so it is necessary to provide the PEO process within sections II–IV.

Experimental studies have shown that the implementation of such a route for alloyed aluminum alloys is achieved by the mode of “falling” power¹¹. In the first step, a higher initial current density is applied to accelerate the formation of the barrier oxide film. After entering the steady spark mode, the current density is reduced to stabilize the process in the voltage range corresponding to the sections II–IV and to form a uniform mixed oxide.

For cobalt-pyrophosphate solutions, the current density of the PEO at the first stage does not exceed 10 A/dm², and at the second step must be maintained in the interval of 2–5 A/dm². For alkaline permanganate electrolytes, the oxidation in the first stage is more effectively realized at a current density of 15–25 A/dm², the second PEO stage proceeds at 5–15 A/dm². The characteristic voltages of the aluminum alloy PEO process also depend on the type and composition of the electrolyte. These differences are explained by the peculiarities of the course of electrochemical and thermo-chemical processes involving Co²⁺ and MnO₄⁻¹². The study results helped to establish that the characteristics of valve metals PEO-treatment stages depend on the nature of the treated material and the electrolyte composition. Important for a technique for composite oxide coatings formation onto the surface of Al and Ti alloys are the voltage characteristics change during oxidation of the base metal (Figure 2).

¹⁰ Sakhnenko M., Ved' M., Gorohivskiy A., Galak O., Menshov S., Matvkin O. Cobalt and manganese oxide catalytic systems on valve metals in ecotechnologies. *Promisina Materials and Processes in Applied Electrochemistry* : monograph / editor-in-chief V.S. Barsukov. Kyiv, 2017. P. 214–223.

¹¹ Ved M.V., Karakurkchi A.V., Sakhnenko N.D., Gorohivskiy A.S. Synthesis of catalytic cobalt-containing coatings on alloy AL25 surface by plasma electrolytic oxidation. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2017. Vol. 8. № 1. P. 73–79. DOI: 10.15407/hftp08.01.073

¹² Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Luhovskiy I.S., Drobakha H.A., Mayba M.V. Features of plasma electrolytic formation of manganese- And cobalt-containing composites on aluminum alloys. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 2019. Article ID 6381291. 13 p. DOI: 10.1155/2019/6381291.

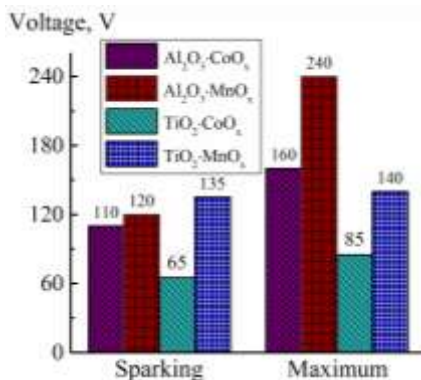


Figure 2. Voltage characteristics at the stages of PEO for Al and Ti alloys

The difference in the parameters of plasma-electrolytic treatment of valve metals during the oxide coatings formation on Al and Ti alloys is explained by the different electric resistance of matrix oxides (Al_2O_3 and TiO_2). In addition, the Al alloys (AMn, AL25) contains a significant amount of alloying components in composition, which also affects characteristics of the PEO stages¹³. That is why PEO of the Ti alloys (VT1-0, OT-4) is characterized by a less period for entering the sparking regime and by lower level operating voltages during treatment process.

2. Functional coatings on aluminum alloys

So, it is possible to obtain ceramic-like oxide coatings incorporating with cobalt or manganese oxides when treated Al alloys in PEO mode in alkaline electrolytes with the additives due to the simultaneous realization of electrochemical oxidation of the substrate and the dopants cations, and thermal decomposition of the electrolyte components¹⁴.

Functional coatings $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$

Feature of PEO of Al alloys in alkaline diphosphate electrolytes is anodic dissolution of alloying components of the processing material. As a result,

¹³ Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Galak A., Petrukhin S. Application oxide-metal catalysts on valve metals in environmental catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Materials Science*. 2017. № 5/10(89). P. 12–18. DOI:10.15587/1729-4061.2017.109885.

¹⁴ Rogov A.B. Plasma electrolytic oxidation of A1050aluminium alloy in homogeneous silicate-alkaline electrolytes with edta 4-complexes of Fe, Co, Ni, Cu, La and Ba under alternating polarization conditions. *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Vol. 167. P. 136–144. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.10.020.

the surface is homogenized and the preconditions for the incorporation of the dopant (Co) into the oxide layer are created.

The morphology of the formed oxide coatings surface was studied using the scanning electron microscope ZEISS EVO 40XVP (Germany). Chemical composition of the oxide coatings was determined on energy-dispersion spectrometer Oxford INCA Energy 350 (Great Britain) with the integrated program environment SmartSEM.

During the PEO process, cobalt incorporation into the composition of oxide layers occurs in the form of drop-shaped and spherical inclusions agglomerates of spherical islet of blue-purple color (Figure 3).

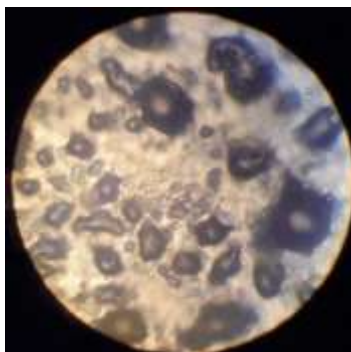


Figure 3. The morphology of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ coating

The variation the operating current density affects the change in the morphology and chemical composition of the coatings surface (Figure 4). With an increase in oxidation current density from 3 to 5 A/dm^2 , spherical islet number increases, they form mosaic structures and evenly cover the entire surface of the treated metal. As a result of PEO of Al_2O_3 matrix with incorporated remelts of the components of electrolyte is formed. PEO of samples at current density of 10 A/dm^2 leads to Co incorporation in the form of voluminous islet structures.

Given a quite rapid transition of PEO into the arc mode, there is a tendency to these inclusions peeling off from the basis. The coating with the highest Co content was obtained at current density of 5 A/dm^2 . Minimal inclusion of Co is ensured in the oxidation process at current density 10 A/dm^2 . So, high densities of the oxidation current results in the formation of a more developed structure of the oxide surface¹⁵.

¹⁵ Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K., Stevens K.T., Archer J., Poeton A.Rl. Plasma electrolytic oxidizing (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2009. Vol. 87. № 3. P. 122–135. DOI:10.1179/174591908X372482.

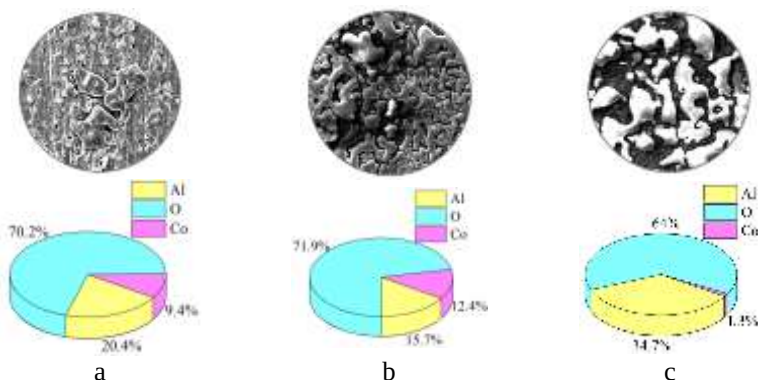


Figure 4. Surface morphology and composition (at. %) of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ coatings, obtained at current density, A/dm^2 : *a* – 3; *b* – 5; *c* – 10. Magnification $\times 500$

Variation in time of PEO-treatment of Al alloy also makes it possible to obtain oxide coatings of different morphology and composition. With an increase in PEO time from 20 to 40 min the surface morphology of coatings changes from unevenly rough to uniformed mosaic (Figure 5, *a*) and further to globular-mosaic (Figure 5, *b*). PEO within 60 min or more leads to “overgrowing” of the voluminous structure and its alignment (Figure 5, *c*).

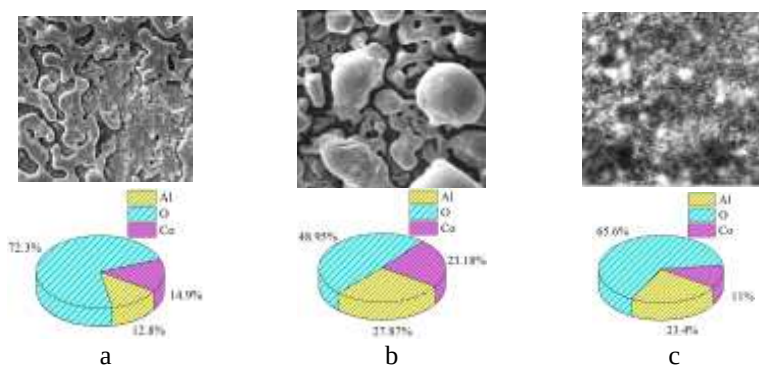


Figure 5. Surface morphology and composition (at. %) of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ coatings, obtained at different PEO time, min: *a* – 20; *b* – 40; *c* – 60. Magnification 1000

Analysis of the chemical composition of the obtained oxide structures indicates enrichment of the surface layer with cobalt directly in the formed globules.

The obtaining ceramic-like coating has good adhesion to the substrate and the high level of surface development. This is confirmed by the results of surface topography analysis using the atomic force microscope NT-206, probe CSC-37, and cantilever B. The surface of oxide coatings $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ (Figure 6) has a globular structure and consists of grain agglomerates.

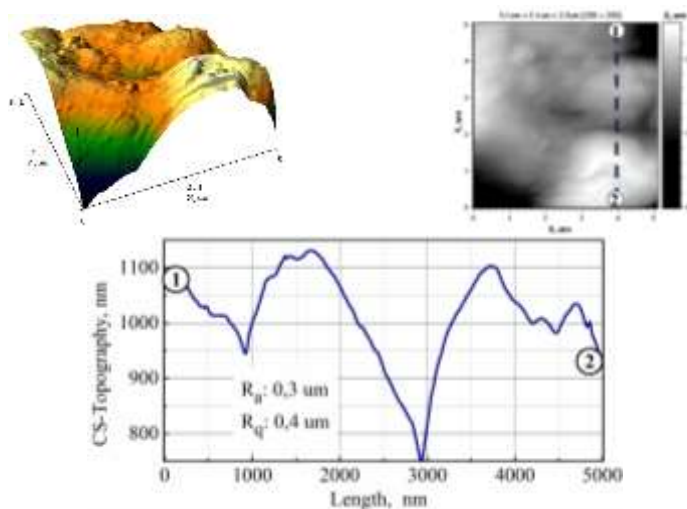


Figure 6. 3D- and 2D-surface maps and cross section between markers 1 and 2 of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ coating. The scan area is $5 \times 5 \mu\text{m}$

Indicators of roughness of obtained coatings R_a and R_q are in the range of 0.3–0.4 μm in the studied scan area.

The structure of the deposits was examined by X-ray diffraction analysis using a diffractometer DRON-2.0 in monochromatic Co-K α radiation ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$). The phase identification was carried out by comparing the distance between the planes (d , $\text{\AA}$) and the relative intensities of the experimental curve with the data of the electronic file system PCPDFWIN.

The results of the X-ray analysis confirm that the formed oxide coatings consist of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with incorporated oxides Co_3O_4 (Figure 7).

After calcination of oxide coating $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ at a temperature of 600°C , the number of peaks corresponding to cobalt oxides increases. The intensity of the oxide lines of Co depends on the quantitative composition of the oxide layer.

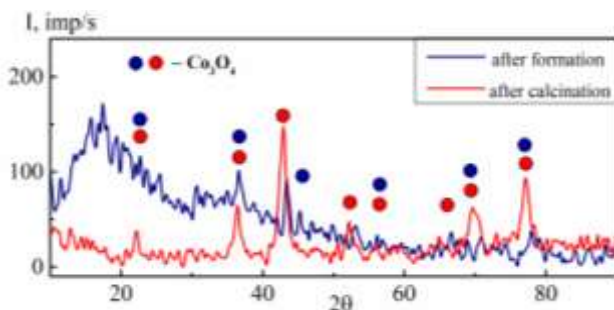


Figure 7. X-ray patterns of Al_2O_3 , CoO_x oxide coating on aluminum alloys

The features of the phase structure together with the developed surface and significant content of cobalt oxides are a prerequisite for increasing the functional properties of oxide coatings¹⁶.

Functional coatings $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$

PEO-treatment of the Al alloys in electrolytes with manganese allows obtain a surface layer of micro-globular structure (Figure 8).

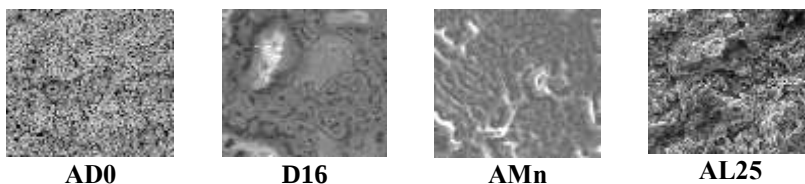


Figure 8. The surface morphology of the oxide coatings $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$ on aluminum alloys. Magnification $\times 1000$

It was established in the course of conducted experiments that the variation of PEO conditions makes it possible to control the process of synthesis of oxide-metallic composition in the matrix of oxide of the base metal. High densities of the oxidation current results in the formation of a more developed structure of the oxide surface (Figure 9). This is also an additional factor in the formation of a better developed surface of catalysts by modifying energy parameters of the oxidization process.

¹⁶ Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Myrna T.Yu. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional Materials*. 2017. Vol. 24. № 2. P. 303–310. DOI:10.15407/fm24.02.303.

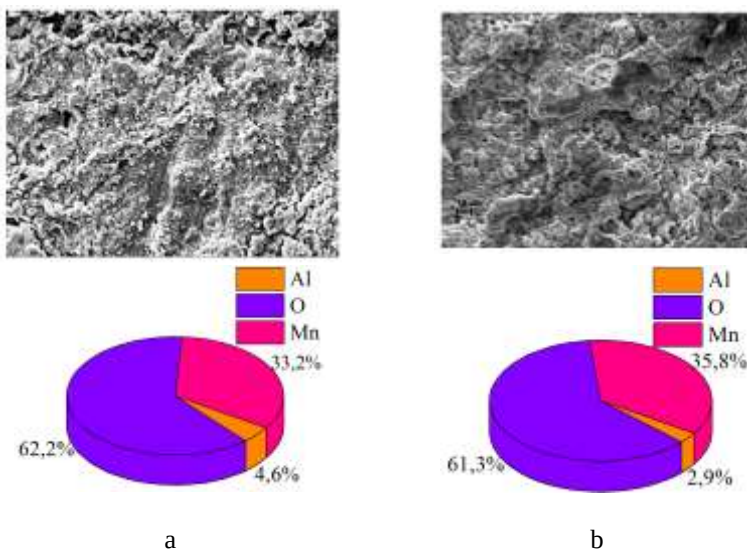


Figure 9. Effect of current density on the morphology and composition of oxide coatings $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$: a – 15 A/dm², b – 20 A/dm². Magnification $\times 1000$

The content of manganese in oxide coatings increases with an increase in the current density of forming¹⁷. The results of chemical analysis indicate that the surface oxide layer mainly consists of MnO_x and contains up to 36 at.% of Mn.

The study of morphology and chemical composition of the surface layers makes it possible to conclude that PEO-treatment of aluminum alloys in alkaline electrolytes with addition of KMnO_4 leads to formation of a sufficiently developed voluminous structure.

Oxide coatings $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$ are uniform, have low-porosity, high adhesion to the substrate. A high degree of surface development of the oxide coatings is confirmed by the results of the study of topography of surface layers using AFM (Figure 10).

¹⁷ Egorkin V.S., Vyalyi I.E., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Composition, morphology and tribological properties of PEO-coatings formed on an aluminum alloy D16 at different duty cycles of the polarizing signal. *Non-ferrous Metals*. 2017. Vol. 42. № 1. P. 12–16.

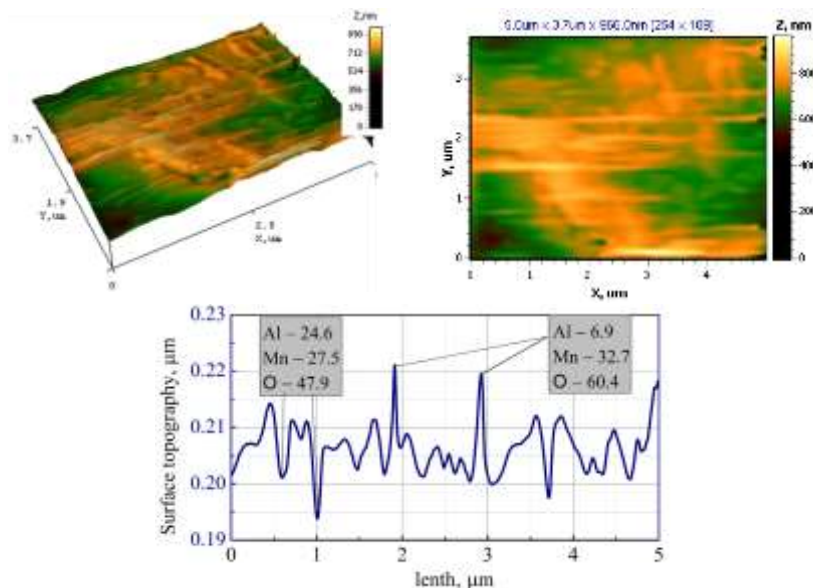


Figure 10.3D- and 2D-surface maps and cross section of $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}_x$ coating. The scan area is $5 \times 5 \mu\text{m}$

The surface of $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}_x$ has a micro-globular structure. The oxide coatings with Mn are characterized by the formation of the cone-shaped conglomerates with an average diameter of 80–100 nm, and the difference of hills and valleys does not exceed 200 nm. The surface of $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}_x$ is characterized by the sufficiently uniform distribution of Mn¹⁸.

On X-ray diffraction pattern of $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}_x$ coating also revealed an amorphous halo at angles $2\theta \sim 20^\circ$, due to the peculiarities of formation an oxide PEO structure under non-equilibrium conditions¹⁹ (Figure 11).

¹⁸ Sakhnenko N.D., Ved M.V., Androshchuk D.S., Korniy S.A. Formation of coatings of mixed aluminum and manganese oxides on the AL25 alloy. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2016. Vol. 52. № 2. P. 145–151. DOI: 10.3103/s1068375516020113.

¹⁹ Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coating Technology*. 1999. Vol. 122. № 2–3. P. 73–93. DOI: 10.1016/s0257-8972(99)00441-7.

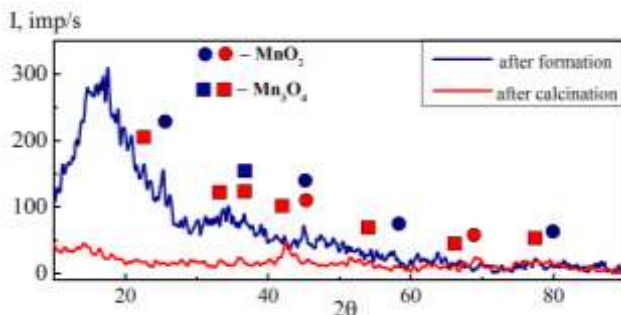


Figure 11. X-ray patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$ coating on aluminum alloy

It should be noted that after annealing the formed coatings at a temperature of 600°C , there is a change in the structure of the coatings, in particular, the amorphous halo disappears. The proportion of Mn_3O_4 oxides with higher thermal resistance is also increasing.

The composition, morphology, topography and surface structure of the mixed oxide coatings on the Al alloys are a prerequisite for improving their functional properties. In particular, the PEO-systems doped with Co and Mn show an increased corrosion resistance (Figure 12).

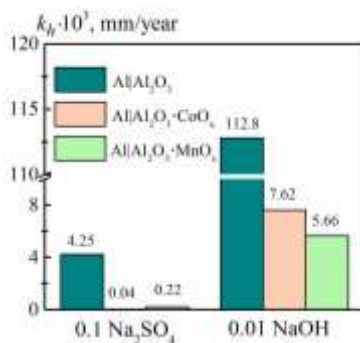


Figure 12. Deep corrosion index, k_h of oxide coatings on Al alloys

The catalytic activity of synthesized oxide systems $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$ are tested in model reactions of CO and benzene oxidation²⁰.

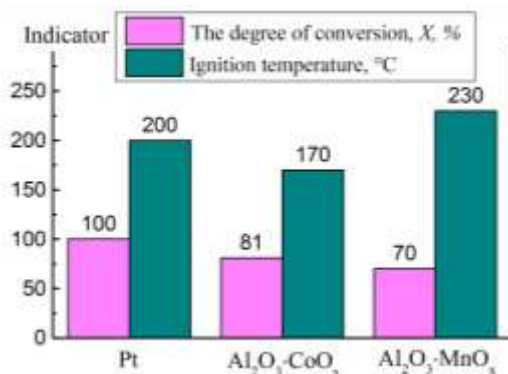
²⁰ Sakhnenko N.D., Ved M.V., Vestfrid Yu.V., Stepanova I.I. Predicting the catalytic activity of metal oxide systems in treatment of exhaust gases to remove nitrogen oxides. *Russian Journal Applied Chemistry*. 1996. Vol. 69. № 9. P. 1346–1350.

Testing the catalytic activity of manganese and cobalt-containing oxide coatings showed that the ignition temperature, which corresponds to the beginning of effective catalyst operation, is in the range of 170–230°C for systems $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ and $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$.

Oxide coatings doped with manganese provide a degree of CO conversion of 70%, while for cobalt-containing oxide coatings this indicator is in the range of 81% (Figure 13).

The analysis of the obtained results leads to the conclusion that the formed oxide systems by catalytic activity are not inferior to the contacts with the content of precious metals (Pt).

The developed technology has been tested for plasma-electrolytic treatment of ICE pistons. Oxide coatings doped with Co and Mn were obtained on the piston lid of the KamAZ-740 engine (Ukraine)²¹.



Figures 13. Indicators of catalytic activity of materials

Stand tests of single-cylinder diesel engine with catalytic coatings show a reduction in hourly fuel consumption and reduce toxic emissions at forced modes of engine operation. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$ coating demonstrates the highest fuel economy of 3–4%. When using a piston with $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ coating, toxic gas emissions are reduced: NO_x within 10% and CO – 15–18%²².

It allows us to view them as promising materials for the intra-cylinder catalysis in order to reduce toxicity of engine emissions.

²¹ Parsadanov I.V., Sakhnenko M.D., Khyzhnyak V.O., Karakurkchi H.V. Improving the environmental performance of engines by intra-cylinder neutralization of toxic exhaust gases. *Internal Combustion Engines*. 2016. № 2. P. 63–67. DOI:10.20998/0419-8719.2016.2.12

²² Parsadanov I.V., Sakhnenko N.D., Ved M.V., Rykova I.V., Khyzhniak V.O., Karakurkchi A.V., Gorohivskiy A.S. Increasing the efficiency of intra-cylinder catalysis in diesel engines. *Voprosy himii i himicheskoy tehnologii*. 2017. Vol. 52. № 6. P. 145–151.

Also, the manganese- and cobalt-containing oxide coatings, formed by the method of PEO on Al alloys could find application in the technology of ecological catalysis when used in the systems of air and water purification.

2. Functional coatings on titanium alloys

The oxide coatings formed in a diphosphate electrolyte in the pre-sparking region (Fig. 1, I) are light-gray in color, which is typical of TiO_2 . This confirms indirectly data on the formation of a rutile TiO_2 modification on titanium in the pre-sparking region in electrolytes of this type²³. The oxide layer formed by PEO consists of the big rounded grains with the holes (doughnut like) and of the mixture of the fine acicular grains (Figure 14). The coating has the uniform chemical composition.

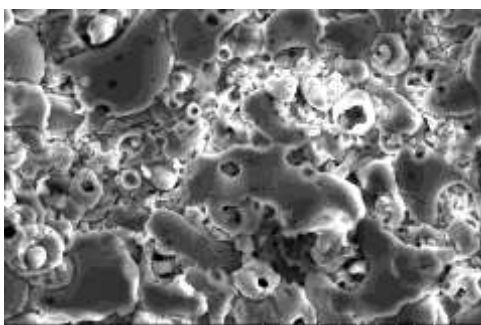


Figure 14. Surface morphology of titanium with PEO coating, obtained in diphosphate electrolyte

The TiO_2 is prevailing in the pores, while potassium and phosphor oxides are formed on the toroid-like fragments of the structure²⁴. In addition, surface layers include admixture contained in treated alloys (Figure 15).

The coating formed on the OT4-1 alloy has an explicit relief structure. It is less porous and contains alloying components in trace amounts.

As follows from Figure 16, the applied conditions affect the layer structure. A uniform microglobular surface relief with the inclusion of fine needle grains is formed at a current density of 1.5 A/dm^2 . Titanium oxide content in the surface layer is increased and the ratio of potassium at a constant concentration of phosphor is decreased.

²³ Gordienko P.S., Gnedenkov S.V. *Plazmenno-elektroliticheskoe oksidirovanie titana i ego splavov*. Vladivostok : Dalnauka. 1997. 344 p.

²⁴ Rokosz K., Hryniewicz T., Raaen S., Chapon P., Dudek L. GDOES, XPS, and SEM with EDS analysis of porous coatings obtained on titanium after plasma electrolytic oxidation. *Surface and Interface Analysis*. 2016. Vol. 49. № 4. P. 303–315. DOI: 10.1002/sia.6136.

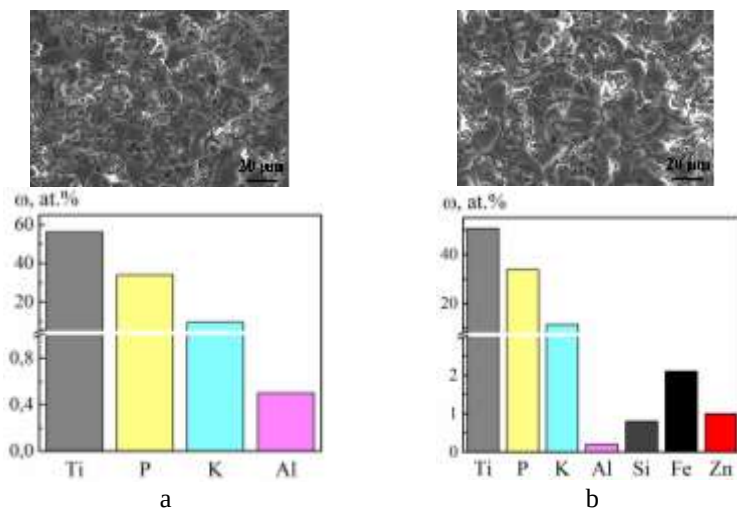


Figure 15. Morphology and content of the elements without oxygen in oxide coatings on alloys: a – VT1-0; b – OT4-1.i = 4 A/dm². Magnification ×1500

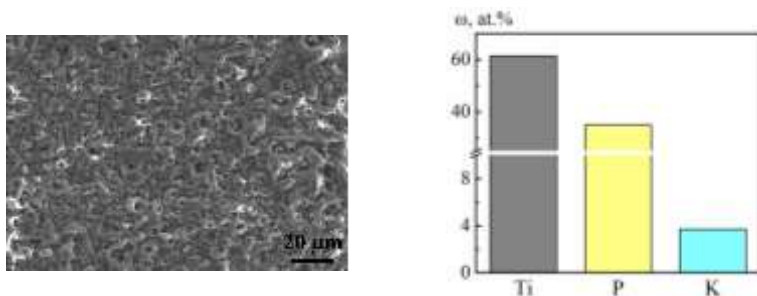


Figure 16. Effect of current density on morphology and composition of PEO coating on Ti alloy. Magnification ×1500

Therefore, varying the electrolyte composition, the current density and the PEO duration we can obtain the oxide coatings of a prescribed composition, morphology and thickness on the titanium alloys²⁵.

²⁵ Sakhnenko N., Ved' M., Mayba M., Karakurkchi A. Galak A. Mixed Oxide Films Formed on Titanium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. Vol. 54. № 2. P. 203–209. DOI: 10.3103/S1068375518020102.

A special interest to plasma electrolytic coatings on titanium is conditioned by the prospects of their use for the implants. It sets challenging requirements to the biocompatibility, the nontoxicity of surface layers and the adhesion stability. In addition, it is necessary to create such a surface relief that would provide a minimum friction and a minimum injury of the bone issue at a maximum rate of the growth of biotissues²⁶.

Electrolyte compositions and electrolysis modes tested during the research enable the formation of coatings that satisfy all the criteria listed above.

An assessment of the surface topography of the oxidized titanium alloy indicates a relatively uniform roughness (Figure 17).

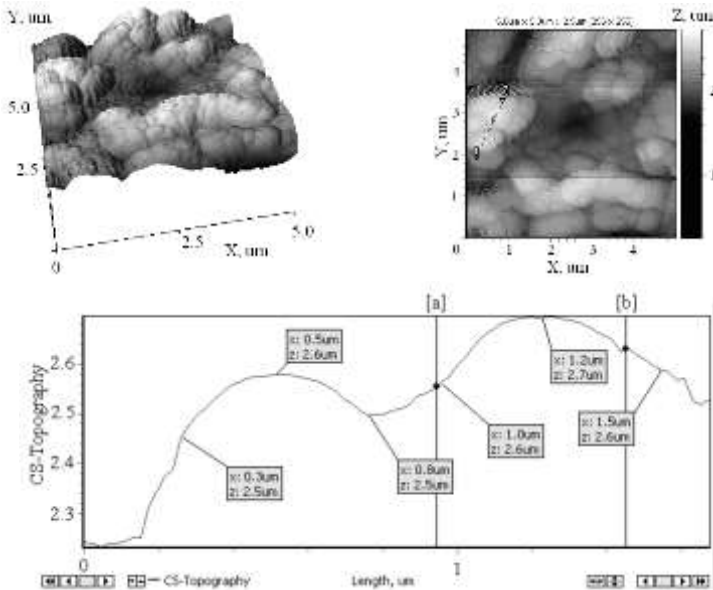


Figure 17. 3D-, 2D-surface maps of TiO_2 coating and cross-section of the PEO- formed coatings of Ti alloy. The scan area is $5 \times 5 \mu\text{m}$

The formed layer is a collection of rounded grains with evenly distributed pores. The grain size ranges from 600–700 nm, and the height of the parabolic protrusions of the relief is 100–400 nm. At the same time, the

²⁶ Wang Yi., Yu H., Chen Ch., Zhao Zh. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys. *Materials & design*. 2015. Vol. 85. P. 640–652. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.07.086.

rounded shape of the grains ensures good glide. Such a relief provides maximum compatibility with biostructures²⁷.

Therefore, using the PEO of titanium alloys in diphosphate electrolytes we can obtain oxide coatings of a different thickness depending on the treatment duration. The chemical and phase composition, the surface topography, the grain size can be controlled by varying the electrolyte concentration and the formation current density^{28,29}.

The incorporation of dopants into the oxide layer of TiO₂ substantially changes the composition and morphology of the surface³⁰. The data of microscopic studies of the morphology of oxide coatings and are indicative of the formation of torus-like surface TiO₂·CoO_x with a rather lower porosity (Figure 18).

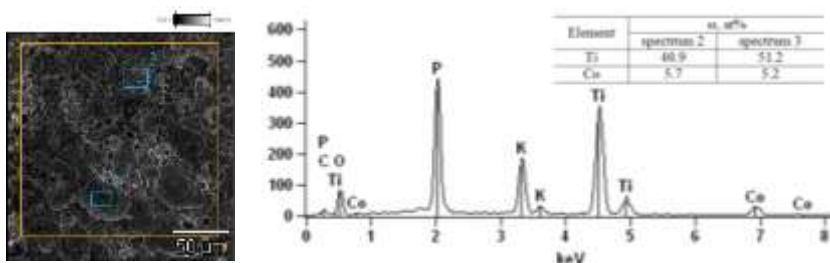


Figure 18. Morphology and surface composition of oxide coatings TiO₂·CoO_x

The oxide coatings on Ti alloys with manganese are characterized by the presence of sharp edges and a smoothed surface relief (Figure 19).

It was established by AFM analysis that the PEO coatings on Ti with manganese (cobalt) is microglobular and characterized by the high roughness and larger conglomerate sizes (Figure 20) compared to the Ti | TiO₂.

²⁷ Krzakala A., Kazek-Kęsik A., Simka W. Application of plasma electrolytic oxidation to bioactive surface formation on titanium and its alloys. *RSC Advances*. 2013. Vol. 3. № 43. 19725. DOI: 10.1039/c3ra43465f.

²⁸ Vasilyeva M.S., Rudnev V.S. Composition, Surface Structure and Catalytic Properties of Manganese- and Cobalt-Containing Oxide Layers on Titanium. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 875–877. P. 351–355. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.875-877.351.

²⁹ Shin K.R., Ko Y.G., Shin, D.H. Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. Suppl. 1. S. 478–481. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.056.

³⁰ Sakhnenko N.D., Ved M.V., Karakurkchi A.V. Effect of doping metals on the structure of PEO coatings on titanium. *International Journal of Chemical Engineering*. Vol. 2018. DOI: 10.1155/2018/4608485.

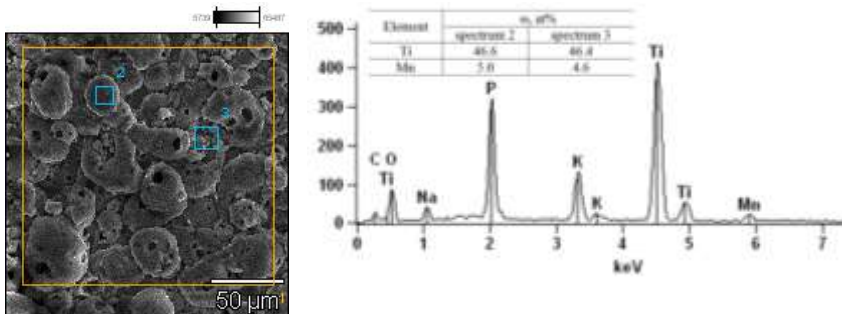


Figure 19. Morphology and surface composition of oxide coatings $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_x$

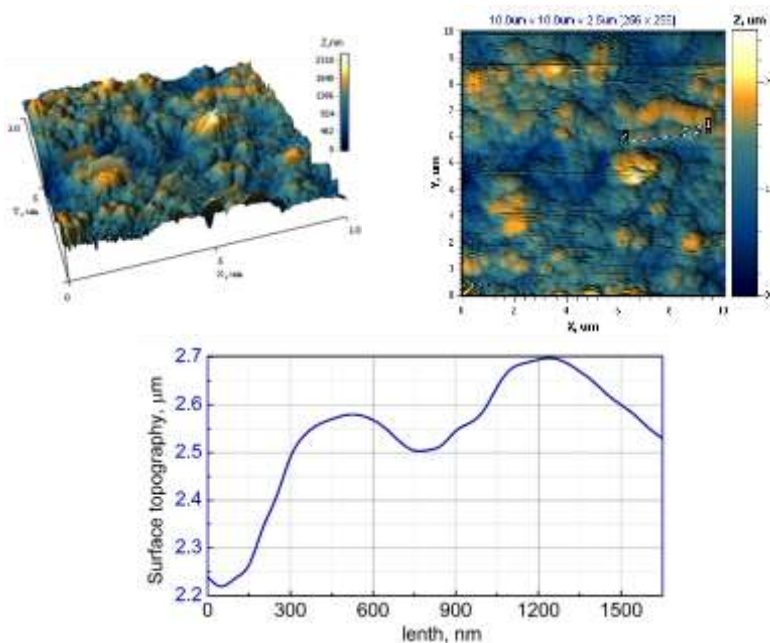


Figure 20. 3D- and 2D-surface maps and cross section profile of oxide coating $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_x$ on titanium alloy. Scanning area 10 x 10 μm

Such a structure may provide the good substrate for the body cells deposition. In the case of artificial hip joint, the crucial parameter is a good sliding ability, which may be provided by the surface of a low roughness³¹.

The micro X-ray spectral analysis and the data of scanning electron microscopy show that in addition to TiO_2 the coatings include the remelts of electrolyte components (Figure 19).

It should be noted that the analysis of the X-ray spectra obtained by the routine procedure shows the presence of the $\alpha\text{-P}_3\text{Ti}_5$ in the coatings. Furthermore, one can find small peaks at angles $2\theta \sim 37^\circ$ and change in intensity double peaks at $2\theta \sim 76^\circ$ on X-ray diffraction patterns of systems $\text{TiO}_2 \cdot \text{CoO}_x$ and $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_x$.

It may be concluded that this difference may be attributed with Co or Mn incorporation in titanium oxide matrix (Figure 21).

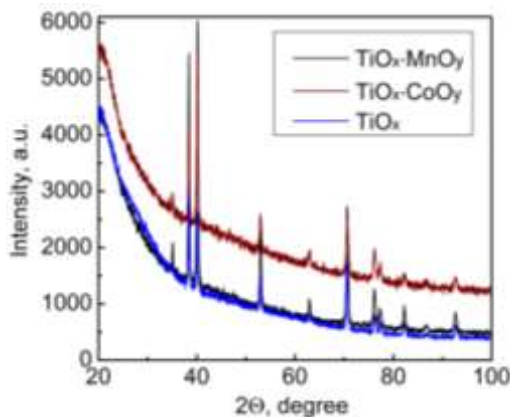


Figure 21. X-ray patterns of oxide coatings on titanium alloys

At the same time the low concentration of these elements does not allow to determine the phase composition with high accuracy.

The testing mixed manganese and cobalt containing oxides coatings show good catalytic activity³². In particular, by indicators of the ignition temperature and temperature of complete conversion obtained oxides systems with cobalt and manganese not inferior to platinum-based catalysts (Table 2).

³¹ Liang H., Shi B., Fairchild A., Cale T. S. Applications of plasma coatings in artificial joints: An overview. *Vacuum*. Vol. 73. № 3–4. P. 317–326. DOI: 10.1016/j.vacuum.2003.12.160.

³² Sakhnenko N.D., Ved M.V., Karakurkchi A.V. Morphology and Properties of Coatings Obtained by Plasma-Electrolytic Oxidation of Titanium Alloys in Pyrophosphate Electrolytes. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. Vol. 53. № 6. P. 1082–1090. DOI: 10.1134/S207020511706020X.

Table 2

The catalytic activity of the materials in the CO oxidation reaction

Catalyst material	The content of the active ingredient ω , at. %	Ignition temperature T_i , K	Temperature of complete conversion T_c , K
Pt	100	495	650
TiO ₂ ·CoO _x	Co – 6.3	565–570	700–710
TiO ₂ ·MnO _x	Mn – 5.0	510–520	670–675

The oxide layer formed considerably increases the corrosion resistance of titanium in alkaline and acid media and also in Ringer solutions³³. It is important enough to use these coatings for the bio-applications.

CONCLUSIONS

Plasma-electrolytic oxidation of aluminum and titanium alloys in diphosphate electrolytes with the addition of cobalt and manganese salts makes it possible to obtain coatings with mixed oxides, the composition and morphology of which are governed by the ratio of the electrolyte components and the current density.

Mixed oxide systems differ in the developed microglobular surface, the relief of which depends on the nature of the base metal and the dopant. Synthesized materials $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$, $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_y$, $\text{Ti} | \text{TiO}_2 \cdot \text{CoO}_x$, $\text{Ti} | \text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_x$ have high corrosion resistance and catalytic properties that are not inferior to platinum metals. These systems could find effective application in the technologies of ecological catalysis during neutralization of toxic components.

SUMMARY

The paper presents the results of studies the electrochemical treatment characteristics of aluminum and titanium alloys in alkaline electrolytes. For homogenization of the treated surface and formation of oxide coatings doped with Mn i Co diphosphate electrolytes the addition of KMnO_4 and CoSO_4 were used. Formed mixed oxide systems on Al and Ti alloys have a developed surface, high adhesion to the base metal, and also exhibit increased corrosion resistance and catalytic activity. They can be used in air- and water purification, as well as in the exhaust gas cleaning systems of engines.

The prospect of further research may be related to the adaptation of the proposed technology for surface treatment of other structural materials and the expansion of the range of used dopants. This will increase the efficiency

³³ Lunarska E., Cherniayeva O., Ved M., Sakhnenko M. Oxide film formed on Ti by the microarc anodic method. *Ochrona przed Korozja*. 2007. № 11A. P. 265–269.

of the method of surface electrochemical treatment and expand the scope of use of mixed oxide systems.

REFERENCES

1. Gupta P., Tenhundfeld E. O., Daigle D., Ryabkov G. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, Issue 21. P. 8746–8760. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.023.
2. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Medkov M.A., Adigamova M.V., Sergienko V.I. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties. *Surface & Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. Part C. P. 1219–1235. DOI:10.1016/j.surfcoat.2016.07.060.
3. Malyshev, V.N., Zorin, K.M. Features of Microarc Oxidation Coatings Formation Technology in Slurry Electrolytes. *Applied Surface Science*. 2007. № 254 (5). P. 1511–1516. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.07.079.
4. Suminov, I.V., Belkin, P.N., Epelfeld, A.V., Lyudin, V.B., Krit, B.L., Borisov, A.M. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Moscow : Tehnosfera, 2011. T. 1. 464 p.
5. Sakhnenko N.D., Ved M.V., Karakurkchi A.V. Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes. *Springer Proceedings in Physics*. 2017. P. 507–531. DOI: 10.1007/978-3-319-56422-7_38.
6. Yar-Mukhamedova, G.Sh., Ved, M.V., Karakurkchi, A.V., Sakhnenko, N.D. Mixed alumina and cobalt containing plasma electrolytic oxide coatings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 213. DOI:10.1088/1757-899X/213/1/012020.
7. Yar-Mukhamedova G., Ved M., Karakurkchi A., Sakhnenko N., Atchibayev R. Research on the improvement of mixed titania and Co (Mn) oxide nano-composite coatings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 369. 012019. DOI: 10.1088/1757-899X/369/1/012019.
8. Terleeva O.P., Belevantsev V.I., Slonova A.I., Boguta D.L., Rudnev V.S. Comparison analysis of formation and some characteristics of microplasma coatings on aluminum and titanium alloys. *Protection of Metals*. 2006. Vol. 42. № 3. P. 272–278. DOI: 10.1134/S0033173206030106.
9. Sakhnenko M., Ved' M., Gorohivskiy A., Galak O., Menshov S., Matykin O. Cobalt and manganese oxide catalytic systems on valve metals in ecotechnologies. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry* : monograph / editor-in-chief V.S. Barsukov. Kyiv, 2017. P. 214–223.

10. Ved M.V., Karakurkchi A.V., Sakhnenko N.D., Gorohivskiy A.S. Synthesis of catalytic cobalt-containing coatings on alloy AL25 surface by plasma electrolytic oxidation. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2017. Vol. 8. № 1. P. 73–79. DOI: 10.15407/hftp08.01.073.

11. Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Luhovskyi I.S., Drobakha H.A., Mayba M.V. Features of plasma electrolytic formation of manganese- And cobalt-containing composites on aluminum alloys. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 2019. Article ID 6381291. 13 p. DOI: 10.1155/2019/6381291.

12. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved M., Galak A., Petrukhnin S. Application oxide-metall catalysts on valve metals in environmental catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Materials Science*. 2017. № 5/10 (89). P. 12–18. DOI:10.15587/1729-4061.2017.109885.

13. Rogov A.B. Plasma electrolytic oxidation of A1050aluminium alloy in homogeneous silicate-alkaline electrolytes with edta 4-complexes of Fe, Co, Ni, Cu, La and Ba under alternating polarization conditions. *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Vol. 167. P. 136–144. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.10.020.

14. Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K., Stevens K.T., Archer J., Poeton A.R.I. Plasma electrolytic oxidizing (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2009. Vol. 87. № 3. P. 122–135. DOI: 10.1179/174591908X372482.

15. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Myrna T.Yu. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional Materials*. 2017. Vol. 24. № 2. P. 303–310. DOI: 10.15407/fm24.02.303.

16. Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Composition, morphology and tribological properties of PEO-coatings formed on an aluminum alloy D16 at different duty cycles of the polarizing signal. *Non-ferrous Metals*. 2017. Vol. 42. № 1. P. 12–16.

17. Sakhnenko N.D., Ved M.V., Androshchuk D.S., Korniy S.A. Formation of coatings of mixed aluminum and manganese oxides on the AL25 alloy. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2016. Vol. 52. № 2. P. 145–151. DOI: 10.3103/s1068375516020113.

18. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coating Technology*. 1999. Vol. 122. № 2–3. P. 73–93. DOI: 10.1016/s0257-8972(99)00441-7.

19. Sakhnenko N.D., Ved M.V., Vestfrid Yu.V., Stepanova I.I. Predicting the catalytic activity of metal oxide systems in treatment of

exhaust gases to remove nitrogen oxides. *Russian Journal Applied Chemistry*. 1996. Vol. 69. № 9. P. 1346–1350.

20. Parsadanov I.V., Sakhnenko M.D., Khyzhnyak V.O., Karakurkchi H.V. Improving the environmental performance of engines by intra-cylinder neutralization of toxic exhaust gases. *Internal Combustion Engines*. 2016. № 2. P. 63–67. DOI: 10.20998/0419-8719.2016.2.12.

21. Parsadanov I.V., Sakhnenko N.D., Ved M.V., Rykova I.V., Khyzhniak V.O., Karakurkchi A.V., Gorohivskiy A.S. Increasing the efficiency of intra-cylinder catalysis in diesel engines. *Voprosy himii i himicheskoy tekhnologii*. 2017. Vol. 52. № 6. P. 145–151.

22. Gordienko P.S., Gnedenkov S.V. Plazmenno-elektroliticheskoe oksidirovanie titana i ego splavov. Vladivostok : Dalnauka. 1997. 344 p.

23. Rokosz K., Hryniewicz T., Raaen S., Chapon P., Dudek L. GDOES, XPS, and SEM with EDS analysis of porous coatings obtained on titanium after plasma electrolytic oxidation. *Surface and Interface Analysis*. 2016. Vol. 49. № 4. P. 303–315. DOI: 10.1002/sia.6136.

24. Sakhnenko N., Ved' M., Mayba M., Karakurkchi A. Galak A. Mixed Oxide Films Formed on Titanium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. Vol. 54. № 2. P. 203–209. DOI: 10.3103/S1068375518020102.

25. Wang Yi., Yu H., Chen Ch., Zhao Zh. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys. *Materials & design*. 2015. Vol. 85. P. 640–652. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.07.086

26. Krzakała A., Kazek-Kęsik A., Simka W. Application of plasma electrolytic oxidation to bioactive surface formation on titanium and its alloys. *RSC Advances*. 2013. Vol. 3. № 43. DOI: 10.1039/c3ra43465f.

27. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S. Composition, Surface Structure and Catalytic Properties of Manganese- and Cobalt-Containing Oxide Layers on Titanium. *Advanced Materials Research*., 2014. Vol. 875–877. P. 351–355. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.875-877.351.

28. Shin K.R., Ko Y.G., Shin, D.H. Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. Suppl. 1. S. 478–481. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.056.

29. Sakhnenko N.D., Ved M.V., Karakurkchi A.V. Effect of doping metals on the structure of PEO coatings on titanium. *International Journal of Chemical Engineering*. Vol. 2018. DOI: 10.1155/2018/4608485.

30. Liang H., Shi B., Fairchild A., Cale T.S. Applications of plasma coatings in artificial joints: An overview. *Vacuum*. Vol. 73. № 3–4. P. 317–326. DOI: 10.1016/j.vacuum.2003.12.160.

31. Sakhnenko N.D., Ved M.V., Karakurkchi A.V. Morphology and Properties of Coatings Obtained by Plasma-Electrolytic Oxidation of

Titanium Alloys in Pyrophosphate Electrolytes. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. Vol. 53. № 6. P. 1082–1090. DOI: 10.1134/S207020511706020X.

32. Lunarska E., Cherniayeva O., Ved M., Sakhnenko M. Oxide film formed on Ti by the microarc anodic method. *Ochrona przed Korozja*. 2007. № 11A. P. 265–269.

Information about authors:

Karakurkchi H. V.,

Candidate of Technical Sciences,

Department of Physical Chemistry

Institute of Education and Science in Chemical Technologies and Engineering

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Sakhnenko M. D.,

Doctor of Technical Sciences, Professor,

Department of Physical Chemistry

Institute of Education and Science in Chemical Technologies and Engineering

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

IDENTIFYING A HOT-SPOT AREAS OF WIND SOIL EROSION IN UKRAINE: ZONAL ALLOCATION¹

Koliada V. P., Timchenko D. O.

INTRODUCTION

Ukraine is a country that located in south-eastern part of Europe and borders with Hungary, Slovakia and Poland in the west, Belarus in the north, Russia in the north and east, Romania and Moldova in the south, Black and Azov Seas in southern part. The total area of the country is 603.700 km³. The territory of the Ukraine is mostly flat: near 90% of the whole area is plain; the average elevation of the flat area is 170 m. Carpathian Mountains in the West and Crimean in the South occupy near 5% of the country. The country has a continental climate, varying from low continental in the west and northwest to medium continental in the east and southeast. Precipitation amount on the flat part of territory differs from 300 to 350 mm in the south, from 700 to 750 mm in the northwest, over 1 200 mm in the Carpathian Mountains and from 800 to 1 000 in Crimea².

During spring-autumn in the Southeast and Southern parts of Ukraine droughts, dry winds (25–30 days per year), and dust storms (3–8 days per year) sometimes occur. The duration of dust storms varies from a few minutes to a few days. Even in Polissya (Forest Area), the most part of which covered by forests and shrubbery and where portion of cultivated lands is relatively small, raising dust from dry turfs take place even with such wind velocity as 2–3 m/s³. Dust emission by wind erosion is the largest source of aerosols, which directly or indirectly influences the atmospheric radiation balance and hence global climatic variations⁴.

Approximately 70% of Ukraine occupied by agricultural lands, most of them involved in extensive technologies of agriculture production systems.

¹ Both authors would like to express deep and sincere gratitude to their research supervisors and other outstanding wind erosion specialists, doctors and academics – Bocharov A.P., Shiyatyi E.I., Lavrovskiy A.B., Dolgilevich M.J., Bulygin S.J., Chornyi S.G. and many others for the opportunity to do joint research and provide invaluable results. Their dynamism, vision, sincerity and motivation have deeply inspired authors. It was a great privilege and honor to work and study a wind erosion in Ukraine with them or under their guidance.

² Bulygin S. Part 1. 16 Ukraine. *Soil Erosion in Europe* / ed. by J. Boardman and J. Poesen. Chichester : John Wiley and Sons Ltd, 2006. P. 199–204.

³ Трускавецький Р.С. Торфові ґрунти і торфовища України. Харків : Міськдрук, 2010. 278 с.

⁴ Shao Y. Physics and Modelling of Wind Erosion. *Atmospheric and Oceanographic Sciences Library*. Dordrecht : Kluwer Academic Press, 2000. Vol. 23. 393 p.

Climate changes provoke dust storms even in regions with “low” soil erosion risk status before. In both cases appears vivid need to control erosion or prevent it in the beginning, optimize agricultural activity and improve conditions for the preservation and renewal of soil. This studying gives general view on wind erosion damage done to environment and ways of decision according to experimental data obtained from comparison between three different geographical zones of Ukraine. There are south-eastern region – “Steppe” with annual, wide-spread dynamic; central part “Forest-Steppe” and north-west part of region “Polissya” – with some local centres appeared once per 2–3 years. The complexity of such studies as Ukraine soils susceptibility to wind erosion are zonal features of soil differences in different geographical climatic zones and, as a consequence – differentiation of the conditions of their genesis and the properties obtained. For example, in order to qualitatively identify one of the key indicators of soil erosion preventive stability, their connectivity is advisable to separate different model equations for Polissya, Forest-Steppe, Steppe and to determine different constituents of mineral and organic soils.

Aim we planned to achieve – complex of conceptual-functional data with criteria of deflated soils estimation and diagnostic due to climatologic characteristics. Database of the main parameters determining wind erosion appearance were developed. Investigations included influence of climatic factors, identification of main soil indices, technological particularities, perspectives of RWEQ⁵, WEELS⁶ and WEPS⁷ models. The results and methods of researches are verified in laboratory conditions (modelling, chemical and physical tests) and during the field experiments. Received information would be useful support as for scientific institutions so for land-owners and soil protecting governmental or public organizations. Land restoration is common task of humankind and we would be grateful for any source of collaboration in search of new experience, comments and proposals on such outstanding event in soil science.

The main purpose of the work is to determine quantitative indices reflecting potential soil loss in Ukraine and present a hot-spots territory database for zonal allocation according to the levels of wind erosion susceptibility and frequency of dust storms appearance. Our investigations included morphological description of soil profiles, determination of mechanical strenght values, main physical and chemical properties of topsoil vulnerable to erosion process. The following parameters were determined:

⁵ Validation of the wind erosion stochastic simulator (WESS) and the revised wind erosion equation (RWEQ) for single events. / R.S. Van Pelt, T.M. Zobeck, K.N. Potter, J.E. Stout, T.W. Popham. *Environmental modelling & Software*. 2004. № 19. P. 191–198.

⁶ The WEELS model: methods, results and limitations / J. Boehner, W. Schafer, O. Conrad, J. Gross, A. Ringeler. *CATENA*. 2003. Vol. 52. P. 289–308.

⁷ Wagner L.E. An overview of the WEPS (Wind Erosion Prediction System). *Proceedings of International Conference on Air Pollution from Agriculture operations, Kansas City, MO, 7–9 February, 1996*. Kansas City, 1996. P. 73–78.

toughness, mean diameter of soil particles, pH of saline extract, hydrolytic acidity, total humus content, number of primary soil particles, cation exchange, density and other. The investigations were conducted by route method using the data from permanent experiments of regional research institutions (Lutsk Research Station in Polissya and Donetsk Research Station in Steppe). The climatic index has been calculated for the descriptions of the area ability to cause erosion process⁸. Evaporation value should be determined for every month separately. The following data on long term observation were taken into consideration: average monthly wind velocity, average monthly air humidity, precipitation amount and air temperature⁹.

1. Zonal aspects of soils protection from wind erosion

The calculation of the potential soil loss from wind erosion have been based on the soil map of Ukraine at a scale of 1: 750 000 allowed us to arrange zoning of the most erosion-hazardous territory of Ukraine (Steppe and Forest) by the intensity of wind erosion processes. Received material shows that excluding Steppe districts the main part of Forest (Polissya) except belongs to the regions with an average potential wind hazard in which the values of combined climatic index varies from 0.1 to 0.5. Whole information about physico-geographical areas of Ukraine shown below (Figure 1).



**Figure 1. Physico-geographical areas of Ukraine.
Zones, subzones, regions and provinces**

⁸ Chepil W.S., Siddoway F.N., Armbrust D.V. Climatic index of wind erosion conditions of the Great Plain. *Soil.Sci.Am.Proc.* 1963. V. 27. P. 499.

⁹ Timchenko D.O. Danger of soils wind erosion in Ukrainian Polesie (Forest Zone). *Collection of Papers by Ukrainian Members of ESSC (Europe Society for Soil Conservation)*. 1997. Vol. 3. P. 31–36.

The main soil types chemical and agrophysical parameters such as humus content, soil toughness and density, hydrolytic acidity, the reaction of the soil solution and others according to their geo-zonal location in Ukraine presented below in Table 1.

After detailed studies for the Forest (Polissya) zone, zonal allocation includes:

Table 1

The main parameters of soils according to their geo-zonal location¹⁰

Soil type	pH	Cation exchange, Mgeq*100g ⁻¹	Hydrolytic acidity, Mgeq*100g ⁻¹	Base-saturated degree, %	Humus, %	Toughness g*sm ⁻³	Density, g*sm ⁻³
Forest (Polissya)							
Turf-podzol soil	6.3	4.4	2.3	75	1.3	1.5	2.6
Turf soil	5.7	3.3	2.0	62	2.2	1.5	2.6
Forest Steppe							
Light grey soil	5.1	16.5	3.2	81	4.2	1.3	2.6
Grey soil	4.5	20.0	3.5	85	2.0	1.4	2.7
Dark grey soil	7.0	31.5	3.9	89	7.3	1.1	2.6
Podzol chernozem	7.0	22.3	3.3	88	5.2	1.2	2.6
Typical chernozem	7.0	36.3	0.7	98	5.5	1.2	2.6
Steppe							
Common chernozem	7.2	37.1	1.1	97	5.0	1.2	2.7
South chernozem	6.9	36.4	1.6	96	3.6	1.0	2.6
Chestnut soil	7.4	26.5	1.8	95	3.4	1.2	2.6

1. East Polissya area – includes most of Chernihivska and Sumська regions, characterized by generally weak and medium intensity of wind erosion occurrence.

2. North of Central Polissya area – includes the eastern part of the Chernihivska region, the north of the Ivankivsky and Polisskyi districts of Kyivska region, the north of Narodytskyi, Ovrutskyi, Luginskyi and Olevskyi districts of Zhytomyrska region. They are characterized mainly by medium and strong intensity of wind erosion occurrence.

3. South of central Polissya area – includes area from Kyivskyi region in the east to the border of the Forest-Steppe in the west and characterized by weak and moderate intensity of wind erosion.

¹⁰ Polupan N.I. Soils of the Ukraine. Kiev, 1988. Vol. 1. P. 29–43.

4. “Ovruch” loess area – includes the center of Ovrutskyi and Narodytskyi districts of Zhytomyrska region is characterized by weak and medium intensity of wind erosion.

5. “Sarny” erosion area – extending from the villages Rakytne and Berezne on the east of the border between Zarichnenskyi district of Rivnenska region and Manevytskyi district of Volhynska region. It is distinguished by the predominance of strong, very strong and catastrophic intensity of wind erosion.

6. Western Volhyn – area with a characteristic of weak and medium intensity of wind erosion with the exception of drained peat lands with a very dangerous intensity of wind erosion occurrence.

7. “Small Polissya” area, that consisting of three subareas: Eastern – with medium occurrence, Central – from catastrophic to very weak, Western – with low and medium intensity of wind erosion occurrence, which is explained by the location in the foothills of the Carpathians, which also causes a certain tendency to the wind soil erosion.

Some other smaller areas of Kyivska, Chernigivska, Zhytomyrska regions are having higher climatic indices and in Lvivska and Rivnenska regions this index even reaches 2.5. At the same time, southern part of Polissya can be characterized by moderate and weak potential hazard. Thus, Polissya has rather high climatic potential that provides very widespread and intensive manifestations of the wind erosion processes. But wind erosion in Western and Central Polissya has distinctive feature. It is determined by north-western and western winds and takes place on the soils which are not covered by vegetation. In general, the processes of wind erosion in Volhyn prevail over water erosion, with the exception of the Ovrutskyi district of Zhytomyrska region, as well as the area of plateau “Prydesnyanske” of the East Polissya, where the prevalence of water erosion is recorded.

Mentioned earlier Polissya soil features causes sharp decrease of critical wind speed values in the region down to 6–7 m/s (compare to 9–11 m/s at Forest-Steppe zone and 10–12 m/s at Steppe zone¹¹).

Hence, we still have relatively high potential for the wind erosion in the region. The soils belonging to Forest-Steppe zone stay apart from others. Their aggregates much less destructive than ones of zonal forest soils types. Even if light grey and grey soils are more destructive than the aggregates of Steppe zonal soils, summary conditions of main agricultural indices from greater amount of dark grey and chernozem soils make this zone more resistant to wind erosion.

Taking into account the area of Steppe area of Ukraine, we found that wind deflation processes occur at intervals of 3–7 years with coverage of

¹¹ Kolyada V.P. Wind Soil Erosion in Ukraine: Prediction and Control. *8th International Soil Science Congress on “Land Degradation and Challenges in Sustainable Soil Management”* : Proceedings Book (May 15–17, 2012, Izmir, Turkey). Izmir, 2012. P. 159–162.

large territories, and in the conditions of Chernihivskyi and Bilmatskyi districts of Zaporizhska region they occur almost every year, but locally within one – several fields.

The annual wind erosion manifestations take place in south-eastern and eastern districts of Ukraine and cover the territory up to 5 mln ha, which are the main districts of grain crops production¹².

According to average annual data, wind erosion processes appears once per 1.5–2.0 years period as dust storms, local processes as mentioned earlier – appear annually (Figure 2).



Figure 2. Percentage of medium and high eroded soils in Ukraine with borders of 1 – physico-geographical zones and 2 – local regions and provinces (above – average area index, below – ratio between min and max local indices)

High frequency of dust storms (at the level of 1 fixation in every 1–3 years) in the Steppe of Ukraine is observed along two narrow geographical stripes of settlements.

1. The first one – from the Boikivske village in Donetsk region, through the villages of Bilmak, Chernihivka and the city of Melitopol in

¹² Dolgilevich M.J. Extent and severity of wind erosion in Ukraine. *Proc. of International Symposium Commemorating the 50th Anniversary of USDA-ARS Wind Erosion Research*. Manhattan, Kansas, USA, 3–5 June, 1997. P. 1–6.

Zaporizhska region, and then through the village of Ivanivka and the cities of Kakhovka and Gola Prystan, which is in Khersonska region.

1. The second one – from city of Lugansk through the city of Dobropillya of Donetsk and then to the town of Sinelnikove, Dnipropetrovska regions. Studies of previous years indicate a gradual decrease in the frequency of dust storms north and south of these bands.

Wind velocity during dust storms reaches 21–26 meters per second or more. Potential soil loss caused by wind erosion ranges from 64 t/ha in Crimea up to 890 t/ha in Near-Azov Lowland while wind velocity has 20% probability of its maximum value exceeds (Figure 3).



Figure 3. Possible soil loss from wind erosion on Ukraine plain lands, (t / ha per year)

2. Identification of geographical regions

Global climate change increases the role and share of soil deflation in degradation processes. This fact requires intensification of efforts by both land users and, above all, scientists to reduce the impact of this negative phenomenon. The most promising starting point – is the modelling of the wind impact on the land territory, taking into account the updated state of forest strips, changes in the structure of agricultural land, acreage and agricultural technologies. The main indicators used in this case can be divided into three equal groups: climate, soil and economic.

Climate indicators include: wind direction, speed and duration, duration and frequency of dust storms. The wind speed is determined by

meteorological data and calculated by calculating the average maximum speed of 20% security. Other indicators are determined from at least 30 years of observations. Soil parameters included: lumpiness of the surface layer of soil for erosion-hazardous period; soil aggregate connectivity (the magnitude of the inverse of the fracture coefficient and obtained as a percentage of the unit). Economic indicators include: the structure of acreage; type and distribution of crops by area of land; soil tillage systems; the ratio of land, their configuration and area; presence and condition of forest strips, their location.

Attempts to assess soil susceptibility to wind erosion based on the above indicators have been going on in Ukraine for quite some time and are divided into three scientific areas:

- 1) quantitative and qualitative assessment of the potential danger (susceptibility) of soil to wind erosion, taking into account averaged climatic indicators and the main soil indicators – lumpiness and connectivity of soil aggregates;

- 2) detection of cyclic conditionality of the occurrence of dust storms in Ukraine and forecast of their possible manifestation according to the long-term forecast of climate and weather changes;

- 3) forecast of possible soil losses due to the soil-climatic and economic conditions.

The first direction provides an opportunity to identify and clarify the main indicators that influence the dynamics of occurrence and intensity of manifestation of wind erosion processes in specific regions. However, there are not enough specific indicators of soil loss that would allow planning the design of anti-erosion complexes.

The second area of research is aimed at studying the atmospheric phenomena that lead to the manifestation of wind erosion. It is established that the occurrence of dust storms is related to the cyclic activity of the sun, but the methodological base is not well developed and due to the influence of other celestial bodies it is difficult to ensure the accuracy of the forecast.

The third area of application of methods for determining soil erosion in active experiments with aerodynamic installations of different design has allowed to obtain the values of loss of certain types of soil at well-regulated wind speeds and other parameters. Further development of research in this area included the creation of numerous mathematical and empirical models of wind erosion for different regions of Ukraine.

In our study, for zonal allocation of Ukraine territory according to different erosion areas, we took into account the wind regime, the amount of precipitation and its evaporation, the properties of the soil cover and the nature of agricultural use.

To determine the climatic indicator of the potential danger of wind erosion, the dependence of the transported amount of the blown material according to the wind speed was used and is inversely proportional to the

parameter of the effective humidity¹³. The data obtained were approximated through the gradation for the most probable erosion periods in winter and spring according to the following scales: from the very high risk of wind erosion to its absence for the spring and for the winter periods; from the very frequent appearance of dust storms to their total absence.

The number of days with winds of more than 15 m/s, the maximum number of days with dust storms, the climatic indicator of wind erosion potential danger according to W. Chepil were also taken into account, including the calculation of long-term observations of weather stations by the amount of precipitation and their evaporation¹⁴. The main indicators of the obtained climatic regions were:

1. Compliance with wind erosion for two periods January-March and April-May.
2. The frequency of appearances of dust storms in days by periods.
3. Geomorphological and soil features of the area.

The grouping of erosion areas by the frequency of dust storms (the maximum number of days) included the following gradations: more than ten days – very often, from five to ten – often, from three to five – medium, from one to three – rarely, not a single day – absence. In the text below are listed regions with different risk of soil wind erosion according to the susceptibility to wind erosion, frequency of appearance of dust storms, relief bias of territory and location, soils types.

First erosion region – East “Donbass”.

The susceptibility to wind erosion in winter – weak, in spring – strong. The frequency of appearance of dust storms: in winter – often, in spring – very often. Located in the eastern part of the Donetsk Ridge, of the rivers Siverskyi Donets’ and Lugan’ valleys. The area is strongly dissected by relief. General bias to the east, northeast and south.

Soils: gravell chernozems on the eluvia of dense non-carbonate parent material, chernozems ordinary with eroded medium and low humus content on loesses. In the rivers valleys are soddy-sand and clay-sand soils.

Second erosion region – South “Donbass”.

The susceptibility to wind erosion in winter – medium, in spring – strong. The frequency of appearance of dust storms: often in winter, often in spring. It is located in the south-eastern and southern parts of the Donetsk Ridge, on its western offshoots and the eastern part of the “Priazovska” Lowland. The area is strongly dissected by relief. General bias to the south and southwest. Soils: chernozems ordinary with low humus content on loess

¹³ Можейко Г.А. Лесо-аграрные ландшафты Южной и Сухой Степи Украины (природа и конструирование). Харьков : Эней, 2000. 312 с.

¹⁴ Bulygin S.Y., Kotova M.M. Soil erosion in Ukraine, quantitative estimation and perspectives of soil erosion reduction. *Collection of Papers by Ukrainian Members of ESSC*. 1997. Vol. 3. P. 12–22.

parent material. Chernozems and soddy gravel soils are found in places on the eluvia of dense non-carbonate parent material (Kalmius-river valley).

Third erosion region – “Priazovs’ka” Upland and Lowland.

The susceptibility to wind erosion in winter – medium, in spring – medium. The frequency of appearance of dust storms: in winter – often, in spring – very often. It includes a ridge (hilly formation) along the lines of Tokmak, Chernihivka, Bilmak villages and general bias along its sides to the north and south. The central and northern parts have a developed relief, the southern part is more flat. Soils: in the northern part – chernozems ordinary with low humus medium and low dense, often carbonate; in the southern part – south chernozems low humus and low humus on loesse parent material; in the south-western part – dark-chestnut partially saline, chestnut solonetz in combination with solonetz on forest clay and loamy parent material.

Fourth erosion region – Black Sea Lowland.

The susceptibility to wind erosion in winter – strong, in spring – strong. The frequency of appearance of dust storms: in winter – often, in spring – very often.

Lowland plain with a general weak biase to the south. It is cut by shallow valleys in the lower parts of flow for such rivers as Dnipro, Ingulets’, Ingul, Molochna and Pivdennyi Bug. It includes a subarea with “Oleshkivsky” sands, which are characterized by a very high risk of wind erosion during all periods of the year. Soils: in the northern part – south chernozems with low or even less humus content, in the south – south chernozems partialy saline in the complex with salt marshes on loess parent material. On the left bank of the Dnipro River from Kakhovka to the southwest there are soddy sand and sandy soils in combination with a sands of low humus content.

Fifth erosion region – Transnistria.

The susceptibility to wind erosion in winter – medium, in spring – medium. The frequency of appearance of dust storms: in winter – medium, in spring – often. It is a lowland plain with a general weak bias to the southwest. It is notable for its location in the southern part of a large number of estuaries and lakes. Soils: in northern and north-western part – chonozems ordinary low and medium humus tense and chernozems ordinary with low humus content micellar-carbonate and heavy loam. In the south and in the south-eastern part – the south chonozem with low humus and low humus micellar-carbonate medium and heavy loam.

Sixth erosion region – North-Western part of Crimea.

The susceptibility to wind erosion in winter – strong, in spring – medium. The frequency of appearance of dust storms: in winter – often, in spring – very often. It is located in the north-western part of the Sivash Lowland, the western part of the flat Steppe and the Tarhankut plateau with a general bias to the north and east. Soils: in the northern part – dark chestnut soils partialy saline on loess parent material. In the center are south

chernozems with low humus content on loesses, chernozems and soddy carbonate soils on carbonate parent material. In the south-eastern part – chernozems on heavy clays in combination with chernozems on the eluvia of carbonate parent material.

Seventh erosion region – East Crimea.

The susceptibility to wind erosion in winter – strong, in spring – medium. The frequency of appearance of dust storms: in winter – medium, in spring – often. The territory of the e covers the entire Kerch Peninsula and the south-eastern part of the foothills in the erosion region includes cities Sudak, Feodosia and Kirovsk. A plain area with a developed relief. Soils: chernozems partially saline on heavy clays in combination with dark chestnut salined soils and solonetz soils (Kerch Peninsula); dark chestnut and south chernozems salined clayey on loess parent material (on ridges), brown mountain forest soils and brown soddy meadow soils (foothills).

Eighth erosion region – Krivorizhs'kyi.

The susceptibility to wind erosion in winter – medium, in spring – strong. The frequency of appearance of dust storms: rarely in winter, often in spring. This area includes offshoots of the Dnipro-River Upland with a general bias to the south and southeast. The relief is well defined. Soils: chernozems ordinary with low and medium humus content and south chernozems with low humus content clay and heavy loam on loess parent material.

Ninth erosion region – North-West “Donbas”.

The susceptibility to wind erosion in winter – weak, in spring – weak. The frequency of appearance of dust storms: rarely in winter, often in spring. The elevated area, which includes the central and north-western parts of the Donetsk Ridge. The relief is well developed and has a general bias to the northwest. Soils: chernozems ordinary with medium humus content clay. On the second terrace of the Siverskyi Donets' river – soddy slightly podzolic sandy in combination with soddy sandy and sandy soils.

Tenth erosion region – Left-Bank Lowland Steppe.

The susceptibility to wind erosion in winter – weak, in spring – weak. Frequency of appearance of dust storms: rarely in winter, often in spring. The area includes the northern Lowland Steppe with a well-defined relief and a slight bias to the south. Soils: chernozems ordinary slightly tense with medium humus clay and heavy loam, meadow salty and sod sandy loam soils in the valleys of Samara and Orel rivers.

Eleventh erosion region – Dnieper Steppe.

The susceptibility to wind erosion in winter – weak, in spring – weak. The frequency of appearance of dust storms: in winter – medium, in spring – often. The region covers the Central Dnieper and the north-western part of the Azov Lowland and the biggest northern part of Black Sea Lowland. The relief is well defined, especially in the northern part of the region. Soils: in the northern part – chernozems ordinary heavy-loamy with low-humus content, meadow

chernozems deeply saline, meadow saline, light and medium-clay and soddy sandy loamy. Soddy clayey sandy and clayey sandy in the Dnieper valley. In the south, the southern chernozems with low humus content, often in combination with chernozem-meadow salined and silted clayey soils.

Twelfth erosion region – Right-Bank Northern Steppe.

The susceptibility to wind erosion in winter – weak, in spring – weak. The frequency of appearance of dust storms: rarely in winter, often in spring. The area is located on the south-eastern offshoots of the Dnieper and Volhyn Uplands. The relief is dissected with a general bias to the southeast. Soils: in the northern part – chernozems ordinary mostly tense with small and medium humus content, chernozems ordinary with medium humus content heavy loam and clayey. In the southern part there are chernozems ordinary with low-humus content clayey and heavy-loamy.

Thirteenth Erosion region – Western Foothills and Steppe Crimea.

The susceptibility to wind erosion in winter is weak, in spring – weak. The frequency of appearance of dust storms: often in winter, often in spring. The district occupies a narrow strip that runs from north to southwest through the whole of Crimea Peninsula and covers part of the Sivash Lowland, Central Steppe, part of Crimean Foothills and a small area adjacent to the Kerch Peninsula. Soils: in the north – dark-chestnut salined in combination with chestnut salined and solonetz, southern chernozems with low and medium humus content clayey. In the center – chernozems clayey on carbonate parent material, in the south – brown mountain gravels in combination with soddy carbonate soils.

Fourteenth erosion region – Eastern Northern Steppe.

The susceptibility to wind erosion in winter – absent, in spring – absent. The frequency of appearance of dust storms: in winter – none, in spring – rarely. The area covers a plain lowland with a dense hydrographic network and developed relief.

Soils: chernozems ordinary tense with medium humus content, chernozems ordinary clayey with medium and low humus content. On the second terrace of the Sivers'kyi Donets' river – soddy-slightly podzolic in combination with soddy sandy and mostly sandy soils.

Fifteenth Erosion region – Southern offshoots of Central Russian Upland.

The susceptibility to wind erosion in winter – is absent, in spring – is absent. The frequency of appearance of dust storms: in winter – none, in spring – rarely. The area includes the southern part of the offshoots of Central Russian Upland in Forest-Steppe. It is strongly dissected by ravines and gullies, has a general bias to the southwest. Soils: chernozems typical deep heavy loamy, dark gray podzolized soils, chernozems podzolized medium and heavy loamy.

Sixteenth Erosion region – Crimean Mountains and Salgir-river valley.

The susceptibility to wind erosion in winter – no erosion, in spring – no erosion. The frequency of dust storms appearance: in winter – medium, in spring – often. The area stretches with a strip from south to northeast of the Crimean Peninsula. The total surface cover tilted to the north. In the central and northern parts there is a plain lowland, in the south – mountains and foothills. Soils: chestnut salined in combination with solonetz, dark chestnut salined, meadow-chnozem in complex with meadow salined, south chernozems residual salined, chernozems southern with low humus content, chernozem and soddy carbonate soilson elluvia of carbonate parent material and meadow mountain clayey soils.

Seventeenth erosion region – Southern offshoots of Dnieper-river and Volhyn Uplands.

The susceptibility to wind erosion in winter – no erosion, in spring – no erosion. The frequency of dust storms appearance: in winter – no, in spring – rarely. The area is located within the Southern Right-Bank Forest-Steppe with a well-defined relief and a general bias to the south. Soils: chernosems reggraded in combination with chernozems tense heavy-gravelly with small and medium humus content, chernozems podzolised heavy loamy.

In 2019 at the UN Food and Agriculture Organization (FAO) headquarters in Rome, a World Symposium on Soil Erosion was held, which stated the prospects and intensification of research aimed at creating a global world map and wind erosion of soils. In view of this, it seems appropriate to harmonize regional and national methodologies and instruments for the study of wind erosion processes with a unified UN toolkit, in order to develop sharing as a powerful basis for further research. Technical support for countries to increase their capacity to collect, process and simulate soil erosion is also announced¹⁵. This publication is a part of initial attempts to arrange a set of national soil susceptibility maps to wind erosion and may be developed using a set of data to identify hot spots. Such maps, according to FAO experts, will study the spatial structure of potential sensitivity to soil erosion worldwide, identifying possible hot spots and allowing comparisons between different geographical areas. National soil susceptibility maps to wind erosion should be developed using a set of data that will be used to identify hot spots. Such maps, according to FAO experts, will study the spatial structure of potential sensitivity to soil erosion worldwide, identifying possible hot spots and allowing comparisons between different geographical areas.

CONCLUSIONS

Degradation processes of wind erosion are in process as for Steppe, so for Forest regions in spite of vivid interest of scientists and landowners to

¹⁵ Outcome document of the Global Symposium on Soil Erosion. Rome: FAO, 2019. 20 p.

control or reduce them. The soil protecting techniques have trivial results by the reason of local or rare character, therefore their positive effect is only expected in future with proper scientific approaches such as interactive maps with presented location of erosion regions. For the prevention of erosion that based on an actual soil erosion data, the main efforts should be made in regions with highly eroded soil surface (Steppe Area). In regions with moderate erosion (Forest Area) further intensification of agriculture works is planned. In such an approach, actual erosion frequently does not coincide with the potential danger of the wind erosion spreading dynamic.

SUMMARY

In materials presented an authors general view on wind erosion damage done to environment according to experimental data obtained from comparison between different geographical zones of Ukraine south-eastern region – “Steppe”, central part “Forest-Steppe” and north-west part of forest region “Polissya”. The complexity Ukraine soils susceptibility to wind erosion and zonal features of different geographical climatic zones on example of 17 erosion regions were determined. A set of quantitative climatic indices reflecting potential wind erosion in Ukraine present a hot-spots territory database for zonal allocation according to the levels of territories susceptibility and frequency of dust storms appearance.

REFERENCES

1. Bulygin S. Part 1. 16 Ukraine. *Soil Erosion in Europe*” / ed. by J. Boardman and J. Poesen. Chichester : John Wiley and Sons Ltd, 2006. P. 199–204.
2. Трускавецький Р.С. Торфові ґрунти і торфовища України. Харків : Міськдрук, 2010. 278 с.
3. Shao Y. Physics and Modelling of Wind Erosion. *Atmospheric and Oceanographic Sciences Library*. Dordrecht : Kluwer Academic Press, 2000. Vol. 23. 393 p.
4. Validation of the wind erosion stochastic simulator (WESS) and the revised wind erosion equation (RWEQ) for single events. / R.S. Van Pelt, T.M. Zobeck, K.N. Potter, J.E. Stout, T.W. Popham. *Environmental modelling & Software*. 2004. № 19. P. 191–198.
5. The WEELS model: methods, results and limitations / J. Boehner, W. Schafer, O. Conrad, J. Gross, A. Ringeler. *CATENA*. 2003. Vol. 52. P. 289–308.
6. Wagner L.E. An overview of the WEPS (Wind Erosion Prediction System). *Proceedings of International Conference on Air Pollution from Agriculture operations, Kansas City, MO, 7–9 February, 1996*. Kansas City, 1996. P. 73–78.
7. Chepil W.S., Siddoway F.N., Armbrust D.V. Climatic index of wind erosion conditions of the Great Plain. *Soil.Sci.Am.Proc*. 1963. V. 27. P. 499.

8. Timchenko D.O. Danger of soils wind erosion in Ukrainian Polesie (Forest Zone). *Collection of Papers by Ukrainian Members of ESSC (Europe Society for Soil Conservation)*. 1997. Vol. 3. P. 31–36.
9. Polupan N.I. Soils of the Ukraine. Kiev, 1988. Vol. 1. P. 29–43.
10. Kolyada V.P. Wind Soil Erosion in Ukraine: Prediction and Control / *8th International Soil Science Congress on “Land Degradation and Challenges in Sustainable Soil Management”* : Proceedings Book (May 15–17, 2012, Izmir, Turkey). Izmir, 2012. P. 159–162.
11. Dolgilevich M.J. Extent and severity of wind erosion in Ukraine. *Proc. of International Symposium Commemorating the 50th Anniversary of USDA-ARS Wind Erosion Research. Manhattan, Kansas, USA, 3–5 June, 1997*. P. 1–6.
12. Можейко Г.А. Лесо-аграрные ландшафты Южной и Сухой Степи Украины (природа и конструирование). Харьков : Эней, 2000. 312 с.
13. Bulygin S.Y., Kotova M.M. Soil erosion in Ukraine, quantitative estimation and perspectives of soil erosion reduction. *Collection of Papers by Ukrainian Members of ESSC*. 1997. Vol. 3. P. 12–22.
14. Outcome document of the Global Symposium on Soil Erosion. Rome : FAO, 2019. 20 p.

Information about authors:

Koliada V. P.,

Candidate of Agricultural Sciences, Part-time Docent,
Department of Soil Sciences and Forestry
Lugansk National Agrarian University,
Head of Soil Erosion Control Laboratory,
National Scientific Center “Institute for soil science and agrochemistry
research named after O. N. Sokolovsky”
4, Chaikovska str., Kharkiv, 61024, Ukraine

Timchenko D. O.,

Candidate of Agricultural Sciences, Senior Researcher (on pension)

ФОРМУВАННЯ РЕЖИМУ СОЛОНОСТІ ВОД ДНІПРОВСЬКО-БУЗЬКОЇ ГИРЛОВОЇ ОБЛАСТІ ПІД ВПЛИВОМ КЛІМАТИЧНИХ ЗМІН У СУЧАСНИЙ ПЕРІОД

Коржов Є. І., Гончарова О. В.

ВСТУП

Глобальні кліматичні зміни, які відбулися в останні десятиліття на земній кулі, щорічно призводять до значних соціально-економічних збитків. Через збільшення температури повітря і, відповідно, водного середовища у водних екосистемах різних рівнів відбуваються крупномасштабні структурно-функціональні перебудови основних біотичних угруповань. Зміна умов існування гідробіонтів призводить до їх міграції у більш сприятливі умови, що спричиняє переформування видового складу та потоків енергії в екосистемах локального рівня. Найбільш помітним цей процес є у незначних за розміром і неглибоких водних об'єктах суші, оскільки саме вони найбільш чутливі до змін гідрологічного та гідрохімічного режимів регіону, в якому розташовані.

До таких водних об'єктів належить Дніпровсько-Бузька гирлова область. Вона розташована в центральній частині Причорноморської низовини та включає в себе гирлові ділянки Дніпра та Південного Бугу і Дніпровсько-Бузький лиман (рис. 1).

Загальна площа об'єкта досліджень становить близько 1 440 км², із яких близько 500 км² охоплює гирлова ділянка Дніпра, що включає в себе руслову мережу, заплавні водойми та переважно заболочені масиви. Гирлова ділянка Південного Бугу займає 240 км², має форму переважно без острівного естуарію зі значно звивистим руслом. Близько 700 км² займає Дніпровсько-Бузький лиман. Об'єкт досліджень на сході обмежується гирловою ділянкою Дніпра, яка розпочинається від Каховської ГЕС, Кінбурнською протокою на заході та селом Новопетрівське у Бузькому лимані на півночі^{1,2,3}.

¹ Timchenko V.M., Korzhov Y.I., Guliyeva O.A., Batog S.V. Dynamics of Environmentally Significant Elements of Hydrological Regime of the Lower Dnieper Section. *Hydrobiological Journal*. Begell House (United States). Vol. 51. Issue 6. 2015. P. 75–83. DOI: 10.1615/HydrobJ.v51.i6.90.

² Коржов Є.І., Бородин А.В. Гідрографічна характеристика Дніпровсько-Бузького лиману в межах НПП «Нижньодніпровського». *Наукові читання, присвячені Дню науки. Екологічні дослідження Дніпровсько-Бузького регіону*. Херсон, 2018. Вип. 11. С. 56–59.

³ Коржов Е.И. Современная гидрографическая характеристика низовья Днепра. *Наукові читання присвячені Дню науки*. Херсон, 2011. Вип. 4. С. 4–17.

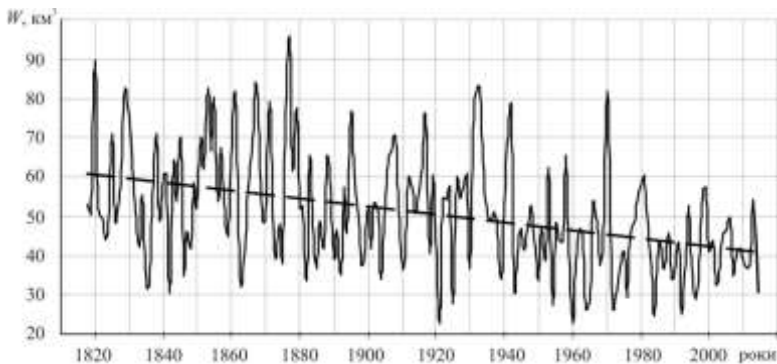


Рис. 2. Багаторічний розподіл стоку Дніпра у його гірловій ділянці^{5,6}

Маловодна фаза тривала 2 596 років (з 1874 р. до н. е. по 722 р. н. е.). Характерним є те, що сумарна тривалість внутрішньовікових маловодних фаз перевершує багатоводні в 2,1 рази. Середнє значення річного стоку за маловодну фазу багатовікового циклу складало 97% від норми.

Багатоводна фаза багатовікового циклу тривала 1 221 рік (з 772 по 1942 рр.). Особливо багатоводними вважаються Х–ХІІ ст., на що вказують руські літописи. Впродовж багатовікової багатоводної фази тривалість внутрішньовікових багатоводних фаз перевищувала тривалість маловодних майже на 80%. Середнє значення річного стоку за цю фазу багатовікового циклу склало 102% від норми.

Результати аналізу річкового стоку Дніпра за багатовіковий період дозволили Г.І. Швецю вважати, що його мінливість характеризується циклічністю без односторонньої тенденції зміни у багатовіковому масштабі.

Побудована нами різницева інтегральна крива модульних коефіцієнтів річкового стоку, отримана при продовженні ряду даних Г.І. Швеця щодо водності Дніпра підтверджує, що після 1942 р. почалася нова маловодна фаза багатовікового циклу (рис. 3)⁷.

Зазначимо, що перехід між фазами багатовікових циклів відбувається без чіткого розмежування між ними. На Дніпрі у

⁵ Timchenko V.M., Korzhov Y.I., Guliyeva O.A., Batog S.V. Dynamics of Environmentally Significant Elements of Hydrological Regime of the Lower Dnieper Section. *Hydrobiological Journal*. Begell House (United States). 2015. Vol. 51. Issue 6. P. 75–83. DOI: 10.1615/HydrobJ.v51.i6.90.

⁶ Коржов Е.И. Некоторые экологически значимые аспекты водного режима Нижнего Днепра. *Наукові читання присвячені Дню науки*. Херсон, 2010. Вип. 3. С. 4–9.

⁷ Коржов Е.И. Некоторые экологически значимые аспекты водного режима Нижнего Днепра. *Наукові читання присвячені Дню науки*. Херсон, 2010. Вип. 3. С. 4–9.

минулому столітті тривалість такого переходу становила близько 60 років – з 1880 по 1942 р. (див. рис. 3). Перехід до сучасної маловодної фази багатовікового циклу збігся із початком створення каскаду водосховищ на Дніпрі.

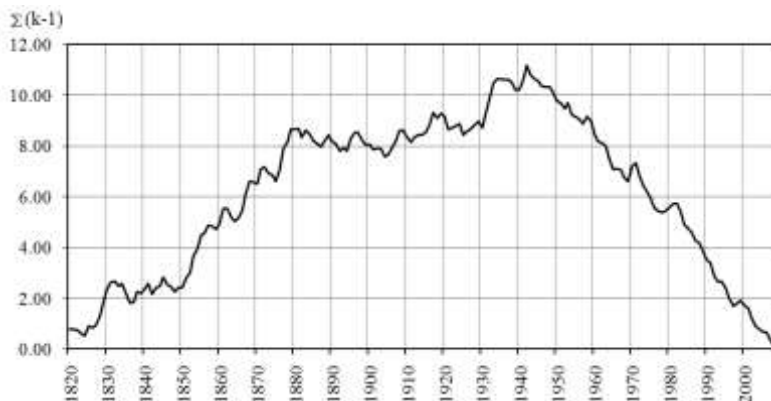


Рис. 3. Різницєва інтегральна крива модульних коефіцієнтів річкового стоку у гирловій ділянці Дніпра за період із 1820 по 2010 рр.

Перша гребля каскаду (Запорізька ГЭС) була споруджена в 1934 р., зруйнована в 1941 р. і відновлена в 1947 р. Останнім водосховищем каскаду стало Канівське, заповнене в 1975–1976 рр. Створення каскаду водосховищ сприяло посиленню тенденції зниження стоку в пониззі Дніпра^{8,9}.

На рис. 3 можна бачити різке зниження різницевої інтегральної кривої після 1942 р. Проведений аналіз водності Дніпра показав, що є ряд періодів, які мають важливе значення у формуванні його сучасного екологічного стану. Нами виділено три основні періоди формування стоку Дніпра^{10,11}:

⁸ Коржов Є.І. Антропогенний вплив на екосистему пониззя Дніпра та можливі шляхи його послаблення. *Наукові праці Українського науково-дослідного гідрометеорологічного інституту*. 2015. Вип. 267. С. 102–108.

⁹ Тімченко В.М., Карпова Г.О., Гуляєва О.О., Коржов Є.І. та ін. Прогноз впливу можливої реконструкції Каховської ГЕС на екосистему пониззя Дніпра та Каховського водосховища. *Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту., Сер. Біол.* 2015. № 3–4 (64). С. 665–668.

¹⁰ Овечко С.В., Коржов Є.І., Гільман В.Л. Науково-практичні рекомендації щодо покращення екологічного стану слабопроточних водойм пониззя Дніпра. Херсон, 2015. 28 с.

¹¹ Коржов Є.І. Науково-практичні рекомендації щодо покращення стану водних екосистем гирлової ділянки Дніпра шляхом регулювання їх зовнішнього водообміну. Херсон, 2018. 52 с.

- 1) період до зарегулювання – 1818–1946 рр.;
- 2) період становлення стоку (формування каскаду водосховищ) – 1947–1976 рр.;
- 3) період стабілізації стоку – з 1977 р. донині.

Середнє багаторічне значення стоку в пониззі Дніпра за період до зарегулювання складало $55,2 \text{ км}^3/\text{рік}$, в період становлення стоку – $42,9 \text{ км}^3/\text{рік}$, і в період стабілізації стоку – $42,4 \text{ км}^3/\text{рік}$. Впродовж першого періоду зміна об'єму стоку складала в середньому 2–3% від багатолітньої норми ($1,0\text{--}1,5 \text{ км}^3$). У період становлення (з 1947 по 1976 рр.), середнє багаторічне значення стоку зменшилося на $12,3 \text{ км}^3$. Таке різке зниження водності зумовлене витратами великих об'ємів води на заповнення головних водосховищ каскаду та посиленням водоспоживання. Сумарне скорочення річного об'єму стоку порівняно з періодом до зарегулювання становить $16,2 \text{ км}^3$, та нині тенденція до зменшення стоку тут продовжується. На рис. 4 наведена крива забезпеченості річних об'ємів стоку Дніпра в період стабілізації.

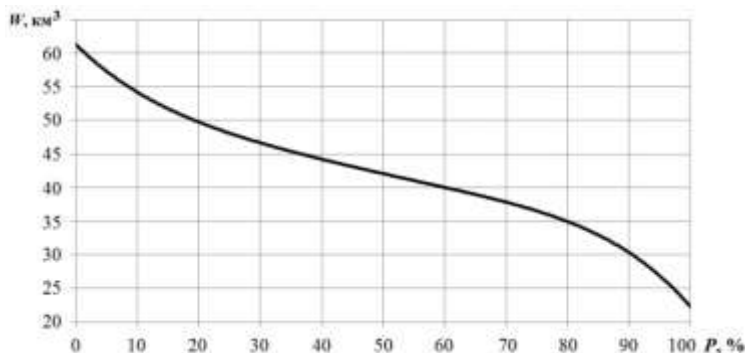


Рис. 4. Крива забезпеченості річних об'ємів стоку Дніпра у створі Каховської ГЕС за період 1977–2010 рр. $W_{\text{ср}} = 42,4 \text{ км}^3$, $C_V = 0,21$, $C_S = 0,1$

Максимальні значення стоку за цей період не перевищували $59,1 \text{ км}^3/\text{рік}$ (1981 р.). За період 2000–2017 рр. найбільший річний об'єм стоку був $57,6 \text{ км}^3$ (2013 р.), найменший – $19,4$ (2015 р.), середнє значення – 39 км^3 .

Водність Південного Бугу наприкінці XX – початку XXI ст. також має тенденцію до зниження річних об'ємів стоку. За період 1914–

1980 рр. річний об'єм стоку річки за даними водного посту смт Олександрівка становив $2,89 \text{ км}^3$ ($91,5 \text{ м}^3/\text{с}$)¹².

У сучасний період від складає $2,58 \text{ км}^3$ ($81,9 \text{ м}^3/\text{с}$). Згідно з даними середніх річних витрат води нами була побудована крива їх забезпеченості для Південного Бугу для водного посту смт Олександрівка (рис. 5).

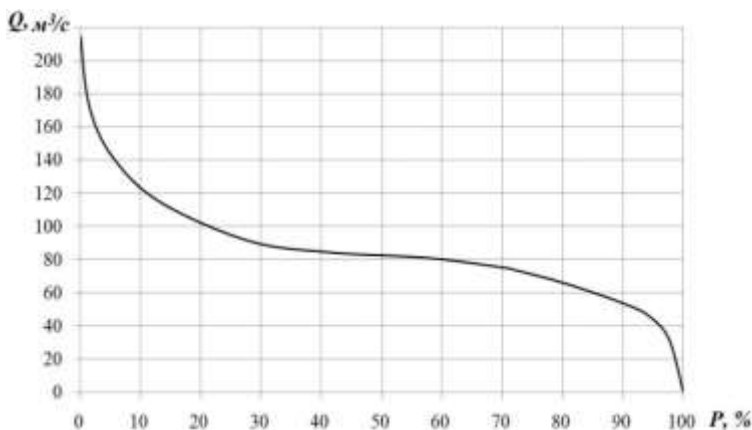


Рис. 5. Крива забезпеченості витрат води Південного Бугу в районі смт. Олександрівка в сучасний період.

$$Q_{\text{ср}} = 81,9 \text{ м}^3/\text{с}, C_V = 0,39, C_S = 2 C_V^{13}$$

Нині значні максимальні витрати маловірогідні, оскільки за даними спостережень останніх десятиліть по всій території України простежується тенденція до скорочення стоку річок і зменшення водного запасу в незначних за площею водних об'єктах, особливо у південних її регіонах^{14,15,16,17}. Подібна зміна водності характерна також і для басейнів Дніпра та Південного Бугу.

¹² Водне господарство в Україні / за ред. А.В. Яценка, В.М. Хорєва. Київ : Генеза, 2000. 456 с.

¹³ Korzhov Ye.I. Ecohydrological investigation of plain river section in the area of small hydroelectric power station influence. *Collective monograph: Current state, challenges and prospects for research in natural sciences*. Lviv – Toruń : Liha-Pres, 2019. 240 p. DOI: <https://doi.org/10.36059/978-966-397-156-8/135-154>.

¹⁴ Овечко С.В., Алексенко Т.Л., Коржов Є.І., Мінаєва Г.М. та ін. Гідроекосистеми Півдня України. Річка Каланчак. Херсон : Херсонська гідробіологічна станція НАН України, 2016. 100 с.

¹⁵ Коржов Є.І. Особливості гідрологічного режиму річки Каланчак. *Наукові читання, присвячені Дню науки. Екологічні дослідження Дніпровсько-Бузького регіону*. Херсон, 2016. Вип. 9. С. 12–19.

Скорочення притоку прісних вод до Дніпровсько-Бузької гирлової області сприяє не лише зміні водно-балансових характеристик водних екосистем, а й значному переформуванню їх гідрохімічного режиму. Одним із найбільш чутливих та екологічно значущих елементів водного середовища є солоність води, яка здебільшого є лімітуючим фактором існування ряду гідробіонтів, якості їх життя й ареалу поширення.

2. Кліматичні передумови підвищення солоності вод у водній екосистемі Дніпровсько-Бузької гирлової області

Глобальні кліматичні зміни на сучасному етапі існування Дніпровсько-Бузької гирлової області не лише вплинули на скорочення притоку прісних вод до її водної системи, а й спричинили збільшення об'ємів надходження солоних вод через Кінбурнську протоку за рахунок поступового підвищення рівня моря. Нестача прісних вод у водному балансі Дніпровсько-Бузької гирлової області компенсується за рахунок наповнення водної екосистеми солоними водами шельфової зони Чорного моря.

За даними морських гідрометеостанцій України, розташованих уздовж берегів північно-західної частини Чорного моря і Криму (Приморське, Одеса, Хорли, Євпаторія, Севастополь, Херсонський маяк, Ялта і Феодосія), поступове підвищення рівня Чорного моря фіксується дослідниками починаючи із середини минулого століття, причиною якого також вважають кліматичні зміни^{18,19}.

Згідно із працею²⁰ середній багатолітній рівень Чорного моря за період 1923–2005 рр., за даними станцій північного узбережжя, становить 477 см у ГВО колишнього СРСР. В окремих пунктах відхилення від середнього рівня моря становлять від +7 до –2 см. Вони

¹⁶ Овечко С.В., Алексенко Т.Л., Коржов Є.І., Мінаєва Г.М. та ін. Екологічний стан урбанізованих заплавлених водойм. Кардашинський лиман. Херсон : Херсонська гідробіологічна станція НАН України, 2015. 72 с.

¹⁷ Korzhov Ye.I., Kucheriava A.M. Peculiarities of External Water Exchange Impact on Hydrochemical Regime of the Floodland Water Bodies of the Lower Dnieper Section. *Hydrobiological Journal*. Begell House (United States). 2018. Vol. 54. Issue 6. P. 104–113. DOI: 10.1615/HydrobJ.v54.i6.90.

¹⁸ Репетин Л.Н., Ильин Ю.П., Долотов В.В., Липченко М.М. Современные оценки атмосферных осадков, их вклада в водный баланс Черного моря. *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2009. Вып. 18. С. 193–204.

¹⁹ Ильин Ю.П., Репетин Л.Н. Климатические изменения гидрометеорологического режима северного и восточного побережий Чёрного моря. *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2012. Вып. 25. С. 157–169.

²⁰ Ильин Ю.П., Репетин Л.Н., Белокопытов В.Н., Горячкин Ю.Н. та ін. Гидрометеоро-логические условия морей Украины. Т. 2: Чёрное море: МЧС и НАН Украины, Морское отделение Украинского научно-исследовательского гидрометеорологического института. Севастополь, 2012. 421 с.

зумовлені як природними факторами (динамікою вод, характером згінно-нагінних явищ та ін.), так і особливостями методики вимірювань рівня. Різниця в середніх річних значень рівня за період 1875–2010 рр. склала 47 см. Найменший рівень води спостерігався в 1921 р. (450 см), а найбільший – у 2010 р. (497 см), що є історичним максимумом за весь період інструментальних досліджень.

На кривих зміни рівня для найбільш тривалих рядів спостережень виділяються кілька циклів у багаторічній мінливості (рис. 6).

Прийнято вважати, що з початку спостережень в Чорному морі до середини 20-х рр. XX ст. рівень води був відносно стабільним, із невеликою тенденцією до зниження, а з середини 20-х рр. XX ст. чітко проявилось його підвищення²¹.

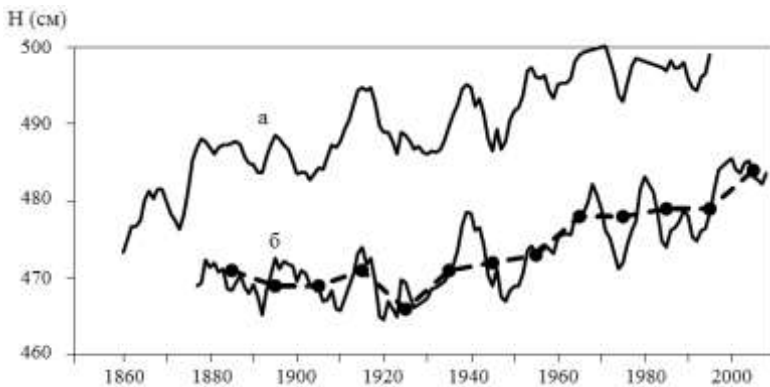


Рис. 6. Багатолітні зміни рівня Чорного моря в Констанці (а) та Севастополі (б) – дані осереднені ковзною по 5 рокам. Пунктирна лінія – середні значення за 10 років²²

Водночас найбільш тривалі ряди в Констанці та Суліні показують, що з 1858 по 1875 р. рівень помітно підвищувався (див. рис. 6). Для періоду, який зазвичай співвідносять із періодом підвищення рівня Світового океану загалом, помітно три цикли: перший – майже безперервне зростання рівня (20–60 рр. XX ст.), другий – деяка його

²¹ Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. IV Черное море. Вып. 1. Гидрометеорологические условия. Санкт-Петербург : Гидрометеоиздат, 1991. С. 329–354.

²² Ильин Ю.П., Репетин Л.Н., Белокопытов В.Н., Горячкин Ю.Н. та ін. Гидрометеорологические условия морей Украины. Т. 2: Черное море: МЧС и НАН Украины, Морское отделение Украинского научно-исследовательского гидрометеорологического института. Севастополь, 2012. 421 с.

стабілізація (70–90 рр. XX ст.), третій – розпочався в нульові роки ХХІ ст. і триває дотепер.

Остання за часом оцінка величини тренда, зроблена за даними 5 станцій кримського узбережжя для періоду 1947–2006 рр., вказала величину 2,3 мм/рік із дисперсією даних близько 14 см²³.

Згідно з даними праці²⁴ залежність зміни рівня води у Чорному морі (SL) з роками (X) може апроксимуватися рівнянням: $SL = 0,2143 X$. Основними причинами таких змін виділено збільшення кількості атмосферних опадів, що випадають над акваторією моря, зниження середніх річних швидкостей вітру й об'ємів випаровування²⁵.

Основний параметр водної екосистеми Дніпровсько-Бузької гирлової області, на який вплинули зазначені вище зміни, – це солоність води. За даними досліджень 1963–1985 рр., наведеними у праці²⁶, найбільша солоність вод відзначалася у західній частині Дніпровсько-Бузького лиману, яка знаходиться у безпосередньому гідравлічному зв'язку з акваторією Чорного моря. Середні річні значення солоності вод за хлорид-іоном на цій ділянці становили 3,00–4,98‰. Найбільші сезонні значення сягали 6,02–6,77‰ у літньо-осінній період. Далі солоність вод зменшувалася у напрямку річкових систем. На центральній ділянці Дніпровсько-Бузького лиману її річні значення становили 1,94–2,75‰, у східній частині – 0,56–1,55‰. У гирлі Південного Бугу солоність переважну частину року коливалася в межах 2–3‰. Води гирлової ділянки Дніпра мали солоність нижчу за 1‰ (табл. 1).

²³ Ильин Ю.П., Репетин Л.Н., Белокопытов В.Н., Горячкин Ю.Н. та ін. Гидрометеорологические условия морей Украины. Т. 2: Черное море: МЧС и НАН Украины, Морское отделение Украинского научно-исследовательского гидрометеорологического института. Севастополь, 2012. 421 с.

²⁴ Ильин Ю.П. Регрессионные зависимости среднегодовых показателей гидрометеорологических условий Черноморского побережья Украины. *Наукові праці Українського науково-дослідного гідрометеорологічного інституту*. 2014. Вип. 266. С. 58–62.

²⁵ Ильин Ю.П. Длиннопериодные колебания показателей гидрометеорологического режима Черноморского побережья Украины. *Наукові праці Українського науково-дослідного гідрометеорологічного інституту*. 2015. Вип. 257. С. 88–95.

²⁶ Жукинский В.Н., Журавлева Л.А., Иванов А.И., Тимченко, В.М. и др. Днепровско-Бугская эстуарная экосистема. АН УССР. Ин-т гидробиологии. Київ : Наук. думка, 1989. 240 с.

Таблиця 1

**Середні річні значення солоності води (‰)
у Дніпровсько-Бузькому лимані в різні періоди досліджень**

Ділянка лиману	Періоди досліджень	
	1963–1985 рр. ²⁷	2013–2018 рр.*
Західна	3,00–4,98	6,5–7,2
Центральна	1,94–2,75	4,0–5,0
Східна	0,56–1,55	1,9–3,3

*Примітка: *усереднені на основі даних авторських щосезонних експедиційних виїздів до Дніпровсько-Бузького лиману (весна, літо, осінь 2013–2018 рр.)*

Найбільші значення підвищення солоності відзначаються у Дніпровсько-Бузькому лимані. У західній частині лиману солоність збільшилась на 2,7–3,5‰ і нині переважно становить 6,5–7,2‰, у центральній частині лиману – на 2,1–2,3‰. Найменші значення підвищення солоності води в лимані зафіксовані у східній частині – на 1,3–1,8‰.

У 80-х рр. минулого століття збільшення значень солоності води у поверхневому та придонному шарах руслової мережі Дніпра та східній частині Дніпровсько-Бузького лиману майже завжди відбувалося при інтенсивних явищах вітрового нагону солоних вод у дніпровську дельту та в періоди екстремально-низької водності річки, які з появою каскаду водосховищ у її нижній течії майже зникли.

За сучасними даними експедиційних досліджень у червні 2018 р. до Дніпровсько-Бузького лиману та гирлової ділянки Дніпра нами було зафіксовано явище нагону води помірної інтенсивності, яке тривало тут із 21 по 24 червня 2018 р.

Швидкість приземного вітру в цей період становила 4–6 м/с, із поривами до 12–14 м/с. На рис. 7 наведено хід рівня води за період нагону.

Середньодобові рівні води під час проходження нагінного явища становили 0,18–0,28 м БС при нормальних їх значеннях у цей період року (до та після нагону води) – 0,02–0,08 м БС.

Напередодні нагону води (21 червня) в русловій мережі відзначалася пряма температурна стратифікація у поверхневому шарі. Солоність вод у русловій мережі в районі м. Херсона становила 0,25–0,28‰.

Нагін води тривав із ранку 22 до вечора 23 червня. У перший день нагінного явища, поблизу морського краю дельти, концентрація кисню у придонних шарах знизилася до 4,2–4,6 мг/дм³. Такий перерозподіл величин вірогідно був спричинений проникненням більш прохолодних

²⁷ Жукинский В.Н., Журавлева Л.А., Иванов А.И., Тимченко, В.М. и др. Днепровско-Бугская эстуарная экосистема. АН УССР. Ин-т гидробиологии. Киев : Наук. думка, 1989. 240 с.

і солоних вод до руслової мережі гирлової ділянки Дніпра. Солоність вод у придонному шарі становила 5,0–5,3‰ при фонових значеннях тут менше 0,3‰ (рукав Рвач у районі с. Кізомис). Температурна стратифікація стала більш вираженою і поширилася до придонних шарів.

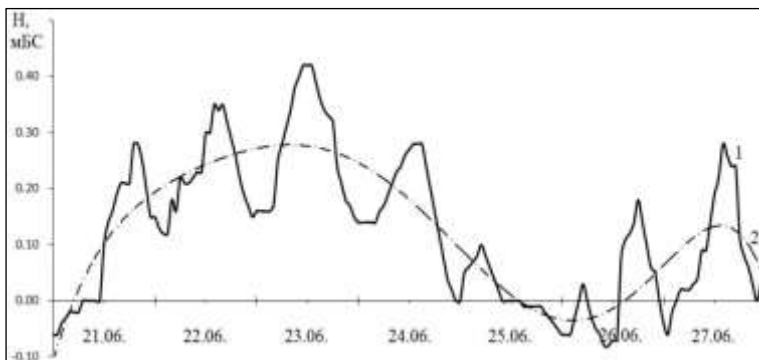


Рис. 7. Внутрішньодобовий хід (1) і динаміка середньодобових значень рівня води (2) в русловій мережі Дніпра в районі м. Херсона згідно з натурною зйомкою 21–27 червня 2018 р.²⁸

Вище за течією (10 км від морського краю дельти) в районі протоки Забіч також відзначалися подібні процеси. У придонних шарах вміст кисню становив 4,5–5,0 мг/дм³, солоність вод – 4,5–5,0‰²⁹.

Така різка зміна вмісту розчиненого у воді кисню та температурних показників середовища може негативно відобразитися на існуючих у русловій мережі гідробіонтах, особливо на представниках придонної флори та фауни. Якщо в нормальних умовах дефіцит кисню у воді не відзначається (середні значення насиченості 86–90%), то при нагінному явищі та збільшенні солоності, спричиненими проникненням солоних вод до руслової мережі, нами зафіксовано зменшення насиченості киснем до 40–46%, тобто у 2–2,5 рази. Значення концентрації розчиненого кисню у воді впродовж 22–23 червня 2018 р. у придонному шарі також знизилися більш ніж вдвічі, причому найнижча концентрація відзначалася в русловій мережі біля морського

²⁸ Коржов Є.І., Жежеря В.А., Дубняк С.С. До питання змін кисневого режиму водних мас руслової мережі пониззя Дніпра під час згінно-нагінних явищ. *Наукові читання, присвячені Дню науки. Екологічні дослідження Дніпровсько-Бузького регіону*. Херсон, 2018. Вип. 11. С. 7–12.

²⁹ Коржов Є.І., Жежеря В.А., Дубняк С.С. До питання змін кисневого режиму водних мас руслової мережі пониззя Дніпра під час згінно-нагінних явищ. *Наукові читання, присвячені Дню науки. Екологічні дослідження Дніпровсько-Бузького регіону*. Херсон, 2018. Вип. 11. С. 7–12.

краю дельти (у місці найбільшої солоності води) та незначно збільшувалася вверх за течією.

У Дніпровсько-Бузькому лимані в цей час солоність води у поверхневому шарі центральної частини становила біля 12,0‰ при нормальних значеннях у нинішній період 4,0–5,0‰. У східній частині лиману в межах судового каналу солоність сягала значень 6,8–8,0‰ при сучасній нормі 1,9–3,3‰.

Після проходження явища (24 та 25 червня) досліджені показники знову встановилися на рівні фонових значень. Їх розподіл за глибиною через значне вертикальне перемішування вод під час нагону води та різкого відходження нагінної хвилі став більш однорідним, ніж до нагону. Відтік нагінних вод також добре фіксувався й за показниками солоності, вони повернулися до фонових значень (0,25–0,26‰) та вирівнялися за глибиною³⁰.

Дослідження цього явища нагону на гирловій ділянці Дніпра вказує на те, що такі ситуації не лише сприяють проникненню значно солоних вод із Дніпровсько-Бузького лиману до руслової мережі, але й здатні спричинити значний короткостроковий перерозподіл ряду гідрохімічних і гідрофізичних показників водних мас, що є найбільш вираженим у придонних шарах і можуть мати вкрай негативний вплив на екосистему регіону.

Дані натурних досліджень, аналіз їх просторово-часового розподілу підтверджує, що поступове підвищення солоності води у Дніпровсько-Бузькій гирловій області пов'язане з активним надходженням солоних і скороченням прісних вод. Явища нагону вод у гирлові ділянки Дніпра та Південного Бугу здатні суттєво підвищувати солоність води у їх водній системі, хоча й на відносно короткий строк.

Наведені нами тенденції до зміни режиму солоності у водній екосистемі Дніпровсько-Бузької гирлової області мають велике значення у формуванні якості водного середовища регіону досліджень. Підвищення солоності води може спричинити зникнення ендемічних, рідкісних видів гідробіонтів, докорінно змінити видовий склад флори та фауни регіону, збільшити кількість інвазивних видів, нетипових для території Півдня України, порушити усталені потоки енергії в екосистемах локального рівня, зробити гирлову ділянку Дніпра не придатною для водопостачання та водоспоживання тощо.

ВИСНОВКИ

1. Сукупна дія факторів природного й антропогенного впливу на Дніпровсько-Бузьку гирлову область спричинили на сучасному етапі

³⁰ Коржов Є.І., Жежеря В.А., Дубняк С.С. До питання змін кисневого режиму водних мас руслової мережі пониззя Дніпра під час згінно-нагінних явищ. *Наукові читання, присвячені Дню науки. Екологічні дослідження Дніпровсько-Бузького регіону*. Херсон, 2018. Вип. 11. С. 7–12.

переформування ряду гідрологічних параметрів водної екосистеми, що спричинило зміну у режимі солоності вод об'єкта досліджень.

2. Скорочення об'єму прісноводного стоку Дніпра як основного джерела прісних вод системи у 2000-х рр. порівняно з періодом до становлення каскаду водосховищ на ньому за рахунок дії кліматичних та антропогенних факторів сягає значення $16,2 \text{ км}^3$. Об'єм стоку Південного Бугу в 2000-х рр. порівняно з початком минулого століття зменшився на $0,31 \text{ км}^3$.

3. Нестача прісних вод у водному балансі Дніпровсько-Бузької гирлової області компенсується за рахунок наповнення водної екосистеми солоними водами шельфової зони Чорного моря. Збільшення об'ємів надходження солоних вод через Кінбурнську протоку на сучасному етапі спричинено сполученою зміною кліматичних факторів, які сприяють поступовому збільшенню рівня води Чорного моря.

4. За даними регулярних експедиційних досліджень 2013–2018 рр., найбільші значення підвищення солоності відзначаються у Дніпровсько-Бузькому лимані. У західній частині лиману солоність збільшилася на $2,7\text{--}3,5\%$ і нині переважно становить $6,5\text{--}7,2\%$, в центральній частині лиману – на $2,1\text{--}2,3\%$ та складає $4,0\text{--}5,0\%$. Найменші значення підвищення солоності води в лимані зафіксовані у східній частині – на $1,3\text{--}1,8\%$, і нині солоність тут становить $1,9\text{--}3,3\%$.

5. Збільшення солоності вод у водній екосистемі Дніпровсько-Бузької гирлової області мають велике значення у формуванні якості водного середовища регіону досліджень. Продовження процесу осолонення може спричинити зникнення ендемічних, рідкісних видів гідробіонтів, докорінно змінити видовий склад унікальної флори та фауни регіону, зробити гирлову ділянку Дніпра не придатною для водопостачання та водоспоживання, що може визвати не лише значні екологічні проблеми в регіоні, а й суттєві соціально-економічні наслідки.

АНОТАЦІЯ

У праці розглянуто основні фактори формування солоності вод Дніпровсько-Бузької гирлової області та їх просторово-часову мінливість, спричинену глобальними кліматичними змінами. Встановлено, що сукупна дія факторів природного й антропогенного впливу на Дніпровсько-Бузьку гирлову область зумовила на сучасному етапі переформування ряду гідрологічних параметрів водної екосистеми, що спричинило зміну в режимі солоності вод об'єкта досліджень.

Скорочення об'єму прісноводного стоку Дніпра та Південного Бугу порівняно з періодом до становлення каскаду водосховищ на ньому за рахунок дії кліматичних та антропогенних факторів нині перевищило

16,5 км³. Нестача прісних вод у водному балансі Дніпровсько-Бузької гирлової області компенсується за рахунок наповнення водної екосистеми солоними водами шельфової зони Чорного моря. Найбільш інтенсивне збільшення значень солоності води нами виявлене у Дніпровсько-Бузькому лимані, зокрема у його західній частині (на 2,7–3,5‰), і нині переважно становить 6,5–7,2‰. Матеріал узагальнює дані авторських щосезонних експедиційних виїздів до Дніпровсько-Бузької гирлової області в теплий період 2013–2018 рр. та має на меті звернути увагу дослідників на переформування режиму солоності води, які відбуваються тут у сучасний період під впливом кліматичних змін, і можливі екологічні та соціально-економічні наслідки зазначених змін.

ЛІТЕРАТУРА

1. Водне господарство в Україні / за ред. А.В. Яцика, В.М. Хорева. Київ : Генеза, 2000. 456 с.
2. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. IV Черное море. Вып. 1. Гидрометеорологические условия. Санкт-Петербург : Гидрометеоиздат, 1991. С. 329–354.
3. Жукинський В.Н., Журавлева Л.А., Иванов А.И., Тимченко В.М. и др. Днепровско-Бугская эстуарная экосистема. АН УССР. Ин-т гидробиологии. Київ : Наук. думка, 1989. 240 с.
4. Ильин Ю.П. Длиннопериодные колебания показателей гидрометеорологического режима Черноморского побережья Украины. *Наукові праці Українського науково-дослідного гідрометеорологічного інституту*. 2015. Вип. 257. С. 88–95.
5. Ильин Ю.П., Репетин Л.Н. Климатические изменения гидрометеорологического режима северного и восточного побережий Чёрного моря. *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2012. Вып. 25. С. 157–169.
6. Ильин Ю.П. Регрессионные зависимости среднегодовых показателей гидрометеорологических условий Черноморского побережья Украины. *Наукові праці Українського науково-дослідного гідрометеорологічного інституту*. 2014. Вип. 266. С. 58–62.
7. Ильин Ю.П., Репетин Л.Н., Белокопытов В.Н., Горячкин Ю.Н. та ін. Гидрометеорологические условия морей Украины. Т. 2: Черное море: МЧС и НАН Украины, Морское отделение Украинского научно-исследовательского гидрометеорологического института. Севастополь, 2012. 421 с.
8. Коржов Є.І. Антропогенний вплив на екосистему пониззя Дніпра та можливі шляхи його послаблення. *Наукові праці Українського науково-дослідного гідрометеорологічного інституту*. 2015. Вип. 267. С. 102–108.

9. Коржов Є.І., Бородін А.В. Гідрографічна характеристика Дніпровсько-Бузького лиману в межах НПП «Нижньодніпровського». *Наукові читання, присвячені Дню науки. Екологічні дослідження Дніпровсько-Бузького регіону*. Херсон, 2018. Вип. 11. С. 56–59.

10. Коржов Є.І., Жежеря В.А., Дубняк С.С. До питання змін кисневого режиму водних мас руслової мережі пониззя Дніпра під час згінно-нагінних явищ. *Наукові читання, присвячені Дню науки. Екологічні дослідження Дніпровсько-Бузького регіону*. Херсон, 2018. Вип. 11. С. 7–12.

11. Коржов Є.І. Науково-практичні рекомендації щодо покращення стану водних екосистем гірлової ділянки Дніпра шляхом регулювання їх зовнішнього водообміну. Херсон, 2018. 52 с.

12. Коржов Є.І. Особливості гідрологічного режиму річки Каланчак. *Наукові читання, присвячені Дню науки. Екологічні дослідження Дніпровсько-Бузького регіону*. Херсон, 2016. Вип. 9. С. 12–19.

13. Коржов Е.И. Некоторые экологически значимые аспекты водного режима Нижнего Днепра. *Наукові читання присвячені Дню науки*. Херсон, 2010. Вип. 3. С. 4–9.

14. Коржов Е.И. Современная гидрографическая характеристика низовья Днепра. *Наукові читання присвячені Дню науки*. Херсон, 2011. Вип. 4. С. 4–17.

15. Овечко С.В., Алексенко Т.Л., Коржов Є.І., Мінаєва Г.М. та ін. Гідроекосистеми Півдня України. Річка Каланчак. Херсон : Херсонська гідробіологічна станція НАН України, 2016. 100 с.

16. Овечко С.В., Алексенко Т.Л., Коржов Є.І., Мінаєва Г.М. та ін. Екологічний стан урбанізованих заплавлених водойм. Кардашинський лиман. Херсон : Херсонська гідробіологічна станція НАН України, 2015. 72 с.

17. Овечко С.В., Коржов Є.І., Гільман В.Л. Науково-практичні рекомендації щодо покращення екологічного стану слабопроточних водойм пониззя Дніпра. Херсон, 2015. 28 с.

18. Репетин Л.Н., Ильин Ю.П., Долотов В.В., Липченко М.М. Современные оценки атмосферных осадков, их вклада в водный баланс Черного моря. *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2009. Вып. 18. С. 193–204.

19. Тімченко В.М., Карпова Г.О., Гуляева О.О., Коржов Є.І. та ін. Прогноз впливу можливої реконструкції Каховської ГЕС на екосистеми пониззя Дніпра та Каховського водосховища. *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету. Серія Біологія*. 2015. № 3–4 (64). 2015. С. 665–668.

20. Шве́ц Г.И. Многовековая изменчивость стока Днепра. Москва : Гидрометеиздат, 1979. 84 с.

21. Korzhov Ye.I. Ecohydrological investigation of plain river section in the area of small hydroelectric power station influence. *Collective monograph: Current state, challenges and prospects for research in natural sciences*. Lviv – Toruń : Liha-Pres, 2019. 240 p. DOI: <https://doi.org/10.36059/978-966-397-156-8/135-154>.

22. Korzhov Ye.I., Kucheriava A.M. Peculiarities of External Water Exchange Impact on Hydrochemical Regime of the Floodland Water Bodies of the Lower Dnieper Section. *Hydrobiological Journal*. Begell House (United States). 2018. Vol. 54. Issue 6. P. 104–113. DOI: 10.1615/HydrobJ.v54.i6.90.

23. Timchenko V.M., Korzhov Y.I., Guliyeva O.A., Batog S.V. Dynamics of Environmentally Significant Elements of Hydrological Regime of the Lower Dnieper Section. *Hydrobiological Journal*. Begell House (United States). 2015. Vol. 51. Issue 6. P. 75–83. DOI: 10.1615/HydrobJ.v51.i6.90.

Information about authors:

Korzhov Ye. I.,

Candidate of Geographic Sciences,
Senior Lecturer at the Department
of Water Biological Resources and Aquaculture
Kherson State Agrarian University
23, Stritenskaya str., Kherson, 73006, Ukraine

Honcharova O. V.,

Candidate of Agricultural Sciences,
Associate Professor at the Department
of Water Biological Resources and Aquaculture
Kherson State Agrarian University
23, Stritenskaya str., Kherson, 73006, Ukraine

THE EFFECT OF CULTIVATION CONDITIONS ON GROWTH AND THERAPEUTIC ACTIVITY OF *PLEUROTUS ERYNGII*

Krupodorova T. A., Barshteyn V. Yu.

INTRODUCTION

Since ancient time mushrooms play an important role in traditional medicine. The attention of researchers in recent decades focuses on the comprehensive study of different genus of Macromycetes: *Agaricus*, *Ganoderma*, *Pleurotus*, *Trametes*, *Lentinus* and others, and their biologically active secondary metabolites. Of considerable interest is one of the important species of edible mushrooms *Pleurotus eryngii* (DC.) Quél., often referred to as the King Trumpet Mushroom, French Horn Mushroom, King Oyster Mushroom, King Brown Mushroom and Xingbaogu (China). Studies have shown that extracts from *P. eryngii* fruit bodies possesses numerous medicinal properties as anticancer, antiviral, antioxidant, antimicrobial, anti-allergic, antiinflammatory, immunomodulating, hypolipidemic, estrogen-like activity. Various biologically active compounds have been isolated from *Pleurotus eryngii*: polysaccharides (β -1,3-glucans), lovastatin, protease (pleureryn), eryngin, ribonuclease, eryngeolysin, ergothioneine, 17 β -estradiol, protein xb68AB, acidic-glycosphingolipids^{1,2}. The major problem to its availability and using is limited harvests of this fungus in wildlife and their seasonality. These factors contributed to the introduction of this fungus into culture and the search for simple methods of cultivation³. Despite the numerous articles about *P. eryngii* growth on agro-industrial wastes on solid state cultivation^{4,5,6,7,8,9,10} a limited number of works has been

¹ Zhiming F., Liu Y., Zhang Q. A Potent Pharmacological Mushroom: *Pleurotus eryngii*. *Fungal Genomics and Biology*. 2016. № 6. P. 139. DOI: 10.4172/2165-8056.1000139.

² Staji M., Vukojevi J. and Duleti-Lauševi S. Biology of *Pleurotus eryngii* and role in biotechnological processes: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*. 2009. № 29 (1). P. 55–66. DOI: 10.1080/07388550802688821.

³ Gregori A., Švagelj M., Pohleven J. Cultivation Techniques and Medicinal Properties of *Pleurotus* spp. *Food Technology and Biotechnology*. 2007. № 45 (3). P. 238–249.

⁴ Gregori A., Švagelj M., Pohleven J. Cultivation Techniques and Medicinal Properties of *Pleurotus* spp. *Food Technology and Biotechnology*. 2007. № 45 (3). P. 238–249.

⁵ Barshteyn V., Krupodorova T. Utilization of agro-industrial waste by higher mushrooms: modern view and trends. *The Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*. 2016. № 5 (6). P. 563–577. DOI: 10.15414/jmbfs.2016.5.6.563-577.

⁶ Haasan F.R.H., Medany G.M., Hussein A.S.D. Cultivation of the King Oyster Mushroom (*Pleurotus eryngii*) in Egypt. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2010. № 4 (1). № 99–105.

carried out on investigation of some factors on mycelium growth in pure culture. It was established a relationship between various geographical location and optimum temperature and vegetative mycelium growth^{11,12}. Also effect of culture media, alternate substrates and pH on mycelial growth of some *Pleurotus eryngii* strains has been studied^{13,14}. Few works has been carried out on investigation of mycelium growth in submerged cultivation. It was found that 10-oxo-trans-8-decenoic acid can improve the mycelial growth of King Oyster Mushrooms both on agar plates and in liquid culture¹⁵. Czapek's medium and static conditions were preferred for mycelium biomass production of *Pleurotus eryngii*¹⁶. It is obvious that the influence of cultivation conditions on mycelium biomass production and the therapeutic properties of mushroom preparations is very important¹⁷. So, the main factors that affected on *P. eryngii* mycelium growth and its therapeutic effect, such as cultural media, temperature, carbon and nitrogen sources, pH, have been studied fragmentary. Thus, the question of optimizing the

⁷ Moonmoon M., Uddin Md.N., Ahmed S., Shelly N.J., Khan Md.A. Cultivation of different strains of king oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*) on sawdust and rice straw in Bangladesh. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2010. № 17. P. 341–345.

⁸ Choi U.K., Lee O.H., Kim Y.C. Effect of calcinated oyster shell powder on growth, yield, spawn run, and primordial formation of king oyster mushroom (*Pleurotus eryngii*). *Molecules*. 2011. № 10. 16 (3). P. 2313–2322. DOI: 10.3390/molecules16032313.

⁹ Xie C., Yan L., Gong W., Zhu Z., Tan S., Chen D., Zhenxiu H., Peng Y. Effects of Different Substrates on Lignocellulosic Enzyme Expression, Enzyme Activity, Substrate Utilization and Biological Efficiency of *Pleurotus Eryngii*. *Cellular Physiology and Biochemistry*. 2016. № 39. P. 1479–1494.

¹⁰ Atila F. Determining the Effects of Container Types on Yield and Fruitbody Features of *Pleurotus eryngii* Strains. *International Journal of Crop Science and Technology*. 2017. № 3 (1). P. 7–14.

¹¹ Alavi A., Goltape E.M., Kashy A., Arzani K., Asadi E. Investigation on Cultivation of Wild King Oyster Mushroom (*Pleurotus eryngii* DC: Fr. Quel) of Charmahal va Bakhtiari Province (Iran). *Proceedings of The Fourth International Iran & Russia Conference*. P. 692–696.

¹² Soylu M.K., Boztok K., Esiyok D. Mycelial growth performance of the *Pleurotus eryngii* species complex strains on different temperatures. *ISHS Acta Horticulturae 1123: XXIX International Horticultural Congress on Horticulture: Sustaining Lives, Livelihoods and Landscapes (IHC2014): International Symposium on High Value Vegetables, Root and Tuber Crops, and Edible Fungi Production, Supply and Demands*. DOI: 10.17660/ActaHortic.2016.1123.29.

¹³ Zăgrean V., Sbirciog G., Buzatu M.-A., Mândru I. Effect of Nutritive Media and pH on Mycelial Growth of some *Pleurotus eryngii* Strains in vitro. *Bulletin UASVM Horticulture*. 2016. № 73 (2). P. 276–278.

¹⁴ Nguyen T.M. and Ranamukhaarachchi S.L. Effect of different culture media, grain sources and alternate substrates on the mycelial growth of *Pleurotus eryngii* and *Pleurotus ostreatus*. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2020. № 23. P. 223–230.

¹⁵ Mau J.-L., Ma J.-T. Effect of 10-oxo-trans-8-decenoic acid on Mycelial growth of *Pleurotus eryngii*. *Fungal Science*. 2002. № 17 (1, 2). P. 1–9.

¹⁶ Janpoor J., Pourianfar H.R., Shahtahmasebi S. Study on effect of culture medium and growth conditions on Liquid Spawn king oyster mushroom (*Pleurotus eryngii*). *The International Journal of Farming and Allied Sciences*. 2017. № 6 (6). P. 154–156.

¹⁷ Krupodorova T.A., Barshteyn V.Yu., Kizitska T.O., Pokas E.V. Effect of cultivation conditions on mycelial growth and antibacterial activity of *Lentinula edodes* and *Fomitopsis betulina*. *Czech Mycoljgy*. 2019. № 71 (2). P. 167–186.

conditions of this mushroom species growth and synthesis of therapeutically active metabolites is relevant.

The aim of the current work was to investigate the effect of cultivation conditions on mycelial growth and therapeutic activity of *Pleurotus eryngii*.

1. Materials and methods

Source of basidiomycetes. *Pleurotus eryngii* (DC.) Quel. 2015 was kindly supplied by the Culture Collection of Mushrooms (IBK) of the M.G. Kholodny Institute of Botany of the National Academy of Sciences of Ukraine¹⁸. Stock cultures were maintained on beer-wort-agar slants at 4°C.

Cultivation of mycelia on soil media agar. Several media were chosen to determination growth rate: Czapek Dox Agar (CZA, Sigma Aldrich), Malt Extract Agar (MEA, Difco), Potato Dextrose Agar (PDA, Difco), Glucose-Peptone-Yeast Agar (GPYA) composed of (g/L): 25.0 glucose, 3.0 yeast extract, 2.0 peptone, 1.0 K₂HPO₄, 1.0 KH₂PO₄, 0.25 MgSO₄·7H₂O, and 20.0 agar. Prepared media were autoclaved at 121°C for 20 min. The media were dispensed into the 9 cm sterile Petri dishes. The plate dishes were inoculated with mycelial agar discs (diameter – 5 mm) of mushroom cut from the Petri dishes with GPYA using a sterile borer at the mycelial active growth stage. Cultivation on solid media was carried out at temperature 26±2°C in the dark. The vegetative growth of the mycelium of the mushroom on different media was assessed by measuring the diameter of mycelium in the Petri dish every 2 days until mushroom covered the whole plate.

Effect of incubation period on biomass production. Two liquid media were used for growth investigation in dynamics: GPY and natural media with 60 g amaranth flour per 1 l H₂O. The basis of natural cultivation medium was the waste after CO₂-extraction of flour prepared from the *Amaranthus hybridus* L. grains (hereinafter referred to as amaranth flour). *A. hybridus* species was a variety “Ultra” (Mykolaiv Oblast, Ukraine, 2011). CO₂-extraction conditions: pressure – 7.2 MPa; temperature – 24°C; duration of extraction – 2 hours.

Fully colonized Petri dish with GPYA was sterile homogenized and used for 10% (v/v) inoculation of 250 ml Flasks with 50 ml respectively liquid medium sterilized by autoclaving for 20 min at 121°C and then were submerged cultivated at 26±2°C in a rotary shaker (120 rpm).

Separation and biomass determination. Mycelium was separated from the medium by filtration through Whatman’s filter paper № 4, washed with distilled water, dried to a constant weight at 105°C. Fungi biomass was estimated by absolutely dry weight (a.d.w.).

¹⁸ Bisko N.A., Lomberg M.L., Mytropolska N.Y., Mykchaylova O.B. The IBK mushroom culture collection. *National Academy of Sciences of the Ukraine*. Kyiv : Alterpres. 120 p.

Exopolysaccharides determination. The culture liquid after submerged cultivation was treated with 96% ethanol at a volume ratio of 1:1 to obtain exopolysaccharides (EPS) and left overnight at 4°C. The precipitate (polysaccharide fraction) was harvested by centrifugation at 8 000 g for 15 min, and the precipitate of crude EPS was dried to a constant weight at 60°C¹⁹. Exopolysaccharides were absent in GPY medium. However, the content of exopolysaccharides was determined in amaranth flour in traces amount.

Effect of temperature and initial pH on biomass production. The GPY medium was employed to determine optimum temperature for mycelia growth (from 20 up to 30°C), and pH values of the growth medium from 4.5 up to 6.5. The pH was adjusted using 1M HCl and 1M NaOH. Flasks (150 ml) with 50 ml liquid medium sterilized by autoclaving for 20 min at 121°C and then were inoculated with three mycelial plugs of 8 mm diameter cut from the Petri dishes with GPYA using a sterile borer at the mycelial active growth stage. Mushroom was grown as static cultures (without agitation and in the dark) in flasks for 7 days at 26±2°C.

Effect of carbon and nitrogen sources on biomass production. Glucose-asparagine medium (g/l): 10.0 glucose, 0.4 asparagine, 1.0 KH₂PO₄, 0.5 MgSO₄·7H₂O, 1L H₂O has been used to determine the optimum carbon and nitrogen sources for mycelia growth. In this medium glucose was replaced by monosaccharides (arabinose, fructose, galactose, xylose), disaccharides (maltose, sucrose), polysaccharide (soluble starch) and mannitol in terms of 12 g of C/1 (where pure carbon per liter calculated by percentage of carbon element in the molecule). Different concentrations of arabinose (10, 15, 25, 30, 35 g) were dissolved in 1000 ml in glucose-asparagine medium at pH of 5.5. Similarly, asparagine was replaced by different nitrogen sources (ammonium sulphate, peptone, sodium nitrate, yeast extract, urea) in terms of 0.21 g of N/1 (where pure nitrogen per litre calculated by percentage of nitrogen element in the molecule). Different concentrations of asparagine 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 g were dissolved in to 1000 ml in glucose-asparagine at pH of 5.5. Flasks (150 ml) with 50 ml respectively liquid medium sterilized by autoclaving for 20 min at 121°C and then were inoculated with three mycelial plugs of 8 mm diameter cut from the Petri dishes with GPYA using a sterile borer at the mycelial active growth stage. Mushroom was grown as static cultures (without agitation and in the dark) in flasks for 7 days at 26±2°C.

Antibacterial activity. The bacterial cultures, *Bacillus subtilis* UCM **B-901** (ATCC 6633), *Escherichia coli* UCM B-906 (ATCC 25922), and *Staphylococcus aureus* UCM **B 4001** (ATCC 65388) were kindly supplied by Ukrainian Collection of Microorganisms (UCM, Institute of microbiology and virology NAS of Ukraine). Tested microorganisms were cultured on Mueller-

¹⁹ Бабицкая В.Г. Базидиальные грибы – субстанция для получения функциональных препаратов. *Материалы международной конференции «Современное состояние и перспективы развития микробиологии и биотехнологии»*. Минск, 2004. С. 230–232.

Hinton agar (MHA) (37°C, 24 h). Each microorganism was suspended in sterile saline and diluted to 10⁶ Colony Forming Units (CFU) per ml.

Antibacterial activity was determined by the agar disc diffusion method²⁰. Sterile paper discs (8 mm diameter) with mycelium suspension (grounded into native homogenized mycelium by using mortar and pestle) or ten times evaporated cultural liquid (using the sand bath) were placed into the Petri dishes with MHA previously inoculated with the bacterial suspensions. The inoculated Petri dishes were incubated overnight at 37°C. Antibacterial activity was evaluated by measuring the zone of inhibition against the tested organisms (in mm, using the ruler graduated to 0.5 mm). Antibacterial activity was determined to be present where the zone of inhibition was larger than 8 mm (exceeding diameter of the inserted paper disc). Distilled water was used as a negative control.

Antiviral activity. Cell lines and viruses, cytotoxicity assay and antiviral assay consistent with those set out in our article²¹.

Antifungal activity. The Ascomycetes cultures: *Issatchenkia orientalis* Kudryavtsev 301, *Candida albicans* (C.P. Robin) Berkhout 17/138 and clinical strains of *C. albicans* 311, 315, 319 were from the Culture Collection of Microorganisms of the Institute of Epidemiology and Infectious Diseases of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine. *Aspergillus niger*, *Mucor* sp. and *Penicillium* sp. were from the Collection of strains of microorganisms and plant lines of the Institute of Food Biotechnology and Genomics of the National Academy of Sciences of Ukraine. Stock cultures were maintained on potato dextrose agar slants at 4°C.

All Ascomycetes were transferred from stored cultures to Petri dishes with PDA and cultured at 26±1°C to obtain mycelial colonies. In the phase of active growth of cultures, mycelial discs of *P. eryngii* with a diameter of 8 mm has been cut.

We investigated direct interaction of studied fungi by their ability to suppress the mycelial growth in dual culture on PDA using a rating scale for the 3 main types of reactions (A, B, C) and 4 sub-types (C_{A1}, C_{B1}, C_{A2}, and C_{B2}) by method described by Badalyan, Innocenti & Garibyan²².

To determine the inhibition growth, three discs were transferred to 250 ml flasks containing 50 ml of GPY nutrient medium and incubated at 26±1°C at static conditions. After 14 days of cultivation, surface mycelium was sterile removed, and the culture liquid was mixed with previously prepared and cooled to 40 °C GPYA nutrient medium, in a ratio of 1:1. The

²⁰ Методы экспериментальной микологии / Билай В.И. (ред). Киев : Наукова думка, 1982. 550 с.

²¹ Krupodorova T., Rybalko S., Barshteyn V. Antiviral activity of Basidiomycete mycelia against influenza type A (serotype H1N1) and herpes simplex virus type 2 in cell culture. *Virologica Sinica*. 2014. № 29 (5). P. 284–290. DOI: 10.1007/s12250-014-3486-y.

²² Badalyan S.M., Innocenti G., Garibyan N.G. Antagonistic activity of xylophilic mushrooms against pathogenic fungi of cereals in dual culture. *Phytopathologia Mediterranea*. 2002. № 41 (3). P. 220–225.

resulting mixture (a culture liquid with mycelium residues that did not grow on the surface but in the middle of the medium) was poured into Petri dishes with a diameter of 45 mm. After the medium was solidified, one micromycetes disk was introduced into the center of the Petri dish. Antifungal activity was determined at 7 days of cultivation by the percentage of growth inhibition according to the Vincent formula²³. Taking into account the peculiarity of *Penicillium* sp. the strain to formation numerous of small colonies, the degree of inhibition of its growth was assessed qualitatively: “-” no inhibition, “+” weak, “++” strong inhibition of growth (growth of macromycetes on top of pathogen culture).

Statistical analysis. All experiments were carried out in triplicate. The data were analyzed by Excel statistical functions using the Microsoft Office XP software, Statistical Package for Social Sciences, Program 11.5 Version (SPSS, Inc., 2002). Values are presented as means, with a $\pm$ standard error of the mean (SEM). Differences at $P \leq 0.05$ were considered to be significant.

2. Results and discussion

The maintenance of a pure culture mycelium and investigations of its physico-chemical parameters needed for obtaining a high production and are the first critical stage towards the success of spawn production and mushroom cultivation. It is necessary to take into account that for different isolates and strains of the same fungi species optimal growth conditions can vary. The growth of vegetative mycelium and colony morphology are an important criterion of culture characteristics for biotechnological application. The influence of nutrient media on the growth rate (fig. 1) and on the morphology of colonies (table 1, fig. 2) of *P. eryngii* was determined. The average mycelial growth rate of studied media ranged between 7.7 ± 0.3 and 12.6 ± 0.6 mm/day with the highest growth rate obtained on CZA (fig. 1). This medium without agar also was more suitable for biomass production of *P. eryngii* in other study²⁴. However, the tender, spider-like colony morphology due to very thinner mycelium was inconvenient for further work. No statistically significant differences were found for mycelium growth rate on the GPYA and PDA culture media. However, researchers have reported about different media for optimum *P. eryngii* mycelial growth: glucose peptone²⁵, yeast malt extract^{26,27,28,29}, mushroom

²³ Vincent J.M. Distortion of fungal hyphae in the presence of certain inhibitors. *Nature*. 1947. № 159. 850 p. DOI: 10.1038/159850b0.

²⁴ Janpoor J., Pourianfar H.R., Shahtahmasebi S. Study on effect of culture medium and growth conditions on Liquid Spawn king oyster mushroom (*Pleurotus eryngii*). *The International Journal of Farming and Allied Sciences*. 2017. № 6 (6). P. 154–156.

²⁵ Alam N., Shim M.J., Lee M.W., Shin P.G., Yoo Y.B. and Le T.S. Vegetative Growth and Phylogenetic Relationship of Commercially Cultivated Strains of *Pleurotus eryngii* based on ITS sequence and RAPD. *Mycobiology*. 2009. № 37 (4). P. 258–266.

²⁶ Alavi A., Goltape E.M., Kashy A., Arzani K., Asadi E. Investigation on Cultivation of Wild King Oyster Mushroom (*Pleurotus eryngii* DC: Fr. Quel) of Charmahal va

complete^{30,31}, potato-dextrose^{32,33}, lilly³⁴. Obtained our results are significant better compared to other similarly experiments of *P. eryngii* growth on MEA (4.96–5.79 mm/day), wheat extract agar (1.54–2.75 mm/day), PDA (1.68–3.04 mm/day)³⁵, and on yeast malt extract agar (0.7–4.2 mm/day)³⁶.

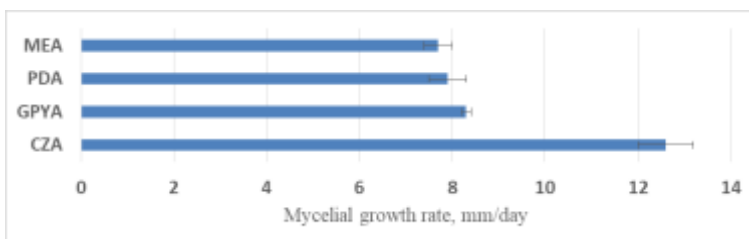


Fig.1. Effect of culture media on *P. eryngii* mycelia growth.
CZA – Czapek Dox Agar, MEA – Malt Extract Agar,
PDA – Potato Dextrose Agar, GPYA – Glucose-Peptone-Yeast Agar

Bakhtiary Province (Iran). *Proceedings of The Fourth International Iran & Russia Conference*. P. 692–696.

²⁷ Zăgrean V., Sbirciog G., Buzatu M.-A., Mândru I. Effect of Nutritive Media and pH on Mycelial Growth of some *Pleurotus eryngii* Strains in vitro. *Bulletin UASVM Horticulture*. 2016. № 73 (2). P. 276–278.

²⁸ Alam N., Shim M.J., Lee M.W., Shin P.G., Yoo Y.B. and Le T.S. Vegetative Growth and Phylogenetic Relationship of Commercially Cultivated Strains of *Pleurotus eryngii* based on ITS sequence and RAPD. *Mycobiology*. 2009. № 37 (4). P. 258–266.

²⁹ Sardar H., Ali M.A., Ayyub C.M., Ahmad R. Effects of different culture media, temperature and pH levels on the growth of wild and exotic *Pleurotus* species. *Pakistan Journal of Phytopathology*. 2015. № 27 (02). P. 139–145.

³⁰ Alam N., Shim M.J., Lee M.W., Shin P.G., Yoo Y.B. and Le T.S. Vegetative Growth and Phylogenetic Relationship of Commercially Cultivated Strains of *Pleurotus eryngii* based on ITS sequence and RAPD. *Mycobiology*. 2009. № 37 (4). P. 258–266.

³¹ Ryu J.-S., Kim M.-K., Kwon J.-H., Cho S.-H., Kim N.-K., Rho C.-W., Lee C.-H., Ro H.-S., Lee H.-S. The Growth Characteristics of *Pleurotus eryngii*. *The Korean Journal of Mycology*. 2007. № 35 (1). P. 47–53.

³² Nguyen T.M. and Ranamukhaarachchi S.L. Effect of different culture media, grain sources and alternate substrates on the mycelial growth of *Pleurotus eryngii* and *Pleurotus ostreatus*. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2020. № 23. P. 223–230.

³³ Sardar H., Ali M.A., Ayyub C.M., Ahmad R. Effects of different culture media, temperature and pH levels on the growth of wild and exotic *Pleurotus* species. *Pakistan Journal of Phytopathology*. 2015. № 27 (02). P. 139–145.

³⁴ Kim H.-K., Cheong J.-C., Chang H.-Y., Kim G.P., Cha D.-Y., Moon B.-J. The Artificial Cultivation of *Pleurotus eryngii* (I) Investigation of Mycelial Growth Conditions. *The Korean Journal of Mycology*. 1997. № 25 (4). P. 305–310.

³⁵ Zăgrean V., Sbirciog G., Buzatu M.-A., Mândru I. Effect of Nutritive Media and pH on Mycelial Growth of some *Pleurotus eryngii* Strains in vitro. *Bulletin UASVM Horticulture*. 2016. № 73 (2). P. 276–278.

³⁶ Alavi A., Goltape E.M., Kashy A., Arzani K., Asadi E. Investigation on Cultivation of Wild King Oyster Mushroom (*Pleurotus eryngii* DC: Fr. Quel) of Charmahal va Bakhtiary Province (Iran). *Proceedings of The Fourth International Iran & Russia Conference*. P. 692–696.

Table 1

Morphology of *P. eryngii* colonies on different culture media

Culture media	Morphology of colonies				
	Color	Form / Edge	Mycelial growth	Texture	Surface
PDA	white	circular / fimbriate	prostrate – aerial	cottony; rather long, single mycelial hyphae spreading in all directions	flat
GPYA	white and light yellow in the centrum of colony	circular / fimbriate	prostrate – aerial	coriaceous in the centrum and velvety; a dense mat of erect, straight hyphae, usually short	flat
CZA	white	circular / smooth	prostrate	spider-like with cotton in the centrum of colony	flat
MEA	light yellow	circular / fimbriate	prostrate – aerial	woolly; fairly long interwoven hyphae or groups of hyphae, somewhat matted, resembling woolen cloth	flat



Fig. 2. Illustration of *P. eryngii* colonies on different culture media:
a – PDA, b – GPYA, c – CZA, d – MEA

Of particular interest is the study of the patterns of mushroom growth in submerged cultivation. The production of mushroom biomass on standard and natural media are quite actual and promising trends in modern biotechnology. The influence of the nutrient medium on biomass and exopolysaccharides production of *P. eryngii* in submerged cultivation has been studied. The obtained data of the dynamics of biomass accumulation on two used liquid medium were subordinate to the general regularities of microorganism's development in submerged cultivation conditions (fig. 3). The results of the study showed that maximum amount of biomass 15.3 ± 0.2 g/l and 14.5 ± 0.8 g/l was obtained on the 8th day of cultivation on GPY medium and 10th day of cultivation on amaranth flour medium, respectively. But crude exopolysaccharides production was better established on natural media. The obtained biomass amount are slightly better than the results of the positive effect of 10-oxo-trans-8-decenoic acid on the growth of *P. eryngii* (10.2–12.6 g/l) on 12 days of cultivation¹⁴ and

significantly exceed of the results (from 1.5 mg/ml to 2.7 mg/ml) obtained on different media by submerged cultivation with and without shaking³⁷.

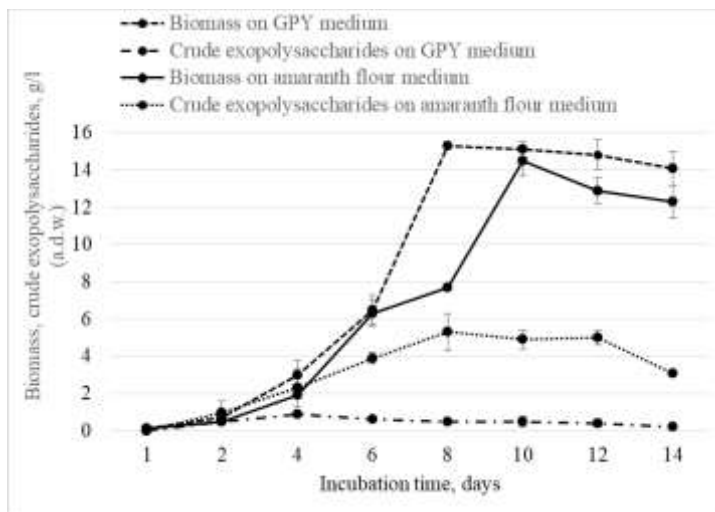


Fig. 3. Dynamics of *P. eryngii* biomass and crude exopolysaccharides production in shake flasks using different media

It's well known that temperature has significant effect on metabolic reactions of fungi. The optimum temperature for *P. eryngii* growing was $20 \pm 1^\circ\text{C}$ (fig.4). Our results are in line with those that show optimum temperature 20°C for vegetative growth rate of *P. eryngii*³⁸. In other studies, the most appropriate temperature for mycelial growth were 25°C ^{39,40}, $25\text{--}30^\circ\text{C}$ ⁴¹, 30°C ⁴². It has been reported that different *P. eryngii*

³⁷ Mau J.-L., Ma J.-T. Effect of 10-oxo-trans-8-decenoic acid on Mycelial growth of *Pleurotus eryngii*. *Fungal Science*. 2002. № 17 (1, 2). P. 1–9.

³⁸ Janpoor J., Pourianfar H.R., Shahtahmasebi S. Study on effect of culture medium and growth conditions on Liquid Spawn king oyster mushroom (*Pleurotus eryngii*). *The International Journal of Farming and Allied Sciences*. 2017. № 6 (6). P. 154–156.

³⁹ Alavi A., Goltape E.M., Kashy A., Arzani K., Asadi E. Investigation on Cultivation of Wild King Oyster Mushroom (*Pleurotus eryngii* DC: Fr. Quel) of Charmahal va Bakhtiary Province (Iran). *Proceedings of The Fourth International Iran & Russia Conference*. P. 692–696.

⁴⁰ Soyulu M.K., Boztok K., Esiyok D. Mycelial growth performance of the *Pleurotus eryngii* species complex strains on different temperatures. *ISHS Acta Horticulturae* 1123: XXIX International Horticultural Congress on Horticulture: Sustaining Lives, Livelihoods and Landscapes (IHC2014): International Symposium on High Value Vegetables, Root and Tuber Crops, and Edible Fungi Production, Supply and Demands. DOI: 10.17660/ActaHortic.2016.1123.29.

strains growth at broad range of temperature (°C): 10, 15, 20, 25, 30, where the optimum temperature were found to be 20–30°C depending on the strain of the fungus and cultivation medium⁴³.

Mycelium structure and function (in particular cell morphology, cell membrane function, the solubility of salts, the uptake of necessary nutrients) of fungi significant depends of the pH of initial medium. It was established that mycelium of *P. eryngii* could grow over a studied range of pH values with quite smaller differences. The best growth was obtained at 5.0–5.5 pH values since we did not observe a statistically significant difference in mycelial growth at these pH (fig. 5). This observation is in line with Alam et al.⁴⁴ which established that *P. eryngii* growth within pH ranging from 5~9 without any significant variation. Some researches^{45,46,47,48} found that for *P. eryngii* strains maximum mycelial growth was determined at pH 6.0.

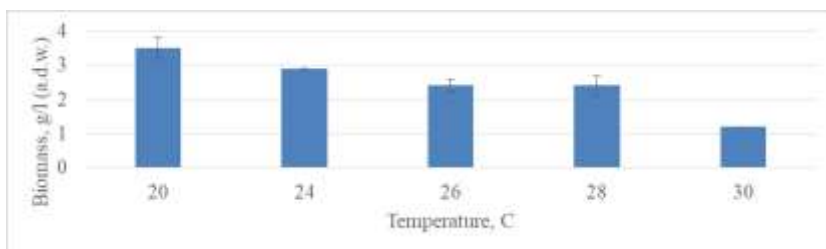


Fig 4. Effect of temperature on *P. eryngii* biomass production

⁴¹ Sardar H., Ali M.A., Ayyub C.M., Ahmad R. Effects of different culture media, temperature and pH levels on the growth of wild and exotic *Pleurotus* species. *Pakistan Journal of Phytopathology*. 2015. № 27 (02). P. 139–145.

⁴² Kim H.-K., Cheong J.-C., Chang H.-Y., Kim G.P., Cha D.-Y., Moon B.-J. The Artificial Cultivation of *Pleurotus eryngii* (I) Investigation of Mycelial Growth Conditions. *The Korean Journal of Mycology*. 1997. № 25(4). P. 305–310.

⁴³ Miyauchi, S., Kon, K., Yamachi, T. & Shimomura, M. Cultural characteristics of mycelial growth of *Pleurotus eryngii*. 1998. Nipon. Kingakakai, Kaiho. № 39 (3). P. 83–87.

⁴⁴ Ryu J.-S., Kim M.-K., Kwon J.-H., Cho S.-H., Kim N.-K., Rho C.-W., Lee C.-H., Ro H.-S., Lee H.-S. The Growth Characteristics of *Pleurotus eryngii*. *The Korean Journal of Mycology*. 2007. № 35(1). P. 47–53.

⁴⁵ Alam N., Shim M.J., Lee M.W., Shin P.G., Yoo Y.B. and Le T.S. Vegetative Growth and Phylogenetic Relationship of Commercially Cultivated Strains of *Pleurotus eryngii* based on ITS sequence and RAPD. *Mycobiology*. 2009. № 37 (4). P. 258–266.

⁴⁶ Zăgrean V., Sbirciog G., Buzatu M.-A., Mândru I. Effect of Nutritive Media and pH on Mycelial Growth of some *Pleurotus eryngii* Strains in vitro. *Bulletin UASVM Horticulture*. 2016. № 73 (2). P. 276–278.

⁴⁷ Alam N., Shim M.J., Lee M.W., Shin P.G., Yoo Y.B. and Le T.S. Vegetative Growth and Phylogenetic Relationship of Commercially Cultivated Strains of *Pleurotus eryngii* based on ITS sequence and RAPD. *Mycobiology*. 2009. № 37 (4). P. 258–266.

⁴⁸ Sardar H., Ali M.A., Ayyub C.M., Ahmad R. Effects of different culture media, temperature and pH levels on the growth of wild and exotic *Pleurotus* species. *Pakistan Journal of Phytopathology*. 2015. № 27 (02). P. 139–145.

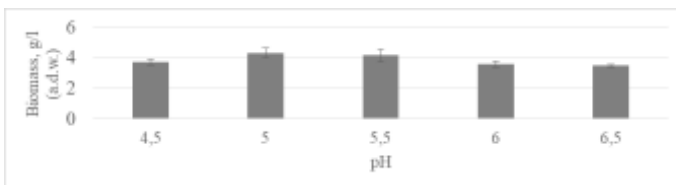


Fig. 5. Effect of initial pH on *P. eryngii* biomass production

The studying of the trophic needs is important for understanding the physiology of mushroom growth. Carbon and nitrogen sources are of paramount importance since they play an important role in growth and development processes. Carbon is needed for synthesis of living cell substances and is involved in oxidation processes in which it is the only one source of energy. Our work indicates that *P. eryngii* can utilize a broad range of carbon sources, such as monosaccharides, disaccharides, and polysaccharides (fig 6). But arabinose in concentration 20g/l was the most suitable carbon source for *P. eryngii* biomass production (fig. 7). This finding is in line with the ecology of this fungi, which is a weak parasite since arabinose is one of the widespread reserve substance of Apiaceae plants (*Eryngium* spp. and *Ferula* spp.) on the roots naturally grow *P. eryngii*. In the previous reports *P. eryngii* needed for the growth various sources of carbon: dextrin, followed by fructose, mannose and maltose⁴⁹, glucose (3–4%) and dextrin (5%)⁵⁰, glucose, starch, and sucrose⁵¹.

Nitrogen-containing compounds play a significant role in metabolism of fungi. Among the nitrogen sources used in this study, asparagine was found to be the best nitrogen source for biomass production of *P. eryngii* (fig. 8). It was established that asparagine in concentration 0.8–1.6 g/l supported biomass synthesis at the same level (fig. 9). In other study⁵², casamino acid (0.12%) was the most appropriated nitrogen source for *P. eryngii* mycelial growth. However good growth was obtained in medium with serine,

⁴⁹ Alam N., Shim M.J., Lee M.W., Shin P.G., Yoo Y.B. and Le T.S. Vegetative Growth and Phylogenetic Relationship of Commercially Cultivated Strains of *Pleurotus eryngii* based on ITS sequence and RAPD. *Mycobiology*. 2009. № 37 (4). P. 258–266.

⁵⁰ Kim H.-K., Cheong J.-C., Chang H.-Y., Kim G.P., Cha D.-Y., Moon B.-J. The Artificial Cultivation of *Pleurotus eryngii* (I) Investigation of Mycelial Growth Conditions. *The Korean Journal of Mycology*. 1997. № 25 (4). P. 305–310.

⁵¹ Altaf S.A., Umar D.M., Muhammad M.S. Production of Xylanase Enzyme by *Pleurotus eryngii* and *Flamulina velutipes* Grown on Different Carbon Sources under Submerged Fermentation. *World Applied Sciences Journal 8 (Special Issue of Biotechnology & Genetic Engineering)*. 2010. P. 47–49.

⁵² Kim H.-K., Cheong J.-C., Chang H.-Y., Kim G.P., Cha D.-Y., Moon B.-J. The Artificial Cultivation of *Pleurotus eryngii* (I) -Investigation of Mycelial Growth Conditions. *The Korean Journal of Mycology*. 1997. № 25(4). P. 305–310.

glutamic acid, asparagine, alanine, and urea. Ammonium acetate was found to be the best mycelial growth of *P. eryngii*, followed by arginine and urea⁵³.

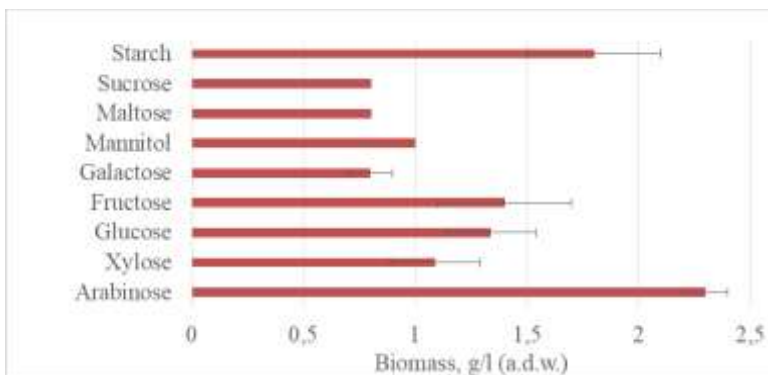


Fig. 6. Effect of carbon sources on *P. eryngii* biomass production

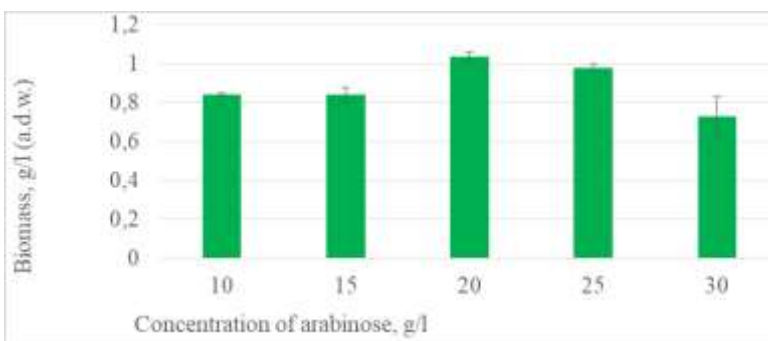


Fig. 7. Effect of arabinose concentration on *P. eryngii* biomass production

Thus, taking into account the results of the conducted research and analysis of literature data, basic needs (temperature, pH, carbon and nitrogen sources) of fungi growth is quite specifically for every strains or isolates. The understanding of the physiological needs of fungi and observing their optimal cultivation conditions will contribute to obtaining their high productivity.

⁵³ Alam N., Shim M.J., Lee M.W., Shin P.G., Yoo Y.B. and Le T.S. Vegetative Growth and Phylogenetic Relationship of Commercially Cultivated Strains of *Pleurotus eryngii* based on ITS sequence and RAPD. *Mycobiology*. 2009. № 37 (4). P. 258–266.

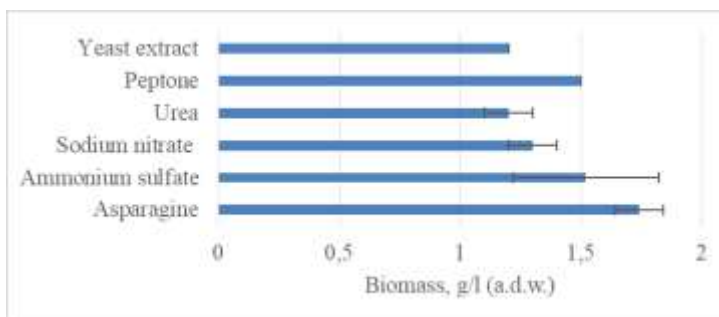


Fig. 8. Effect of nitrogen sources on *P. eryngii* biomass production

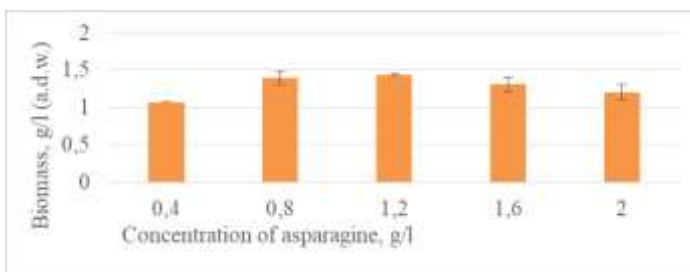


Fig. 9. Effect of asparagine concentration on *P. eryngii* biomass production

The growing of basidiomycete's biomass in controlled conditions is the important direction in the development of new drugs. Therefore, investigations aimed at studying the therapeutic properties of fungi are of particular importance. And it opens up new prospects for the use of biomass of fungi and their metabolites obtained in culture. It was established that *P. eryngii* possessed different pharmacological activities: anticancer, antioxidant, antimicrobial, anti-allergic, antihypercholesterolic, antiosteoporotic, immunomodulating^{54,55}. Research on antiviral, antibacterial, and antagonistic activity is gaining significant attention.

The prevention and treatment of viral diseases remains an urgent problem in modern medicine. Virus infection is one of the challenging global issues

⁵⁴ Zhiming F., Liu Y., Zhang Q. A Potent Pharmacological Mushroom: *Pleurotus eryngii*. *Fungal Genomics and Biology*. 2016. № 6. P. 139. DOI: 10.4172/2165-8056.1000139.

⁵⁵ Staji M., Vukojevi J. and Duleti-Lauševi S. Biology of *Pleurotus eryngii* and role in biotechnological processes: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*. 2009. № 29 (1). P. 55–66. DOI: 10.1080/07388550802688821.

with regular widespread epidemics or pandemics resulting in high mortality worldwide⁵⁶. We investigated *in vitro* the antiviral activity of *P. eryngii* mycelia obtained on culture medium with amaranth flour against influenza virus A/FM/1/47 [H1N1] and against herpes virus type 2 (HSV). In general, it should be noted slight antiviral activity of *P. eryngii* mycelia. Extracts from *P. eryngii* mycelia inhibited the reproduction of influenza virus strain A/FM/1/47(H1N1)in MDCK cells reducing the infectious titre by 2.0 lg ID50⁵⁷. However, mycelial extract of this fungus was inactivity against HSV-2. Previously, it was established, that the protease from *P. eryngii* designated pleureryn was active against HIV-1 growth with an IC50 of 2.2 µM by inhibiting HIV-1 reverse transcriptase. A protease was isolated from fresh fruiting bodies of *P. eryngii*, caused (23.1±0.6)% and (91.4±3.2)% inhibition of HIV-1 reverse transcriptase at 3 and 30mM, respectively⁵⁸.

At the same time, the expediency of finding new highly effective antimicrobial drugs and raw materials for medical purposes is undeniable. The feasibility of such studies is also due to the prevalence of resistance to antibacterial and antifungal drugs. It's known that fungi need antibacterial and antifungal compounds to survive in their natural environment⁵⁹. We studied mycelium and culture liquid of *P. eryngii* cultivated on two liquid media: glucose-peptone-yeast agar culture medium and natural liquid medium with amaranth flour⁶⁰. It should be noted that the use of the natural medium for the cultivation of the fungus allowed us to establish the presence of antibacterial activity. *P. eryngii* mycelium cultivated on amaranth flour medium showed moderate antibacterial activity only against *Bacillus subtilis* (zone of inhibition – 10.0±0.0mm). Previously, the influence of cultivation substrates (various agrowastes) on the antimicrobial activity of fruiting bodies *P. eryngii* var. *ferulae* was also demonstrated⁶¹. Studied samples of *P. eryngii* (mycelium and culture liquid) were inactive against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. Similar results – moderate antibacterial activity against *B. subtilis* and *E. coli* were

⁵⁶ Zhiming F., Liu Y., Zhang Q. A Potent Pharmacological Mushroom: *Pleurotus eryngii*. *Fungal Genomics and Biology*. 2016. № 6. P. 139. DOI:10.4172/2165-8056.1000139.

⁵⁷ Krupodorova T., Rybalko S., Barshteyn V. Antiviral activity of Basidiomycete mycelia against influenza type A (serotype H1N1) and herpes simplex virus type 2 in cell culture. *Virologica Sinica*. 2014. № 29 (5). P. 284–290. DOI: 10.1007/s12250-014-3486-y.

⁵⁸ Wang H, Ng T.B. Pleureryn, a novel protease from fresh fruiting bodies of the edible mushroom *Pleurotus eryngii*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2001. № 289. P. 750–755.

⁵⁹ Yamaç M., Bilgili F. Antimicrobial Activities of Fruit Bodies and/or Mycelial Cultures of Some Mushroom Isolates. *Pharmaceutical Biology*. 2006. № 44 (9). P. 660–667. DOI: 10.1080/13880200601006897.

⁶⁰ Zhiming F., Liu Y., Zhang Q. A Potent Pharmacological Mushroom: *Pleurotus eryngii*. *Fungal Genomics and Biology*. 2016. № 6. P. 139. DOI: 10.4172/2165-8056.1000139.

⁶¹ Akyuz M., Kirbag S. Antimicrobial activity of *Pleurotus eryngii* var. *ferulae* grown on various agro-wastes. *EurAsian Journal of BioSciences*. 2009. № 3. P. 58–63.

demonstrated by other authors in submerged culture⁶². Some studies reported that *P. eryngii* extracts performed inhibitory property against a group of bacterial reference strains of medical relevance⁶³.

Continuing a series of studies of the therapeutic activity of *P. eryngii*, we investigated the antifungal activity of its mycelium by direct interactions with micromycetes and of cultural liquid with mycelium fragments by evaluation the growth inhibition of micromycetes in percentage in dual culture. It is known that antibacterial and antifungal activities often correlate with each other. But in our case, the antifungal activity of *P. eryngii* was more pronounced than the antibacterial. The direct interactions between all tested fungi shown different results. The best result (replacement overgrowth) was obtained in the case of *P. eryngii* and *Saccharomycetaceae* fungi cultivation: complete, replacement after initial deadlock with mycelial contact (subtype C_{A2}) was observed with *I. orientalis* and *C. albicans* 17/138; partial replacement (subtype C_{A1}) – with clinical isolates *C. albicans* 311 and 319; replacement overgrowth without initial deadlock (type C) – with *C. albicans* 315. It was established mutual inhibition when neither organism was able to overgrow the other at mycelial contact of *P. eryngii* and *A. niger*. In addition, subtype C_{A1} was characteristic during cultivation *P. eryngii* and *Penicillium* sp. However, a partial growth of *Mucor* sp. on colony *P. eryngii* was observed. The calculation of the antagonistic index (AI), calculated using the well-known formula⁶⁴, indicates significant antifungal activity of *P. eryngii*. AI for *P. eryngii* was 23.5 (13–14 result from 30 studied macromycetes).

We obtained a similar antifungal activity of mycelium fragments and culture liquid of *P. eryngii* obtained by cultivation in a liquid potato-dextrose medium. High antifungal activity of *P. eryngii* was found in our study also against *Saccharomycetaceae* fungi, which had 100% growth inhibition of *I. orientalis* and all *C. albicans* strains. The inhibition of *A. niger* growth was established at 57.6%. *P. eryngii* was less effective against *Penicillium* sp. A weak effect of *P. eryngii* was observed on the ability of *Penicillium* sp. to the formation of numerous small colonies. Wang and Ng⁶⁵ isolated from fruiting bodies of *P. eryngii* an antifungal peptide designated as eryngin

⁶² Краснопольская Л.М., Тренин А.С., Бычкова О.П., Цвигун Е.А., Джавахян Б.Р. Погруженная культура *Pleurotus eryngii*: антибиотические свойства и способность к образованию ингибиторов биосинтеза стеролов. *Universum: Химия и биология*. 2015. № 11 (18). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/2703>.

⁶³ Zhiming F., Liu Y., Zhang Q. A Potent Pharmacological Mushroom: *Pleurotus eryngii*. *Fungal Genomics and Biology*. 2016. № 6. P. 139. DOI:10.4172/2165-8056.1000139.

⁶⁴ Badalyan S.M., Innocenti G., Garibyan N.G. Antagonistic activity of xylotrophic mushrooms against pathogenic fungi of cereals in dual culture. *Phytopathologia Mediterranea*. 2002. № 41 (3). P. 220–225.

⁶⁵ Wang H., Ng T.B. Eryngin, a novel antifungal peptide from fruiting bodies of the edible mushroom *Pleurotus eryngii* isolated from fruiting bodies of the mushroom *Pleurotus eryngii*. *Peptides*. 2004. № 25 (1). P. 1–5.

inhibited mycelial growth of *Fusarium oxysporum* and *Mycosphaerella arachidicola*.

Thus, the mycelium and culture liquid of *P. eryngii* obtained on different media have insignificant antiviral, antibacterial activity and possess relative strong antifungal action.

CONCLUSIONS

The understanding of the impact of nutritional requirements of mushrooms is a key component toward designing efficient biotechnology strategies. Obtaining the high yield of fungi biomass depends on many factors, first of all, on satisfaction the needs of mushrooms for nutrients, which is directly dependent on the nutrient medium. Among these factors also: medium acidity, temperature, incubation period, cultivation method. Moreover, these factors are unique for each strain of fungi. The average mycelial growth rate on Czapek Dox Agar, Malt Extract Agar, Potato Dextrose Agar, Glucose-Peptone-Yeast Agar composed media ranged between 7.7 ± 0.3 and 12.6 ± 0.6 mm/day with the highest obtained on Czapek Dox Agar. Temperature 20°C and pH values between 5.0–5.5, presence of arabinose (concentration – 20g/l) and asparagine (concentration 0.8–1.6 g/l) gave the best results for *P. eryngii* biomass synthesis. The biomass and exopolysaccharides synthesis of *P. eryngii* varied depending on the media employed. Considering the insignificant difference of biomass formation on the studied media and the best indicators of the synthesis of exopolysaccharides on the natural medium, amaranth flour medium is more appropriated medium for these purposes.

The growing of fungi biomass in controlled conditions is an actually direction in the development of new drugs with low toxicity. *P. eryngii* mycelium and its culture liquid obtained on different media have some therapeutically activities: slight antiviral against influenza virus strain A/FM/1/47(H1N1) with the reducing of the infectious titre by 2.0 lg ID₅₀, insignificant antibacterial activity against *Bacillus subtilis* (zone of inhibition – 10.0 ± 0.0 mm) and strong antifungal action against *Issatchenkia orientalis*, *Candida albicans* strains including clinical isolates, good effect against *A. niger* and less effective against *Penicillium* sp.

In general, the biomass production of the fungus largely depends on most of the studied factors, such as temperature, duration and culture medium, sources of nitrogen and carbon. Only the acidity of the medium had a negligible effect of biomass accumulation. The influence of the medium cultivation on mycelial growth, morphology of colonies, crude exopolysaccharides production and on the manifestation of antibacterial activity was also established.

Obtained results serve as a base or provide information of nutritional requirements for *P. eryngii* growth and of its some therapeutically potential.

The strategies used in this study can help increasing vegetative growth and can be useful by substrates choosing for *P. eryngii* cultivation.

SUMMARY

Last time of considerable interest is one of the important edible mushrooms *Pleurotus eryngii*, which fruit bodies possesses numerous medicinal properties. The main factors that affected on *P. eryngii* mycelium growth and its therapeutic effect have been studied fragmentary. Thus, the optimizing the growth conditions and synthesis of therapeutically active metabolites is relevant.

The highest mycelial growth rate has been obtained in this work on Czapek Dox Agar. Temperature 20°C and pH values between 5.0–5.5, presence of arabinose and asparagine gave the best results for *P. eryngii* biomass synthesis.

P. eryngii mycelium and its culture liquid demonstrated some therapeutic activities: slight antiviral against influenza virus strain A/FM/1/47(H1N1), insignificant antibacterial activity against *Bacillus subtilis* and strong antifungal action against *Issatchenkia orientalis*, *Candida albicans* strains including clinical isolates, good effect against *Aspergillus niger* and was less effective against *Penicillium* sp.

REFERENCES

1. Zhiming F., Liu Y., Zhang Q. A Potent Pharmacological Mushroom: *Pleurotus eryngii*. *Fungal Genomics and Biology*. 2016. № 6. P. 139. DOI: 10.4172/2165-8056.1000139.
2. Staji M., Vukojevi J. and Duleti-Lauševi S. Biology of *Pleurotus eryngii* and role in biotechnological processes: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*. 2009. № 29 (1). P. 55–66. DOI: 10.1080/07388550802688821.
3. Gregori A., Švagelj M., Pohleven J. Cultivation Techniques and Medicinal Properties of *Pleurotus* spp. *Food Technology and Biotechnology*. 2007. № 45 (3). P. 238–249.
4. Barshteyn V., Krupodorova T. Utilization of agro-industrial waste by higher mushrooms: modern view and trends. *The Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*. 2016. № 5 (6). P. 563–577. DOI: 10.15414/jmbfs.2016.5.6.563-577.
5. Haasan F.R.H., Medany G.M., Hussein A.S.D. Cultivation of the King Oyster Mushroom (*Pleurotus eryngii*) in Egypt. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2010. № 4 (1). P. 99–105.
6. Moonmoon M., Uddin Md.N., Ahmed S., Shelly N.J., Khan Md.A. Cultivation of different strains of king oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*) on sawdust and rice straw in Bangladesh. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2010. № 17. P. 341–345.

7. Choi U.K., Lee O.H., Kim Y.C. Effect of calcinated oyster shell powder on growth, yield, spawn run, and primordial formation of king oyster mushroom (*Pleurotus eryngii*). *Molecules*. 2011. № 10. 16 (3). P. 2313–2322. DOI: 10.3390/molecules16032313.
8. Xie C., Yan L., Gong W., Zhu Z., Tan S., Chen D., Zhenxiu H., Peng Y. Effects of Different Substrates on Lignocellulosic Enzyme Expression, Enzyme Activity, Substrate Utilization and Biological Efficiency of *Pleurotus Eryngii*. *Cellular Physiology and Biochemistry*. 2016. № 39. P. 1479–1494.
9. Atila F. Determining the Effects of Container Types on Yield and Fruitbody Features of *Pleurotus eryngii* Strains. *International Journal of Crop Science and Technology*. 2017. № 3 (1). P. 7–14.
10. Alavi A., Goltape E.M., Kashy A., Arzani K., Asadi E. Investigation on Cultivation of Wild King Oyster Mushroom (*Pleurotus eryngii* DC: Fr. Quel) of Charmahal va Bakhtiary Province (Iran). *Proceedings of The Fourth International Iran & Russia Conference*. P. 692–696.
11. Soylu M.K., Boztok K., Esiyok D. Mycelial growth performance of the *Pleurotus eryngii* species complex strains on different temperatures. *ISHS Acta Horticulturae 1123: XXIX International Horticultural Congress on Horticulture: Sustaining Lives, Livelihoods and Landscapes (IHC2014): International Symposium on High Value Vegetables, Root and Tuber Crops, and Edible Fungi Production, Supply and Demands*. DOI: 10.17660/ActaHortic.2016.1123.29.
12. Zăgrean V., Sbirciog G., Buzatu M.-A., Mândru I. Effect of Nutritive Media and pH on Mycelial Growth of some *Pleurotus eryngii* Strains in vitro. *Bulletin UASVM Horticulture*. 2016. № 73 (2). P. 276–278.
13. Nguyen T.M. and Ranamukhaarachchi S.L. Effect of different culture media, grain sources and alternate substrates on the mycelial growth of *Pleurotus eryngii* and *Pleurotus ostreatus*. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2020. № 23. P. 223–230.
14. Mau J.-L., Ma J.-T. Effect of 10-oxo-trans-8-decenoic acid on Mycelial growth of *Pleurotus eryngii*. *Fungal Science*. 2002. № 17 (1, 2). P. 1–9.
15. Janpoor J., Pourianfar H.R., Shahtahmasebi S. Study on effect of culture medium and growth conditions on Liquid Spawn king oyster mushroom (*Pleurotus eryngii*). *The International Journal of Farming and Allied Sciences*. 2017. № 6 (6). P. 154–156.
16. Krupodorova T.A., Barshteyn V.Yu., Kizitska T.O., Pokas E.V. Effect of cultivation conditions on mycelial growth and antibacterial activity of *Lentinula edodes* and *Fomitopsis betulina*. *Czech Mycoljgy*. 2019. № 71 (2). P. 167–186.
17. Bisko N.A, Lomberg M.L., Mytropolska N.Y., Mykchaylova O.B. The IBK mushroom culture collection. *National Academy of Sciences of the Ukraine*. Kyiv : Alterpres. 120 p.

18. Бабицкая В.Г. Базидиальные грибы – субстанция для получения функциональных препаратов. *Материалы международной конференции «Современное состояние и перспективы развития микробиологии и биотехнологии»*. Минск, 2004. С. 230–232.

19. Методы экспериментальной микологии / Билай В.И. (ред). Киев : Наукова думка, 1982. 550 с.

20. Krupodorova T., Rybalko S., Barshteyn V. Antiviral activity of Basidiomycete mycelia against influenza type A (serotype H1N1) and herpes simplex virus type 2 in cell culture. *Virologica Sinica*. 2014. № 29 (5). P. 284–290. DOI: 10.1007/s12250-014-3486-y.

21. Badalyan S.M., Innocenti G., Garibyan N.G. Antagonistic activity of xylotrophic mushrooms against pathogenic fungi of cereals in dual culture. *Phytopathologia Mediterranea*. 2002. № 41 (3). P. 220–225.

22. Vincent J.M. Distortion of fungal hyphae in the presence of certain inhibitors. *Nature*. 1947. № 159. 850 p. DOI:10.1038/159850b0.

23. Alam N., Shim M.J., Lee M.W., Shin P.G., Yoo Y.B. and Le T.S. Vegetative Growth and Phylogenetic Relationship of Commercially Cultivated Strains of *Pleurotus eryngii* based on ITS sequence and RAPD. *Mycobiology*. 2009. № 37 (4). P. 258–266.

24. Sardar H., Ali M.A., Ayyub C.M., Ahmad R. Effects of different culture media, temperature and pH levels on the growth of wild and exotic *Pleurotus* species. *Pakistan Journal of Phytopathology*. 2015. № 27 (02). P. 139–145.

25. Ryu J.-S., Kim M.-K., Kwon J.-H., Cho S.-H., Kim N.-K., Rho C.-W., Lee C.-H., Ro H.-S., Lee H.-S. The Growth Characteristics of *Pleurotus eryngii*. *The Korean Journal of Mycology*. 2007. № 35 (1). P. 47–53.

26. Kim H.-K., Cheong J.-C., Chang H.-Y., Kim G.P., Cha D.-Y., Moon B.-J. The Artificial Cultivation of *Pleurotus eryngii* (I) Investigation of Mycelial Growth Conditions. *The Korean Journal of Mycology*. 1997. № 25 (4). P. 305–310.

27. Miyauchi, S., Kon, K., Yamachi, T. & Shimomura, M. Cultural characteristics of mycelial growth of *Pleurotus eryngii*. 1998. Nipon. Kingakakai, Kaiho. № 39 (3). P. 83–87.

28. Altaf S.A., Umar D.M., Muhammad M.S. Production of Xylanase Enzyme by *Pleurotus eryngii* and *Flamulina velutipes* Grown on Different Carbon Sources under Submerged Fermentation. *World Applied Sciences Journal 8 (Special Issue of Biotechnology & Genetic Engineering)*. 2010. P. 47–49.

29. Wang H, Ng T.B. Pleureryn, a novel protease from fresh fruiting bodies of the edible mushroom *Pleurotus eryngii*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2001. № 289. P. 750–755.

30. Yamaç M., Bilgili F. Antimicrobial Activities of Fruit Bodies and/or Mycelial Cultures of Some Mushroom Isolates. *Pharmaceutical Biology*. 2006. № 44 (9). P. 660–667. DOI: 10.1080/13880200601006897.

31. Krupodorova T.A., Barshteyn V.Yu., Zabeida E.F., and Pokas E.V. Antibacterial Activity of Macromycetes Mycelia and Culture Liquid. *Microbiology and Biotechnology Letters*. 2016. № 44 (3). P. 246–253. DOI: 10.4014/mbl.1603.03003.

32. Akyuz M., Kirbag S. Antimicrobial activity of *Pleurotus eryngii* var. *ferulae* grown on various agro-wastes. *EurAsian Journal of BioSciences*. 2009. № 3. P. 58–63.

33. Краснопольская Л.М., Тренин А.С., Бычкова О.П., Цвигун Е.А., Джавахян Б.Р. Погруженная культура *Pleurotus eryngii*: антибиотические свойства и способность к образованию ингибиторов биосинтеза стеролов. *Universum: Химия и биология*. 2015. № 11 (18). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/2703>.

34. Wang H., Ng T.B. Eryngin, a novel antifungal peptide from fruiting bodies of the edible mushroom *Pleurotus eryngii* isolated from fruiting bodies of the mushroom *Pleurotus eryngii*. *Peptides*. 2004. № 25 (1). P. 1–5.

Information about authors:

Krupodorova T. A.,

Candidate of Biological Sciences,
Senior Researcher of the Laboratory for Extraction of Vegetable Raw
Materials and Bioconversion
Institute of Food Biotechnology and Genomics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
2a, Osipovskogo Str., Kyiv, 04123, Ukraine;

Barshteyn V. Yu.

Candidate of Technical Sciences,
Head of the Laboratory for Extraction
of Vegetable Raw Materials and Bioconversion
Institute of Food Biotechnology and Genomics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
2a, Osipovskogo Str., Kyiv, 04123, Ukraine

РАВНОВЕСИЕ ИОННОГО ОБМЕНА НА ОКСИГИДРАТНЫХ СОРБЕНТАХ, ОСЛОЖНЕННОЕ ДИСПЕРСИЕЙ ОБМЕННЫХ ЦЕНТРОВ ПО КОНСТАНТЕ ОБМЕНА

Кудрявцев П. Г.

ВВЕДЕНИЕ

Оксигидраты металлов представляют собой неорганические полимерные трехмерные наноструктурированные материалы. В последние годы они находят все большее применение в различных областях современных высоких технологий: в качестве сорбентов, носителей для катализаторов, наполнителей в полимерах, связующих в неорганических композитах. Их функциональные свойства во многом определяются характером поверхностных активных центров. Так, с этим явлением связывается непостоянство констант обмена в зависимости от степени их замещения. В литературе неоднократно обсуждалась причина неоднородности активных центров на поверхности оксигидратов металлов – неорганических полимеров, в т. ч. получаемых золь-гель. Так, с этим явлением связывалось непостоянство константы обмена у неорганических сорбентов в зависимости от степени обмена¹.

Неоднородность активных центров оксигидратов может быть обусловлена химическими факторами, например, наличием в структуре ионов гидроксония, гидроксо-, оксо- или оловых групп, а также различным образом координированной воды. С другой стороны, активные центры и функциональные группы одной и той же химической природы могут иметь различные характеристики, обусловленные физической неоднородностью материала и их ближайшим окружением. Так, в кристаллических оксигидратах одни и те же функциональные группы могут располагаться в различных кристаллографических позициях и на различных местах поверхности кристаллитов, что обуславливает их энергетическую неоднородность². Кроме этого, неоднородность активных центров может быть

¹ Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Ленинград : Химия, 1970. С. 108.

² Белинская Ф.А. Неорганические иониты. *Иониты в химической технологии*. Ленинград, 1982. С. 158–203.

обусловлена взаимным влиянием сорбируемых ионов при их размещении в матрице ионообменника³.

Такое обилие различных факторов, оказывающих влияние на константы сорбции и ионного обмена, и приводят к значительным отклонениям их значений в обе стороны от некоторой идеальной величины. Таким образом, у оксигидратных материалов спектр активных центров не носит вид δ -функции и представляет собой некоторое распределение, часто полимодального характера. Этот эффект наблюдается при анализе данных по потенциометрическому титрованию в некоторых оксигидратах и выражается в сложном асимметричном характере перегибов на кривых потенциометрического титрования. Так, у оксигидрата титана (IV) вообще не представляется возможным выделить отдельные центры, что выражается в различной их оценке у разных авторов⁴. У гидратированных оксидов MnO_2 ⁵ и Nb_2O_5 ⁶ эти перегибы на кривых потенциометрического титрования более четко выражены, чем у TiO_2 , но их симметрия далека от идеальной. В связи с этим становится понятным, почему при описании сорбционного равновесия на оксигидратных материалах с помощью дискретных зависимостей хорошие результаты получаются лишь при неограниченном возрастании количества активных центров. Однако для описания ионообменного равновесия на оксигидратных ионообменниках применяют преимущественно дискретные зависимости, такие, как модель полифункционального ионита⁷ или модель ступенчатого обмена⁸. В некоторых случаях эти модели хорошо описывают истинные зависимости только при неограниченном возрастании числа сортов обменных центров или ступеней обмена. В работах⁹ была сделана попытка определения функции распределения

³ Ласкорин Б.Н., Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Денисов В.И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение. Москва : Атомиздат, 1977. 304 с.

⁴ Вольхин В.В., Онорин С.А. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12. № 8. С. 14–15.

⁵ Онорин С.А., Вольхин В.В., Змльберман М.В., Ходяшев Н.Б. Синтез катионитов с повышенной обменной емкостью. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1978. Т. 14. С. 150–153.

⁶ Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. Неорганический ионообменник ИСН-1, селективный к ионам лития. *Изв. ВУЗ. Цветная металлургия*. 1977. № 3. С. 50–53.

⁷ Белинская Ф.А. Неорганические иониты. *Иониты в химической технологии*. Ленинград, 1982. С. 158–203.

⁸ Белинская Ф.А. Ступенчатое ионообменное равновесие. Модельные представления. *Вестник ЛГУ*. 1983. № 22. С. 42–48.

⁹ Бобыренко Ю.Я. Распределение кислотных и основных групп поверхности рутила по величине констант диссоциации. *Журнал физической химии*. 1978. Т. 92. № 56. С. 1488–1490; Бобыренко Ю.Я. О потенциометрическом методе определения электроповерхностных свойств дисперсных материалов. *Коллоидный журнал*. Т. 48. № 4. С. 649–653.

обменных центров по константе обмена для гидратированного TiO_2 . Однако предложенная методика носила приближенный характер, а некоторые предположения не имели строгого доказательства.

В связи с этим в данной работе была предпринята попытка построения кривой потенциометрического титрования на основе функции распределения обменных центров по константе обмена. Функция распределения обменных центров по константе обмена была предложена в работах¹⁰ для описания изотермы обмена на органических ионитах, а в работе¹¹ – для равновесия обмена на неорганических оксигидратных сорбентах.

Рассмотрим процесс катионного обмена (для анионного обмена функциональные зависимости подобны):



Для количественного описания ионообменного равновесия обычно применяют уравнение изотермы обмена в форме закона действующих масс¹². Изотерма обмена – это зависимость эквивалентной доли одного из обменивающихся ионов в твердой фазе (E_a) от эквивалентной доли этого же иона в растворе (a_A). В общем виде это уравнение можно записать в следующей форме:

$$K = \frac{E_B^{1/z_B} a_A^{1/z_A}}{E_A^{1/z_A} a_B^{1/z_B}} \quad (2)$$

где: K – коэффициент равновесия (константа обмена); E_A и E_B – концентрации противоионов А и В в фазе ионита; a_A и a_B активности противоионов в растворе.

Условиями применимости (2) являются равноценность всех связей каждого из двух обменивающихся ионов во всей массе ионита, т. е. условие монофункциональности ионита, а также независимость коэффициентов активности ионов a_A и a_B в твердой фазе от степени замещения¹³.

¹⁰ Рогинский С.З. Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы теории. Москва : Наука, 1979.

¹¹ Кудрявцев П.Г. Равновесие ионного обмена на оксигидратных сорбентах, осложненное дисперсией обменных центров по константе обмена. *Журнал физ. Химии*. 1987. Т. 61. № 3. С. 848–851.

¹² Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Ленинград : Химия, 1970. С. 108; Никольский Б.П., Парамонова В.И. Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором. *Усп. хим.* 1939. Т. 8. С. 1535–1537.

¹³ Никольский Б.П. О классификации ионитов в свете современной теории обмена ионов. *Хроматография*. Ленинград, 1956. С. 5–15.

Для более строго описания равновесия ионного обмена Гельферихом¹⁴ был предложен способ расчета коэффициентов активности в твердой фазе и термодинамических констант обмена, в котором ионообменник рассматривался как твердый раствор. Используя этот подход, уравнение (2) стали широко применять для описания обмена на различных ионитах, на которых обмен протекает без перестройки кристаллической структуры полимерного каркаса. При таком подходе в коэффициенты активности формально включаются все факторы, приводящие к отклонению экспериментальных данных от выполнения уравнения (2).

Однако, на наш взгляд, более полезными для понимания характера взаимодействий в твердой фазе являются анализ изменений и выявление причин этих изменений, поиски других форм функциональной зависимости, отвечающих уравнению (2), а в более общем виде – уравнению (28).

Как известно, растворы, твердые тела и такие системы, как неорганические ионообменные материалы и процессы, протекающие в них, не поддаются описанию посредством одних только законов динамики и электростатики. В этих системах при ионном обмене протекают процессы, ход которых невозможно предсказать совершенно точно. Поэтому подобные процессы называются случайными, а их структуры, в свою очередь, также носят случайный характер. Здесь случайность проявляется как следствие неполноты знаний исследователя обо всех деталях исследуемой системы, о ее прошлом и о воздействиях, которым она подвергается в результате протекающих в ней процессов. Другим факторам случайность может быть присуща в силу их физической природы. В любом случае для описания случайных явлений следует применять статистические методы. В частности, это относится к неорганическим ионообменным материалам как макроскопическим системам, состоящим из очень большого числа атомов, молекулярных образований и структурных элементов. Теоретически возможно записать в символической форме уравнения, описывающие поведение всех элементов, входящих в состав макросистемы, с учетом всех действующих на них сил. Но из-за многочисленности этих уравнений их решению препятствуют непреодолимые математические трудности. Поэтому для количественного описания данной системы необходимо использовать методы, основанные на понятии вероятности, с использованием статистического подхода.

¹⁴ Гельферих Ф. Иониты. Издательство иностранной литературы. Москва, 1962. 490 с.

1. Причины возникновения неоднородности обменных центров у неорганических ионообменных материалов

Обычно значение константы диссоциации K_a уменьшается с увеличением степени замещения одних ионов в ионообменнике на другие ионы даже в случае обмена ионов с одинаковыми зарядами, когда исключен эффект зарядовой селективности. Часты случаи, когда для монофункциональных ионитов наблюдаются более сложные зависимости. Соответственно, на изотермах обмена выявляются несимметричность, точки перегиба, пологие участки, характерные для обмена на полифункциональных ионитах¹⁵.

Такое проявление полифункциональности для органических ионитов принято объяснять возникновением химической неоднородности, обусловленной технологическими отклонениями при их синтезе¹⁶. Для неорганических ионитов проявление полифункциональности связывают с содержанием групп различной природы, с существованием нескольких неравноценных позиций расположения противоионов в кристаллической структуре ионообменного материала¹⁷. В связи с этим была достаточно подробно разработана термодинамика обмена ионов на полифункциональных ионитах¹⁸. В литературе описаны две основных модели возникновения полифункциональности в неорганических ионообменных материалах. Первая представляет собой модель полифункционального ионообменника, а вторая носит название модели ступенчатого обмена.

В соответствии с моделью полифункционального ионообменника он имеет n -сортov активных групп или активных центров, последовательность участия которых в обмене определяется значениями частных констант обмена. Для случая реакции, соответствующей уравнению (1), это константы кислотности обменных

¹⁵ Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Ленинград : Химия, 1970. С. 108; Белинская Ф.А. Неорганические иониты. *Иониты в химической технологии*. Ленинград, 1982. С. 158–203; Гельферих Ф. Иониты. Издательство иностранной литературы. Москва, 1962. 490 с.; Ионный обмен / под ред. Я. Маринского. Москва : Мир, 1968. 565 с.; Самсонов Г.В. Термодинамические, кинетические и динамические особенности ионного обмена с участием ионов органических веществ. *Ионный обмен*. Ленинград, 1981. С. 126–137; Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов / АН СССР, Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. Москва : Наука, 1973. 203 с.; Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. Москва : Издательство иностранной литературы, 1963. 499 с.; Белинская Ф.А., Милицина Э.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы (V). *Успехи химии*. 1980. Т. 49. № 10. С. 1904–1936; Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Ленинград, 1976. 781 с.

¹⁶ Белинская Ф.А. Неорганические иониты. *Иониты в химической технологии*. Ленинград, 1982. С. 158–203; Ионный обмен / под ред. Я. Маринского. Москва : Мир, 1968, 565 с.

¹⁷ Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Ленинград, 1976. 781 с.

¹⁸ Белинская Ф.А. Неорганические иониты. *Иониты в химической технологии*. Ленинград, 1982. С. 158–203.

центров. Модель полифункционального ионообменника позволяет описать прямолинейные, криволинейные и ступенчатые зависимости $pK_a = -\lg(K_a)$ от pH. Модель полифункционального ионообменника – это модель параллельных реакций на энергетически неравноценных активных центрах и в принципе не может объяснить некоторых особенностей изменения K_a в зависимости от степени замещения¹⁹.

В модели ступенчатого обмена ионообменник рассматривается как комплексное соединение RA_n , где n соответствует числу последовательных стадий замещения лигандов в координационной сфере. В качестве примеров реализации обоих подходов можно привести работы по исследованию ионообменных свойств кристаллической сурьмяной кислоты²⁰. Модель полифункционального ионообменника была привлечена для описания ступенчатого обмена на кристаллической сурьмяной кислоте²¹. Однако более точные результаты и физическую сущность механизма обмена ионов на кристаллической сурьмяной кислоте, как было показано, отражает модель ступенчатого обмена²².

В качестве другого примера можно привести гидратированный пентаоксид ниобия (V), у которого было обнаружено 4 типа ионообменных центров²³. Кривые потенциометрического титрования для исходного и модифицированного различными добавками гидратированного пентаоксида ниобия (V) представлены на рис. 1.

Механизм работы этих обменных центров был различный. Базируясь на основе представлений о структуре данного гидратированного оксида²⁴, были показаны причины обнаруженных различий в свойствах первых трех обменных центров, к которым относятся различные по кислотности ионообменные OH-группы с $pK_1=5,7\pm0,5$, $pK_2=6,7\pm0,5$ и $pK_3=10,3\pm0,2$.

¹⁹ Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Ленинград : Химия, 1970. С. 108.

²⁰ Белинская Ф.А. Неорганические иониты. *Иониты в химической технологии*. Ленинград, 1982. С. 158–203; Белинская Ф.А. Ступенчатое ионообменное равновесие. Модельные представления. *Вестник ЛГУ*. 1983. № 22. С. 42–48; Белинская Ф.А., Милицина Э.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы (V). *Успехи химии*. 1980. Т. 49. № 10. С. 1904–1936.

²¹ Белинская Ф.А. Ступенчатое ионообменное равновесие. Модельные представления. *Вестник ЛГУ*. 1983. № 22. С. 42–48.

²² Белинская Ф.А., Милицина Э.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы (V). *Успехи химии*. 1980. Т. 49. № 10. С. 1904–1936.

²³ Кудрявцев П.Г., Онорин С.А. Сорбция ионов щелочных металлов гидратированной пятиокисью ниобия. *Неорганические ионообменники (синтез, структура, свойства)*. 1977. № 212. С. 105–108.

²⁴ Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. Неорганический ионообменник ИСН-1, селективный к ионам лития. *Изв. ВУЗ. Цветная металлургия*. 1977. № 3. С. 50–53.

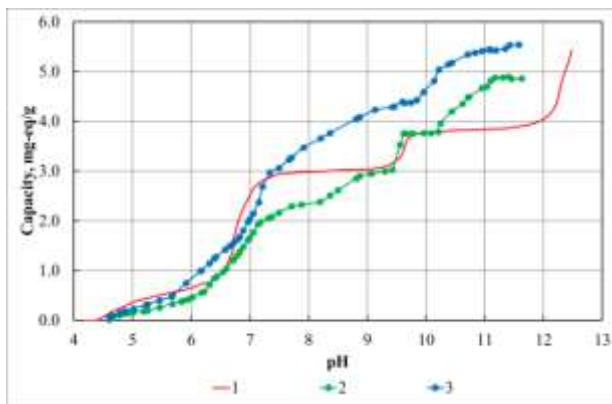


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования гидратированного пентаоксида ниобия (V) (ГПН), модифицированного различными добавками: 1 – исходный ГПН; 2 – ГПН с добавкой Fe(III); 3 – ГПН с добавкой Mo(VI)

При их диссоциации у полианионного каркаса гидратированного оксида возникает отрицательный заряд, который компенсируется ионами гидроксония H_3O^+ , расположенными в его структуре. При ионном обмене на ионы щелочных металлов для компенсации всего избыточного отрицательного заряда полианионного каркаса оксида катионами обменная емкость гидратированного пентаоксида ниобия (V) достигает величины 1 мг-экв/мг-моль Nb_2O_5 . Для обнаруженного структурного мотива реализация первого обменного центра соответствует заполнению каждого 4 слоя из полостей в кристаллической структуре материала. Далее заполняются левый и правый слои, соседние с заполненным, и уже затем произойдет заполнение последнего из четырех слоев.

Поскольку все слои одинаковые между собой, то одновременность их заполнения может быть связана только с их взаимным влиянием и обусловлена индукционным эффектом, возникающим при делокализации электронов²⁵. В данном случае делокализация электронов проявляется как следствие $(p \rightarrow d)_\pi$ сопряжений, возникающих при взаимодействии незаполненных подуровней атомов ниобия и p -подуровней атомов кислорода. При замещении атомов водорода атомами щелочных металлов вследствие существенно электронно-донорных свойств последних

²⁵ Mortimer C.T. Reactions heats and bonds strengths. Oxford : Pergamon Press, 1962.

будет наблюдаться индукционный эффект, который направлен в сторону увеличения электронной плотности на связи О-Н функциональных групп, расположенных в соседних с заполненным слоем. Следствием наложения воздействий каждого четвертого слоя энергетически выгодным становится заполнение соседних с ним слоев и уже только потом – последнего слоя.

При реализации в ходе обмена центров с $pK_4=11,6\pm 0,4$ сорбция ионов щелочных металлов происходит также за счет процесса деоксоляции некоторой части оксо-связей в структуре гидратированного пентаоксида ниобия (V). Полости в структуре фазы гидратированного пентаоксида ниобия (V) имеют такую конфигурацию, что обеспечивают находящимся в них ионам щелочных металлов октаэдрическое окружение со стороны атомов кислорода октаэдров NbO_6 . Молекулы воды и ионы гидроксония H_3O^+ могут располагаться в оставшихся свободных пространствах. Приведенное выше рассмотрение различия обменных центров было основано на модели с неограниченными размерами частиц реагирующего вещества. Однако в реальных объектах их размеры будут вносить соответствующее искажение в идеальную картину.

Было обнаружено, например, что для гидратированного оксида алюминия наблюдается некоторое увеличение pK_a ОН-групп с уменьшением ближнего порядка²⁶. Этот эффект вполне объясняется с позиций конечности размеров частиц гидратированных оксидов. Такие частицы можно интерпретировать с кристаллографических позиций как области когерентного рассеяния (блоки), имеющие очень малые размеры, меньше 2.0 нм. Они и обуславливают наличие ближнего порядка. Строго говоря, эти частицы не являются изолированными агломератами. Полимерные цепи могут распространяться на несколько частиц, претерпевая на их границе искажения различного типа, например, разветвления, изгиба или обрыва.

На концах полимерных цепей кислотность ОН-групп будет отличаться от кислотности групп в центре. Концевые группы будут близки по pK_a к ОН-группам изолированных мономерных частиц, так как воздействие на эти группы катионов гидратированного оксида через делокализованные $(p \rightarrow d)_\pi$ сопряжения орбиталей будет значительно ниже, чем на группы в центре частиц. Аналогичные эффекты наблюдаются, например, в случае силикагеля, в котором с повышением степени полимеризации уменьшались значения pK_a

²⁶ Кудрявцев П.Г. Онорин С.А., Вольхин В.В. Структурообразование и ионообменные свойства смешанных оксидов в системе $Li_2O-Fe_2O_3-Nb_2O_5$. *Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы*. Т. 27. № 7. 1991. С. 1479–1482.

гидроксильных групп²⁷. Рассчитанное распределение ОН-групп по величине pK_a в поперечнике первичной частицы гидроксида, для частиц различного размера, будет иметь вид, представленный на рис. 2. Из этого рисунка видно, что с уменьшением размера частиц будет происходить увеличение средней по всем ОН-группам частицы величины pK .

Можно ожидать, что в экспериментах по потенциометрическому титрованию измеряется не истинная величина pK , а некоторая эффективная величина, соответствующая средней для всей частицы. Ее значение можно определить как среднее интегральную величину:

$$pK_{cp}(R_0) = \frac{1}{R_0} \int_0^{R_0} pK(l) dl \quad (3)$$

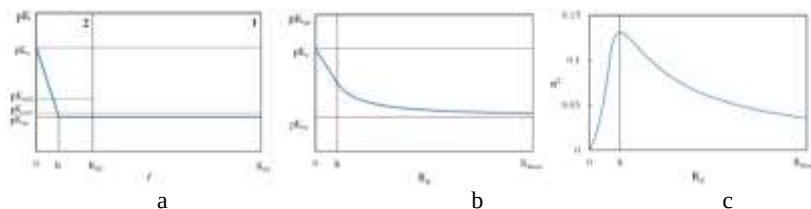


Рис. 2. К выводу уравнений (3) и (4). а – распределение величины константы диссоциации обменных ОН-групп неорганического оксигидратного ионообменника по сечению частиц кристаллитов разных размеров (1 – большой кристаллит, 2 – малый кристаллит, $R_{02} < R_{01}$); б – зависимость среднего значения константы диссоциации обменных ОН-групп в зависимости от размера частицы кристаллита; с – зависимость дисперсии (σ^2 – квадрат стандартного отклонения) значения константы диссоциации обменных ОН-групп в отдельном кристаллите в зависимости от его размеров (R_0); pK_s – значение константы диссоциации обменных ОН-групп ионообменника на поверхности частицы кристаллита; pK_{in} – значение константы диссоциации обменных ОН-групп ионообменника на внутри объема частицы кристаллита; pK_{av1} и pK_{av2} – значение средних констант диссоциации обменных ОН-групп ионообменника, усредненные по объему соответствующей частицы кристаллита

²⁷ Ласкорин Б.Н., Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Денисов В.И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение. Москва : Атомиздат, 1977. 304 с.

График функции (3) будет иметь вид, представленный на рис. 2б. То есть с ростом размера частиц будет происходить уменьшение значения pK , усредненного по всему объему частицы. С ростом размера частиц эта функция будет стремиться асимптотически к значению pK_{in} , соответствующему pK внутри частицы.

При этом среднеквадратичное отклонение (σ^2) истинных значений pK от средней величины будет равно:

$$\sigma^2(R_0) = \frac{1}{R_0} \int_0^{R_0} (pK(l) - pK_{cp}(R_0))^2 dl \quad (4)$$

После преобразования и с учетом (3) получим:

$$\sigma^2(R_0) = \frac{1}{R_0} \int_0^{R_0} (pK(l))^2 dl - \frac{1}{R_0^2} \left(\int_0^{R_0} pK(l) dl \right)^2 \quad (5)$$

График функции (5) имеет вид, представленный на рис. 2с. Из рисунка следует, что при малых размерах частиц в гидратированном оксиде будет наблюдаться значительный разброс истинных значений pK от средней величины, что должно отразиться на кривой потенциометрического титрования. Она должна стать очень пологой без резких волн.

Такой эффект наблюдается на кривых титрования гидратированного диоксида титана²⁸. В отличие от кривых титрования гидратированного пентаоксида ниобия (V)²⁹ и гидратированного оксида алюминия³⁰, кривые титрования гидратированного диоксида титана более пологи и представляют собой монотонно возрастающие зависимости³¹. Эксперименты по диффузному рассеянию рентгеновских лучей показали наличие хорошо выраженного ближнего порядка в гидратированном оксиде алюминия и гидратированном пентаоксиде

²⁸ Онорин С.А., Вольхин В.В., Змльберман М.В., Ходяшев Н.Б. Синтез катионитов с повышенной обменной емкостью. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1978. Т. 14. С. 150–153.

²⁹ Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. Неорганический ионообменник ИСН-1, селективный к ионам лития. *Изв. ВУЗ. Цветная металлургия*. 1977. № 3. С. 50–53; Кудрявцев П.Г., Онорин С.А. Сорбция ионов щелочных металлов гидратированной пятиокисью ниобия. *Неорганические ионообменники (синтез, структура, свойства)*. 1977. № 212. С. 105–108.

³⁰ Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. Влияние условий осаждения на строение и ионообменные свойства гидратированного оксида алюминия. *Известия ВУЗ. Цветная металлургия*. 1990. № 2. С. 21–26.

³¹ Кудрявцев П.Г., Онорин С.А. Сорбция ионов щелочных металлов гидратированной пятиокисью ниобия. *Неорганические ионообменники (синтез, структура, свойства)*. 1977. № 212. С. 105–108.

ниобия (V) и практически полное его отсутствие в гидратированном диоксиде титана³². Следовательно, вывод о связи кислотно-основных свойств гидратированных оксидов с размерами области упорядоченности в их структурах является достаточно обоснованным.

Отсюда открывается один из путей регулирования ионообменных свойств оксигидратных сорбентов за счет изменения продолжительности участков ближнего порядка в их структурах. Размеры области упорядочения можно регулировать изменением pH осаждения и порядка сливания реагентов при синтезе оксигидратов, а также введением в их состав ионов добавок.

2. Статистический подход к описанию ионообменного равновесия на неорганических ионообменных материалах

Обычно вероятность того или иного состояния системы определяют при помощи статистического ансамбля, который представляет собой совокупность большого числа воображаемых или действительных элементов исследуемой системы. В нашем случае сорбционные центры, имеющиеся в составе неорганических ионообменных материалов, представляют именно такой статистический ансамбль. Так в одном грамме неорганического ионообменного материала может содержаться более 10^{21} сорбционных центров, поэтому статистический подход к описанию ионообменных процессов вполне приемлем.

Ранее уже делались попытки описания ионообменных равновесий с использованием методов статистической термодинамики³³. Так, для слабокислотного катионита классической теорией устанавливается точное соотношение между степенью диссоциации и значениями pH в ионите и растворе. Использование методов статистической

³² Кудрявцев П.Г., Онорин С.А. Сорбция ионов щелочных металлов гидратированной пятиокисью ниобия. *Неорганические ионообменники (синтез, структура, свойства)*. 1977. № 212. С. 105–108; Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. Влияние термообработки на ионообменные свойства и строение материалов, содержащих гидратированный оксид алюминия. *Известия ВУЗ. Цветная металлургия*. 1990. № 3. С. 26–31; Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. Структурообразование и ионообменные свойства смешанных оксидов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$. *Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы*. 1991. Т. 27. № 7. С. 1479–1482; Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. Структурообразование и ионообменные свойства смешанных оксидов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$. *Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы*. 1991. Т. 27. № 7. С. 1479–1482; Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В., Ходяшев Н.Б., Ходяшев М.Б., Вольхин Д.В. Неорганические сорбенты на основе гидроксидов металлов для извлечения микропримесей из жидких сред. *Сб. научных трудов. Химия, технология, промышленная экология неорганических соединений*. Пермь, 1998. Вып. 1. С. 101–106.

³³ Гельферих Ф. Иониты. Издательство иностранной литературы. Москва, 1962. 490 с.; Никольский Б.П. (ред.) Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Ленинград: Химия, 1987. 880 с.

термодинамики в основном сводилось к введению поправочного члена в уравнение изотермы ионного обмена.

Рассмотрим статистический ансамбль, состоящий из N одинаковых дискретных активных центров в неорганическом ионообменнике, на каждом из которых протекает случайный процесс обмена противоионов. Каждый активный центр может находиться в множестве различных состояний, количество которых равно i . Пусть в некоторый момент времени t среди всех центров этого ансамбля в состоянии с номером i находится некоторое количество центров, равное $N_i(t)$. Очевидно, что сумма всех этих чисел равна числу центров в ансамбле:

$$\sum_i N_i(t) = N \quad (6)$$

Вероятность того, что один какой-то центр ансамбля в момент времени t находится в i -ом состоянии, равна следующей величине:

$$W_i(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i(t)}{N} \quad (7)$$

Таким образом, вероятность равна пределу, к которому стремится отношение числа $N_i(t)$ к числу N центров в ансамбле, когда последнее неограниченно возрастает. Зависимость вероятности (6) от номера состояния или от какой-либо другой величины, например, константы диссоциации соответствующего центра, которая однозначно определяет состояние системы, называется функцией распределения систем ансамбля по состояниям.

Просуммируем обе части равенства (7) по всем возможным значениям номера i . С учетом (6) получим условие нормировки вероятности:

$$\sum_i W_i = 1 \quad (8)$$

Зная эту функцию, можно вычислить вероятность, с которой система окажется в том или ином состоянии в заданный момент времени. Нестационарные состояния ионообменной системы определяют кинетику процесса ионного обмена. Конечной стадией кинетических изменений в ионообменном процессе является равновесное состояние системы. В равновесном состоянии системы случайный процесс становится стационарным, это означает, что его характер не изменяется с течением времени. Такой процесс может протекать в любой равновесной макроскопической системе, которая время от времени переходит из одного микроскопического состояния

в другое, при неизменном общем макроскопическом состоянии. Для стационарного случайного процесса вероятность W_i не зависит от времени.

Для стационарного случайного процесса существует определенная вероятность, равная $\tilde{W}_i$, которая соответствует тому, что данная система в какой-то момент времени окажется в i -ом состоянии. Такую вероятность можно определить как предел отношения времен Δt_i , в течение которого система находилась в i -м состоянии, к некоторому продолжительному промежутку времени длительностью Δt , в котором наша ионообменная система будет многократно переходить из одного состояния в другое при $\Delta t \rightarrow \infty$:

$$\tilde{W}_i(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{\Delta t_i}{\Delta t} \quad (9)$$

В соответствии с эргодической теоремой³⁴, которая означает, что среднее по времени для почти всех начальных точек равно пространственному среднему, имеем:

$$\tilde{W}_i = W_i \quad (10)$$

Реальный ионообменный материал является дискретной системой ионообменных центров, каждый из которых, кроме номера i , характеризуется одной или несколькими величинами, имеющими определенный физический смысл. Например, каждый центр имеет некоторую свободную энергию (ΔG_i^0) и характеризуется определенной константой диссоциации (K_i) или обмена:

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) \quad (11)$$

Обозначим константу диссоциации некоторым значением соответствующим i -му состоянию – K_i . Причем различным состояниям системы и, следовательно, различным номерам i может соответствовать одно и то же значение константы диссоциации K . Множество значений K_i , которые может принимать величина K_a , является дискретным. Поэтому эта величина, строго говоря, является дискретной случайной величиной. Совокупность всех значений величины константы диссоциации K является спектром ее значений.

³⁴ Каток А.Б., Хассельблат Б. Введение в современную теорию динамических систем с обзором последних достижений / пер. с англ. под ред. А.С. Городецкого. Москва : МЦНМО, 2005. 464 с.

Пусть среди N ионообменных центров статистического ансамбля в стационарном состоянии имеется число $N(K)$ систем, для которых величина константы диссоциации принимает некоторое заданное значение K . Предел отношения этого числа к числу N центров в ансамбле при неограниченном возрастании последнего является вероятностью $W(K)$ того, что один какой-то выбранный наугад активный центр находится в состоянии, которому соответствует значение K :

$$W(K) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(K)}{N} \quad (12)$$

Зависимость $W = W(K)$ является функцией распределения дискретной случайной величины K . Просуммируем обе части равенства (12) по всем возможным значениям величины K . Так как

$$\sum_K N(K) = N \quad (13)$$

Отсюда мы приходим к условию нормировки вероятности:

$$\sum_K W(K) = 1 \quad (14)$$

Величина K является однозначной функцией номера состояния i : $K = K(i)$, т. е. каждому состоянию системы соответствует одно определенное значение $K(i)$ такой величины, как константа обмена K . Обратная функция $i = i(K)$, строго говоря, не является однозначной, т. е. одно и то же значение K может соответствовать различным состояниям системы. Поэтому число $N(K)$ центров ансамбля, для которых величина K принимает заданное значение K , будет связано с числом N_i систем в i -м состоянии соотношением

$$N(K) = \sum_{i=i(K)} N_i \quad (15)$$

где суммирование производится только по номерам состояний $i = i(K)$, соответствующим заданному значению K . Разделив соотношение (15) на N , в пределе при $N \rightarrow \infty$ в соответствии с формулами (7) и (12) и используя теорему о сложении вероятностей, получим:

$$F(K) = \sum_{i=i(K)} W_i \quad (16)$$

Полученная таким образом функция $F(K)$ является макроскопической функцией и имеет смысл дифференциальной функции распределения обменных центров ионообменника по константе обмена. Следует подчеркнуть еще один важный момент. Поскольку множество возможных состояний исследуемой системы при $N \rightarrow \infty$ не является счетным, то состояние такой системы можно охарактеризовать одной или несколькими величинами, которые обладают непрерывным спектром значений. В нашем случае, учитывая возможное количество активных центров, можно рассматривать спектр возможных значений константы обмена как некую непрерывную функцию. Учитывая эту функцию распределения обменных центров по константе обмена, можно записать в следующем виде:

$$F(K) = \frac{dE}{dK} \quad (17)$$

где: dE – количество обменных центров с константой обмена в интервале $(K, K + dK)$.

При этом функция $F(K)$ обладает следующими свойствами:

$$\int_0^{+\infty} F(K) dK = E_0 \quad (18)$$

где: E_0 – величина полной обменной емкости и является условием нормировки функции распределения. Фактически E_0 является нулевым моментом функции распределения.

$$\lim_{K \rightarrow \infty} F(K) = 0 \quad (19)$$

$$\lim_{K \rightarrow 0} F(K) = 0 \quad (20)$$

Функция $F(K)$ положительна и определена в любой точке при $K > 0$. Конкретной количественной мерой формы функции распределения в математике являются моменты функции распределения. Совокупность моментов всех порядков от 0 до ∞ однозначно определяет распределения вероятности на ограниченном интервале. Как известно, моменты распределения являются специфической количественной мерой формы функции

распределения³⁵ и используются как в статистике, механике и в других отраслях науки и техники. В данном случае функция распределения представляет физическую плотность активных обменных центров в единичном объеме неорганического ионообменного материала. Таким образом, нулевой момент – это общая масса, совокупность или содержание всех обменных центров в единице объема или массы неорганического ионообменного материала. При этом каждый обменный центр характеризуется своей собственной константой диссоциации, выраженной уравнением (2).

Первый момент μ_1 – это среднее значение, среднее или ожидаемое значение константы диссоциации для всей совокупности обменных центров. Он является мерой центра распределения вероятности, константы диссоциации, как случайной величины, характеризуемой этим распределением:

$$MK = \mu_1 = \frac{1}{E_0} \int_0^{+\infty} K \cdot F(K) dK \quad (21)$$

Второй центральный момент – это дисперсия. В теории вероятностей и статистике дисперсия является ожиданием от квадрата отклонения случайной величины от ее среднего значения. Она является мерой того, насколько далеко набор случайных значений распределен от их среднего значения. Дисперсия играет центральную роль в предложенной идее. Ее использование включает в себя описательную статистику, статистический вывод и проверку экспериментальных данных. Дисперсия является важным инструментом для статистического анализа полученных экспериментальных данных. Дисперсия представляет собой квадрат стандартного отклонения и является вторым центральным моментом распределения и ковариации случайной величины константы диссоциации с самой собой:

$$\begin{aligned} DK = \sigma^2 = \text{Var}(K) &= M(K - \mu_1)^2 = \mu_2 \\ &= \frac{1}{E_0} \int_0^{+\infty} (K - \mu_1)^2 \cdot F(K) dK \end{aligned} \quad (22)$$

Центральные моменты являются более предпочтительными, чем обычные. Они вычисляются в терминах отклонений от среднего значения, а не от нуля. Это особенно касается центральных моментов высшего порядка (когда $n \geq 3$), поскольку они относятся только к разбросу и форме распределения, а не к его местоположению. Эти

³⁵ Spanos A. Probability theory and statistical inference. Econometric modeling with observational data. New York : Cambridge University Press, 1999. 815 p.

моменты функции распределения для константы обмена более чувствительны к структурным аспектам неорганических ионообменных материалов.

Таким образом, третьим моментом функции распределения является асимметрия распределения:

$$\mathbb{M}(K - \mu_1)^3 = \mu_3 = \frac{1}{E_0} \int_0^{+\infty} (K - \mu_1)^3 \cdot F(K) dK \quad (23)$$

Однако для использования высших моментов в качестве мер, описывающих характер распределения случайной величины, в нашем случае – констант диссоциации, их необходимо нормализовать, то есть привести к безразмерному виду. Нормализация n -ного центрального момента осуществляется путем его деления на величину стандартного отклонения в степени номера соответствующего момента – σ^n . Отсюда нормированный n -й центральный момент случайной величины константы диссоциации равен:

$$\gamma_n = \frac{\mu_n}{\sigma^n} \quad (24)$$

Эти нормированные центральные моменты являются безразмерными величинами, которые описывают распределение независимо от любого линейного изменения масштаба³⁶. Асимметрия случайной величины K – это третий стандартизированный момент γ_1 , его также называют коэффициентом асимметрии, и он определяемый как:

$$\gamma_1 = \frac{\mu_3}{\sigma^3} = \frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}} \quad (25)$$

Асимметрия указывает, какое направление и относительная величина того, насколько далеко распределение отклоняется от нормы. Существует два вида асимметрии распределения: положительная и отрицательная. При отрицательном перекосе левый хвост распределения длиннее. При положительном перекосе правый хвост длиннее. Если рассмотреть примеры распределений с конечной асимметрией, то можно выделить следующие варианты. Нормальное распределение и любое другое симметричное распределение с конечным третьим моментом (μ_3) имеют асимметрию $\gamma_1 = 0$. Например, половина справа нормального распределение имеет

³⁶ Joanes, D.N.; Gill, C.A. Comparing measures of sample skewness and kurtosis. *Journal of the Royal Statistical Society. Series D*. 1998. № 47 (1). P. 183–189. DOI: 10.1111/1467-9884.00122.

асимметрию чуть ниже $\gamma_1 \leq 1$, а слева $\gamma_1 \geq -1$. Экспоненциальное распределение имеет асимметрию $\gamma_1 = 2$. Логнормальное распределение может иметь асимметрию любого положительного значения $\gamma_1 > 0$ в зависимости от дисперсии этого распределения³⁷.

Четвертым моментом является эксцесс распределения:

$$\mathbb{M}(K - \mu_1)^4 = \mu_4 = \frac{1}{E_0} \int_0^{+\infty} (K - \mu_1)^3 \cdot F(K) dK \quad (26)$$

Эксцессом случайной величины K является третий стандартизованный момент γ_2 , его также называют коэффициентом эксцесса, и он определяемый как:

$$\gamma_2 = \frac{\mu_4}{\sigma^4} - 3 = \frac{\mu_3}{\mu_2^2} - 3 \quad (27)$$

«Минус три» в конце формулы введено для того, чтобы коэффициент эксцесса стандартного нормального распределения был равен $\gamma_2 = 0$. Коэффициент эксцесса положителен, если пик распределения около математического ожидания острый, и отрицателен, если пик очень гладкий. Например, острое распределение Лапласа имеет коэффициент эксцесса $\gamma_2 = 3$, а для равномерного распределения $\gamma_2 = -1.2$. Отсюда единственными наблюдаемыми значениями данных, которые способствуют эксцессу любым значимым способом, являются значения функции распределения вне области пика распределения³⁸. Эти значения также являются весьма важными при оценке структурных характеристик неорганических ионообменных материалов.

Стационарный случайный процесс является формой выражения химического равновесия, в связи с этим рассмотрим равновесие ионного обмена. На произвольном элементе dE будет наблюдаться равновесие реакции (1), описываемое уравнением Никольского³⁹:

$$K = \left(\frac{dE_{Me^+}}{dE_{H^+}} \right) \left(\frac{a_{H^+}}{a_{Me^+}} \right) \quad (28)$$

Причем

$$dE = dE_{Me^+} + dE_{H^+} = F(K) dK \quad (29)$$

³⁷ Brown S., Oak Road Systems. Measures of Shape: Skewness and Kurtosis. 2008–2016. URL: <https://brownmath.com/stat/shape.htm>.

³⁸ Westfall, P.H. Kurtosis as Peakedness, 1905–2014. R.I.P. *The American Statistician*. 2014. № 68 (3). P. 191–195. DOI: 10.1080/00031305.2014.917055.

³⁹ Кокотов Ю.А, Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Ленинград : Химия, 1970. С. 108.

Подставляя (28) в (29), получим:

$$dE_{Me^+} + \frac{a_{H^+}}{a_{Me^+}K} dE_{Me^+} = F(K)dK \quad (30)$$

Отсюда

$$\frac{dE_{Me^+}}{dK} = \frac{F(K)}{\left(1 + \frac{a_{H^+}}{a_{Me^+}K}\right)} \quad (31)$$

Интегрируя (31), получим

$$E_{Me^+}(a_{H^+}) = \int_0^{\infty} \frac{F(K)}{\left(1 + \frac{a_{H^+}}{a_{Me^+}K}\right)} dK \quad (32)$$

На практике обычно измеряемыми величинами являются $pH = -\lg(a_{H^+})$ и $pK_a = -\lg(K_a)$, поэтому уравнение (32) легко преобразуется к виду:

$$E_{Me^+}(pH) = \ln 10 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(pK)10^{-pK}}{(1 + 10^{pK - pH - \lg a_{Me^+}})} dpK \quad (33)$$

Уравнение (33) представляет собой уравнение кривой потенциометрического титрования или изотермы сорбции в координатах $E - pH$. В данном случае мы рассматриваем стандартную модель, которая не учитывает тонкие эффекты, связанные с изменением диэлектрических свойств ионообменного материала и раствора, находящегося в равновесии с ним⁴⁰. Предложенное уравнение изотермы сорбции представляет собой линейное интегральное уравнение Фредгольма 1 рода и может быть с успехом применено к моделированию кривых потенциометрического титрования с различным характером распределения сорбционных центров по константе сорбции.

Проанализируем свойства полученной зависимости. Для удобства рассмотрим уравнение (32). Для щелочной среды, где

$$\frac{a_{H^+}}{a_{Me^+}K} \ll 1 \quad (34)$$

Отсюда имеем

⁴⁰ Гельферих Ф. Иониты. Москва : Издательство иностранной литературы, 1962. 490 с.

$$E_{Me^+} = \int_0^{+\infty} F(K) dK = E_0 \quad (35)$$

Таким образом, в щелочной среде должно наблюдаться насыщение полной обменной емкости, что реально и наблюдается у большинства гидратированных оксидов. В кислой среде, где

$$\frac{a_{H^+}}{a_{Me^+K}} \gg 1 \quad (36)$$

Так как

$$F(K) \ll \left(1 + \frac{a_{H^+}}{a_{Me^+K}}\right) \quad (37)$$

Имеем $E_{Me^+} = 0$, что также наблюдается у реальных объектов.

Предположим, что распределение центров по константе обмена носит характер δ -функции

$$F(K) = \sum_{i=1}^N \delta(K_i) E_i \quad (38)$$

Отсюда на основании свойств δ -функции становится очевидным следующий вид кривой титрования

$$E_{Me^+} = \sum_{i=1}^N \frac{E_i}{\left(1 + \frac{a_{H^+}}{a_{Me^+K_i}}\right)} \quad (39)$$

Таким образом, приходим к дискретному описанию равновесия, предложенному в работах⁴¹. Таким образом, полученное уравнение изотермы обмена является верным, поскольку в пределе при стремлении функции распределения обменных центров ко константе обмена к δ -функции, она стремится к классической изотерме ионного обмена для полифункционального ионообменника.

В завершение этого рассмотрения необходимо подчеркнуть, что уравнения (32), (33), как и (39), обладают свойством зарядовой симметрии. Они справедливы как для протонодонорных, так и для протоноакцепторных центров. Для протоноакцепторных центров уравнение изотермы сорбции аналогично. Это означает что его можно

⁴¹ Белинская Ф.А. Неорганические иониты. *Иониты в химической технологии*. Ленинград, 1982. С. 158–203; Бобыренко Ю.Я. Распределение кислотных и основных групп поверхности рутила по величине констант диссоциации. *Журнал физической химии*. 1978. Т. 92. № 56. С. 1488–1490.

применять как для случаев катионного обмена, так и для анионообменников.

3. Моделирование кривых потенциометрического титрования при заданной функции распределения обменных центров

Уравнения (32) и (33) представляют собой линейные интегральные уравнения Фредгольма первого рода. В связи с этим эти уравнения могут быть с успехом применены к моделированию кривых потенциометрического титрования по характеру распределения обменных центров по константе обмена. Фактически эти уравнения являются уравнением свертки, поскольку свертка – это один из видов интегрального преобразования. Свертка – это математическая операция, примененная к двум функциям, порождающая третью функцию, которую можно рассматривать как модифицированную версию одной из первоначальных. В случае приложения этого преобразования к равновесию ионного обмена мы получаем свертку равновесной кривой, определяемой уравнением закона действующих масс с функцией распределения обменных центров по константе обмена.

Для сравнения возьмем кривой титрования простого двухосновного ионообменного материала, которого функции распределения имеют вид δ -функции ($\sigma=0.0$), и кривая титрования описывается уравнением (39). Для удобства положим, что $pK_1=5.0$, $pK_2=10.0$. Рассчитанная для таких условий кривая титрования ионообменного материала примет вид, представленный на рис. 3.

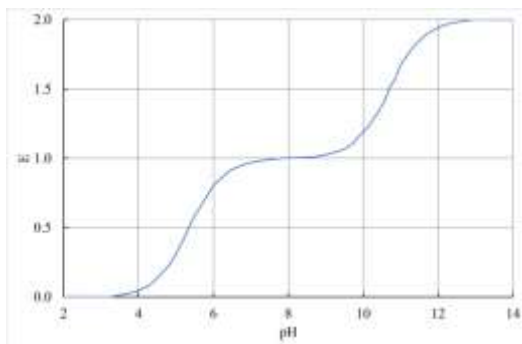


Рис. 3. Расчетная кривая титрования модельного двухосновного ионообменного материала с $pK_1=5.0$, $pK_2=10.0$. полученная на основе уравнения (39)

Анализ возможных вариантов поведения кривых титрования при использовании различных вариантов функций распределения обменных центров по константе обмена начнем с нормального

распределения – функции нормального распределения Гаусса. В нашем случае эта функция распределения будет иметь вид:

$$F(K) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(pK - pK_{av})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (40)$$

где $pK_{av} = -lg(K_{av})$ – среднее значение отрицательного логарифма константы диссоциации. Для расчетов использовалось уравнение (33).

При этих расчетах концентрация ионов металла принималась постоянной $a_{Me^+} = 1$. Это означает, что ионная сила раствора постоянна на протяжении всего сорбционного процесса. То есть $a_H^+ \ll a_{Me^+}$. Эти условия обычно соответствуют стандартным условиям проведения экспериментов по получению кривых титрования ионообменных материалов. На рис. 4 представлены зависимости, рассчитанные для различных значений дисперсии σ обменных центров по константе обмена.

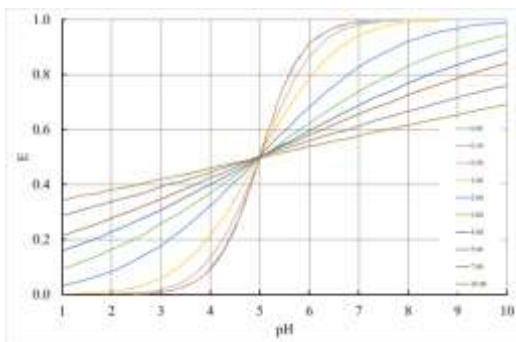


Рис. 4. Кривые титрования полифункционального ионообменного материала, рассчитанные на основе уравнения (33) для распределения обменных центров по константе обмена в соответствии с функцией нормального распределения Гаусса, для различных значений дисперсии (σ) этого распределения. Среднее значение $pK_{av}=5.0$

Представленные результаты показывают, что при малых значениях дисперсии обменных центров кривые практически не отличаются от аналогичных зависимостей для монофункционального ионообменника. С ростом дисперсии кривые титрования становятся более пологими, точка перегиба при этом остается на одном месте. Представляло интерес проанализировать, как меняется первая производная емкости ионообменника по pH в точке перегиба в зависимости от дисперсии:

$$\left(\frac{dE}{dpH}\right)_{pK_{av}=5.0} = f(\sigma) \quad (41)$$

Поскольку в точке перегиба $pK_{av} = pH_{E=0.5} = 5.0$, то вполне логичным является использование величины $\left(\frac{dE}{dpH}\right)_{pH=5.0}$ в качестве индивидуальной характеристики изменения кривой титрования в зависимости от дисперсии обменных центров по константе обмена. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Из полученной зависимости хорошо видно, что с уменьшением дисперсии и с приближением функции нормального распределения константы обмена к δ -функции производная в точке перегиба стремится к некоторой постоянной величине. Однако с ростом дисперсии первая производная от кривой титрования по pH в точке перегиба монотонно уменьшается.

В качестве следующего модельного варианта при расчетах кривой титрования выберем функцию полунормального распределения:

$$F(pK, \sigma) = \begin{cases} \frac{\sqrt{2}}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(pK - pK_{edge})^2}{2\sigma^2}\right) & pK \geq pK_{edge} \\ 0 & pK < pK_{edge} \end{cases} \quad (42)$$

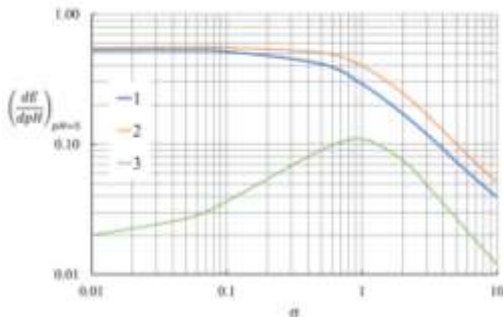


Рис. 5. Изменение значения первой производной от кривой титрования по pH в точке перегиба $\left(\frac{dE}{dpH}\right)_{pH=5.0}$ для различных функций распределения по константе обмена в зависимости от дисперсии распределения σ . 1 – Функция нормального распределения Гаусса (GD). 2 – Функция прямоугольного равномерного распределения (CUD). 3 – разность $\Delta = \left(\frac{dE}{dpH}\right)_{pH=5.0}^{GD} - \left(\frac{dE}{dpH}\right)_{pH=5.0}^{CUD}$

В теории вероятностей и статистике полунормальное распределение является частным случаем сложного нормального распределения, а именно сложного по середине обычного нормального распределения с нулевым средним. В нашем случае сложение производим в точке, соответствующей максимуму функции нормального распределения – pK_{edge} . Сложение проводим в правую сторону. Кривые титрования полифункционального ионообменного материала, рассчитанная на основе уравнения (33) для распределения обменных центров по константе обмена в соответствии с половинной справа функцией нормального распределения (42), для различных значений дисперсии (σ) этого распределения представлены на рис. 6.

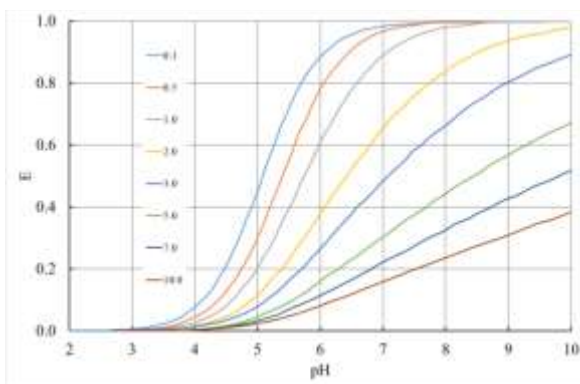


Рис. 6. Кривые титрования полифункционального ионообменного материала, рассчитанная на основе уравнения (33) для распределения обменных центров по константе обмена в соответствии с половинной справа функцией нормального распределения, для различных значений дисперсии (σ) этого распределения. Крайнее левое значения $pK_{edge}=5.0$

Из полученных зависимостей хорошо видно, что с увеличением дисперсии распределения обменных центров по константе обмена наблюдается значительное растягивание кривой титрования в сторону больших значений pH. Проанализируем изменение величины $pH_{(E=0.5)}$, соответствующей половинному заполнению обменных центров ионообменника. Полученные расчетные данные представлены на рис. 7.

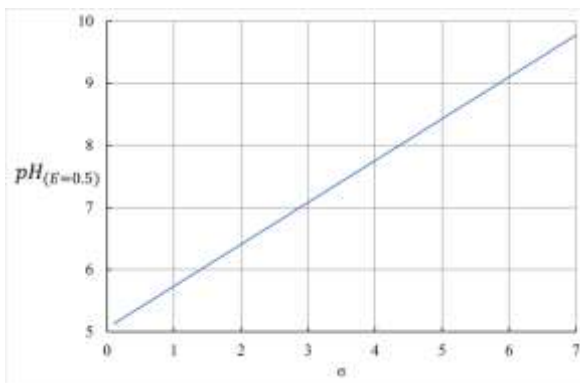


Рис. 7. Смещение точки, соответствующей половинному заполнению обменных центров ионообменника ($pH_{E=0.5}$), в зависимости о дисперсии половинной справа функцией нормального распределения. Крайнее левое значение $pK_{edge}=5.0$

Из данных, представленных на рис. 7, видно, что $pH_{E=0.5}$ точки, соответствующей половинному заполнению обменных центров ионообменника, линейно смещается в сторону больших значений pH. Производная от этой зависимости по σ равна:

$$\frac{dpH_{E=0.5}}{d\sigma} = 0.674 \quad (43)$$

Однако из свойств полунормального распределения известно, что его среднее имеет вид:

$$\mathbb{M}K = \mu_1 = \frac{\sigma\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} = 0.797884561 \cdot \sigma \quad (44)$$

Отсюда следует, что сдвиг точки $pH_{E=0.5}$ происходит медленнее, чем это происходит со средним значением функции полунормального распределения. Этот эффект можно связать с наличием влияния самого интегрального преобразования, которое происходит при применении уравнения (33). Обнаруженный факт еще раз подтверждает то, что нельзя простым дифференцированием кривой титрования получить функцию распределения обменных центров по константе обмена.

В качестве следующего модельного варианта при расчетах кривой титрования выберем другой вид функции полунормального распределения, а именно функцию, сложенную в левую сторону:

$$F(pK, \sigma) = \begin{cases} \frac{\sqrt{2}}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(pK - pK_{edge})^2}{2\sigma^2}\right) & pK \leq pK_{edge} \\ 0 & pK > pK_{edge} \end{cases} \quad (45)$$

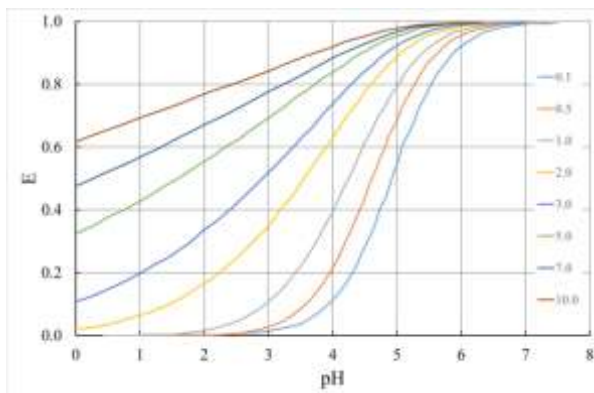


Рис. 8. Кривые титрования полифункционального ионообменного материала, рассчитанная на основе уравнения (33) для распределения обменных центров по константе обмена в соответствии с половинной слева функцией нормального распределения, для различных значений дисперсии (σ) этого распределения. Крайнее правое значения $pK_{edge}=5.0$

Кривые титрования полифункционального ионообменного материала, рассчитанные для этого вида функции распределения, представлены на рис. 8.

Из полученных зависимостей хорошо видно, что с увеличением дисперсии распределения обменных центров по константе обмена наблюдается значительное растягивание кривой титрования в сторону меньших значений рН. Проанализируем изменение величины $pH_{(E=0.5)}$, соответствующей половинному заполнению обменных центров ионообменника. Полученные расчетные данные представлены на рис. 9.

Из данных, представленных на рис. 9, видно, что значения $pH_{E=0.5}$ точки, соответствующей половинному заполнению обменных центров ионообменника, линейно смещается в сторону меньших значений рН. Производная от этой зависимости по σ ведет себя аналогично предыдущему случаю, только меняет знак на противоположный.

В качестве следующего модельного варианта при расчетах кривой титрования также выберем функцию сложного нормального распределения. В отличие от предыдущего случая, возьмем вариант

распределения, соответствующий уравнению (46). Данный вариант распределения представляет собой нормальное распределение, ограниченное симметрично с двух сторон относительно центра этого распределения.

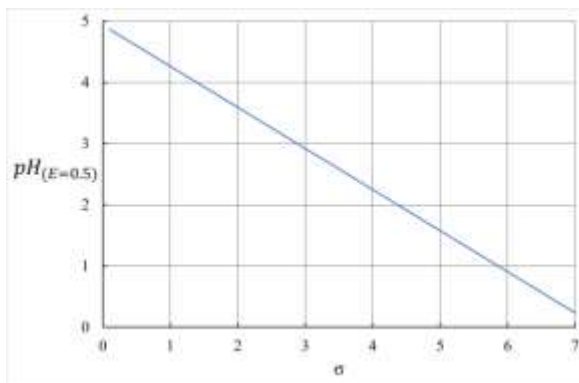


Рис. 9. Смещение точки, соответствующей половинному заполнению обменных центров ионообменника ($pH_{E=0.5}$), в зависимости от дисперсии половинной слева функцией нормального распределения. Крайнее правое значение $pK_{\text{edge}}=5.0$

$$F(pK, \sigma, pK_{\min}, pK_{\max}) = \begin{cases} 0, pK < pK_{\min} \\ \frac{1}{\sigma 2\sqrt{2\pi}} \left[\begin{aligned} &\exp\left(-\frac{(pK - pK_{av} + pK_{\min})^2}{2\sigma^2}\right) \\ &+ \exp\left(-\frac{(pK + pK_{av} - pK_{\min})^2}{2\sigma^2}\right) \\ &+ \exp\left(-\frac{(pK - pK_{av} + pK_{\max})^2}{2\sigma^2}\right) \\ &+ \exp\left(-\frac{(pK + pK_{av} - pK_{\max})^2}{2\sigma^2}\right) \end{aligned} \right] pK_{\min} \leq pK \leq pK_{\max} \quad (46) \\ 0, pK > pK_{\max} \end{cases}$$

Рассчитанные кривые титрования полифункционального ионообменного материала, рассчитанные на основе уравнения (33) для распределения обменных центров по константе обмена в соответствии с функцией нормального распределения ограниченной с двух сторон, для различных значений дисперсии (σ) этого распределения,

представлены на рис. 10. pK_{min} и pK_{max} – границы этого распределения.

Из полученных зависимостей хорошо видно, что с увеличением дисперсии распределения обменных центров по константе обмена наблюдается их сложное изменение, причем эти изменения в значительной мере наблюдаются при больших значениях рН, и кривые титрования растягиваются в сторону больших значений рН.

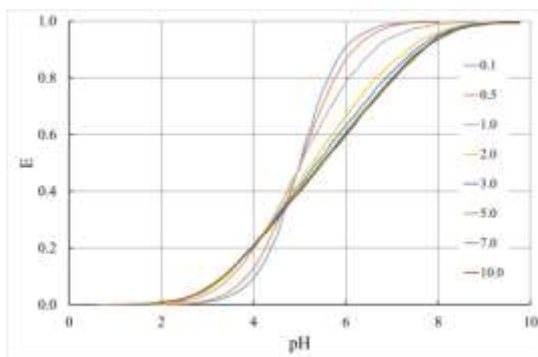


Рис. 10. Кривые титрования полифункционального ионообменного материала, рассчитанные на основе уравнения (33) для распределения обменных центров по константе обмена в соответствии с функцией распределения Гаусса, ограниченной с двух сторон (46), для различных значений дисперсии (σ) этого распределения. Среднее значение $pK_{av}=5.0$. Границы распределения соответствуют: $pK_{min} = 3.0$, $pK_{max} = 7.0$

По аналогии с предыдущими случаями проанализируем изменение величины $pH_{(F=0.5)}$, соответствующей половинному заполнению обменных центров ионообменника. Полученные расчетные данные представлены на рис. 11.

Из представленной зависимости видно, что при малых значениях дисперсии обменных центров по константе обмена кривые титрования ведут себя, как и в случае нормального распределения. То есть вклад в суммарный результат от крыльев распределения за пределами границ распределения незначителен. Однако когда их вклад с ростом дисперсии распределения растет, начинается существенный сдвиг значения $pH_{E=0.5}$ в сторону больших значений рН. Причем этот сдвиг вначале происходит быстро, а затем асимптотически стремится к некоторому фиксированному значению. В пределе увеличения дисперсии эта функция распределения стремится к другому виду

функции распределения, а именно к непрерывному равномерному распределению.

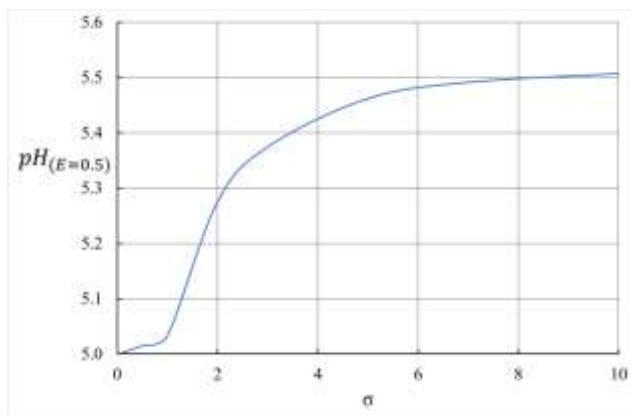


Рис. 11. Смещение точки, соответствующей половинному заполнению обменных центров ионообменника ($pH_{E=0.5}$), в зависимости от дисперсии функции распределения Гаусса, ограниченной с двух сторон. Среднее значение $pK_{av}=5.0$. Границы распределения соответствуют: $pK_{min} = 3.0$, $pK_{max} = 7.0$

В связи с этим нами была предпринята попытка моделирования кривых титрования с использованием этого варианта функции распределения обменных центров по константе обмена.

Непрерывное равномерное распределение в теории вероятностей, распределение случайной вещественной величины, принимающей значения, принадлежащие интервалу $[pK_{min}, pK_{max}]$, характеризующееся тем, что плотность вероятности на этом интервале постоянна. В принятом для расчета случае функция непрерывного равномерного распределения имеет вид, представленный уравнением (47):

$$F(pK, pK_{min}, pK_{max}) = \begin{cases} \frac{1}{pK_{max} - pK_{min}}, & pK \in [pK_{min}, pK_{max}] \\ 0, & pK \notin [pK_{min}, pK_{max}] \end{cases} \quad (47)$$

Дисперсия для данного распределения описывается уравнением (48):

$$\sigma = \sqrt{\frac{(pK_{max} - pK_{min})^2}{12}} = \frac{pK_{max} - pK_{min}}{2\sqrt{3}} \quad (48)$$

Отсюда можно легко получить значения границ этого распределения при заданных значениях среднего (pK_{av}) и дисперсии:

$$pK_{min} = pK_{av} - \sigma\sqrt{3} \quad (49)$$

$$pK_{max} = pK_{av} + \sigma\sqrt{3} \quad (50)$$

Рассчитанные кривые титрования полифункционального ионообменного материала, рассчитанные на основе уравнения (33) для распределения обменных центров по константе обмена в соответствии с функцией непрерывного равномерного распределения (47), полученные с учетом выражений (49) и (50), представлены на рис. 12.

Как и для функций нормального распределения, в данном случае логичным является использование функции (35), отражающей изменение величины первой производной от кривой титрования по pH в точке перегиба $\left(\frac{dE}{dpH}\right)_{pH=5.0}$, в зависимости от дисперсии обменных центров по константе обмена, в качестве индивидуальной характеристики изменения кривой титрования. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Из полученных результатов видно, что зависимость (35) ведет себя аналогично подобной зависимости для функции нормального распределения. Однако у нее есть некоторая особенность, отличающая ее от варианта с функцией нормального распределения. Характер этой особенности проявляется при анализе разности этих зависимостей:

$$\Delta = \left(\frac{dE}{dpH}\right)_{pH=5.0}^{GD} - \left(\frac{dE}{dpH}\right)_{pH=5.0}^{CUD} \quad (51)$$

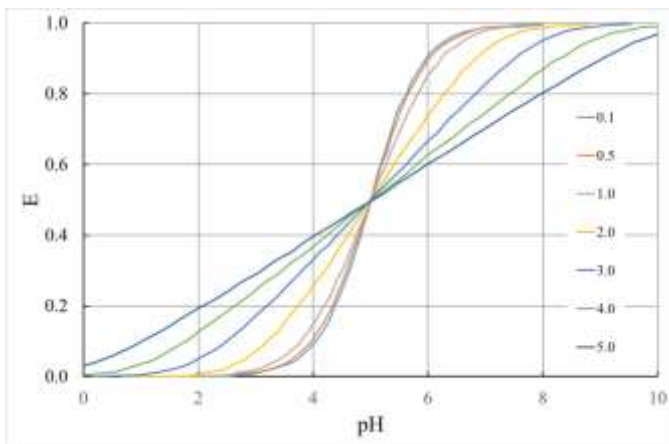


Рис. 12. Кривые титрования полифункционального ионообменного материала, рассчитанные на основе уравнения (33) для распределения обменных центров по константе обмена в соответствии с функцией равномерного непрерывного прямоугольного распределения, для различных значений дисперсии (σ) этого распределения. Среднее значение $pK_{av}=5.0$

Здесь индекс GD относится к варианту, рассчитанному на основе функции нормального распределения, а индекс CUD – к варианту на основе функции равномерного непрерывного прямоугольного распределения. Из кривой 3, изображенной на рис. 5, видно, что при малых и больших значениях дисперсии эти зависимости мало отличаются друг от друга по своему поведению. При малых значениях дисперсии они обе стремятся к δ -функции распределения. При больших значениях дисперсии функция равномерного непрерывного прямоугольного распределения стремится к виду, близкому к функции нормального распределения, в виду их значительного уширения. Однако при средних значениях дисперсии их различия становятся существенными.

Таким образом, опираясь на проведенный анализ, можно увидеть, что получаемые расчетные кривые титрования имеют часто похожий вид с экспериментально полученными кривыми. Это указывает на то, что, исходя из внешнего вида полученной экспериментально кривой титрования соответствующего ионообменного материала, можно сделать предварительную качественную оценку вида функции распределения обменных центров по константе обмена. Эта оценка в дальнейшем облегчит задачу расчета функции распределения исходя из полученных экспериментальных данных.

4. Пути решения обратной задачи восстановления функции распределения по кривым титрования

Помимо моделирования кривых титрования, часто необходимо решать обратную задачу: восстановление функции распределения по кривой титрования. Эта задача является некорректно поставленной по Адамару⁴², т. е. сколь угодно малые изменения наблюдаемой функции могут соответствовать сколь угодно большим изменениям определяемой зависимости⁴³. Природа этого факта состоит в том, что интегральные операторы в правых частях уравнений (32), (33) являются сглаживающими, поэтому при решении обратной задачи, чтобы объяснить малые возмущения в кривой титрования, приходится предполагать значительные отклонения функции распределения $F(K)$.

Рассмотрим возможность аналитического решения уравнения (32). Само уравнение (33) относится к интегральным уравнениям I рода с постоянными пределами интегрирования. Искомой функцией является функция распределения по константам обмена $F(K)$. Функция $E_{Me^+}(a_{H^+})$ является экспериментальной измеряемой функцией. Функция $\Phi(a_{H^+}, K)$ является ядром интегрального уравнения (32):

$$\Phi(a_{H^+}, K) = \frac{1}{\left(1 + \frac{a_{H^+}}{a_{Me^+}K}\right)} = \frac{a_{Me^+}K}{(a_{Me^+}K + a_{H^+})} = \frac{K}{\left(K + \frac{a_{H^+}}{a_{Me^+}}\right)} \quad (52)$$

Главным условием возможности решения интегрального уравнения является то, что ядро должно быть представлено непрерывной функцией во всех точках области определения. В нашем случае функция (52) является очевидно непрерывной во всем диапазоне возможных значений аргументов $0 < K < \infty$ и $0 \leq a_{H^+} < \infty$. Анализ литературных данных по методам решения интегральных уравнений Фредгольма I-го рода показал, что отсутствуют варианты строгого аналитического решения этой задачи⁴⁴.

Помимо этого, следует особо подчеркнуть, что сведение задачи только к решению интегрального уравнения существенно идеализирует

⁴² Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. Москва : Наука, 1974.

⁴³ Иванов В.К., Васин В.В., Танана В.П. Теория линейных некорректных задач и ее приложения. Москва : Наука, 1978.

⁴⁴ Каток А.Б., Хассельблат Б. Введение в современную теорию динамических систем с обзором последних достижений / пер. с англ. под ред. А.С. Городецкого. Москва : МЦНМО, 2005. 464 с.; Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. Москва : Наука, 1974; Иванов В.К., Васин В.В., Танана В.П. Теория линейных некорректных задач и ее приложения. Москва : Наука, 1978; Вапник В.Н., Глазкова Т.Г., Кошечев В.А., Михальский А.И., Червоненкис А.Я. Алгоритмы и программы восстановления зависимостей. Москва : Физматлит, 1984. 816 с.; Полянин А.Д., Манжиров А.В. Справочник по интегральным уравнениям. Москва : Физматлит, 2003.

ситуацию, поскольку наблюдения производится лишь на конечном множестве значений рН или концентраций и, как результат, мы все равно не имеем точного аналитического описания функции, стоящей в левой части уравнений (32) и (33). Максимум, что можно получить из экспериментальных данных, это аппроксимацию этой функции одним из стандартных методов. Таким образом, опираясь только на условия (17) – (20), задача становится неразрешимой. Однако ее можно решить, если предположить, что решение принадлежит достаточному узкому классу функций или может быть хорошо приближено функцией такого класса. В первом случае решение будет зависеть от конечного числа параметров и может быть найдено методом наименьших квадратов, если количество наблюдений превышает число параметров⁴⁵. Во втором случае решение может быть найдено путем введения регуляризирующего функционала⁴⁶. На практике удобнее всего использовать конечное разложение по полиномам Чебышева или сплайны с конечным числом сопряжений, например, кубические. Таким образом, по данным потенциометрического титрования полимерных оксигидратов металлов, полученных золь-гель методами, можно получать данные о распределении активных протонодонорных и акцепторных центров по константе сорбции.

В литературе описаны методы решения интегральных уравнений Фредгольма I-го рода, которые строятся в классе кусочно-постоянных функций⁴⁷. В основе этих методов лежит условие равенства нулю средних значений «невязок» уравнений на каждом интервале из множества разбиений области построения решения. Число интервалов N и их распределение при заданном числе определяются из условия минимума среднеквадратичного отклонения по всей области «невязки». Решения строятся для последовательности значений N , приближенные распределения определяются численно, например, методом покоординатного спуска.

Рассмотрим предлагаемую процедуру. Упростим уравнение (32) с учетом (52) и получим следующее уравнение в общем виде:

⁴⁵ Вапник В.Н., Глазкова Т.Г., Кощеев В.А., Михальский А.И., Червоненкис А.Я. Алгоритмы и программы восстановления зависимостей. Москва : Физматлит, 1984. 816 с.

⁴⁶ Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. Москва : Наука, 1974.

⁴⁷ Латыпов А.Ф. Численные методы решения линейных интегральных уравнений Фредгольма и Вольтерра I-го рода. *Сборник докладов Международной конференции «Обратные и некорректные задачи математической физики», посвященная 75-летию академика М.М. Лаврентьева, 20–25 августа 2007 г., Новосибирск.*

$$\int_0^{\infty} \frac{ty(t)dt}{t+ax} = f(x) \quad (53)$$

Ядро этого уравнения имеет вид:

$$K(x, t) = \frac{t}{t+ax} \quad (54)$$

Правая часть $f(x)$ – экспериментально определенная интегрируемая функция. Пределы интегрирования заменим на конечный диапазон экспериментально значимых значений констант диссоциации, которым соответствует параметр $t \in [a, b]$. Диапазон изменения аргумента x также будем рассматривать на конечном диапазоне экспериментально значимых значений $x \in [c, d]$. Разобьем отрезок $[a, b]$ на n интервалов, t_j – точки разбиения, номера интервалов, $j = 1 \div n + 1$, $t_1 = a$, $t_{n+1} = b$. Пусть на j -ом интервале $y(t) = y_j = \text{const}$ и обозначим

$$\int_{t_j}^{t_{j+1}} K(x, t)dt = k_j(x, t_j, t_{j+1}) \quad (55)$$

Тогда уравнение (53) с учетом (55) запишется в следующем виде

$$z(x) = \sum_{j=1}^n k_j(x, t_j, t_{j+1})y_j - f(x) = 0 \quad (56)$$

Разобьем отрезок $[c, d]$ также на n интервалов; x_i – точки разбиения, соответствующие экспериментальным значениям аргумента или узлам аппроксимирующей функции; номера интервалов $i = 1 \div n + 1$, $x_1 = c$, $x_{n+1} = d$. Примем, что на каждом i -ом интервале уравнения (56) удовлетворяют решению в «среднем», т.е.

$$\langle z(x) \rangle = \frac{1}{\Delta x_i} \int_{x_i}^{x_{i+1}} z(x)dx = 0 \quad (57)$$

Введем следующие обозначения

$$\langle k_j(x, t_i, t_{i+1}) \rangle = \frac{1}{\Delta x_i} \int_{x_i}^{x_{i+1}} k_j(x, t_i, t_{i+1})dx = k_{ij}(t_i, t_{i+1}) \quad (58)$$

$$\langle f(x) \rangle = \frac{1}{\Delta x_i} \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x) dx = f_i \quad (59)$$

Здесь f_i – экспериментально измеренные значения функции или значения аппроксимирующей функции в узловых точках. Полученные величины в уравнении (58) представляют собой матрицу:

$$M = \{k_{ij}(t_i, t_{i+1})\} \quad (60)$$

Значения y_j и f_i представляют собой матрицы-столбцы:

$$Y = \{y_j\} \quad (61)$$

$$F = \{f_i\} \quad (62)$$

Отсюда из уравнения (56) с учетом выражений (60) – (62) получим уравнение в матричной форме:

$$M \times Y = F \quad (63)$$

Решение уравнения (63) будет иметь вид:

$$Y = M^{-1} \times F \quad (64)$$

Результат вычисления решения по уравнению (64) будет зависеть от числа разбиений n и распределения точек при разбиении интервалов $\{x_i\}$ и $\{t_i\}$.

Для поиска оптимального решения введем функционал:

$$\Phi(n, x_i, t_j) = \int_c^d z^2(x) dx \quad (65)$$

Отсюда получим искомое решение:

$$\Phi^* = \min_{n, x_i, t_j} \Phi(n, x_i, t_j), x_{i-1} < x_i < x_{i+1}, t_{j-1} < t_j < t_{j+1}; i, j = 2 \div n \quad (66)$$

Вычисления по уравнению (66) дают искомое решение. Задача (66) решается приближенно, так как получение достаточно точного решения требует большого объема вычислений. Кроме того, при проведении вычислений может оказаться недостаточным разбиения интервалов только на экспериментальные точки. С большой

вероятностью можно сказать, что потребуется аппроксимация экспериментальных зависимостей определенными функциями или сплайнами для увеличения количества точек на выбранных интервалах. Большие искажения в получаемые результаты может внести и разброс экспериментальных точек. Поэтому аппроксимация может иметь и другую важную функцию, такую как сглаживание экспериментальных зависимостей. При этом также важно учитывать правильный подбор аппроксимирующих функций, так как неправильная аппроксимация может привести к искажению первичных данных и получению конечных результатов весьма далеких от истины.

Функционал среднеквадратичной «невязки» представляет собой функцию, имеющую несколько локальных экстремумов. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе метода решения задачи (66). Для подобных систем обычно рекомендуется используется алгоритм покоординатного сканирования функционала на заданном числе точек с выбором лучшей точки для последовательности значений n . В общем случае алгоритм не позволяет получить глобальный минимум функционала, поскольку для этого требуется громадный объем вычислений. Однако по сравнению с алгоритмами поиска локального экстремума он дает существенно меньшие значения функционала. Кроме того, после каждого цикла итераций или группы итераций рекомендуется проверять получаемый результат на соответствие физическому смыслу.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе проведен анализ подходов к описанию неоднородности обменных центров ионообменных материалов. Показаны причины возникновения неоднородности этих центров. Выдвинута и обоснована идея статистического подхода к описанию ионообменного равновесия на неорганических ионообменных материалах. Предложена методика описания ионообменных равновесий с использованием методов статистической термодинамики.

На основе разработанного подхода и в рамках модели полифункционального ионита было предложено уравнение изотермы ионного обмена однозарядных ионов, описывающее обмен на ионите, характеризующимся определенной функцией распределения обменных центров по константе обмена. Предложены пути построения функции распределения обменных центров по данным потенциометрического титрования. Предложенное уравнение изотермы сорбции представляет собой линейное интегральное уравнение Фредгольма первого рода и может быть с успехом применено к моделированию кривых потенциометрического титрования с различным характером распределения сорбционных центров по константе сорбции.

В соответствии с предложенным уравнением изотермы ионного обмена проведено моделирование кривых потенциометрического титрования при заданной функции распределения обменных центров по константе обмена. Опираясь на проведенный анализ, показано, что получаемые расчетные кривые титрования имеют часто похожий вид с экспериментально наблюдаемыми зависимостями. Это указывает на то, что, исходя из внешнего вида полученной экспериментальной кривой титрования соответствующего ионообменного материала, можно сделать предварительную качественную оценку вида функции распределения обменных центров по константе обмена. Эта оценка в дальнейшем облегчит задачу расчета функции распределения исходя из полученных экспериментальных данных.

На основе проведенного анализа предложены пути решения обратной задачи восстановления функции распределения по кривым титрования. Данная задача является некорректно поставленной по Адамару, т. е. сколь угодно малые изменения наблюдаемой функции могут соответствовать сколь угодно большим изменениям определяемой зависимости. Анализ литературных данных по методам решения интегральных уравнений Фредгольма Первого рода показал, что отсутствуют варианты строгого аналитического решения этой задачи. Для численного решения этой задачи предложен вариант метода решения интегрального уравнений Фредгольма Первого рода, который строится в классе кусочно-постоянных функций. Для минимизации предложенного функционала рекомендовано использование алгоритма его покоординатного сканирования на заданном числе точек с выбором лучшей точки для последовательности значений.

Таким образом, по данным потенциометрического титрования полимерных оксигидратов металлов, полученных различными методами, можно получать данные о распределении активных протонодонорных и акцепторных центров по константе сорбции.

В завершение этого рассмотрения необходимо подчеркнуть, что полученные уравнения обладают свойством зарядовой симметрии. Они справедливы как для протонодонорных, так и для протоноакцепторных центров. Для протоноакцепторных центров уравнение изотермы сорбции аналогично. Это означает что его можно применять как для случаев катионного обмена, так и для анионообменников.

АННОТАЦИЯ

В рамках модели полифункционального ионита предложено уравнение изотермы ионного обмена однозарядных ионов, описывающее обмен на ионите, характеризующимся определенной функцией распределения обменных центров по константе обмена. Предложены пути построения функции распределения обменных

центров по данным потенциометрического титрования. Для протонодонорных центров изотерма сорбции имеет вид:

$$E_{Me^+} = \int_0^{\infty} \frac{F(K)}{\left(1 + \frac{a_{H^+}}{a_{Me^+}K}\right)} dK$$

где: E_{Me^+} – экспериментально определяемая степень насыщения активных центров; $F(K)$ – функция распределения активных центров по константе ионного обмена; a_{H^+} и a_{Me^+} – активности соответствующих ионов H^+ и Me^+ ; K – константа ионного обмена. Для протоноакцепторных центров уравнение изотермы сорбции аналогично.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Ленинград : Химия, 1970. С. 108.
2. Белинская Ф.А. Неорганические иониты. *Иониты в химической технологии*. Ленинград, 1982. С. 158–203.
3. Ласкорин Б.Н., Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Денисов В.И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение. Москва : Атомиздат, 1977. 304 с.
4. Вольхин В.В., Онорин С.А. Сорбционные свойства гидратированной двуокиси титана и продуктов ее обезвоживания. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1976. Т. 12. № 8. С. 1415–1418.
5. Онорин С.А., Вольхин В.В., Змльберман М.В., Ходяшев Н.Б. Синтез катионитов с повышенной обменной емкостью. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1978. Т. 14. С. 150–153.
6. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. Неорганический ионообменник ИСН-1, селективный к ионам лития. *Изв. ВУЗ. Цветная металлургия*. 1977. № 3. С. 50–53.
7. Белинская Ф.А. Ступенчатое ионообменное равновесие. Модельные представления. *Вестник ЛГУ*. 1983. № 22. С. 42–48.
8. Бобыренко Ю.Я. Распределение кислотных и основных групп поверхности рутила по величине констант диссоциации. *Журнал физической химии*. 1978. Т. 92. № 56. С. 1488–1490.
9. Бобыренко Ю.Я. О потенциометрическом методе определения электроповерхностных свойств дисперсных материалов. *Коллоидный журнал*. Т. 48. № 4. С. 649–653.
10. Рогинский С.З. Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы теории. Москва : Наука, 1979.

11. Кудрявцев П.Г. Равновесие ионного обмена на оксигидратных сорбентах, осложненное дисперсией обменных центров по константе обмена. *Журнал физ. Химии*. 1987. Т. 61. № 3. С. 848–851.

12. Никольский Б.П., Парамонова В.И. Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором. *Усп. хим.*, 1939. Т. 8. С. 1535–1537.

13. Никольский Б.П. О классификации ионитов в свете современной теории обмена ионов. *Хроматография*. Ленинград, 1956. С. 5–15.

14. Гельферих Ф. Иониты. Москва : Издательство иностранной литературы, 1962. 490 с.

15. Ионный обмен / под ред. Я. Маринского. Москва : Мир, 1968. 565 с.

16. Самсонов Г.В. Термодинамические, кинетические и динамические особенности ионного обмена с участием ионов органических веществ. *Ионный обмен*. Ленинград, 1981. С. 126–137.

17. Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов / АН СССР, Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. Москва : Наука, 1973. 203 с.

18. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. Москва : Издательство иностранной литературы, 1963, 499 с.

19. Белинская Ф.А., Милицина Э.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы (V). *Успехи химии*. 1980. Т. 49. № 10. С. 1904–1936.

20. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Ленинград, 1976. 781 с.

21. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А. Сорбция ионов щелочных металлов гидратированной пятиокисью ниобия. *Неорганические ионообменники (синтез, структура, свойства)*. Пермь, 1977. № 212. С. 105–108.

22. Mortimer C.T. Reactions heats and bonds strengths. Oxford : Pergamon Press, 1962.

23. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. Влияние условий осаждения на строение и ионообменные свойства гидратированного оксида алюминия. *Известия ВУЗ. Цветная металлургия*. 1990. № 2. С. 21–26.

24. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. Влияние термообработки на ионообменные свойства и строение материалов, содержащих гидратированный оксид алюминия. *Известия ВУЗ. Цветная металлургия*. 1990. № 3. С. 26–31.

25. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. Структурообразование и ионообменные свойства смешанных оксидов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$. *Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы*. 1991. Т. 27. № 7. С. 1479–1482.

26. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В., Ходяшев Н.Б., Ходяшев М.Б., Вольхин Д.В. Неорганические сорбенты на основе гидроксидов металлов для извлечения микропримесей из жидких сред.

Химия, технология, промышленная экология неорганических соединений. 1998. Вып. 1. С. 101–106.

27. Никольский Б.П. (ред.) Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Ленинград : Химия, 1987. 880 с.

28. Каток А.Б., Хассельблат Б. Введение в современную теорию динамических систем с обзором последних достижений / пер. с англ. под ред. А.С. Городецкого. Москва : МЦНМО, 2005. 464 с.

29. Spanos A. Probability theory and statistical inference. Econometric modeling with observational data. New York : Cambridge University Press, 1999. 815 p.

30. Joanes, D.N., Gill, C.A. Comparing measures of sample skewness and kurtosis. *Journal of the Royal Statistical Society. Series D*. 1998. № 47 (1). P. 183–189. DOI: 10.1111/1467-9884.00122.

31. Brown S., Oak Road Systems. Measures of Shape: Skewness and Kurtosis, 2008–2016. URL: <https://brownmath.com/stat/shape.htm>.

32. Westfall, P.H. Kurtosis as Peakedness. 1905–2014. R.I.P. *The American Statistician*. 2014. № 68 (3). P. 191–195. DOI: 10.1080/00031305.2014.917055.

33. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. Москва : Наука, 1974.

34. Иванов В.К., Васин В.В., Танана В.П. Теория линейных некорректных задач и ее приложения. Москва : Наука, 1978.

35. Вапник В.Н., Глазкова Т.Г., Кошечев В.А., Михальский А.И., Червоненкис А.Я. Алгоритмы и программы восстановления зависимостей. Москва : Физматлит, 1984. 816 с.

36. Полянин А.Д., Манжиров А.В. Справочник по интегральным уравнениям. Москва : Физматлит, 2003.

37. Латыпов А.Ф. Численные методы решения линейных интегральных уравнений Фредгольма и Вольтерра I-го рода. *Сборник докладов Международной конференции «Обратные и некорректные задачи математической физики», посвященная 75-летию академика М.М. Лаврентьева, 20–25 августа 2007 г., Новосибирск*

Information about author:

Kudryavtsev P. G.,

Candidate of Chemical Sciences, Professor,

Full member of the International Academy of Ecology
and Life Protection Sciences (IAELPS),

Full member of the Russian Academy of Natural Sciences (RANS),

Deputy Director of R&D,

Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center,

Editor in Chief of the Journal “Scientific Israel-Technological Advantages”

POBox 73, Migdal HaEmek 2310001, Israel

АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗДОРОВ'Я ПІДЛІТКІВ ТА ЗАСТОСУВАННЯ СУЧАСНИХ БІОТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ З МЕТОЮ ЇХ ВИРІШЕННЯ

Непошивайленко Н. О., Корнієнко І. М.

ВСТУП

Забезпеченню розвитку та якісному існуванню суспільства сприяють здоров'я населення та тривалість його життя. Сучасна наука виділяє низку основних чинників, що впливають на особисте здоров'я людини. До них належать генетичні фактори, стан навколишнього середовища, медичне забезпечення, спосіб життя. Всі ці фактори в більшому чи меншому ступені відіграють важливу роль у забезпеченні здоров'я підлітків¹. Медичне забезпечення є одним із дієвих факторів зміцнення і збереження здоров'я підлітків. Його частка в зміцненні та збереженні їх здоров'я досить істотна і становить 10–15%. Найбільший внесок у стан здоров'я, як свідчать дослідження вчених і життєвий досвід людей, привносить спосіб життя підлітків – 50–55%². Основною складовою частиною способу життя є раціональне харчування. Раціональне харчування, забезпечуючи своєчасне і повне задоволення фізіологічних потреб організму в харчових речовинах і енергії, сприяє підвищенню працездатності, зміцнення здоров'я, підвищує стійкість до різного роду захворювань, забезпечує високу активність, бадьорість на довгі роки³. Особливої уваги потребують підлітки, харчові звички яких щорічно погіршуються⁴.

Щороку в раціоні харчування підлітків суттєво падає відсоток поживно цінних продуктів, таких як фрукти, овочі, молочна та кисломолочна продукція, натомість зростає споживання вуглеводів, особливо швидких. Крім того, внаслідок використання сучасних технологій вирощування сільськогосподарської продукції та фермерства, оновлених технологій виробництва харчових продуктів із пролонгованим терміном реалізації, використовується велика кількість

¹ Грибан В.Г. Валеологія. Підручник. Київ : Центр учбової літератури, 2008. 214 с.

² Разумов А.Н. Здоровье здорового человека (Основы восстановительной медицины) / А.Н. Разумов, В.А. Пономарев, В.А. Пискунов. Москва : Медицина, 1996. 414 с.

³ Лукьянова Е.М. Медицинские и педагогические аспекты проблемы сохранения здоровья детей. *Международный медицинский журнал*. 2003. Т. 9, № 3. С. 6–9.

⁴ Український інститут соціальних досліджень імені Олександра Яременка.
URL: <http://www.uisr.org.ua/hbcs>

небезпечних домішок (консервантів, антибіотиків, підсилювачів смаку тощо), які також негативно впливають на розвиток дитячого організму та дорослої людини загалом. Такі продукти харчування не володіють високою біологічною та харчовою цінністю, а навпаки, є джерелом великої кількості небезпечних, токсичних речовин біологічного та хімічного походження. Зміна раціону харчування та хіміко-біологічного складу харчових продуктів, за думкою лікарів, є основною причиною розвитку важких хронічних захворювань за останні десятиріччя. Харчування здійснює вплив на розвиток та виникнення захворювань шлунково-кишкового тракту, печінки та жовчного міхура, ендокринних патологій, захворювань опорно-рухливого апарату. За даними ВОЗ, серед захворювань, які виникають внаслідок нездорового харчування, 61% становлять серцево-судинні захворювання, 32% – новоутворення, 5% – цукровий діабет II типу⁵.

Нагальним питанням сьогодення виступає поширення здорового способу життя та корисного харчування серед молоді та особливо серед підлітків, чий вік є найбільш вразливим етапом розвитку людини, сприятливим до зниження рівня здоров'я та адаптації до розумових і фізичних навантажень.

Мета роботи полягає в комплексній оцінці складників індивідуального здоров'я підлітків та факторів, що на нього впливають із подальшою розробкою рекомендацій щодо використання сучасних біотехнологій отримання функціональних продуктів харчування на основі процесів молочнокислого зброджування субстратів та їх збагачення біологічно-активними речовинами.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі: провести соціологічне та фізичне дослідження серед підлітків різних вікових груп із метою суб'єктивного та об'єктивного оцінювання ступеню фізичної підготовки і стану їх здоров'я, якості і способу життя, наявності шкідливих звичок та ставлення до свого здоров'я; дослідити цінність харчування підлітків різних вікових груп; розробити математичні моделі залежності суб'єктивної й об'єктивної оцінки стану здоров'я підлітків та цінності їх харчування від віку; експериментально визначити роль молочнокислих бактерій та біологічно-активних речовин у технології отримання функціональних продуктів харчування для щоденного вживання їх підлітками; розробити удосконалені технології органічних продуктів харчування зі зниженою калорійністю, покращеними органолептичними та дієтичними властивостями.

⁵ Шафранський В.В. Європейська політика «Здоров'я-2020»: використання науково обґрунтованих стратегій для отримання позитивних результатів. *Економіка і право охорони здоров'я*. 2016

1. Комплексна оцінка індивідуального здоров'я підлітків

За даними Державної статистичної служби України про стан здоров'я дітей 0–17 років⁶, за останні роки спостерігається зростання на 10% загальної кількості захворювань при майже незмінній кількості дитячого населення. При цьому показник захворюваності серед дітей збільшився для України загалом із 12 900 випадків на 10 000 населення у 2014 р. до 14 200 випадків на 10 000 населення у 2018 р.

За проведенням аналізом територіального розподілу захворюваності серед дітей 0–17 років, визначено найбільші показники (5–6% від загальної кількості випадків на 1000 дитячого населення), характерні для Вінницької, Рівненської, Запорізької, Івано-Франківської та Житомирської областей, які не відрізняються складною екологічною ситуацією. Проте доволі рівномірний розподіл захворюваності серед дітей у межах 3–6% свідчить про незначну залежність цього показника від екологічних факторів та підтверджує раніше обґрунтовані результати про залежність стану здоров'я дітей та підлітків від способу життя, раціону та цінності харчування⁷. Нозологічний розподіл захворюваності дітей України, наведений на рис. 1, свідчить, що більшість випадків захворювань серед дітей 0–17 років пов'язано із хворобами органів дихання та становлять майже 60%. Варто також вказати на вагомую частину хвороб, що виникають внаслідок нездорового харчування, – це хвороби органів травлення, шкіри та підшкірної клітковини, кістково-м'язової системи та сполучної тканини, крові, кровотворних органів та системи кровообігу, ендокринної системи і розладу харчування, новоутворення, які становлять загалом понад 20%⁸.

Методика дослідження. Суб'єктивне оцінювання способу життя проведено шляхом соціологічного опитування підлітків, а об'єктивне оцінювання фізичного стану здоров'я підлітків проведено за допомогою тесту Руф'є.

Для дослідження обрано учнів середніх загальноосвітніх шкіл м. Кам'янське Дніпропетровської області, які не мали хронічних захворювань, займалися у звичайній групі з фізичної культури та

⁶ Довідник «Показники здоров'я населення. Стан здоров'я дітей 0–17 років включно (педіатрія)» 2014–2018 рр. – Державний заклад «Центр медичної статистики Міністерства охорони здоров'я України». URL: <http://medstat.gov.ua/ukr/MMXIV.html>

⁷ Непошивайленко Н.О. Дослідження впливу техногенних факторів урбосистем на стан здоров'я та фізичний розвиток підлітків / Н.О. Непошивайленко, А.Г. Лупіна. *Екологічні науки: науково-практичний журнал*. Київ : ДЕА, 2019. № 1 (24). Т. 1. С. 26–33. DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716-2019-1-24-1-4>

⁸ Довідник «Показники здоров'я населення. Стан здоров'я дітей 0–17 років включно (педіатрія)» 2014–2018 рр. Державний заклад «Центр медичної статистики Міністерства охорони здоров'я України». URL: <http://medstat.gov.ua/ukr/MMXIV.html>

мали приблизно однакові умови проживання (територіально щодо джерел забруднення та споживання питної води, матеріального доходу та соціального статусу). Для оцінювання відібрано респонденти трьох вікових груп по 100 осіб у кожній групі – дванадцятирічного, чотирнадцятирічного та шістнадцятирічного віку. Дослідження тривало впродовж двох років, тому у процесі праці з тією самою вибіркою респондентів отримано результати досліджень для таких вікових груп – тринадцятирічного, п'ятнадцятирічного та сімнадцятирічного віку.



Рис. 1. Усереднений за роками (2014–2018 рр.) нозологічний розподіл захворюваності дітей на 1000 дитячого населення України

Соціологічне опитування проведено шляхом суб'єктивного самооцінювання респондентів ступеню фізичної підготовки, стану здоров'я, якості і способу життя, наявності шкідливих звичок та ставлення до свого здоров'я кожного респондента⁹. Тест складався з 20 питань. Відповідна група питань уможливує аналіз певної сторони особистості респондента (характер, рівень фізичної підготовки, турботу про своє здоров'я тощо), що дає змогу інтерпретувати відповіді опитуваних. Максимально за проходження тесту надається 40 балів, які розподіляються згідно з оцінюванням за таблицею 1.

⁹ Непошивайленко Н.О. Дослідження впливу техногенних факторів урбосистем на стан здоров'я та фізичний розвиток підлітків / Н.О. Непошивайленко, А.Г. Лупіна. *Екологічні науки: науково-практичний журнал*. Київ : ДЕА, 2019. № 1 (24). Т. 1. С. 26–33. DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716-2019-1-24-1-4>

Таблиця 1

Оцінка соціологічного опитування

Значення результату опитування	Оцінка
40–31 балів	відмінно
30–21 балів	добре
20–11	задовільно
10–0	незадовільно

Тест Руф'є – фізичне випробування, що оцінюється за допомогою таблиці 2 та за результатами якого можна судити про роботу серця під час фізичного навантаження¹⁰. Цей тест показує, який рівень навантаження може витримати людина без ризику для свого здоров'я, а з 2009 р. став обов'язковим медичним дослідженням для школярів в Україні. На практиці цей тест показує, в якій групі з фізкультури має і зможе за станом здоров'я займатися дитина.

Таблиця 2

Оцінка тесту Руф'є

Значення результату тесту Руф'є	Оцінка
більше 15	незадовільно
11–15	задовільно
6–10	посередньо
0–5	добре
менше 0	відмінна

Оцінювання енергетичної цінності харчування кожного з респондентів проведене шляхом визначення маси та складу харчових продуктів, що вони вживають. Респондентам запропоновано скласти меню їх добового харчування протягом тижня та узагальнений місячний раціон, який прийнято за усереднений харчовий раціон респондентів кожної вікової групи. За таблицями хімічного складу та енергетичної цінності харчових продуктів¹¹ розраховано добове споживання білків, жирів, вуглеводів та енергетичної цінності харчування для кожного з респондентів та узагальнено для відповідної вікової групи. За нормативами цінності харчування для відповідних вікових груп, наведених у таблиці 3, порівняно розрахункові результати з нормативними.

¹⁰ Функціональні проби в спортивній медицині (Методичні рекомендації) / Михалюк Є.Л. Київ. 2005. 37 с.

¹¹ Зубар Н.М. Основи фізіології та гігієни харчування: підручник. Київ : Центр учбової літератури, 2010. 336 с.

Таблиця 3

**Норми фізіологічних потреб дитячого населення України
в основних харчових речовинах та енергії**

Вікова група	Енергія, Ккал	Білки, г	Жири, г	Вуглеводи, г
14–17 років	2700–2800	90–100	90–100	375–400
11–13 років	2000–2500	50–70	50–70	320–350

Результати досліджень.

Результати соціологічного опитування підлітків розподілено на групи за оцінкою, наведеною в таблиці 1, та представлено у вигляді діаграми, залежно від віку підлітків, на рисунку 2.

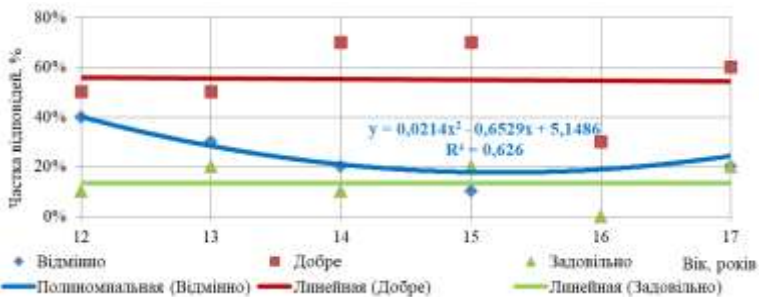


**Рис. 2. Узагальнені результати соціологічного опитування
підлітків середніх загальноосвітніх шкіл
м. Кам'янське Дніпропетровської області**

З наведених діаграм видно, що респонденти усіх вікових груп отримали добру та задовільну оцінку майже в однаковому кількісному діапазоні – 55% та 15% відповідно. Отже, за цими результатами не виявлено вікової залежності суб'єктивної самооцінки підлітків про їх стан здоров'я, на відміну від відмінної оцінки соціологічного тесту. Найбільшу кількість респондентів високими балами оцінювання (оцінка «Відмінно») виявлено у підлітків 12–13-річного віку. Це свідчить про те, що їх батьки або самі підлітки в цьому віці більш піклуються про власний стан здоров'я, обізнані з цього питання, турбуються про власний організм, займаються спортом, а у більш старшому віці приділяють власному фізичному розвитку менше уваги, менше займаються спортом, піддаються впливу негативних соціологічних факторів чи навчальних навантажень, менше піклуються про власне індивідуальне здоров'я. Ці висновки також підтверджуються розрахованим вагомим значенням коефіцієнту кореляції $r=0,79$ та отриманим рівнянням поліноміального типу:

$$y = 0,0214x^2 - 0,6529x + 5,1486$$

де x – вік респондентів, роки; y – кількісна самооцінка стан здоров'я респондентів, бали.

Загалом за узагальненими результатами соціологічного опитування, привалюють результати з оцінками «Відмінно» та «Добре», що свідчить про достатню високу обізнаність підлітків щодо турботи про стан свого здоров'я та впливу на нього різних соціально-екологічних факторів. Доведено, що діти з віком перестають займатися спортом та менш відповідально ставляться до власного індивідуального здоров'я.

Результати тесту Руф'є підлітків розподілено на групи згідно з оцінкою, наведеної в таблиці 2, та представлено у вигляді діаграми на рисунку 3.

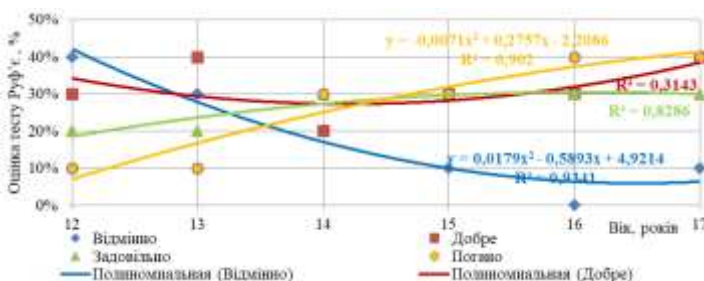


Рис. 3. Узагальнені результати тесту Руф'є підлітків середніх загальноосвітніх шкіл м. Кам'янське Дніпропетровської області

З діаграм видно, що найкращий якісний стан здоров'я мають респонденти наймолодшої вікової групи (12–13 років) – оцінки «Відмінно» і «Добре» та становлять 30–40% відповідно від загальної кількості результатів тесту Руф'є. Отримані результати для старшої та середньої вікових груп респондентів (14 років і старші) свідчать про дуже низький рівень їх активності й фізичної підготовки, при цьому цей показник має тенденцію до покращення, про що свідчать поліноміальні залежності другого порядку для кривих «Відмінно» та «Погано», наведені на рисунку 3.

Отриманий результат вікової залежності об'єктивного оцінювання фізичного стану здоров'я підлітків, проведеного за допомогою тесту Руф'є, підтверджується високими показниками коефіцієнтів детермінації, наведеними в таблиці 4, значимість яких перевірено за критерієм Фішера при $\alpha=0,05$. Отже, сформована модель залежності тесту Руф'є від віку підлітків є адекватною, оскільки виконується умова $F > F_{\text{крит}}$.

Таблиця 4

Результати розрахунку параметрів лінійної регресії* залежності тесту Руф'є від віку підлітків м. Кам'янське Дніпропетровської області

Оцінка тесту Руф'є	Коефіцієнт детермінації r^2	Фактичне значення, F	Стандартна помилка оцінки у	Рівняння лінійної регресії
Відмінно	0,824	18,75	0,069	$y = 1,219x - 0,071$
Добре	0,045	$0,19 < F_{кр}$	0,082	-
Задовільно	0,686	8,72	0,032	$y = -0,065x + 0,023$
Погано	0,881	29,79	0,052	$y = -0,728x + 0,068$

* при визначених ступенів свободи $v_2=4$ та рівні значущості $\alpha=0,05$ критичне значення $F_{кр} = 7,71$

Розроблена математичну модель, наведена на рисунку 3, що описується поліномом другого порядку за рівняннями (1) і (2), значимість яких підтверджується високими коефіцієнтами кореляції на рівні $0,9 \div 0,96$ та свідчить про перехідний етап від 13 до 15 років, коли погіршується фізичний стан підлітків, згідно з отриманими результатами тесту Руф'є.

$$y_1 = 0,0179x^2 - 0,5893x + 4,9214, \quad (1)$$

$$y_2 = -0,0071x^2 + 0,2757x - 2,2086, \quad (2)$$

де x – вік респондентів, роки; y_1, y_2 – кількісна оцінка стан здоров'я респондентів за тестом Руф'є, бали.

Отриманий узагальнений результат вимірювання тесту Руф'є свідчить про недостатній рівень фізичної підготовки підлітків, також можна припустити, що на зниження стану здоров'я підлітків із віком можуть впливати соціально-екологічні фактори, в тому числі режим та раціон їх харчування.

Узагальнені результати цінності добового харчового раціону підлітків залежно від віку наведено на рисунку 4.

За результатами досліджень виявлено перевищення добової максимальної норми вживання білків та усередненої енергетичної цінності харчового раціону підлітків усіх вікових груп, а для молодшої вікової категорії – майже двократне перевищення норми для білків. Із проведеного аналізу не виявлено нестачі добової норми вживання білку в жодній віковій групі респондентів, що свідчить про їх нормальний раціон харчування. Проте простежується тенденція до зниження вживання білкової їжі з віком, що негативно впливає на зростаючий організм підлітків у 16–17-річному віці, оскільки в цей час зріст не зупиняється, а активність, у тому числі розумова, збільшується.

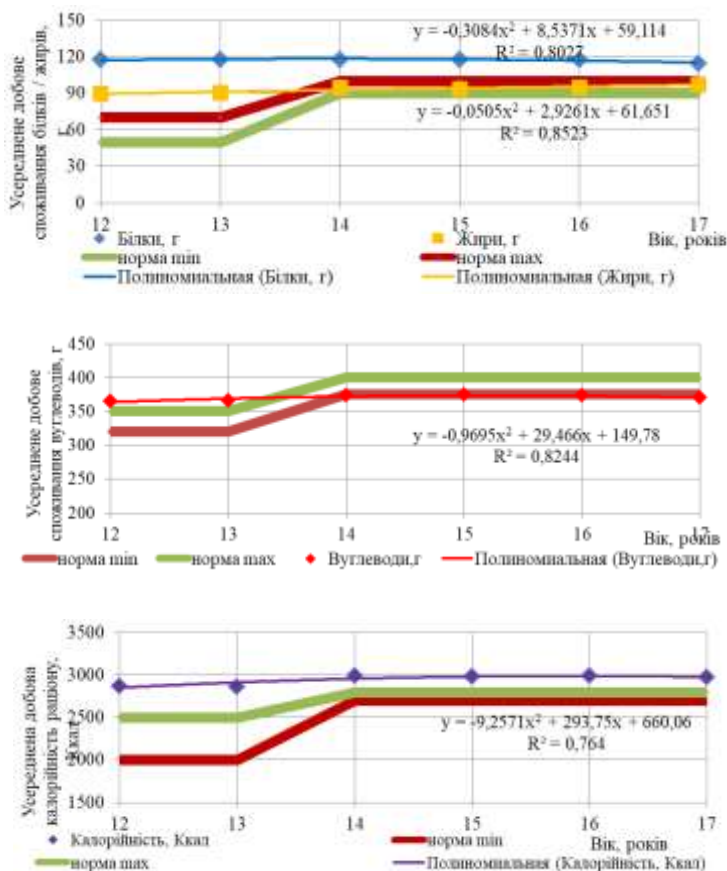


Рис. 4. Узагальнені результати добового харчового раціону підлітків середніх загальноосвітніх шкіл м. Кам'янське Дніпропетровської області

Встановлено, що жирів і вуглеводів підлітки старших вікових груп вживають із продуктами харчування в межах норми та лише в деяких випадках у респондентів спостерігається недоотримання жирів. Зовсім інша картина спостерігається у 12–13-річних підлітків, які майже удвічі перевищують норму вживання жирів та вуглеводів, що зумовлене споживанням з їжею в надзвичайно надмірній кількості таких продуктів, як жировмісні кондитерські вироби, жирні смажені страви, фаст-фуд та інші небезпечні продукти. Надмірне вживання вуглеводів

цієї вікової групи може призвести до ожиріння та інших захворювань ендокринної системи.

Узагальнюючи складники їжі, яку вживають підлітки протягом доби, що характеризується її енергетичною цінністю, підсумована незначна надмірна кількість енергії для всіх вікових груп. Причому для більш дорослої вікової категорії респондентів перевищення від добової норми незначне та коливається в межах 5–10%. Що ж стосується найменшої вікової категорії респондентів – перевищення від верхньої добової межі сягає 20%. Це зумовлене надмірним вживанням їжі, що містить значну кількість білків, та особливо жирів та вуглеводів та негативно може вплинути на стан їх здоров'я. Але враховуючи, що виключно підлітки 12–13-річного віку ведуть активний спосіб життя (результати соціологічного опитування), багато займаються фізкультурою і спортом (результати тесту Руф'є), вживання їжі із значною кількістю енергії дає їм змогу залишатися бадьорими протягом усього дня та тільки за цих умов витратити цю енергію.

Загалом встановлена значна кореляційна залежність цінності харчування від віку підлітків, що підтверджується високим значенням коефіцієнтів детермінації, які разом з отриманим рівнянням поліноміального типу наведені на рисунку 4.

2. Сучасні біотехнології отримання функціональних продуктів харчування (на прикладі бездріжджового хліба, фруктових пастил та біологічно-активних йогуртів)

Відповідно до представлених на рисунках 3–5 результатів досліджень, встановлено інтенсивне погіршення фізичного стану та загальної захворюваності підлітків внаслідок споживання неякісних продуктів харчування з перевищенням у раціоні значної частки простих вуглеводів, які призводять до збільшення калорійності раціону молоді. Для вирішення цього питання запропоновано технології виробництва функціональних продуктів харчування, найбільш спожитих молоддю, – хліба, хлібобулочних виробів та кондитерських виробів (на прикладі фруктових пастил), а також біоактивних йогуртів, які рекомендовано до вживання в щоденному раціоні для покращення роботи шлунково-кишкового тракту і джерела молочнокислих бактерій.

Розроблено рецептуру функціонального хліба на бездріжджовій заквасці з використанням корисних видів борошна, а саме: спельтового, гречаного, нутового, вівсяного, рисового та соєвого. Вказані види борошна зараховують до безглютенових, вони характеризуються підвищеним вмістом білку у порівнянні зі звичайним пшеничним та житнім борошном. Функціональний хліб наділений особливістю – легко засвоюється організмом внаслідок ферментації борошняної складової частини симбіозом чистих культур молочнокислих бактерій

родів -біфідо, -лакто та молочних стрептококів¹². За рахунок симбіозу чистих культур молочнокислих бактерій термін зберігання цього хліба без жодних ознак псування пролонговано до 8 діб.

До складу закваски входить рекомендований симбіоз чистих культур молочнокислих бактерій, вода та борошна в різних комбінаціях. Готовий випечений хліб на основі бездріжджової закваски перевірено на вміст живих культур (дріжджів, молочнокислих бактерій, пліснявих грибів) шляхом висіву зразків хліба на елективні поживні середовища – середовище Сабуро, МПА з додаванням 2% сахарози для ідентифікації дріжджів, біфідоагар, лактоагар¹³.

Особливістю цього бездріжджового хліба є те, що після випікання, потрапляючи до термостатних умов культивування на елективних поживних середовищах, молочнокислі бактерії є присутніми в усіх зразках хліба, виготовлених із різних видів борошна, на елективних середовищах – біфідо та лактоагар. У більшості зазначена присутність лактобактерій у порівнянні з біфідобактеріями, про що свідчать результати, наведені на рисунку 5.

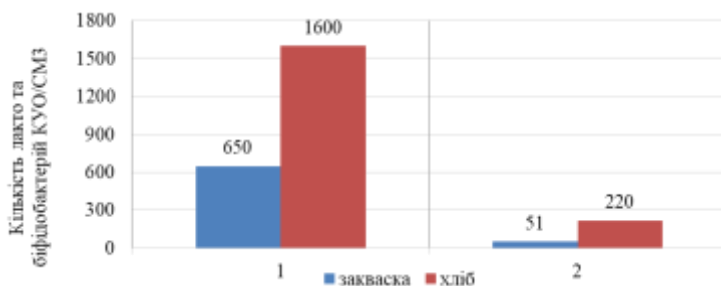


Рис. 5. Результат визначення кількості лактобактерій (1) та біфідобактерій (2) в бездріжджовій заквасці та хлібі

Отримані результати досліджень свідчать, що вирості колонії на елективних поживних середовищах лакто та біфідоагар за морфологічними ознаками належать до молочнокислих бактерій. Навіть на чашках Петрі в досліджених зразках на МПА з додаванням 2% сахарози методом забарвлення за Грамом виявлено за

¹² Comparative study of the content and profiles of macronutrients in spelt and wheat, a review / Escarnot E., Jacquemin J-M, Agneessens R., Paquot M. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment*. 2012. Vol. 16(2). P. 243–256.

¹³ Лабораторний практикум з технології хлібопекарського і макаронного виробництва / Дробот В.І., Арсеньєва Л.Ю., Білик О.А. Київ : Центр навчальної літератури, 2006. 341 с.

морфологічними ознаками молочнокислі бактерії, які є конкурентно здатними стосовно дикорослих грибків та дріжджів.

За результатами досліджень встановлено, що в більшості знаходяться лактобактерії, кількість яких у заквасці та печеному хлібі відповідає значенням 1600 та 220 КУО/см³ відповідно, присутність біфідобактерій значно нижча порівняно з лактобактеріями і відповідають кількості 650 та 51 КУО/см³ для закваски та хліба відповідно (рис. 5). Спечений на заквасці з молочнокислими бактеріями хліб відповідає усім вимогам за органолептичними ознаками (пористість, вологість, стислість м'якуша, зовнішній вигляд, смак). Результати досліджень свідчать про необхідність використання симбіозу чистих культур молочнокислих бактерій, які є антагоністами патогенних мікроорганізмів, беруть участь у пролонгації терміну зберігання хліба шляхом біосинтезу молочної кислоти як консерванту, покращення органолептичних показників, таких як пористість (шляхом інтенсивного процесу бродіння та виділення CO₂) та вираженого ароматного смаку.

Результати досліджень свідчать, що в печеному хлібі відбувається відновлення в термостатних умовах лакто- та біфідобактерій, кількість яких становить 220 та 51 КУО/см³ відповідно. За результатами мікробіологічної оцінки закваски та печеного хліба, зазначено відсутність бактерій групи кишкових паличок, патогенних грибів – *Aspergillus niger* та мукових грибів – *Mycor mucedo*, *Bacillus subtilis* – збудника картопляної хвороби хліба, котрі були присутніми в деяких зразках пшеничного та житнього борошна. Цей факт говорить про ефективність використання симбіозу чистих культур молочнокислих бактерій у практиці отримання бездріжджової закваски задля забезпечення біобезпеки хліба та хлібобулочних виробів без використання консервантів та інших заходів забезпечення безпеки продуктів харчування.

Після аналізу характеру харчування підрастаючим поколінням з'ясовано, що вони надають перевагу солодошам. Тому запропоновано в щоденному раціоні замінити небезпечні солодоші, які призводять до дитячого діабету, на плодово-ягідну пастилу, збагачену нутрієнтами та консорціумом молочнокислих бактерій, які введено під час підсушування плодово-ягідної маси при температурі 37–40°C. Такий температурний режим висушування плодово-ягідної маси призводить до збереження біологічної активності МКБ та нутрієнтів. Запропонована пастила є джерелом корисних волокон для нормалізації перетравлювання та субстратом для МКБ під час зберігання та реалізації готового продукту. У таблиці 5 наведено склад плодово-ягідної пастили та її харчову цінність.

Таблиця 5

**Рецептура плодово-ягідної дієтичної пастили,
додатково збагаченої нутрієнтами**

Компоненти	Кількість, г	Білки, г	Жири, г	Вуглеводи, г	Кал., Ккал / 100 г	Масова частка, %
Волоський горіх	15	2,28	9,78	1,05	98,10	0,15
Насіння кунжуту	5	0,97	2,44	0,61	28,25	0,05
Фруктоза	5	-	-	4,99	19,95	0,05
Лактоза	2,5	-	-	2,79	8,97	0,025
Вітаміни:						
А	0,005	-	-	-	-	0,00005
Е	0,005	-	-	-	-	0,00005
С	0,005	-	-	-	-	0,00005
Яблунова макуха	15	0,06	0,06	1,47	7,05	0,15
Фруктове пюре	57,5	-	-	8,35	34,80	0,575
Загалом	100,515	3,31	12,28	19,26	197,12	100

До складу запропонованої рецептури пастили введено симбіоз молочнокислих бактерій із метою ферментації готового продукту задля покращення його засвоювання організмом: *Bifidobacterium lactis*, *Bifidobacterium longum*, *Bifidobacterium bifidum*, *Bifidobacterium breve*, *Bifidobacterium infantis*, *Lactobacillus casei*, *Lactobacillus rhamnosus*, *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus lactis*, *Lactobacillus bulgaricus*, *Propionibacterium freudenreichii*, *Streptococcus thermophilus*. Методом мікробіологічних досліджень, шляхом висіву зразків плодово-ягідної пастили на елективне поживне середовища MRS, яке призначено для виділення МКБ, встановлено їх чисельність у готовому висушеному продукті, який наведено на рисунку 6.

З огляду на результати досліджень встановлено, що найбільш придатним субстратом для збереження максимальної присутності МКБ є яблуново-гарбузова, яблуново-морквяна та яблуново-грушева пастила. Цей продукт є корисним, тому що володіє високою біологічною цінністю за рахунок живих МКБ та введених нутрієнтів, які необхідні для здорового та активного способу життя молоді. За органолептичною оцінкою, пастила відповідала усім встановленим нормам, а саме: смак, колір, запах, консистенція, поверхня, форма.



Рис. 6. Результат визначення кількості МКБ у дослідних зразках плодово-ягідної пастили, КУО/г: 1 – яблунево-гарбузова, 2 – яблунево-морквяна, 3 – яблунево-грушева, 4 – яблунево-сливова

Як джерела молочнокислих бактерій, повноцінного білку, вітамінів та амінокислот рекомендовано для щоденного вживання в раціоні молоді біоактивний йогурт із додаванням продуктів бджільництва – апі-продукти (мед, прополіс та пилок), які володіють лікувально-профілактичною дією щодо респіраторних захворювань, особливо природний антибіотик – прополіс, є джерелом вітамінів, ферментів, амінокислот, мікро-і макроелементів. Перелічені апі-продукти корисні для зміцнення імунітету і боротьби з різними захворюваннями: при анемії, високому артеріальному тиску та інших серцево-судинних недугах, хворобах нервової системи, прополіс покращує кровообіг і зміцнює захисні сили організму. Крім цього, він володіє унікальною властивістю – підвищує ефективність деяких антибіотиків і сам діє як антибактеріальний і протизапальний препарат. Мед рекомендовано додавати до біойогуртів як натуральний підсолоджувач¹⁴. Одночасне застосування меду та прополісу надає продукту функціональній лікувально-профілактичній дії щодо шлунково-кишкових захворювань. Апі-продукти рекомендовано підростаючому поколінню, які не мають алергічний проявів на продукти бджільництва. Для групи підлітків, що мають алергічні реакції на апі-продукти, рекомендовано як біодобавку до йогуртів застосовувати сік алое, ягоди Голдджі, різноманітні плодово-ягідні складники або фітокомпоненти.

Кисломолочний продукт одержували термостатним способом з ультрапастеризованого питного молока з масовою часткою жиру 3,2%. Як закваску використовували препарат «Біфівіт» VIVO, до складу якого входять: *Bifidobacterium lactis*, *Bifidobacterium longum*, *Bifidobacterium bifidum*, *Bifidobacterium breve*, *Bifidobacterium infantis*, *Lactobacillus bulgaricus*, *Lactobacillus acidophilus*, *Streptococcus thermophilus*.

¹⁴ Кузьмина К.А. Продукты пчеловодства и здоровье. Саратов : Саратовский университет. 1987 г. 151 с.

Після закінчення процесу ферментації кисломолочний продукт перемішували і розливали в тару, куди вносили попередньо підготовлені наповнювачі. Як добавки використовували такі продукти бджільництва: мед квітковий, прополіс, пилок.

За результатами особистих досліджень були визначені оптимальні дозування наповнювачів за органолептичними показниками, а також за мікробіологічними дослідженнями: мед квітковий – 6%, прополіс – 0,5%, пилок – 5%. Після внесення проводили гомогенізацію й настоювали продукт при температурі ферментації 40 хвилин. Одразу після приготування і в процесі зберігання були визначені мікробіологічні показники якості готового продукту порівняно біологічної активності молочнокислих бактерій. Дріжджі та плісняві гриби визначали шляхом посіву продукту на середовище Сабуро. БГКП визначали шляхом посіву продукту на диференціально-діагностичні середовища Ендо, Гіса. Молочнокислі мікроорганізми визначали шляхом посіву на середовище MRS. За результатами досліджень побудовано графічні залежності вмісту МКБ від використаних домішок.

У зразках біоїогурту з медом та пилком на 7 добу зафіксовано присутність дріжджів, у кількості 25 та 42 КУО/мл відповідно. Плісняві гриби та БГКП не виявлено в жодному із зразків. Найбільш стабільні мікробіологічні показники спостерігаються у зразках продукту із прополісом. Це можна пояснити тим, що прополіс є природним антисептиком, який певним чином впливає на ріст дріжджових клітин. Тому рекомендовано використовувати біоїогурт із додаванням апі-продуктів зі строком зберігання не більше 3 діб.

Експериментами встановлено вплив внесених наповнювачів (апі-продуктів) на кількість молочнокислих мікроорганізмів. Дані наведено на рисунку 7.

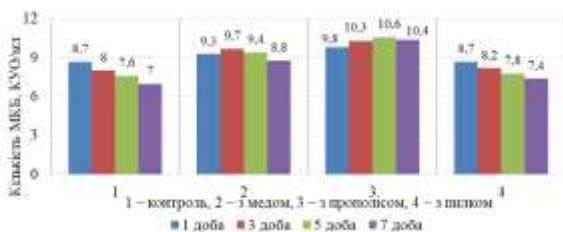


Рис. 7. Динаміка росту молочнокислих бактерій (МКБ) в біоїогуртах з апі-продуктами, $7-10,6 \cdot 10^8$ КУО/мл: 1 – контрольна проба йогурту без додавання апі-продуктів, 2 – біоїогурт + 6% меду, 3 – біоїогурт + 0,5% прополісу, біоїогурт + 5% пилку

Мед та прополіс сприяли інтенсивному зростанню молочнокислих бактерій, усі досліджені зразки відповідають нормативним органолептичним показникам якості. Найбільш стабільні мікробіологічні й органолептичні властивості при зберіганні спостерігалися в зразку із

прополісом. Це може бути пов'язане з його особливими мікробіостатичними властивостями. За органолептичними показниками приготовлені біойогурти відповідали усім вимогам. Не рекомендовано збільшувати відсоток апі-продуктів внаслідок мікробіологічних змін та смакових уподобань. Особливо приємним на смак зазначено респондентами біойогурт із прополісом, тому що прополіс за хімічним складом містить коричну кислоту, ванілін та флаваноїди. Отримані результати досліджень рекомендовано використовувати для складання нових рецептур, збільшення асортименту функціональних продуктів із натуральними наповнювачами.

На жаль, з огляду на проведені експериментальні дослідження щодо раціону молоді та їх харчових уподобань встановлено суттєві відхилення від норм відповідно до калорійності продуктів, їх харчової цінності, які напряду залежать від перевищення в раціоні молоді вуглеводів та жирів. Для вирішення цього питання запропоновано ввести поступові зміни до раціону дітей та підлітків шляхом введення здорових, низькокалорійних продуктів функціонального призначення, збагачених нутрієнтами та молочнокислими бактеріями, а саме: бездріжджовий хліб та хлібобулочні вироби на основі біоконцентрату молочнокислих бактерій; плодово-ягідну пастилу, збагачену вітамінами та симбіозом чистих культур молочнокислих бактерій із додаванням фруктози та лактози як підсолоджувачів та субстрату для розвитку і підтримки МКБ; біоактивний йогурт із додаванням апі-продуктів для налагодження роботи шлунково-кишкового тракту та профілактики вірусних та інфекційних захворювань.

ВИСНОВКИ

Суб'єктивне оцінювання способу життя підлітків середніх загальноосвітніх шкіл м. Кам'янське Дніпропетровської області у віковому діапазоні 12–17 років проведено шляхом соціологічного опитування, за результатами якого встановлено достатню обізнаність підлітків щодо власного здоров'я та здорового способу життя, проте доведено, що з віком підлітки перестають займатися спортом та менш відповідально ставляться до власного індивідуального здоров'я. Об'єктивне оцінювання індивідуального здоров'я за методикою тесту Руф'є показало, що найкращий якісний стан здоров'я мають респонденти наймолодшої вікової групи, результати найстаршої та середньої вікових груп свідчать про значно нижчий рівень їх фізичної активності й підготовки, при цьому цей показник має тенденцію до покращення.

Оцінювання усередненої цінності харчування підлітків та його складників, що потрапляють до організму підлітку, проаналізовано склад харчових продуктів, що вони вживають. Узагальнюючи складники їжі, підсумована незначна надмірна кількість енергії для всіх вікових груп, причому для більш дорослої вікової категорії респондентів перевищення від добової норми незначне та коливається в межах 5–10%, а найменшої вікової категорії респондентів – перевищення від верхньої добової межі сягає 20%. Це зумовлене

надмірним вживанням їжі, що містить значну кількість білків, та особливо жирів та вуглеводів.

Розроблено математичні моделі залежності суб'єктивної й об'єктивної оцінки стану здоров'я підлітків від віку, що описується поліномом другого порядку, а їх адекватність підтверджується високими показниками коефіцієнтів детермінації, значимість яких перевірено за критерієм Фішера. Проведене моделювання свідчить про погіршення індивідуального стану здоров'я підлітків після 13–15-річного віку, у тому числі пов'язане з нераціональним харчуванням.

Встановлено, що одним із необхідних шляхів вирішення проблеми нераціонального харчування підлітків, зокрема, є розробка покращених технологій виробництва функціональних продуктів харчування, а саме: бездріжджового хліба та хлібобулочних виробів із залученням корисних видів борошна – спельтове, нутове, вівсяне, гречане, соєве; плодово-ягідної пастили, збагаченої нутрієнтами та ферментованої симбіозом чистих культур молочнокислих бактерій; біойогуртів з апі-продуктами (прополісом).

Експериментами доведено збереження життєздатності МКБ у пастилі після висушування, кількість МКБ близько до 300 КУО/г. Плодово-ягідну пастилу збагачено вітамінами А, Е, С, джерелом білку – волоським горіхами та кунжутним насінням, а як підсолоджувачі використано субстрати для зростання та підтримки росту МКБ – лактозу та фруктозу.

Рекомендовано рецептуру біоактивного йогурту збагаченого апі-продуктами – прополісом, пилком та медом. Доведено ефективність використання наповнювачів у зростанні кількості МКБ та покращенні органолептичних показників.

АНОТАЦІЯ

Проведено суб'єктивне та об'єктивне оцінювання фізичного стану та здоров'я підлітків, досліджено усереднений харчовий раціон підлітків різних вікових груп. Розроблено математичні моделі залежності суб'єктивної й об'єктивної оцінки стану здоров'я підлітків та цінності їх харчування від віку. Розроблено рекомендації щодо покращення раціону харчування підлітків: рекомендовано замінити висококалорійних хліб на функціональний бездріжджовий, виготовлений на основі спельтового, нутового, гречаного та вівсяного борошна з присутністю молочнокислих бактерій; рекомендовано замінити солодоші на плодово-ягідну пастилу, ферментовану симбіозом молочнокислих бактерій та збагачену нутрієнтами; рекомендовано функціональний біоактивний йогурт з апі-продуктами.

ЛІТЕРАТУРА

1. Грибан В.Г. Валеологія. Підручник. Київ : Центр учбової літератури, 2008. 214 с.
2. Разумов А.Н., Здоровье здорового человека (Основы восстановительной медицины) / А.Н. Разумов, В.А. Пономарев, В.А. Пискунов. Москва : Медицина, 1996. 414 с.

3. Лукьянова Е. М. Медицинские и педагогические аспекты проблемы сохранения здоровья детей. *Международный медицинский журнал*. 2003. Т. 9, № 3. С. 6–9.

4. Український інститут соціальних досліджень імені Олександра Яременка. URL: <http://www.uisr.org.ua/hbasc>

5. Шафранський В.В. Європейська політика «Здоров'я-2020»: використання науково обґрунтованих стратегій для отримання позитивних результатів. *Економіка і право охорони здоров'я*. 2016.

6. Довідник «Показники здоров'я населення. Стан здоров'я дітей 0–17 років включно (педіатрія)» 2014–2018 рр. Державний заклад «Центр медичної статистики Міністерства охорони здоров'я України». URL: <http://medstat.gov.ua/ukr/MMXIV.html>

7. Непошивайленко Н.О. Дослідження впливу техногенних факторів урбосистем на стан здоров'я та фізичний розвиток підлітків / Н.О. Непошивайленко, А.Г. Лупіна. *Екологічні науки: науково-практичний журнал*. Київ : ДЕА, 2019. № 1 (24). Т. 1. С. 26–33. DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716-2019-1-24-1-4>

8. Функціональні проби в спортивній медицині (Методичні рекомендації) / Михалюк Є.Л. Київ. 2005. 37 с.

9. Зубар Н.М. Основи фізіології та гігієни харчування : Підручник. Київ : Центр учбової літератури, 2010. 336 с.

10. Comparative study of the content and profiles of macronutrients in spelt and wheat, a review / Escarnot E., Jacquemin J-M, Agneessens R., Paquot M. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment*. 2012. Vol. 16(2). P. 243–256.

11. Лабораторний практикум з технології хлібопекарського і макаронного виробництва / Дробот В.І., Арсеньєва Л.Ю., Білик О.А. Київ : Центр навчальної літератури, 2006. 341 с.

12. Кузьмина К.А. Продукты пчеловодства и здоровье. Саратов : Саратовский университет. 1987. 151 с.

Information about authors:

Neposhyvailenko N. O.,

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Dnipro State Technical University

2, Dniprobudivska str., Kamianske, Dnipropetrovsk region, 51900, Ukraine

Kornienko I. M.,

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
National Aviation University

1, Cosmonaut Komarov str., Kyiv, 03058, Ukraine

ПРО ВЗАЄМОЗАЛЕЖНІСТЬ СТАНОВЛЕННЯ МАНГУСЬКОЇ СТРУКТУРИ ПРИАЗОВСЬКОГО МЕГАБЛОКУ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА ТА РУДНИХ ПОКЛАДІВ В ЇЇ ОБ'ЄМІ

Осьмачко Л. С.

ВСТУП

Актуальність досліджень визначається необхідністю розвитку сировинної бази металевих корисних копалин, від яких залежить енергетичне та стратегічне забезпечення піднесення економіки України. Насамперед це уран-торієва сировина (U-Th)¹.

Мета роботи – встановлення закономірностей розміщення родовищ металевих корисних копалин (насамперед урану та торію) залежно від факторів формування докембрійського структурного плану Українського щита (УЩ).

Об'єкт дослідження – докембрійський структурний план центральної частини Приазовського мегаблоку УЩ у зв'язку із закономірностями зосередження U-Th-родовищ.

Предмет дослідження – структурно-речовинні особливості будови та локалізації U-Th- рудопроявів Мангуської структури УЩ.

Методи дослідження. В основу досліджень покладено теоретичні уявлення та принципи структурно-парагенетичного аналізу. Вони розроблялися Є.І. Паталахою, О.І. Лукієнком, Б.М. Чіковим, О.І. Слензаком, О.І. Чередниченком, В.М. Венедиктовим, Г.В. Тохтуєвим, П.С. Верем'євим, А.Н. Казаковим, В.С. Заїка-Новацьким, О.Б. Гінтовим, С.В. Горайновим. Зазначений аналіз враховує морфологічну оцінку і просторові характеристики взаєморозміщення дислокаційних утворень, їхній речовинний склад й Р-Т умови формування, дані про вік та послідовність становлення.

Короткий огляд будови об'єкта досліджень за даними попередників. Мангуський синклінорій за «Кореляційною схемою»² – структура, за «Тектонічною картою»³ – Центральноприазовська

¹ Перспективи розвитку торієвої сировинної бази ядерної енергетики України / В.Г. Верховцев, А.В. Кузьмін, М.О. Ярошук, О.О. Крамар, Є.Б. Краснов, Г.В. Лисиченко, Л.С. Осьмачко, К.Г. Суцук та ін. Київ : Наукова думка, 2017. 269 с.

² Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / Єсипчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л.М. та ін. УкрДГРІ. Київ, 2004.

³ Тектонічна карта України. Масштаб 1:1 000 000 та пояснювальна записка / Мін-во охорони навколишнього природного середовища України. Державна геологічна служба / Круглов С.С., Арсірій Ю.О., Великанов В.Я. та ін. Київ : УкрДГРІ, 2007.

синклінорна зона розмежовує Приазовський мегаблок УЩ на Східно-Приазовський та Західно-Приазовський блоки I-го порядку⁴ (або Західноприазовську та Східноприазовську антиклінорні зони). Центральноприазовську синклінорну зону від Східноприазовської антиклінорної зони відділяє Малоянісольська розломна система, зчленування Західноприазовської антиклінорної та Центральноприазовської синклінорної зон розломами також порушене, але вони не є безпосередньою межею зон⁵.

За Г.Л. Кравченком та Р.М. Полуновським^{6,7}, Мангуський синклінорій у першому наближенні має ромбовидну форму з простяганням вісі I-го порядку в субмеридіональному напрямі, довжина якої сягає 50 км. Синклінорій характеризується асиметричною будовою, широким розмахом крил – 45–50 км і крутим їх падінням.

Мангуський синклінорій вивчений переважно породами центральноприазовської серії неоархею, в підпорядкованій мірі – західноприазовської серії палеоархею, також гранітоїдами анадольського, обіточненського й інших комплексів. Західноприазовська антиклінорна зона, навпаки, переважно сформована породами західноприазовської серії. Для Східноприазовської антиклінорної зони характерною є наявність численних інтрузивно-магматичних утворень палеопротерозою⁸.

Центральноприазовську синклінорну зону від Західно- й Східноприазовської антиклінорних зон, окрім зазначеного, чітко вирізняє різна геометрія складчастих форм. Для першої це парагенезис різнопорядкових вузьких, нерідко ізоклінальних (особливо більш високого порядку) лінійного типу складок субмеридіонального простягання, ускладнених численними поздовжніми, поперечними та діагональними розривними порушеннями. В антиклінорних зонах складчасті форми першого порядку близькі до брахіальних. Їх ускладнюють системи стиснених складок вищих порядків із крутими нахилами осевих поверхонь та відносно пологим, як правило, заляганням дзеркала складчастості⁹.

⁴ Геология и металлогения докембрия Украинского щита. Комплект карт масштаба 1:100 000. Объяснительные записки / Галецкий Л.С., Горлицкий Б.А., Кипнис Л.А., Ключков В.М., Колосовская В.А. и др. Киев. Мин-во геологии УССР, 1984.

⁵ Тектонічна карта України. Масштаб 1:1 000 000 та пояснювальна записка / МОН природного середовища України. Державна геологічна служба / Круглов С.С., Арсірій Ю.О., Великанов В.Я. та ін. Київ : УкрДГРІ, 2007.

⁶ Кравченко Г.Л. До питання про тектоніку Північного Приазов'я. *Геологічний журнал*. 1965. Т. XXV, Вип. 3. С. 56–65.

⁷ Полуновский Р.М. Литолого-петрографические особенности, стратиграфия и металлогения гнейсовой серии Центрального Приазовья : автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук : 04.00.01 / ИГФМАНУ. Київ, 1970. 24 с.

⁸ Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / Єсипчук К.Ю., Бобров О. Б., Степанюк Л. М. та ін. УкрДГРІ. К., 2004.

⁹ Тектонічна карта України. Масштаб 1:1 000 000 та пояснювальна записка / Мін-во охорони навколишнього природного середовища України. Державна геологічна служба. Круглов С.С., Арсірій Ю.О., Великанов В.Я. та ін. Київ : УкрДГРІ, 2007.

Мангуська структура (структурно-формаційна зона), за авторами¹⁰, відповідає активній континентальній окраїні області розтягу при зіткненні Приазовського і Придніпровського мегаблоків (мікроконтинентів) у верхньому археї, а в подальшому – субдукції Придніпровського мікроконтиненту під Приазовський на нижньопротерозойський час. Мангуська структура виділяється як низькоомна зона і є областю перманентного (різновікового) розтягнення-стискування кори, тобто зоною інтенсивної переробки епіархейського фундаменту.

За С.В. Горяйновим зі співавторами, структура кристалічного фундаменту Приазовського мегаблоку «складена послдовательно пересекающими друг друга разновозрастными метаморфическими меланжами. Более ранние из них выступают для более поздних исходным субстратом и иногда сохраняются в виде реликтов. Такую структуру как целое можно назвать структурой последовательных дислокаций»¹¹. Ці автори виділяють 6 етапів формування такої структури.

1. Структурно-речовинна організація західного крила Мангуського синклініорію

У західній частині Мангуської структури були проведені детальні геолого-структурні дослідження (рис. 1), результати яких були представлені в роботах^{12,13}. В узагальнюючому вигляді результати зазначених досліджень полягають у тому, що Мангуський синклініорій є гібридною дислокаційною структурою, яка формувалася щонайменше у вісім етапів тектоно-метаморфогенних трансформацій кристалічного фундаменту. Про це свідчать виділені в об'ємі синклініорію дислокаційні структури восьми генерацій. Вони на мікро-, мезорівнях організації синклініорію представлені смугастістю, сланцюватістю, мінеральною лінійністю, розлізанням, будином, кліважем, тріщинами, на макрорівні – в'язкими й крихкими розломами. Всі вони є похідними від здвигових трансформацій, формувалися послідовно в часі при змінах напрямів тектонічних напруг та за різних Р-Т значень. Зокрема, структури генерацій 1–5, 7 є результатом спрямованої перекристалізації й фракціонування речовини кристалічного фундаменту в динамічних умовах

¹⁰ Геолого-геоэлектрическая модель Орехово-Павлоградской шовной зоны Украинского щита / Азаров Н.Я., Анциферов А.В., Шерemet Е.М., Глевасский Е.Б. и др. Киев : Наук. думка, 2005. 190 с.

¹¹ Метаморфические и метасоматические комплексы Приазовья и Южного Донбасса / Горяйнов С.В., Корень В.В., Аксенов С.В. и др. Харьков : Экограф, 2009. 303 с.

¹² Осьмачко Л.С. Західне крило Центрально-Приазовської синформи – складна дислокаційна структура. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Сер. Геологія*. 2003. № 25. С. 42–44.

¹³ Осьмачко Л.С. Типи, умови та етапи формування дислокаційної тектоніки Сорокинської зони та її обрамлення (із позицій тектонофаціального аналізу) : дис. ... канд. геол. наук : 04.00.04 «Геотектоніка». Київ, 2004. 189 с.

за Р-Т показників на рівні від гранулітової до зеленсланцевої фації метаморфізму; структури генерацій 6, 8 є постметаморфічними.

За даними^{14,15,16,17}, для приазовської частини УЩ відомі цифри ізотопного віку кристалічних порід у діапазоні від 3,6 до 1,8 млрд років. З огляду на те, що досліджувані структури перших п'яти генерацій сформовані метаморфогенними мінералами й їх агрегатами, зазначені цифри віку вважаємо такими, що відповідають моментам прояву тектонічних трансформацій.

У цій роботі задля встановлення структурних закономірностей знаходження й умов формування перспективних ділянок на уран, торій та деякі інші корисні копалини в межах Мангуської структури нами були систематизовані дані щодо її петро-структурної організації. Систематизація полягала в опрацюванні фактичного матеріалу щодо розміщення смугастості, лінійності й інших метаморфогенних структур за допомогою програми StereoNett 2.46, охарактеризуванні осрової частини Мангуської структури відповідно до принципу ієрархічності геоструктур. Для такої систематизації вибрана осьома частина Мангуської структури, тому що, за даними^{18,19}, в «ядрі синклінорії» відомі радіоактивні прояви уранової та уран-торієвої природи (рис. 1). Останні приурочені до Первомайської складчастої форми. Також у межах західного (р. Берда) та східного крил (р. Кальчик) синклінорії (рис. 1) знаходяться Nb, Ta, Zr (TR) та інші рудопрояви^{20,21}.

¹⁴ Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / Єсипчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л. М. та ін. УкрДГРІ. Київ, 2004.

¹⁵ Державна геологічна карта України. М-6 1:200 000. Центральноросійська серія. L-37-VIII (Маріуполь), L-37-IX (Таганрог) / Б.В. Бородиня, І.Л. Князькова, Т.Я. Іваненко та ін. Київ : Державна служба геології та надр України, УкрДГРІ, КП «Південургеологія», 2012.

¹⁶ Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М. и др. Геохронология раннего докембрия Украинского щита (протерозой). Киев : Наук. думка, 2008. 240 с.

¹⁷ State geological map of Ukraine. Scale 1:200 000. Central-Ukrainian series map sheet L-37-VII (Berdyansk). Explanatory notes / Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine; State geological Survey; State Enterprise «Pivdenukrgeologia» et al. Borodunya B.V., Knyazkova I.L., Esypchuk K.Yu. et al. Kyiv-2004 (2008).

¹⁸ Державна геологічна карта України. М-6 1:200 000. Центральноросійська серія. L-37-VIII (Маріуполь), L-37-IX (Таганрог) / Б.В. Бородиня, І.Л. Князькова, Т.Я. Іваненко та ін. Київ: Державна служба геології та надр України, УкрДГРІ, КП «Південургеологія», 2012.

¹⁹ Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины / Редакционная коллегия: Я.Н. Белевцев, В.Ю. Фоменко, Б.И. Горошников и др. Авторы: М.Я. Абдулина, Л.И. Авдеева, Д.Е. Айзенберг и др. Киев : АН УССР, МИНГЕО СССР, 1968. 763 с.

²⁰ Металогенічна карта України. М-6 1:1000 000 / Гол. редактор Д.С. Гурський, автори: В.А. Колосовська, В.А. Великанов, А.С. Войновський та ін. Держгеолслужба України, 2002 6 л.

²¹ State geological map of Ukraine. Scale 1:200 000. Central-Ukrainian series map sheet L-37-VII (Berdyansk). Explanatory notes / Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine; State geological Survey; State Enterprise «Pivdenukrgeologia» et al. Borodunya B.V., Knyazkova I.L., Esypchuk K.Yu. et al. Kyiv-2004 (2008).

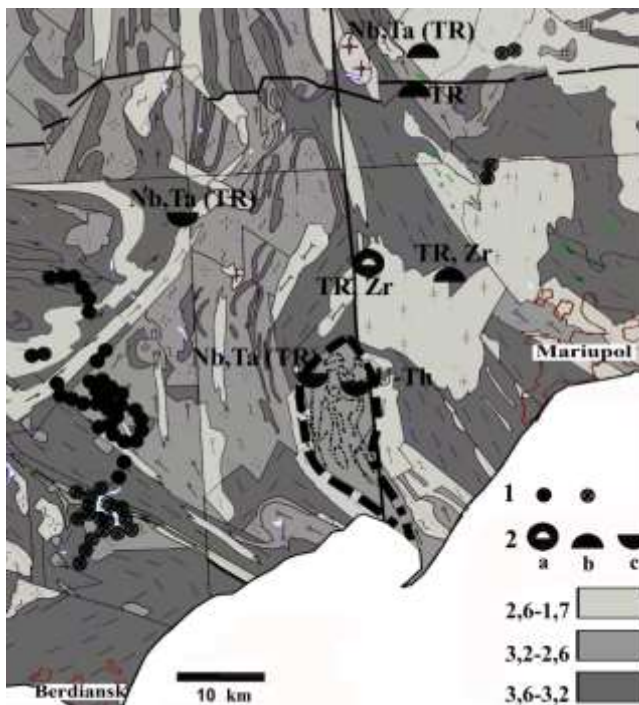


Рис. 1. Оглядова карта досліджень на основі^{22, 23}. 1 – ділянки детальних робіт, дані за якими наведені в роботі (а) та дані за якими не наведені, але залучені до узагальнення та висновків (б). 2 – родовища (а) та рудопрояви (б, с) U-Th, TR- та комплексних-TR корисних копалин, за^{24,25}. Внизу праворуч – вікова шкала в млрд роках. Жирним пунктиром виділено ядро Мангуського синклінорію, про яке йтиметься нижче

²² Кічурчак В.М., Пігулевський П.Г. Геолого-формаційна карта південно-східної частини УЩ. М 1:500 000. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. ДГП «УкрГеофізика». ДГЕ «ДніпроГеофізика». Київ. 2003.

²³ Металогенічна карта України. М-6 1:1000 000 / Гол. редактор Д.С. Гурський, автори: В.А. Колосовська, В.А. Веліканов, А.С. Войновський та ін. Держгеолслужба України, 2002 6 л.

²⁴ Металогенічна карта України. М-6 1:1000 000 / Гол. редактор Д.С. Гурський, автори: В.А. Колосовська, В.А. Веліканов, А.С. Войновський та ін. Держгеолслужба України, 2002 6 л.

²⁵ Державна геологічна карта України. М-6 1:200 000. Центральноукраїнська серія. L-37-VIII (Маріуполь), L-37-IX (Таганрог) / Б.В. Бородиня, І.Л. Князькова, Т.Я. Іваненко та ін. Київ : Державна служба геології та надр України, УкрДГРІ, КП «Південукргеологія», 2012.

На рис. 2 наведені стереограми полюсів площин смугастості й сланцюватості (а) та занурення мінеральної лінійності (б) для дислокаційних структур генерації 0–1. Вони речовинно представлені мігматитами, що сформовані мінеральними парагенезисами гранулітової фації метаморфізму. Вік структур цього етапу ми прив'язуємо до часу 3,6–3,4 млрд років²⁶. Вони формують реліктові смуго-, лінзоподібні тіла різноманітних розмірів серед дислокаційних структур наступних генерацій (рис. 3).

На стереограмі (рис. 2) розміщення власне структур генерації 0–1 та напрями дії тектонічних зусиль при їх становленні відображено індексом – 1. З рис. 2 видно, що становлення дислокаційних структур генерації 0–1 відбувалося при ротації напрямів дії тектонічних тисків, що зафіксовано в переорієнтації й залученні структур цієї генерації до молодших тектонічних проявів. Останні та утворені при цьому площини смугастості і сланцюватості та мінеральна лінійність відображені під індексами 2–5. Діаграма орієнтації оптичних осей кварцу²⁷ за результатами замірів (195) на федорівському столику зі смугастості гранітного складу структур цієї генерації відображає подібні результати, а саме: поля проєкцій оптичних осей кварцу формують потрібний максимум в діапазоні нахилу 30–60° та 0–20°.

Показовими є дані розміщення мінеральної лінійності меланосомі складу кристалосланців. Її розміщення фактично є трендом міграції в часі і просторі як лінійності, так і напрямів зміщення.

На рис. 4 наведена стереограма полюсів площин смугастості й сланцюватості для дислокаційних структур генерації-2. Вони речовинно представлені гнейсами й граніто-гнейсами, що сформовані мінеральними парагенезисами грануліт-амфіболітової фації метаморфізму. Їх формування ми прив'язуємо до часу 3,2–3,1 млрд років тому^{28,29}. Структури цієї генерації розвиваються за давнішим утворенням та формують реліктові лінзоподібні тіла серед дислокаційних структур наступних генерацій.

З рис. 4 видно, що становлення дислокаційних структур генерації-2 також відбувалося під час ротації напрямів дії тектонічних напруг.

Діаграма орієнтації оптичних осей кварцу з гранітогнейсів за результатами замірів (230) на федорівському столику відображає

²⁶ Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / Сипчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л.М. та ін. УкрДІГРІ. Київ, 2004.

²⁷ Осьмачко Л.С. Типи, умови та етапи формування дислокаційної тектоніки Сорокинської зони та її обрамлення (із позицій тектонофаціального аналізу) : дис. ... канд. геол. наук : 04.00.04 «Геотектоніка». Київ, 2004. 189 с.

²⁸ Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / Сипчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л.М. та ін. УкрДІГРІ. Київ, 2004.

²⁹ Метаморфические и метасоматические комплексы Приазовья и Южного Донбасса / Горяинов С.В., Коренев В.В., Аксенов С.В. и др. Харьков : Экограф, 2009. 303 с.

подібні результати³⁰, а саме: проекції оптичних осей кварцу формують неправильні кругові поля в діапазоні нахилу 0–30 та 40–60°.

На рис. 5 наведені стереограми полюсів площин смугастості й сланцюватості (а) та занурення мінеральної лінійності (б) для дислокаційних структур генерації-3. Вони (басейн р. Берестової, прав. притоки р. Берди) речовинно представлені різнозернистими білими гранітоїдами та польовошпатовими кварцитами (рис. 6, 7). Ці тіла сформовані мінеральними парагенезисами амфіболітової фації метаморфізму.

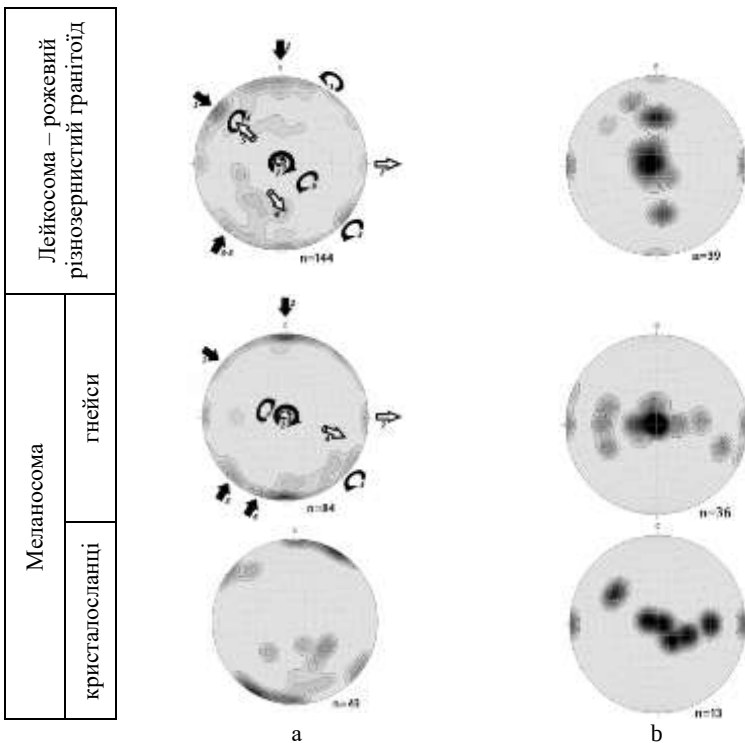


Рис. 2. Стереограми полюсів площин смугастості й сланцюватості (а) та занурення мінеральної лінійності (б) для дислокаційних структур генерації 0-1. Проекція на нижню півсферу. Градація ізольній: 1-2-3-4-5-6-7-8-9-10-11-12-13-14-15. Стрілки – напрями дії тектонічних тисків: чорні прямі – стиснення, білі – розтягу; округлі – ротації. Цифри поруч – індекс етапу, n – кількість замірів

³⁰ Осмачко Л.С. Типи, умови та етапи формування дислокаційної тектоніки Сорокинської зони та її обрамлення (із позицій тектонофаціального аналізу) : дис. ... канд. геол. наук : 04.00.04 «Геотектоніка». Київ, 2004. 189 с.

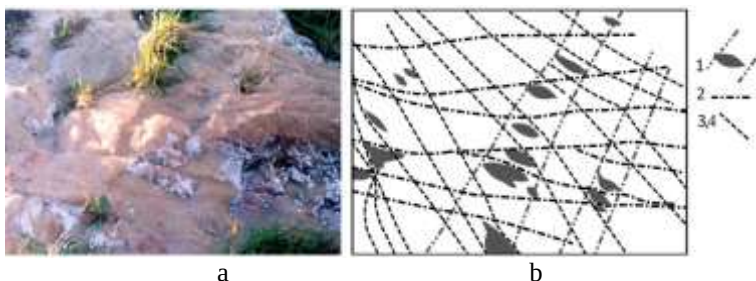


Рис. 3. Фрагмент перетину дислокаційних структур декількох генерацій (р. Берестова): а – фото зорієнтоване щодо сторін світу (площина горизонтальна), б – теж зображено схематизовано, де 1–4 – дислокаційні структури відповідних генерацій

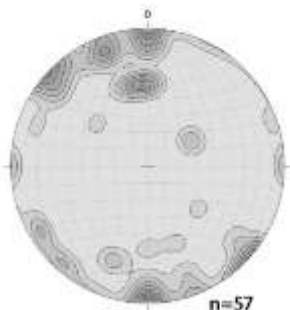


Рис. 4. Стереограма полюсів площин смугастості й сланцюватості для дислокаційних структур генерації-2. Інші позначення див. рис. 2

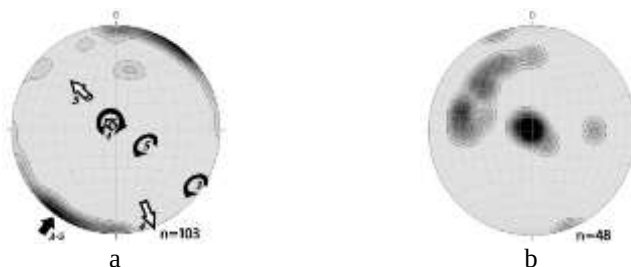


Рис. 5. Стереограми полюсів площин смугастості й сланцюватості (а) та занурення мінеральної лінійності (б) для білих різнозернистих гранітів та кварцитів польовошпатових, що показані нижче. Інші позначення див. вище



a



b

Рис. 6. Структури розлінзування з диференціацією речовини та розсланцювання генерації-3 на мезо- (а) та мікрорівнях (b), речовинно представлені білими різнозернистими гранітами та польовошпатовими кварцитами. Площина горизонтальна. Для а масштаб – кришечка фотоапарату; b – шліф, збільшення 25, ніколі схрещені. 1–7 – зонки різної будови й властивостей (1–4 – кварцу, 5–7 – плагіоклазів), які фіксують односпрямований послідовний ріст мінагрегатів та створюють сланцюватість і лінійність

Вік структур цього етапу ми прив'язуємо до часу 2,8 млрд років^{31,32}. Вони є січними до давніших утворень (рис. 3, 7) та реліктами для дислокаційних структур наступних генерацій.

З рис. 5 видно, що становлення дислокаційних структур генерації-3 відбувалося при порівняно незначній ротації напрямів дії тектонічних напруг. Але вони також формувалися щонайменше в три тектонічних імпульси, що зафіксовано в кількох максимумах мінеральної лінійності. Діаграма орієнтації оптичних осей кварцу з білих різнозернистих гранітоїдів за результатами замірів на федорівському столику (285 замірів) відображає аналогічні результати – три максимума. Один із них фіксує вертикально розміщені осі, другий – нахилені в діапазоні 30–50°, третій – майже горизонтально розміщені³³. Зазначене свідчить, що досліджувані дислокаційні структури не є накладеними на кристалічні породи, а структурно-речовинні перетворення, про які йдеться, відбувалися одночасно на всіх рівнях організації (від мікро- до макро-) геологічного середовища.

³¹ Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / Єсіпчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л. М. та ін. УкрДІГРІ. Київ, 2004.

³² Метаморфические и метасоматические комплексы Приазовья и Южного Донбасса / Горьайнов С.В., Коренев В.В., Аксенов С.В. и др. Харьков : Экограф, 2009. 303 с.

³³ Осьмачко Л.С. Типи, умови та етапи формування дислокаційної тектоніки Сорокинської зони та її обрамлення (із позицій тектонофаціального аналізу) : дис. ... канд. геол. наук : 04.00.04 «Геотектоніка». Київ, 2004. 189 с.

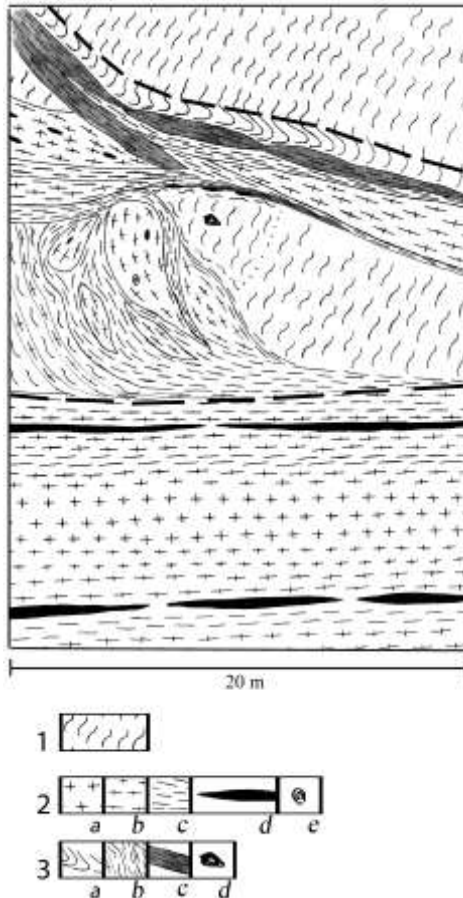


Рис. 7. Фрагмент контакту (окреслений пунктиром) в'язкорозломної зони етапу-3 з древнішими утвореннями. Площина горизонтальна. 1 – структури етапу-0-1; 2 а-е – композити в'язкорозломної зони етапу-3 складу: лейкократових гранітів (а-с – різний ступінь розсланцювання), польовошпатових кварцитів (d), реліктового (e); 3 а-d – складові контактної зони: а – структури підвороту смугастості-0-1, b – в різній мірі розліновані тіла етапів 0-3, c – реакційні утворення між структурами етапів 0-1 та 3 (озалізнені гранітогнейси), d – лінзовидні тіла пегматоїдів

На рис. 8 наведені стереограми полюсів площин смугастості й сланцюватості (а) та занурення мінеральної лінійності (б) для дислокаційних структур генерації-4. Вони на мезо- та мікрорівнях представлені вторинною сингранітизаційною смугастістю, структурами мезорозлінзування, гнейсуватістю тощо. Зазначені структури формуються за Р-Т умов, близьких до солідусних³⁴, за механізмами пластичної формозміни мінеральних зерен та їх агрегатів, синдеформаційної перекристалізації, трансляції, розлінзування та розшарування геологічного середовища (від рівня внутрішньо-зернового до рівня геологічних тіл).

Для структур цього етапу є характерним субвертикальне падіння та субгоризонтальне розміщення мінеральної лінійності з кутом занурення на південь-південний схід 0–20°. На макрорівні структури цієї генерації виражені як в'язкі розломи. Їх формування ми прив'язуємо до часу 2,2–2,0 млрд років тому^{35,36,37}. Така тектоніка порушує всі, без винятку, тектонічні структури попередніх етапів, підпорядковуючи їх власному структурному плану (рис. 2, 3). При цьому трансформується і мінеральний склад більш ранніх утворень, наближаючись до гранітоїдного.

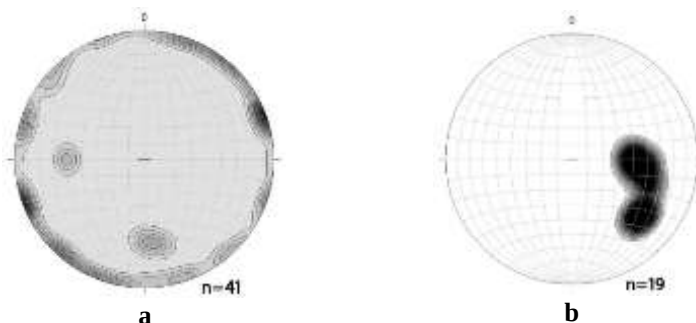


Рис. 8. Стереограми полюсів площин смугастості й сланцюватості (а) та занурення лінійності за мінеральними агрегатами і осями складок (б) для червоних різнозернистих гранітоїдів (басейн р. Берестової). Інші позначення див. рис. 2

³⁴ Лукієнко О.І., Кравченко Д.В., Сухорада А.В. Дислокаційна тектоніка та тектонофації докембрію Українського щита / ВПЦ. Київський університет, 2008. 280 с.

³⁵ Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / Єсипчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л. М. та ін. УкрДГГРІ. Київ, 2004.

³⁶ Метаморфические и метасоматические комплексы Приазовья и Южного Донбасса / Горьайнов С.В., Коренев В.В., Аксенов С.В. и др. Харьков : Экограф, 2009. 303 с.

³⁷ Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М. и др. Геохронология раннего докембрия Украинского щита (протерозой). Киев : Наук. думка, 2008. 240 с.

З рис. 8 видно, що становлення дислокаційних структур генерації-4 також відбувалося при ротації напрямів дії тектонічних напруг. Діаграма орієнтації оптичних осей кварцу за результатами замірів (245) на фєдорівському столику для гранітоїдів цієї генерації також демонструє чіткий подвійний максимум³⁸.

На рис. 9 наведені стереограми полюсів площин смугастості й сланцюватості (а) та занурення мінеральної лінійності (б) для дислокаційних структур генерації-5. Вони на мєзо- та мікрорівнях представлені вторинною гранітизаційною смугастістю, розлінзуванням, кліважем, будинажем та S-складками. Ці структури сформовані мінеральними парагенезисами, що відповідають епідот-амфіболітовій та зеленосланцевій фаціям динамометаморфізму (рис. 10). Для них є характерним субвертикальне падіння та похиле розміщення мінеральної лінійності з кутом занурення на північ-північний захід 0–20° (рис. 2, 5, 9).

Формування структур цієї генерації відбувалося щонайменше у два етапи, про що свідчить два максимума концентрації лінійних структурних елементів. Остаточне становлення структур генерації-5 ми прив'язуємо до часу 1,9–1,7 млрд років тому^{39,40,41}. Вони розвинені на досліджуваній території сіткоподібно.

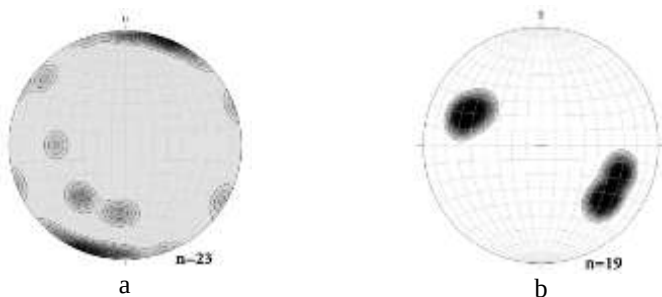


Рис. 9. Стереограми полюсів площин смугастості й сланцюватості (а) та занурення лінійності за мінеральними агрегатами і осями складок (б) для геологічних тіл сформованих мінеральними парагенезисами зеленосланцевої фації метаморфізму (басейн р. Берестової). Інші позначення див. вище

³⁸ Осьмачко Л.С. Типи, умови та етапи формування дислокаційної тектоніки Сорокинської зони та її обрамлення (із позицій тектонофаціального аналізу) : дис. ... канд. геол. наук : 04.00.04 «Геотектоніка». Київ, 2004. 189 с.

³⁹ Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / Єсипчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л.М. та ін. УкрДІГРІ. Київ, 2004.

⁴⁰ Метаморфические и метасоматические комплексы Приазовья и Южного Донбасса / Горьинов С.В., Коренев В.В., Аксенов С.В. и др. Харьков : Экограф, 2009. 303 с.

⁴¹ Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М. и др. Геохронология раннего докембрия Украинского щита (протерозой). Киев : Наук. думка, 2008. 240 с.



a



b

Рис. 10. Фрагмент в'язкого розлому етапу-5, де згідно перемежуються більш давні тіла та вторинна смугастість гранітного складу і сформована агрегатами мінералів зеленосланцевої фації метаморфізму. а – загальний вигляд (зріз близький до вертикального, експозиція південно-західна); б – деталь (зріз у вертикальній площині). Шарніри цих складочок та подовжені мінагрегати формують похилу лінійність, що показана на рис. 9 б. (басейн р. Берестової)

На рис. 11 наведені стереограми полюсів площин структур генерації-6, які представлені крихко-кліважними зонками. Вони сформовані за низьких Р-Т умов граніт-метаморфічного середовища та не супроводжуються динамометаморфічними змінами порід.



Рис. 11. Стереограма полюсів площин кліважу, що розвинений по більшості дислокаційних утворень попередніх генерацій (басейн р. Берестової). Інші позначення див. вище

2. Ядро Мангуського синклінорію як закономірна його складова частина

Наведені вище факти свідчать, що всі без винятку породні різновиди геологічних тіл в об'ємі, що відповідає західному крилу Мангуського

синклінорію формувалися завдяки неодноразовим структурно-речовинним трансформаціям за тектонічних умов здвигу/ротації при регресивній зміні Р-Т параметрів геологічного середовища. Відштовхуючись від положення, що геологічні макросистеми є множинами більш елементарних об'єктів, які перебувають у певних відношеннях і зв'язках між собою^{42,43,44}, а прояв дислокаційних перетворень на макрорівні відображується на мікрорівні та навпаки, а також від наведених вище та нижче даних щодо структурно-речовинної організації «ядра» Мангуського синклінорію, можна стверджувати наступне. «Ядро» Мангуського синклінорію й рудні тіла в його межах створювалися за тектонічних умов, за яких відбувалося і становлення досліджуваного крила синклінорію. Зазначені дані систематизовані відповідно до супідрядності геологічних структур, розпочинаючи з макрорівня (пункт 1) структурно-речовинної організації об'єкту і закінчуючи мікрорівнем (пункт 8).

За даними робіт^{45,46,47}, «ядро» – це антиклінальний перегин, що ускладнює осьову частину синклінорію (Мангуської структури).

1. «Ядро синклінорію» (антикліналь) є каплеподібним у плані макротілом із субмеридіонально розміщеною видимою довгою віссю. «Ядро» в плані завширшки сягає 10 км, у довжину до 25 км та має круті падіння крил – від 60 до 87°. Загалом за морфологією це тіло конформне обрисам синклінорію. «Ядро» й інші подібні за конфігурацією й елементами залягання лінзоподібні макротіла, які розміщені одне від одного на відстані 5–10 км, є сегментами субмеридіонально розташованого ланцюжка таких тіл (рис. 12). Ланцюжок просторово близький до осьової поверхні синклінорію.

⁴² Лукієнко О.І., Кравченко Д.В., Сухорада А.В. Дислокаційна тектоніка та тектонофації докембрію Українського щита / ВПЦ. Київський університет, 2008. 280 с.

⁴³ Паталаха Е.И., Лукиенко А.И., Гончар В.В. Тектонические потоки как основа понимания геологических структур. Киев : Феникс, 1995. 159 с.

⁴⁴ Горяинов П.М., Иванюк Г.Ю. Самоорганизация минеральных систем. Москва: Геокарт, 2001. 315 с.

⁴⁵ Державна геологічна карта України. М-6 1:200 000. Центральноукраїнська серія. L-37-VIII (Маріуполь), L-37-IX (Таганрог) / Б.В. Бородиня, І.Л. Князькова, Т.Я. Іваненко та ін. Київ : Державна служба геології та надр України, УкрДГРІ, КП «Південукргеологія», 2012.

⁴⁶ Железисто-кремнистая формация докембрия Мариупольского рудного поля / Отв. ред. Ю.Ю. Юрк. Авт.: Зарицкий А.И., Каньгин Л.И., Кирикилица С.И., Лебедев Ю.С., Левенштейн М.Л., Лучинская Г.Л., Полуновский Р.М., Сушицкая Н.Я., Харагезов М.К. Москва : Недра, 1974. 150с.

⁴⁷ Железисто-кремнистые формации Украинского Щита. Том I. Отв.ред Н.П. Семененко. Ладиева В.Д., Бордунов И.Н., Бойко В.Л., Кутин В.В., Струева О.М., Рябоконь С.М., Половко Н.И. и др. Київ : Наук. думка, 1978. 327 с.

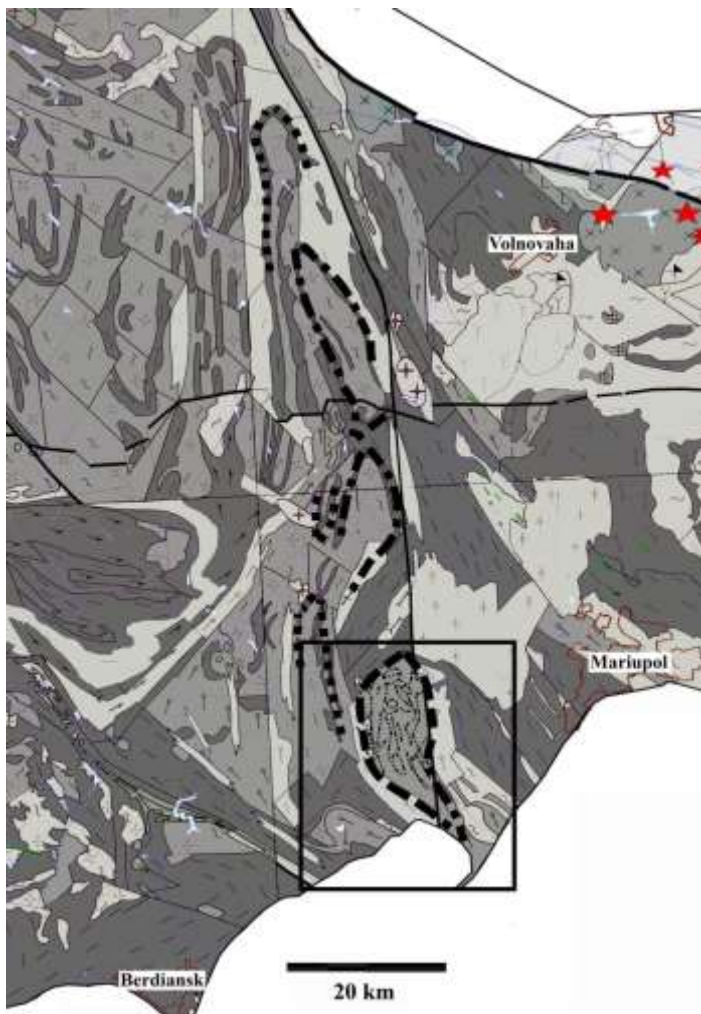


Рис. 12. «Ядро» Мангуського синклінорію (окреслене пунктиром в прямокутному контурі) у складі субмеридіонального ланцюжка ліноподібних макротіл. На основі^{48,49} з доповненнями автора. Інші позначення див. рис. 1

⁴⁸ Кічурчак В.М., Пігулевський П.Г. Геолого-формаційна карта південно-східної частини УЩ. М 1:500 000. МОН природного середовища України. ДГП «УкрГеофізика», ДГЕ «ДніпроГеофізика». Київ. 2003 р.

За межами ланцюжка в об'ємі синклінорію простежуються подібні ланцюжки дещо менших за розмірами геологічних тіл зі схожими елементами залягання й співвідношеннями *a:c*.

Коротко охарактеризована макробудова «ядра» Мангуського синклінорію та його оточення свідчить, що цей фрагмент кристалічного фундаменту є впорядкованою макроструктурою розлізання та будинажу, формування якої можливе за неодноразових деформацій здвигу докембрійського фундаменту в супроводі розосередження та прокручування окремих його складників. Більші розміри макротіл-сегментів осьового ланцюжка Мангуської структури, порівняно подібних тіл інших ланцюжків може бути ознакою порівняно меншої інтенсивності тектоно-метаморфічних трансформацій в осьовій частині синклінорію щодо крайових його частин.

2. Внутрішній структурний малюнок «ядра» Мангуського синклінорію лускувато-центробіжний, який сформований відповідним просторовим розміщенням й морфологією геологічних тіл, що його утворюють (рис. 13). Структурний малюнок цього рівня організації підпорядкований як каплеподібному контуру «ядра», так і загальному, для центральної частини мегаблоку, субмеридіональному структурному плану. В межах внутрішнього структурного малюнку «ядра» виділяються субкільцеві (серпо- й еліпсоподібні), гачко- та пласто-лінзоподібні тіла. Діаметр субкільцевих тіл варіюється від 1 до 5 км, *a:c* сягає 3–5; потужності пласто-лінзоподібних тіл – від 0,5 до 1,5 км при довжині 8–10 км, тобто їх *a:c* в горизонтальній площині сягає 10. Як серед плаstopодібних, так і субкільцевих тіл є складені і гранітоїдами, і метаморфічними породами. Геологічні тіла, що сформовані метаморфічними породами, мають максимальні потужності в осьових частинах й мінімальні на крилах^{50,51}. Це Північна, Дем'янівська, Первомайська, Держжинська та інші складки (рис. 13).

⁴⁹ Державна геологічна карта України. М-6 1:200 000. Центральноукраїнська серія. L-37-VIII (Маріуполь), L-37-IX (Таганрог) / Б.В. Бородиня, І.Л. Князькова, Т.Я. Іваненко та ін. Київ : Держ. служба геології та надр України, УкрДГРІ, КП «Південукргеологія», 2012.

⁵⁰ Железисто-кремнистая формация докембрия Мариупольского рудного поля / Отв. ред. Ю.Ю. Юрк. Авт.: Зарицкий А.И., Каньгин Л.И., Кирикилица С.И., Лебедев Ю.С., Левенштейн М.Л., Лучинская Г.Л., Полуновский Р.М., Сушицкая Н.Я., Харагезов М.К. Москва : Недра, 1974. 150 с.

⁵¹ Железисто-кремнистые формации Украинского Щита. Том I / Отв. ред Н.П. Семененко. Ладиева В.Д., Бордунов И.Н., Бойко В.Л., Кутин В.В., Струева О.М., Рябоконь С.М., Половко Н.И. и др. Київ : Наук. думка, 1978. 327 с.

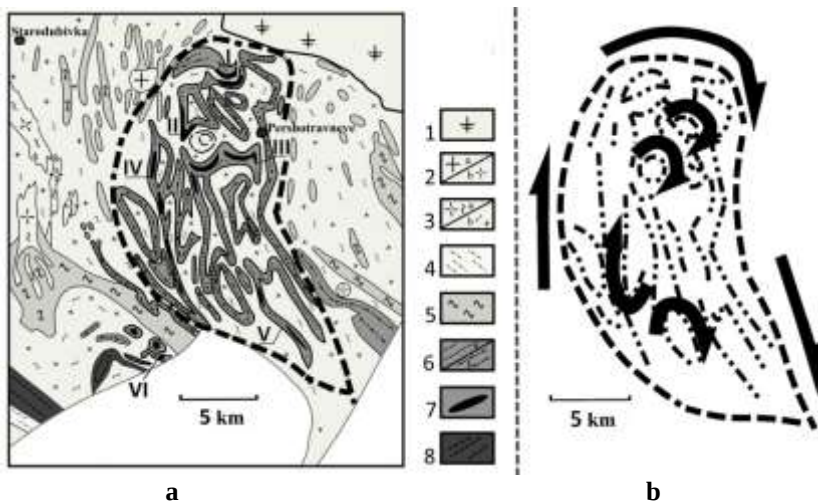


Рис. 13. Будова «ядра» (окреслене пунктиром) Мангуського синклінорію за даними^{52,53}. а – карта, рамка якої відповідає прямокутному контуру на рис. 12; б – схематизовані конфігурація й внутрішня центробіжно-лускувата будова «ядра» та реставоровані напрямки переміщень на час становлення даної структури.

1 – сублужні граніти; 2 – граніти (а) та пегматити (б) мезопроterозою; 3 – плагіограніт-мігматити (а) та граніт-мігматити (б) палеопротерозою; 4 – породи осипенківської серії; 5 – каратюцька світа (гнейси графіт-біотитові з гранатом, гнейси і кристалічні сланці) палеопротерозою; 6 – сачкінська (дем'янівська) світа, а – кварцити, гнейси глиноземисті, біотитові графіт- і гранатвмісні, кристалічні сланці, б – піроксенвмісні кристалічні сланці і амфіболіти; 7 – залізисто-кремністі породи; 8 – темрюцька світа (кварцити, гнейси високоглиноземисті, гранатові й амфіболові, кристалічні сланці магнетитвмісні і амфібол-піроксенові). Рудні структури: I – Північна, II – Дем'янівська, III – Первомайська, IV – VI – інші

⁵² Полуновский Р.М. Литолого-петрографические особенности, стратиграфия и металлогения гнейсовой серии Центрального Приазовья : автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук : 04.00.01 / ИГФМАНУ. Київ, 1970. 24 с.

⁵³ Геологическая карта докембрия восточной части Украинского щита (территория Большого Кривого Рога) и палеозойских (допермских) образований северного склона щита и зоны сочленения с Донбассом. 1: 200 000 / Сост. Ю.Б. Бабков, А.Г. Батурина, М.Н. Доброхотов и др. Под ред. М.Н. Доброхотова, Ю.Ю. Юрка. Мин-во геологии УССР, Киев. 1972. 12 л.

Всі вони мають подібні розрізи за простяганням та різко відмінні вхрест простягання «ядра», також містять згідні тіла залізистих кварцитів^{54,55,56}. Занурення шарнірів складок, як круте, так і похиле на північ та південь, подібне до розміщення мінеральної лінійності, що охарактеризовано вище.

Більша частина аномалій U-Th-природи «ядра» Мангуського синклінорію зосереджена в Первомайській складці¹⁶ гачкоподібної форми. Падіння пачок порід на крилах складки круте (до 80°), в замковій частині – центробіжне^{57,58}. Більшість рудопроявів приурочена до її північно-східної частини, яка ускладнена складчастістю більш високих порядків. Ця частина складки сформована амфіболо-піроксено-плагіоклазовими гнейсами, залізистими кристалічними сланцями кварцево-гранато-піроксенового складу, графітвістими гнейсами і карбонатними породами. Потужності рудних тіл зіставляють 0,2–0,6 м^{59,60}, які переважно знаходяться в мігматитах та гранітоїдах, рідше на їх контактах із метаморфічними породами.

Відповідно^{61,62,63} формування вищеописаної будови «ядра» Мангуського синклінорію можливе за тотального залучення первинної кристалічної основи до неодноразових деформацій здвигу-розтягу

⁵⁴ Железисто-кремнистая формация докембрия Мариупольского рудного поля / Отв. ред. Ю.Ю. Юрк. Авт.: Зарицкий А.И., Каньгин Л.И., Кирикилица С.И., Лебедев Ю.С., Левенштейн М.Л., Лучинская Г.Л., Полуновский Р.М., Сухицкая Н.Я., Харгазов М.К. Москва : Недра, 1974. 150 с.

⁵⁵ Железисто-кремнистые формации Украинского Щита. Том I. Отв.ред Н.П. Семененко. Ладиева В.Д., Бордунов И.Н., Бойко В.Л., Кутин В.В., Струева О.М., Рябоконь С.М., Половко Н.И. и др. Київ : Наук. думка, 1978. 327 с.

⁵⁶ Державна геологічна карта України. М-б 1:200 000. Центральноукраїнська серія. L-37-VIII (Маріуполь), L-37-IX (Таганрог) / Б.В. Бородиня, І.Л. Князькова, Т.Я. Іваненко та ін. Київ : Держ. служба геології та надр України, УкрДГРІ, КП «Південукргеологія», 2012.

⁵⁷ Железисто-кремнистая формация докембрия Мариупольского рудного поля / Отв. ред. Ю.Ю. Юрк. Авт.: Зарицкий А.И., Каньгин Л.И., Кирикилица С.И., Лебедев Ю.С., Левенштейн М.Л., Лучинская Г.Л., Полуновский Р.М., Сухицкая Н.Я., Харгазов М.К. Москва : Недра, 1974. 150с.

⁵⁸ Державна геологічна карта України. М-б 1:200 000. Центральноукраїнська серія. L-37-VIII (Маріуполь), L-37-IX (Таганрог) / Б.В. Бородиня, І.Л. Князькова, Т.Я. Іваненко та ін. Київ : Держ. служба геології та надр України, УкрДГРІ, КП «Південукргеологія», 2012.

⁵⁹ Державна геологічна карта України. М-б 1:200 000. Центральноукраїнська серія. L-37-VIII (Маріуполь), L-37-IX (Таганрог) / Б.В. Бородиня, І.Л. Князькова, Т.Я. Іваненко та ін. Київ : Держ. служба геології та надр України, УкрДГРІ, КП «Південукргеологія», 2012.

⁶⁰ Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины / Редакционная коллегия: Я.Н. Белевцев, В.Ю. Фоменко, Б.И. Горошников и др. Авторы: М.Я. Абдулина, Л.И. Авдеева, Д.Е. Айзенберг и др. Киев : АН УССР, МИНГЕО СССР, 1968. 763 с.

⁶¹ Паталаха Е.И., Лукиненко А.И., Гончар В.В. Тектонические потоки как основа понимания геологических структур. Киев : Феникс, 1995. 159 с.

⁶² Родыгин А.И. Признаки направления смещения при деформации сдвига. Томск : Изд-во Томского ун-та, 1991. 99 с.

⁶³ Слензак О.И. Локальные структуры зон напряжений докембрия. Київ : Наук. думка, 1984. 102 с.

й прокручування окремих його складників на цьому рівні організації геологічного середовища. Тобто це вторинна стратифікація (структурна та речовинна перебудова), лінеаризація граніто-метаморфічного середовища, яка зумовлена зазначеними тектонічними факторами й виражена як перешарування дуже сплюснених, витягнутих та зміщених усіх без винятку за складом геологічних тіл. Отже, складки крайової частини «ядра» відповідають призматичним лінійним складкам та S-складкам, складки внутрішньої його частини – внутрішньобудинним складкам волочіння – «завертышам»^{64,65}. При цьому, спираючись на дані С.В. Горяйнова зі співавторами⁶⁶, складки з вертикально розміщеними шарнірами ми ототожнюємо з дислокаційними структурами генерації-3 (~ 2,8 млрд років тому), складки з шарнірами, що похило занурюються на південь – зі структурами генерації-4 (~ 2,0 млрд років тому), з шарнірами, що похило занурюються на північ, – із дислокаційними структурами генерації-5 (~ 1,8 млрд років тому).

3. Геологічні тіла мезорівня (на рівні пачок порід), як нерудні, так і Fe-та U-вмісні, що формують вище означені складки, згідно перемежуються та мають однакові елементи залягання. Зокрема, це пачки: амфіболо-піроксено-плагіоклазових гнейсів, залізистих кристалічних сланців кварцево-гранато-піроксенового складу, піроксено-магнетитових кварцитів; графітвмістних гнейсів і карбонатних порід^{67,68}. Співвідношення *a:c* таких пачок-складників, морфологія й елементи залягання аналогічні й повністю узгоджені з такими атрибутами складчастих форм вищих рівнів організації (рис. 13).

Коротко окреслена будова рудовмісних структур та рудних тіл (в пунктах 2, 3) є свідченням їх становлення під дією здвигових трансформацій, що провокують ротацію товщ й перерозподіл рудної речовини з її перевідкладенням в обрамленнях тіл скручування^{69,70}.

4. Всі – як рудні, так і нерудні – геологічні тіла мезорівня (які формують «ядро» синклінорію) структурно-текстурно неоднорідні, що

⁶⁴ Родыгин А.И. Признаки направления смещения при деформации сдвига. Томск : Изд-во Томского ун-та, 1991. 99 с.

⁶⁵ Слензак О.И. Локальные структуры зон напряжений докембрия. Киев : Наук. думка, 1984. 102 с.

⁶⁶ Метаморфические и метасоматические комплексы Приазовья и Южного Донбасса / Горяйнов С.В., Корень В.В., Аксенов С.В. и др. Харьков : Экограф, 2009. 303 с.

⁶⁷ Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины / Редакционная коллегия: Я.Н. Белевцев, В.Ю. Фоменко, Б.И. Горошников и др. Авторы: М.Я. Абдулина, Л.И. Авдеева, Д.Е. Айзенберг и др. Киев: АН УССР, МИНГЕО СССР, 1968. 763 с.

⁶⁸ Железисто-кремнистая формация докембрия Мариупольского рудного поля / Отв. ред. Ю.Ю. Юрк. Авт.:Зарицкий А.И., Каньгин Л.И., Кирикилица С.И., Лебедев Ю.С., Левенштейн М.Л., Лучинская Г.Л., Полуновский Р.М., Сушицкая Н.Я., Харагезов М.К. Москва : Недра, 1974. 150 с.

⁶⁹ Родыгин А.И. Признаки направления смещения при деформации сдвига. Томск : Изд-во Томского ун-та, 1991. 99 с.

⁷⁰ Слензак О.И. Локальные структуры зон напряжений докембрия. Київ : Наук. думка, 1984. 102 с.

виражено як розлінзована смугастість та сланцюватість. Смугастість зумовлена як варіаціями мінерального складу, так і зміною розмірностей мінеральних зерен; потужності таких смуг коливаються від кількох міліметрів до кількох сантиметрів. Зазначені варіації мінерального складу виражені закономірною зміною в розрізах геологічних тіл ряду мінеральних парагенезисів^{71,72,73}.

Сланцюватість зумовлена односистемними подовженістю та розміщенням як рудних (магнетит) так і нерудних мінералів, також їх лінзоподібних агрегатів. Структури мінералів переважно кристалобластові. У площинах сланцюватості окремі мінерали й їх агрегати мають σ -подібні форми. Смугастість і сланцюватість всіх мезотіл взаємоузгоджені як між собою, так і морфологією геологічних тіл. При цьому просторове розміщення смугастості й сланцюватості U- й Fe-рудних тіл відповідає розміщенню рудовмісних тіл та їх смугастості, як сланцево-гнейсового складу, так і гранітоїдного⁷⁴.

Смугастість і сланцюватість та їхня тотальна взаємоузгодженість є виразом процесу здвигу/розтягу на мікрорівні. На цьому рівні він реалізується завдяки синдеформаційній (компенсаційній) перекристалізації (дифузійний перерозподіл речовини) в напрямі відносно понижених деформаційних тисків^{75,76}.

5. Для більшості різновидів порід досліджуваної частини Мангуської структури спостерігаються поступові переходи та при цьому чіткі межі. Зокрема між різновидами гранітоїдів, гранітоїдами і гнейсами, таконітами й ітабіритами тощо. Такі переходи виражені текстурно-структурно та речовинно. Зазначене свідчить про їх генетичний зв'язок, що підтверджується і на хімічному рівні⁷⁷.

⁷¹ Горяинов П.М., Иванюк Г.Ю. Самоорганизация минеральных систем. Москва : Геокарт, 2001. 315 с.

⁷² Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины / Редакционная коллегия: Я.Н. Белевцев, В.Ю. Фоменко, Б.И. Горошников и др. Авторы: М.Я. Абдулина, Л.И. Авдеева, Д.Е. Айзенберг и др. Киев : АН УССР, МИНГЕО СССР, 1968. 763 с.

⁷³ Железисто-кремнистые формации Украинского Щита. Том I / Отв. ред Н.П. Семененко. Ладиева В.Д., Бордунов И.Н., Бойко В.Л., Кутин В.В., Струева О.М., Рябоконь С.М., Половко Н.И. и др. Київ : Наук. думка, 1978. 327 с.

⁷⁴ Железисто-кремнистая формация докембрия Мариупольского рудного поля / Отв. ред. Ю.Ю. Юрк. Авт.: Зарицкий А.И., Каньгин Л.И., Кирикилида С.И., Лебедев Ю.С., Левенштейн М.Л., Лучинская Г.Л., Полуновский Р.М., Сухицкая Н.Я., Харагезов М.К. Москва : Недра, 1974. 150 с.

⁷⁵ Паталаха Е.И., Лукиенко А.И., Гончар В.В. Тектонические потоки как основа понимания геологических структур. Киев : Феникс, 1995. 159 с.

⁷⁶ Слензак О.И. Локальные структуры зон напряжений докембрия. Киев : Наук. думка, 1984. 102 с.

⁷⁷ Железисто-кремнистые формации Украинского Щита. Том I / Отв. ред. Н.П. Семененко. Ладиева В.Д., Бордунов И.Н., Бойко В.Л., Кутин В.В., Струева О.М., Рябоконь С.М., Половко Н.И. и др. Киев : Наук. думка, 1978. 327 с.

Залізистим кварцитам притаманна закономірна зміна хімізму від центру (найбільш відкриті складки) до периферії (найбільш зжаті складки) окремих мінералів, їх агрегатів (смуг), геологічних тіл та навіть родовищ. Така закономірність за своєю геохімічною направленістю вирізняється постійністю і не залежить від положення залізистих кварцитів у розрізі^{78,79}.

Оскільки Fe-вмісні тіла та їх внутрішня структурно-текстурна впорядкованість конформні цим самим атрибутам вмісних, а разом вони формують структурний малюнок, що створюється в умовах здвигу/ротації, зазначені зміни хімізму також є результатом цих тектонічних дій.

6. Ступінь метаморфізму залізисто-кремнистих утворень району визначена як гранулітова⁸⁰. Температури метаморфізму сягали 700–800° С, інтервал тиску – 7–10 кбар. Температури накладеного ретроградного метаморфізму – 500–800° С встановлені із перекристалізованих амфіболових і амфібол-клінопіроксенових залізистих кварцитів. Останні формувалися в умовах протерозойського складкоутворення за рахунок смугастих піроксен-магнетитових ітабіритів⁸¹.

Оскільки мінеральні асоціації, за якими визначалися Р-Т умови, формують дислокаційні структури – лінійність, сланцюватість, смугастість й інші, встановлені значення тисків і температур є параметрами дислокаційних перетворень.

7. Для геологічних тіл Мангуської структури відомі кілька цифр віку – 2,7 та 2,1 млрд років (ендербіти і чарнокіти токмацького й мангуського комплексів), 2,0 (плагіограніти каратюцького комплексу й гранодіорити максимівської асоціації) та 1,8 млрд років (граніти мікроклінові кам'яногогільного комплексу)^{82,83}. Для геологічних тіл інших макроструктур Приазов'я також відомі подібні цифри ізотопного

⁷⁸ Горяинов П.М., Иванюк Г.Ю. Самоорганизация минеральных систем. Москва : Геокарт, 2001. 315 с.

⁷⁹ Железисто-кремнистая формация докембрия Мариупольского рудного поля / Отв. ред. Ю.Ю. Юрк. Авт.:Зарицкий А.И., Каньгин Л.И., Кириклица С.И., Лебедев Ю.С., Левенштейн М.Л., Лучинская Г.Л., Полуновский Р.М., Сухицкая Н.Я., Харгазов М.К. Москва : Недра, 1974. 150 с.

⁸⁰ Державна геологічна карта України. М-б 1:200 000. Центральноукраїнська серія. L-37-VIII (Маріуполь), L-37-IX (Таганрог) / Б.В. Бородиня, І.Л. Князькова, Т.Я. Іваненко та ін. Київ: Держ. служба геології та надр України, УкрДГРІ, КП «Південукргеологія», 2012.

⁸¹ Железисто-кремнистые формации Украинского Щита. Том I / Отв. ред. Н.П. Семенко. Ладиева В.Д., Бордунов И.Н., Бойко В.Л., Кутин В.В., Струева О.М., Рябоконь С.М., Половко Н.И. и др. Киев : Наук. думка, 1978. 327 с.

⁸² Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / Єсипчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л. М. та ін. УкрДГРІ. Київ, 2004.

⁸³ Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М. и др. Геохронология раннего докембрия Украинского щита (протерозой). Киев : Наук. думка, 2008. 240 с.

віку^{84,85}. Метаморфічні утворення центральноприазовської серії в «Кореляційній схемі»⁸⁶ розміщені на рівні 2,8–2,6 млрд років.

Зазначені типи порід й інші містять кілька генерацій (різновидів) акцесорних й породоутворювальних мінералів. Зокрема, ромбічні піроксени представлені цілим рядом від енстатиту до еуліта; моноклінних піроксенів – до двох різновидів, плагіоклазів – 3 генерації, амфіболів – 3, гранатів – 3, біотитів – 3, кварцу – 3, магнетиту – 3. Плагіоклази при цьому зональні, полісинтетично здвійниковані. Двійники часто виклинюються та мають хвилясте згасання^{87,88}.

Кількість генерацій породоутворювальних й акцесорних мінералів та їх неоднорідна будова, кілька цифр віку та значень Р-Т засвідчують кількоетапність, імпульсність формування досліджуваного об'єкта. Адже певний різновид породоутворювального і акцесорного мінералу є кінцевим продуктом відповідного мінералоутворювального процесу – результатом особливостей хімізму, симетрії геологічного об'єму, насиченості компонентами росту, РТ-умов геологічного середовища, тощо на момент його формування. Оскільки кристалічні породи Мангуської структури мають ознаки синтектонічних утворень (див. вище), сформованих за високих Р-Т значень та є закономірною складовою частиною структурного малюнку території, кожен із вікових і мінеральних різновидів цих порід є результатом прояву одного з тектонічних імпульсів.

8. У разі уранової і уран-торієвої природи радіоактивності рівновага зміщена в сторону надлишку урану. Тип зруденіння вкrapлений, вкrapленики зазвичай розміщені ланцюжкоподібно та містяться на межах зон доростання мінералів. Рудні мінерали представлені уранінітом та урановою черню^{89,90}.

⁸⁴ Геолого-геоелектрическая модель Орехово-Павлоградской шовной зоны Украинского щита / Азаров Н.Я., Анциферов А.В., Шерemet Е.М., Глевасский Е.Б. и др. Киев : Наук. думка, 2005. 190 с.

⁸⁵ Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М. и др. Геохронология раннего докембрия Украинского щита (протерозой). Киев : Наук. думка, 2008. 240 с.

⁸⁶ Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / Сипчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л. М. та ін. УкрДГРІ. Київ, 2004.

⁸⁷ Железисто-кремнистые формации Украинского Щита. Том I / Отв. ред. Н.П. Семенов. Ладиева В.Д., Бордунов И.Н., Бойко В.Л., Кутин В.В., Струева О.М., Рябконов С.М., Половко Н.И. и др. Киев : Наук. думка, 1978. 327 с.

⁸⁸ Железисто-кремнистая формация докембрия Мариупольского рудного поля / Отв. ред. Ю.Ю. Юрк. Авт.: Зарицкий А.И., Каныгин Л.И., Кирикилиа С.И., Лебедев Ю.С., Левенштейн М.Л., Лучинская Г.Л., Полуновский Р.М., Сушицкая Н.Я., Харгаезов М.К. Москва : Недра, 1974. 150с.

⁸⁹ Державна геологічна карта України. М-Б 1:200 000. Центральноукраїнська серія. L-37-VIII (Маріуполь), L-37-IX (Таганрог) / Б.В. Бородиня, І.Л. Князькова, Т.Я. Іваненко та ін. Київ : Держ. служба геології та надр України, УкрДГРІ, КП «Південукргеологія», 2012.

⁹⁰ Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины / Редакционная коллегия: Я.Н. Белевцев, В.Ю. Фоменко, Б.И. Горошников и др. Авторы: М.Я. Абдулина, Л.И. Авдеева, Д.Е. Айзенберг и др. Киев : АН УССР, МИНГЕО СССР, 1968. 763 с.

Тобто розміщення і форма виділень рудних мінералів підпорядковані структурному малюнку мікрорівня організації об'єкта.

3. Узагальнення

Поліхронний структурно-речовинний малюнок Мангуської дислокаційної макроструктури, від макро- до мікрорівня організації, підпорядкований субмеридіональним суттєво здвиговим зонам. Становлення останніх відбулося на 4-му й 5-му етапах структурно-речовинних трансформацій кристалічної основи даної частини УЩ. Це ~ 2,0 та 1,7 млрд років тому^{91,92}.

«Ядро» Мангуської макроструктури (зони) разом з іншими каплеподібними макротілами формує закономірно впорядкований ланцюжок осьової частини зони. Внутрішня будова «ядра» центробіжно-луската як результат кількоетапних трансформацій здвигу/ротації кристалічної основи. Геологічні тіла, що складають центробіжно-лускатий малюнок «ядра» сформовані мезо- мікроструктурами – смугастістю та сланцюватістю, які згідні між собою для всіх петрографічних різновидів геологічних тіл. Останні сформовані кількома мінеральними генераціями, за якими відомо кілька цифр ізотопного віку. Рудні тіла досліджуваного фрагменту УЩ підпорядковані структурному малюнку об'єкта на всіх рівнях його організації. Тобто геологічні тіла-складові Мангуської структури, від макро- до мікрорівня, високوپорядковані, взаємоузгоджені, самоподібні на всіх рівнях організації, сформовані різко диференційованою речовиною. Зазначене свідчить про сумісне й взаємозалежне формування структурних форм і їх речовини. Таку досконалу будову досліджуваного об'єкта не можуть створити магматичні, осадові чи метасоматичні процеси, а лише тектонічний чинник, а саме: структурно-речовинні перетворення, що реалізувались в динамічних умовах здвигу/ротації, які обґрунтовані вище. Тобто «ядро» Мангуської зони є її закономірною складовою частиною, яке створювалося разом зі становленням всієї зони (в кілька етапів) і є розлінованим й неодноразово структурно й речовинно трансформованим реліктом.

Окрім зазначеного, для встановлення взаємозв'язку зміни вмісту U й Th у гранітоїдах та супракрустальних утвореннях з етапами структурно-речовинних перетворень Приазовської частини УЩ ці дані згруповані на рис. 14. Під графіком показуємо просторово-часову еволюцію структурного малюнку досліджуваної частини кристалічного фундаменту, спираючись на дані, наведені в першій частині роботи. Із графіку слідує, що з кожним етапом зазначених перетворень вмісти

⁹¹ Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / Єсипчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л. М. та ін. УкрДГРІ. Київ, 2004.

⁹² Метаморфические и метасоматические комплексы Приазовья и Южного Донбасса / Горяинов С.В., Корень В.В., Аксенов С.В. и др. Харьков : Экограф, 2009. 303 с.

U й Th у гранітоїдах збільшуються при зменшенні вмісту Th в супракрустальних утвореннях мегаблоку.

Всі вище систематизовані дані свідчать, що формування U-, Th-рудних тіл Приазовського мегаблоку відбувалося синхронно з вмісними нерудними тілами, в одних і тих самих геолого-динамічних умовах, а саме, в декілька етапів структурно/речовинних перетворень кристалічної основи за здвигових деформацій. Тобто рудна речовина вилучалась із кристалічної основи, трансформувалась разом компонентами вмісних, переміщувалась й набувала нових речовинно/просторових форм, прилаштовуючись до Р-Т й кінематичних умов, провокованих тектонічними імпульсами, яких встановлено до восьми. За даними інших дослідників, відомо до 11.

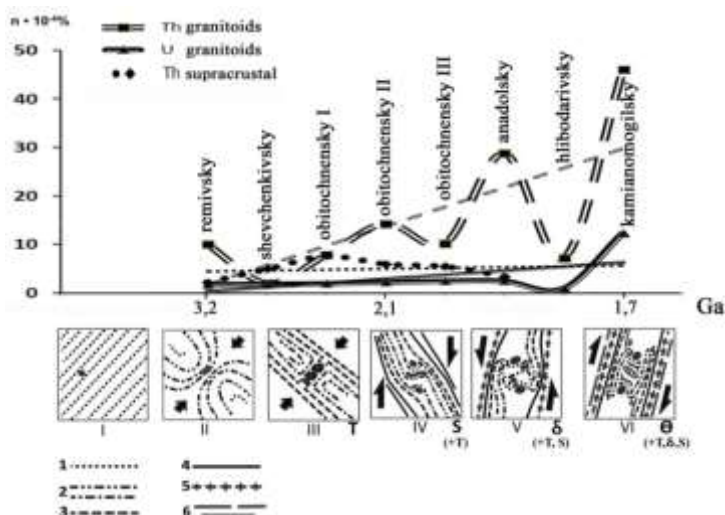


Рис. 14. Зміна вмісту U, Th в гранітоїдах та супракрустальних утвореннях Приазовського мегаблоку (за даними⁹³) залежно від їх віку та етапу структурно-речовинних перетворень. Останні та становлення при цьому рудоперспективних структур показані в нижньому ряді. Стрілки – реставровані напрями зміщень, 1 – 6 – генерації площинних структур, T, S, Ø і δ – типи дислокаційних структур та сірі тіла (прямокутники, овали й неправильні) – рудні утворення на відповідні етапи розвитку структурного плану (I–VI). Над графіками – назви генерацій гранітоїдів; прямі лінії – тренди вмісту

⁹³ Перспективи розвитку торієвої сировинної бази ядерної енергетики України / В.Г. Верховцев, А.В. Кузьмін, М.О. Ярошук, О.О. Крамар, Є.Б. Краснов, Г.В. Лисиченко, Л.С. Осьмачко, К.Г. Сушук та ін. Київ : Наукова думка, 2017. 269 с.

ВИСНОВКИ

Становлення структурного плану центральної частини Приазовського мегаблоку Українського щита відбувалося в кілька етапів структурно-речовинних перетворень кристалічної основи за суттєво здвигових трансформацій при змінах напрямів тектонічних напруг та Р-Т умов прояву. Виділено вісім таких етапів. Структурно-речовинні перетворення фундаменту перших п'яти етапів реалізувалися в діапазоні Р-Т умов від гранулітової до епідот-амфіболітової – зеленосланцевої фації. З кожним таким етапом формувалися структурно-речовинні новоутворення, які, накладаючись одні на інші, створили гібридну будову кристалічного фундаменту. Найбільш тотально проявилися структурні й речовинні трансформації четвертого та п'ятого із виділених етапів із формуванням субмеридіональної суттєво здвигової Мангуської зони. Перетворення більш пізніх етапів відбувалися переважно в холодних умовах та значно не змінили вже сформованого структурного плану, а лише посилили його структурну та речовинну зональність. Як результат відзначених структурно-речовинних трансформацій, Мангуська міжблокова зона Приазовського мегаблоку є ієрархічною, самоподібною на всіх рівнях організації, високоузгодженою дислокаційною структурою.

«Ядро» Мангуської зони є її закономірною складовою частиною, що створювалося разом зі становленням всієї зони.

Докембрійські дислокаційні структури всіх генерацій, від макро- до мікрорівня впорядкування, формують суттєво здвигові структурні малюнки.

Досліджувані рудні тіла (зокрема U-, Th- вмісні) всіх ієрархічних рівнів є закономірними складниками таких структурних малюнків на відповідних рівнях організації, а саме: рудоносні тіла мають морфологію й елементи залягання, аналогічні вмісним геологічним тілам. Такі ознаки рудних й вмісних тіл, як геохімічні спеціалізації, кількість генерацій малих структурних форм, рудних й породоутворювальних мінералів, є близькими.

Виведена схематизована модель багатоетапного становлення докембрійського структурно-речовинного малюнку центральної частини Приазовського мегаблоку та відображені структурні позиції рудних тіл у цьому малюнку.

Вміст U й Th зростає з кожною генерацією структурно-речовинних новоутворень (від палеоархейських до палеопротерозойських), а у вміщуючих породах, навпаки, зменшується. Найбільш суттєві концентрації U й Th приурочені до палеопротерозойського структурно-речовинного малюнку, який сформувався на п'ятому етапі еволюції кристалічного фундаменту.

Отже, рудні тіла пройшли ту саму історію формування – сформовані завдяки тому ж багатоактному тектонічному процесу (здви́гу/ротації),

що й породоутворювальні мінерали, агрегати та тіла вмісних. U-, Th-рудні тіла є високовпорядкованими тектоно-метаморфогенними утвореннями (приздвиговими утворами). Тому вони займають закономірні структурні комірки в протерозойському структурному плані УЩ – T-, S-, Θ-позиції, що маркують приздвигові тіні тиску. Зазначене вважаємо провідним пошуковим критерієм.

АНОТАЦІЯ

Мангуська міжблокова зона як результат багатостадійних петро-структурних перетворень є ієрархічною, самоподібною й високоузгодженою (для всіх рівнів структурно-речовинної організації) дислокаційною структурою. Систематизовані дані про будову «ядра» Мангуської зони відповідають принципу ієрархічності геологічних утворень. Показано, що цей об'єкт є закономірною високовпорядкованою складовою частиною міжблокової зони, що може бути лише наслідком його становлення завдяки залученню всього об'єму середовища Мангуської зони до багатостадійних дислокаційних перетворень. Рудні тіла «ядра» зони всіх рівнів субординації є закономірними складниками приздвигових структурних малюнків на відповідних рівнях його петро-структурного впорядкування. Виведена схематизована модель багатостадійного становлення докембрійського структурного малюнку центральної частини Приазовського мегаблоку. Відображено, що з кожним етапом тектонічних трансформацій кристалічної основи вмісти U й Th у гранітоїдах збільшуються при зменшенні вмісту Th у супракрустальних утвореннях цього мегаблоку. Всі зібрані дані свідчать про формування U-, Th-рудних тіл досліджуваної зони синхронно із вмісними нерудними геологічними тілами, в одних и тих самих геолого-динамічних умовах, тобто в кілька етапів структурно/речовинних перетворень докембрійського фундаменту в умовах деформацій здвигу/ротації.

ЛІТЕРАТУРА

1. Геологическая карта докембрия восточной части Украинского щита (территория Большого Кривого Рога) и палеозойских (допермских) образований северного склона щита и зоны сочленения с Донбассом. 1: 200 000 / Сост. Ю.Б. Бабков, А.Г. Батурина, М.Н. Доброхотов и др. Под ред. М.Н. Доброхотова, Ю.Ю. Юрка. Мин-во геологии УССР, Киев. 1972. 12 л.
2. Геология и металлогения докембрия Украинского щита. Комплект карт масштаба 1:100 000. Объяснительные записки / Галецкий Л. С., Горлицкий Б. А., Кипнис Л. А., Клочков В. М., Колосовская В. А. и др. Киев : Мин-во геологии УССР. 1984.

3. Геолого-геоэлектрическая модель Орехово-Павлоградской шовной зоны Украинского щита / Азаров Н.Я., Анциферов А.В., Шеремет Е.М., Глевасский Е.Б. и др. Киев : Наук. думка, 2005. 190 с.

4. Горяинов П.М., Иванюк Г.Ю. Самоорганизация минеральных систем. Москва : Геокарт, 2001. 315 с.

5. Державна геологічна карта України. М-б 1:200 000. Центральноукраїнська серія. L-37-VIII (Маріуполь), L-37-IX (Таганрог) / Б.В. Бородиня, І.Л. Князькова, Т.Я. Іваненко та ін. Київ : Державна служба геології та надр України, УкрДГРІ, КП «Південукргеологія», 2012.

6. Железисто-кремнистая формация докембрия Мариупольского рудного поля / Отв. ред. Ю.Ю. Юрк. Авт.: Зарицкий А.И., Каньгин Л.И., Кирикилица С.И., Лебедев Ю.С., Левенштейн М.Л., Лучинская Г.Л., Полуновский Р.М., Сухицкая Н.Я., Харагезов М.К. Москва : Недра, 1974. 150с.

7. Железисто-кремнистые формации Украинского Щита. Том I / Отв. ред. Н.П. Семененко, Ладиева В.Д., Бордунов И.Н., Бойко В.Л., Кутин В.В., Струева О.М., Рябоконь С.М., Половко Н.И. и др. Киев : Наук. думка, 1978. 327 с.

8. Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины / Редакционная коллегия: Я.Н. Белевцев, В.Ю. Фоменко, Б.И. Горошников и др. Авторы: М.Я. Абдулина, Л.И. Авдеева, Д.Е. Айзенберг и др. Киев : АН УССР, МИНГЕО СССР, 1968. 763 с.

9. Кічурчак В.М., Пігулевський П.Г. Геолого-формаційна карта південно-східної частини УЩ. М 1:500 000. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. ДГП «УкрГеофізика». ДГЕ «ДніпроГеофізика». Київ. 2003.

10. Кравченко Г.Л. До питання про тектоніку Північного Приазов'я. *Геологічний журнал*. 1965. Т. XXV, вип. 3. С. 56–65.

11. Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита / Єсипчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л.М. та ін. УкрДГРІ. Київ, 2004.

12. Лукієнко О.І., Кравченко Д.В., Сухорада А.В. Дислокаційна тектоніка та тектонофації докембрію Українського щита. Київ : ВПЦ Київський університет, 2008. 280 с.

13. Металогенічна карта України. М-б 1:1000 000 / Гол. редактор Д.С. Гурський, автори: В.А. Колосовська, В.А. Веліканов, А.С. Войновський та ін. Київ : Держгеолслужба України, 2002. 6 л.

14. Метаморфические и метасоматические комплексы Приазовья и Южного Донбасса / Горайнов С.В., Коренев В.В., Аксенов С.В. и др. Харьков : Экограф, 2009. 303 с.

15. Осьмачко Л.С. Західне крило Центрально-Приазовської синформи – складна дислокаційна структура. *Вісник Київського*

національного університету імені Тараса Шевченка. Сер. Геологія. 2003. № 25. С. 42–44.

16. Осьмачко Л.С. Типи, умови та етапи формування дислокаційної тектоніки Сорокинської зони та її обрамлення (із позицій тектонофаціального аналізу) : дис. ... канд. геол. наук : 04.00.04 «Геотектоніка». Київ, 2004. 189 с.

17. Перспективи розвитку торієвої сировинної бази ядерної енергетики України / В.Г. Верховцев, А.В. Кузьмін, М.О. Ярошук, О.О. Крамар, Є.Б. Краснов, Г.В. Лисиченко, Л.С. Осьмачко, К.Г. Сущук та ін. Київ : Наукова думка, 2017. 269 с.

18. Полуновский Р.М. Литолого-петрографические особенности, стратиграфия и металлогения гнейсовой серии Центрального Приазовья : автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук : 04.00.01 / ИГФМАНУ. Київ, 1970. 24 с.

19. Родыгин А.И. Признаки направления смещения при деформации сдвига. Томск : Изд-во Томского ун-та, 1991. 99 с.

20. Слензак О.И. Локальные структуры зон напряжений докембрия. Киев : Наук. думка, 1984. 102 с.

21. Тектонічна карта України. Масштаб 1:1 000 000 та пояснювальна записка / Мін-во охорони навколишнього природного середовища України. Державна геологічна служба. Круглов С.С., Арсірій Ю.О., Великанов В.Я. та ін. Київ : УкрДГРІ, 2007.

22. Паталаха Е.И., Лукиенко А.И., Гончар В.В. Тектонические потоки как основа понимания геологических структур. Киев : Феникс, 1995. 159 с.

23. Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М. и др. Геохронология раннего докембрия Украинского щита (протерозой). Киев : Наук. думка, 2008. 240 с.

24. State geological map of Ukraine. Scale 1:200 000. Central-Ukrainian series map sheet L-37-VII (Berdyansk). Explanatory notes / Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine; State geological Survey; State Enterprise «Pivdenukrgeologia» et al. Borodynya B.V., Knyazkova I.L., Eypchuk K.Yu. et al. Kyiv-2004 (2008).

Information about author:

Osmachko L. S.,

Candidate of Geological Sciences, Senior Researcher
SE “Institute of Environmental Geochemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine”
34-a, Acad. Palladin Ave., Kyiv, 03142, Ukraine

THE MICRO-MESOPOROUS SYSTEM OF $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ OXIDES AS CATALYST SUPPORT FOR DEHYDROGENATION PROCESSES

Redkina A. V., Konovalova N. D.

INTRODUCTION

Recently, dehydrogenation of light alkanes to the corresponding olefins is one of the most studied catalytic processes^{1,2}. Due to their high reactivity, light olefins are widely used as chemical building blocks for the production of polymers and many products and chemicals for everyday use. Herewith, propylene and ethylene are most important for the chemical industry. Until recently, they were obtained mainly as by-products of the processes of steam thermal and liquid phase catalytic cracking of the products of distillation of crude oil and associated petroleum gases. But the demand for pure propylene is far ahead of its production by these traditional methods. Therefore, an alternative, “non-oil” technology for the targeted production of propylene by direct catalytic dehydrogenation of propane (DHP) is developing at a faster pace³. This is also facilitated by the downward trend in world oil reserves, a decrease in the propylene content in its reprocessed products and a significant increase in the production of cheap natural shale gas; in which ethane and propane are also contained.

The main commercial technologies of DHP are based on two $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalytic systems, but their periodic oxidative regeneration leads to a decrease in activity and structural stability due to particle agglomeration (sintering) and they must be replaced after 1–3 years of operation⁴. In addition, it is noted that the high cost of Pt as well as serious pollution issues caused by Cr restrict the further development of the

¹ Sattler J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. №. 20. P. 10613–10653. URL: <https://doi.org/10.1021/cr5002436>.

² Nawaz Z. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review. *Rev. Chem. Eng.* 2015. V. 31. № 5. P. 413–436. URL: <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0012>.

³ Макарян И.А., Рудакова М.И., Савченко В.И. Промышленные процессы целевого каталитического дегидрирования пропана в пропилен. *Международ. научн. журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2010. Т. 86. № 6. С. 67–81.

⁴ Pham H.N., Sattler J.H.B., Weckhuysen B.M., Datye A.K. Role of Sn in the Regeneration of $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Light Alkane Dehydrogenation Catalysts. *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 4. P. 2257–2264. URL: <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02917>.

DHP industry, and to overcome these shortcomings, many scientific and industrial studies are aimed at the development of new catalysts for PDH^{5,6}.

Thus, authors of the paper⁷ compared catalyst containing VO_x groups supported on a mesoporous silicate with hexagonal ordered packing of cylindrical unified pores of the MCM-41 type, with CrO_x/MCM-41 and the industrial Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst in the process DHP under the same conditions of operation and regeneration. They found that VO_x/MCM-41, both in oxidized and reduced form, works in a stream for a longer time and is stable in all DHP cycles, its activity can be completely restored by oxidative regeneration, that exceeds significantly industrial samples in terms of these indicators.

It was additionally established that the introduction of tetrahedrally coordinated Ti ions into the MCM-41 structure leads to an increase in the mesopore wall thickness and surface acidity and contributes to a more isolated position of VO_x groups supported on it from a solution of vanalyl acetylacetonate. This led to an increase in the conversion of propane in the process of dehydrogenation and to obtain a higher yield of propylene, compared with VO_x/MCM-41⁸. It was also determined that, in terms of productivity and selectivity for propylene, achieved at 550 °C, the VO_x/Ti-MCM-41 is close to the Pt-Sn/Al₂O₃, but it works more stably and is easily regenerated by short-term air purge.

As a support, alternative to alumina, for the catalysts for the dehydrogenation of light alkanes, the effect of ZrO₂ has been studied in sufficient detail⁹. Zirconium dioxide is considered as an ideal carrier for transition metals¹⁰. It is chemically stable, inactive in oxidative reactions, contains weakly amphoteric active centers, and interacts well with supported transition metal oxides, contributing to their highly dispersed arrangement and inhibiting sintering. But the use of ZrO₂ limits the fact that the surface of

⁵ Liu G., Zhao Z.-J., Wu T., Zeng L., Gong J. Nature of the Active Sites of VO_x/Al₂O₃ Catalysts for Propane Dehydrogenation. *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 8. P. 5207–5214. URL: <http://doi.org/10.1021/acscatal.6b00893>.

⁶ Rodemerck U., Stoyanova M., Kondratenko E.V., Linke D. Influence of the kind of VO_x structures in VO_x/MCM-41 on activity, selectivity and stability in dehydrogenation of propane and isobutane. *J. Catal.* 2017. V. 352. P. 256–263. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.05.022> <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.05.022>.

⁷ Sokolov S., Stoyanova M., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. Comparative study of propane dehydrogenation over V-, Cr-, and Pt-based catalysts: Time on-stream behavior and origins of deactivation. *J. Catal.* 2012. V. 293. P. 67–75. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.06.005>.

⁸ Зажигалов В.А., Коновалова Н.Д., Редькина А.В., Хоменко К.Н. Сравнительное исследование дегидрирования пропана на VO_x/MCM-41 и VO_x/Ti-MCM-41 с получением пропилена и водовода. *Укр. хім. журн.* 2013. V. 79. № 11. С. 63–72.

⁹ Sattler J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 20. P. 10613–10653. URL: <https://doi.org/10.1021/cr5002436>.

¹⁰ Yamaguchi T. Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support. *Catal. Today.* 1994. V. 20. P. 199–217. URL: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80003-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80003-0).

this oxide during heat treatment is significantly reduced due to the growth of crystallites by the surface diffusion mechanism that accompanies the transformation of the t-ZrO₂ phase modification into m-ZrO₂¹¹. A support obtained by hydrolysis of ZrOCl₂ can change its surface from 360 m²/g to 20 m²/g and texture from microporous to mesoporous and macroporous, depending on the processing temperature, from 110 to 650°C¹². It was shown that the dispersion of the active component layer on it, which separates the support particles from each other, suppresses their surface diffusion and increases the thermal stability of the texture of the support, can contribute to maintaining the ZrO₂ surface¹³. In the dehydrogenation of light alkanes, the activity of the Cr₂O₃/ZrO₂ catalyst was significantly higher than that of the samples of Cr₂O₃ supported on Al₂O₃ or SiO₂. This was explained by the more isolated arrangement of active centers on the surface of zirconium dioxide and the presence of oxygen anionic vacancies involved in the dissociative adsorption of alkane¹⁴. Zirconia can also be stabilized by synthesizing its mixed system with silicon dioxide¹⁵. This makes it possible to create materials with a developed surface, a porous defective structure, and with significantly greater strength of acid sites that are active in the process of hydrocarbon dehydrogenation¹⁶.

In work¹⁷, for example, chromium-containing zirconium-silicate xerogels Cr/Si/Zr/O were tested as catalysts for DHP and it was shown that they are much more active at lower temperatures, in comparison with Cr/Si/Al/O, and exhibit 100% propylene selectivity on propylene. Vanadium-containing zirconium silicate xerogels in DHP have not been studied.

¹¹ Mercera P.D.L., van Ommen J.G., Doesburg E.B.M., Burggraaf A.J., Ross J.R.H. Zirconia as a Support for Catalysts Evolution of the Texture and Structure on Calcination in *Air. Appl. Catal.* 1990. V. 57. P. 127–148. URL: [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80728-9](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80728-9).

¹² Cimino A., Cordischi D., DeRossi S., Ferraris G., Gazzoli D., Indovina V., Minelli G., Occhiuzzi M., Valigi M. Studies on chromia/zirconia catalysts I. Preparation and characterization of the system. *J. Catal.* 1991. V. 127. P. 744–760. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90196-B](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90196-B).

¹³ Zhao B.Y., Xu X.P., Ma H.R., Sun D.H., Gao J.M. Monolayer dispersion of oxides and salts on surface of ZrO₂ and its application in preparation of ZrO₂-supported catalysts with high surface areas. *Catal. Letters.* 1997. V. 45. P. 237–244. URL: <https://doi.org/10.1023/A:1019048503124>.

¹⁴ DeRossi S., Casaletto M.P., Ferraris G., Cimino A., Minelli G. Chromia/zirconia catalysts with Cr content exceeding the monolayer. A comparison with chromia/alumina and chromia/silica for isobutane dehydrogenation. *Appl. Catal. A.* 1998. V. 167. P. 257–270. URL: DOI10.1016/S0926-860X(97)00315-3.

¹⁵ del Monte F., Larsen W., Mackenzie J.D. J Stabilization of Tetragonal ZrO₂ in ZrO₂-SiO₂ Binary Oxides. *Am. Chem. Soc.* 2000. V. 83. P. 628–634. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01243.x>

¹⁶ Tanabe K., Yamaguchi T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides. *Catal. Today.* 1994. V. 20. P. 185–197. URL: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80002-2](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80002-2).

¹⁷ Fajdala K.L., Tilley T.D. Thermolytic molecular precursor routes to Cr/Si/Al/O and Cr/Si/Zr/O catalysts for the oxidative dehydrogenation and dehydrogenation of propane. *J. Catal.* 2003. V. 218. P. 123–134. URL: [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00141-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00141-6).

It should be noted that recently, zirconia promoted by metal oxides, increasing the number of active structural anionic vacancies, is considered as an alternative type of unconventional catalysts with a defective structure, capable of replacing spent catalysts for non-oxidative dehydrogenation of light alkanes containing Cr or Pt^{18,19}.

Based on this and the positive results obtained in the process of DHP on vanadium oxide deposited on Ti-MCM-41 and Cr-containing zirconium silicate xerogel, the task was posed in this work:

– synthesize xerogels of mixed $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ oxide, modify them with TiO_2 additives, test the obtained systems as supports of various amounts of vanadium oxide for catalysts of the propane dehydrogenation to propylene process and compare them with the properties of the previously studied $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ti-MCM-41}$ ²⁰.

1. Experimental part

Zirconium silicates are widely used in various industries from ceramic materials and coatings, optical sensors, materials for electronics to ion exchangers, sorbents and heterogeneous catalysts. Their thermal and mechanical resistance and unique physicochemical properties depend on the method of their synthesis and the Zr/Si ratio. To obtain highly dispersed porous $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ mixed oxides with a developed surface, the most commonly used sol–gel method is hydrolysis of the corresponding organo-organic compounds (alkoxides) followed by conversion of hydrolysis products into sols, gels, and xerogels as the final materials²¹. However, the relatively high cost of alkoxides, their sensitivity to atmospheric moisture and fire hazard do not allow their use on a large scale, in large-tonnage production of sorbents and catalysts. ISPE NAS of Ukraine proposed a patent for a sol gel method for producing spherically granulated zirconium silicate using only available salts of elements and aqueous solutions of ordinary bases (hydroxides) and mineral acids as precursors²².

¹⁸ Otroshchenko T., Bulavchenko O., Thanh H. V., Rabeah J., Bentrup U., Matvienko A., Rodemerck U., Paul B., Kraehnert R., Linke D., Kondratenko E.V. Controlling activity and selectivity of bare ZrO_2 in non-oxidative propane dehydrogenation. *Appl.Catal. A: Gen.* 2019. V. 585. P. 117189–117199. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117189>.

¹⁹ Jeon N., Choe H., Jrong B., Yun Y. Cu-promoted zirconia catalysts for non-oxidative propane dehydrogenation. *Appl.Catal. A: Gen.* 2019. V. 586. P. 117211–117219. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117211>.

²⁰ Редькина А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н. Дегидрирование пропана на $\text{V}_x\text{O}_y/\text{H-Ti-MCM-41}$. *Химия, физика и технология поверхности*. 2014. Т. 5. № 2. С. 174–189.

²¹ Flego C., Carluccio L., Rizzo C., Perego C. Synthesis of mesoporous $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides by sol-gel method. *Catal. Comm.* 2001. V. 2. P. 43–48. DOI: 10.1016/S1566-7367(01)00006-1.

²² Яковлев И.І., Стрелко В.В., Кравченко М.В. Золь-гель спосіб одержання сферично гранульованого високо поруватого цирконій силікату. Опис до патенту на корисну модель. UA 105999 U, опубл. 10.04.2016, Бюл. № 7.

The mixed oxide $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ was synthesized according to the patent by carrying out the following reactions: $2 \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{ZrOCl}_2 \rightarrow \text{K}_2[\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2]$,



Solutions of the carbonate complex of zirconium and sodium metasilicate were fed into a flow reactor, where a mixed sol of zirconium oxyhydrate and silicic acid was formed, which droplet entered the column, passed through a layer of water-immiscible liquid (undecane) and turned into strong Zr-Si hydrogel spheres. They were washed with distilled water and transferred to the active H-form by treatment with a HCl solution. After drying at 130°C and calcination at 450°C , hard spherical granules of the Zr-Si xerogel with a diameter of 200–700 μm were obtained.

The modification of Zr-Si oxide with titanium dioxide was carried out by adding a TiCl_4 solution to the synthesis gel so that the amount of added TiO_2 was 3 wt. % from mass SiO_2 . This value was chosen for comparison, as the maximum amount of titania that can be introduced into the MCM-41 system without destroying its structure²³. The molar ratio of $\text{ZrO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ oxides in the gel was 0.6 / 1 / 0.02. The granules of the dried and calcined sample were designated Zr-Si(Ti).

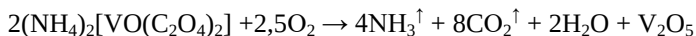
Vanadium oxide on the xerogels of the samples, as before, on the Ti-MCM-41 structure, was applied based on their moisture capacity by the traditional method of impregnating their surface with an aqueous solution of ammonium metavanadate in oxalic acid, in which it is formed a compound $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ called the vanadium oxalant complex. Since its sorption is carried out from acidic solutions with a $\text{pH} < 2$, the surface hydroxyl groups of the support attach a proton and its surface is charges positively, according to the following reaction: $\text{Support-OH} + \text{H}^+ \rightarrow (\text{Support-OH}_2)^+$. In this case, even at room temperature, a ligand exchange reaction occurs, in which part of the ligand of the metal complex is exchanged with the functional groups of the oxide support with the formation of covalently bound vanadium²⁴:



The decomposition reaction of the vanadium oxalant complex during calcination in an oxygen atmosphere can be written as:

²³ Koyano K.A., Tatsumi T. Synthesis of titanium-containing MCM-41. *Microporous Material*. 1997. V. 10. P. 259–271. URL: [https://doi.org/10.1016/S0927-6513\(97\)00016-3](https://doi.org/10.1016/S0927-6513(97)00016-3)

²⁴ Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S., Lemonidou A.A. Preparation and characterization of vanadia catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates for oxidative dehydrogenation of propane (ODP). *Microp. Mesop. Mater.* 2008. V. 110. P. 157–166. URL: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.027>



The catalysts were prepared by the applying of 5, 10, 15 and 20 wt. % V_2O_5 , they were dried at 130°C and calcined in air at 450°C . They were designated as x% V_2O_5 /Zr Si or x % V_2O_5 /Zr-Si(Ti), which indicated on the % of the active phase per unit mass of the support.

Nitrogen adsorption isotherms for the traditional analysis of the texture of the samples were obtained according to the standard procedure after vacuum treatment at 423 K on an ASAP 2405N Micromeritics instrument. The pore size distribution was calculated by the theory of the nonlocal density functional NLDFT²⁵.

An analysis of the microstructure and elemental composition of the support was determined by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM 7001F scanning electron microscope with an Oxford Instruments microanalyzer system.

X-ray diffraction patterns of the studied samples were recorded on a DRON-4-07 diffractometer in the Cu $K\alpha$ radiation of the anode line with a Ni filter in the reflected beam with Bragg – Brentano geometry.

The propane dehydrogenation reaction was carried out in a 30 cm long quartz flow reactor using samples of – 0.85 g of – 1 cm³ volume placed in the middle of the reactor. The working mixture contained 7 vol. % propane in argon. Its flow rate was varied from 9 to 18 ml/min, setting the contact time with the catalyst (τ) ~ 7 or 3.5 s. Before measurements, the catalyst was kept for at least an hour in the stream of the reaction mixture at $250\text{--}300^\circ\text{C}$. Then the temperature of the reactor was increased by 25°C ~ every 30 minutes to 675°C after achieving constant analysis results. Propane and the products of its dehydrogenation reaction – propylene (C_3H_6), methane, ethane and ethylene (C_xH_y) in ml, were analyzed on a silica gel column using a flame-sedation detector. The data were processed as the degree of conversion of propane – X (C_3H_8), product formation selectivity – S (C_3H_6), S (C_xH_y) and propylene yield – Y (C_3H_6).

2. Results and discussion

Tables 1 and 2 show microphotographs and elemental analysis of the surface layer of Zr-Si and Zr-Si(Ti) samples supports obtained by SEM. As can be seen, in the samples of xerogels dried and calcined at 450°C , the atomic ratio Zr / Si = 0.37–0.44, it turned out to be less than their initial content in sols – 0.6. For the obtained atomic ratios Si / Zr: 2,27–2,71, which are close to 2,

²⁵ Ustinov E.A., Do D.D., Jaroniec M. Adsorption of argon and nitrogen in cylindrical pores of MCM-41 materials: application of density functional theory. *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252. P. 1013–1028. doi:10.1016/j.apsusc.2005.01.122.

and which, according to the Tanabe rule²⁶ and the Thomson model²⁷, approximately corresponds to the maximum Brönsted acidity of mixed ZrO₂-SiO₂ oxides, the Hammet acidity function may be $H_0 \geq -8.2$ ²⁸. However, as shown by measurements by the indicator method, at synthesized zirconium silicates $H_0 \geq -3$. This can be explained by the influence of the residual potassium content in the samples, which has a basic character, as can be seen from the data of elemental analysis in tabl. 1 and 2. But since the strength of the H-Ti-MCM-41 acid sites²⁹ corresponds to the range of $-3.0 \geq H_0 \geq +3.3$, the close value of the Gamet function $H_0 \geq -3$ in the obtained zirconium silicates is interesting for comparisons with samples Ti-MCM-41.

Table 1

Surface topography and distribution of elements of a sample of Zr-Si

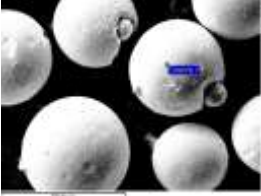
	Element	Weighting %	Atomic %	Compounds, %	Formula	Ratio of elements
	Si K	23.43	22.25	50.13	SiO ₂	Zr/Si = 0,44
	Cl K	0.81	0.61	0.00		
	K K	3.22	2.20	3.88	K ₂ O	Si/Zr = 2,27
	Zr L	33.45	9.78	45.18	ZrO ₂	
	O	39.09	65.16			K/Si = 0,099
	Total	100	100	100		

Table 2

Surface topography and distribution of elements of a sample of Zr-Si(Ti)

	Element	Weighting %	Atomic %	Compounds, %	Formula	Ratio of elements
	Si K	25.91	23.78	55.43	SiO ₂	Zr/Si = 0,37
	K K	1.22	0.80	1.47	K ₂ O	
	Ti K	0.73	0.40	1.23	TiO ₂	Si/Zr = 2,71
	Zr L	31.00	8.76	41.88	ZrO ₂	
	O	41.13	66.27			Ti/Si = 0,017
	Total	100	100	100		K/Si = 0,034

²⁶ Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. Москва : Мир, 1993.

²⁷ Thomas C.L. Chemistry of cracking catalysts. *Ind. Eng. Chem.* 1949. V. 41. P. 2564–2573.

²⁸ Bosman H.J.M., Kruissink E.C., van der Spoel J., van den Brink F. Characterization of the acid strength of ZrO₂-SiO₂ mixed oxides. *J. Catal.* 1994. V. 148. P. 660–672. URL: <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1253>.

²⁹ Жажигалов В.А., Коновалова Н.Д., Редькина А.В., Хоменко К.Н. Сравнительное исследование дегидрирования пропана на VO_x/MCM-41 и VO_x-Ti-MCM-41 с получением пропилена и водовода. *Укр. хім. журн.* 2013. V. 79. № 11. С. 63–72.

Isotherms of Nitrogen adsorption-desorption for the synthesized zirconium silicates (Fig. 1a) belong to type IV isotherms characteristic of porous bodies with the shape of an H2 type hysteresis loop in which the desorption branch has a rather large horizontal part. Loops of type H2 are observed for some silica gels and the so-called corpuscular systems, the pores of which are of an indefinite nature with narrow “throats” and various wider cavities. This is also confirmed by the picture of the distribution of pores by the size of the radii characteristic of micro-mesoporous systems (Fig. 1, b).

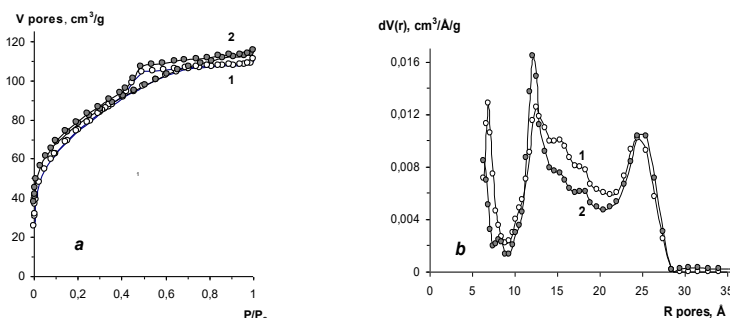


Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and calculation of pore size distribution at radius size by DFT method (b) for samples: 1 – Zr-Si; 2 – Zr-Si(Ti)

The main texture parameters of supports and catalysts containing 5 to 20 wt. % vanadium oxide are given in the table 3. It is seen that, as an increasing amount of V_2O_5 is deposited, the specific surface and pore volume of $V_2O_5/Zr-Si$ gradually decreases, as that was observed³⁰ for ZrO_2 with a developed surface ($> 300 \text{ m}^2/\text{g}$) and for micro- and mesoporous silicate carriers³¹. On the contrary, the texture parameters of $V_2O_5/Zr-Si(Ti)$ samples remain approximately constant, as in work³² when V_2O_5 was deposited on ZrO_2 calcined at $450\text{--}500^\circ\text{C}$ with a relatively low surface ($\sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$).

³⁰ Khodakov A., Yang J., Su S. Iglesia E., Bell A.T. Structure and Properties of Vanadium Oxide–Zirconia Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation. *J. Catal.* 1998. V. 177. P. 343–351. URL: <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2143>.

³¹ Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S., Lemonidou A.A. Preparation and characterization of vanadia catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates for oxidative dehydrogenation of propane (ODP). *Microp. Mesop. Mater.* 2008. V. 110. P. 157–166. URL: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.027>.

³² Khodakov A., Olthof B., Bell A.T., Iglesia E. Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides: Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions. *J. Catal.* 1999. V. 181. P. 205–216. URL: <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2295>.

The test data on the activity of the obtained catalysts with increasing temperature of the propane dehydrogenation reaction are shown in Fig. 2 and 3.

Table 3

**Textural parameters of zirconium silicates
and supported vanadium oxide catalysts**

Sample	Specific surface area, $S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	Total pore volume $V_p, \text{cm}^3/\text{g}$	Average pore diameter $D, \text{\AA}$
Zr-Si	264.3	0.178	26.9
5% V_2O_5 / Zr-Si	202	0.130	25.78
10% V_2O_5 / Zr-Si	152.6	0.094	24.69
15% V_2O_5 / Zr-Si	136.6	0.109	31.96
20% V_2O_5 / Zr-Si	127.7	0.101	31.6
Zr-Si(Ti)	275.8	0.187	27.18
5% V_2O_5 / Zr-Si(Ti)	255	0.168	26.35
10% V_2O_5 / Zr-Si(Ti)	278.3	0.202	29.1
15% V_2O_5 / Zr-Si(Ti)	250.8	0.156	24.93
20% V_2O_5 / Zr-Si(Ti)	280	0.184	26.36

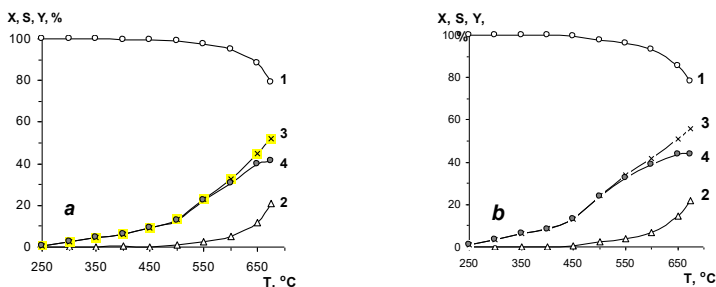


Fig. 2. The change in catalytic parameters with increasing temperature of the propane dehydrogenation reaction on 10 % V_2O_5 / Zr-Si (a) and 10 % V_2O_5 / Zr-Si(Ti) (b). 1 – S (C_3H_6), 2 – S (C_xH_y), 3 – X (C_3H_8), 4 – Y (C_3H_6). Contact time – 3,5 s

In a mixture, containing 7 vol. % propane in argon, at a contact time of 3.5 s, greater propylene yield ~ 40–45 mol. % was obtained at 650°C on samples containing 10 wt. % vanadium oxide. At low temperatures – up to 550°C, the catalysts show an almost 100% selectivity for propylene, which decreases to 90 – 80 mol. % with increasing temperature to 650–675°C (Fig. 2). In this case, the catalyst, modified by the introduction into the support of titanium oxide – 10 % V_2O_5 / Zr-Si(Ti), in the entire range of temperature increase shows the yield of propylene by 5–10% more than 10% V_2O_5 / Zr-Si.

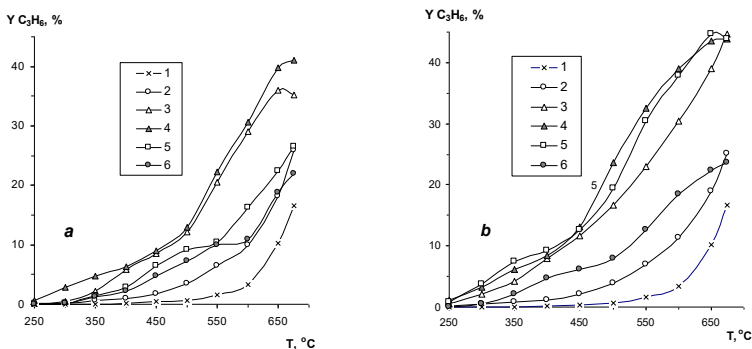


Fig. 3. Dependence of the yield of propylene from the reaction temperature of the propane dehydrogenation on catalysts: V_2O_5 / Zr-Si (a) и V_2O_5 / Zr-Si (Ti) (b). 1 – reaction without catalyst. 2 – on supports. When applying on its: 3 – 5% V_2O_5 , 4 – 10% V_2O_5 , 5 – 15% V_2O_5 , 6 – 20% V_2O_5 . Contact time – 3,5 s

At high temperatures, the endothermic reaction of propane dehydrogenation can proceed without a catalyst by a radical chain mechanism, forming predominantly propane degradation products, since much less energy is needed to break the C–C bond than to break the C–H bond³³. To overcome the high binding energy C–H, it is necessary to use special catalysts that significantly accelerate the DH process. At the same time, the amount of undesirable by-products becomes insignificant, since undesirable reactions proceed more slowly. Various heterogeneous mechanisms of propane dehydrogenation with the participation of acidic centers of the catalyst in the activation of propane with the formation of propyl-carbenium ions³⁴, a stepwise oxidation-reduction mechanism with the participation of oxygen atoms of the active sites of the catalyst have been proposed³⁵. A heterogeneous-homogeneous mechanism is also proposed, according to which the active centers of the catalyst surface contribute to the

³³ Скарченко В.К. Дегидрирование углеводородов. Киев : Наукова думка, 1981. 328 с.

³⁴ Katanas T.K., Vlessidis A.G., Tsiatouras V.A. and al. Dehydrogenation of propane over natural clinoptilolite zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003. V. 61. P. 189–198. doi:10.1016/S1387-1811(03)00367-6.

³⁵ Chen K., Bell A.T., Iglesia E. The Relationship between the Electronic and Redox Properties of Dispersed Metal Oxides and Their Turnover Rates in Oxidative Dehydrogenation Reactions. *J. Catal.* 2002. V. 209. № 1. P. 35–42. doi:10.1006/jcat.2002.3620.

additional activation of propane with the formation of propyl radicals that continue the chain reaction in the reactor volume³⁶.

As can be seen in fig. 3, in an empty reactor, after 500°C, a propane dehydrogenation reaction proceeds with the formation of propylene and the zirconium silicate supports themselves catalyze this process noticeably. The supporting of 5 and 10 wt. % V_2O_5 on Zr-Si at 650°C leads to an increase in the yield of propylene from 17 to 35 and 40 mol. %, respectively, but it decreases sharply at 15 and 20 wt.% V_2O_5 . The introduction of TiO_2 into the structure of ZrO_2-SiO_2 contributes to an increase in the yield of propylene by ~ 10 mol. % and leads to its lower decrease and only when applying 20 wt % V_2O_5 .

The specific surface area of the catalysts decreases significantly after increasing the temperature during the reaction to 675°C (Fig. 4). But if for V_2O_5 /Zr-Si after 10% deposition of vanadium oxide it decreases to ~ 70 m²/g, then S_{BET} for V_2O_5 / Zr-Si (Ti) is set at the level of 150 m²/g.

This changes the surface density of vanadium atoms before and after the propane dehydrogenation reaction, whose calculation is shown in Fig. 5, where the layer levels of mono and polyvanadates are noted. The surface density of vanadium atoms in the monolayer of monovanadates corresponds to 2.3 VO_x /nm², and in the monolayer of polyvanadates to 7.5 VO_x /nm², that was theoretically calculated³⁷.

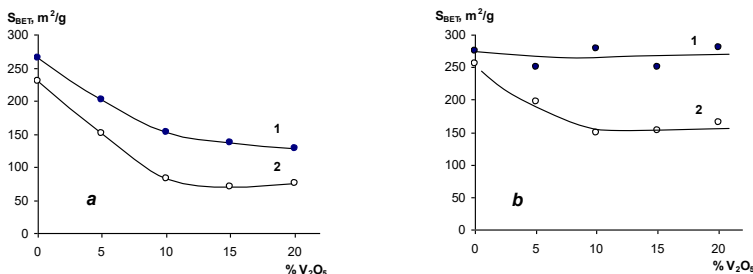


Fig. 4. The dependence of the specific surface area of the catalysts from the amount of V_2O_5 supported (wt. %) on Zr-Si (a) and Zr-Si (Ti) (b). 1 – initial catalysts, 2 – after the propane dehydrogenation reaction

³⁶ Liu G., Zhao Z.-J., Wu T., Zeng L., Gong J. Nature of the Active Sites of VO_x/Al_2O_3 Catalysts for Propane Dehydrogenation. *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 8. P. 5207–5214. URL: <http://doi.org/10.1021/acscatal.6b00893>.

³⁷ Centi G. Nature of active layer in vanadium oxide supported on titanium oxide and control of its reactivity in the selective oxidation and ammoxidation of alkylaromatics. *Applied Catalysis A: Gen.* 1996. V. 147. P. 267–298. DOI: 10.1016/S0926-860X(96)00179-2.

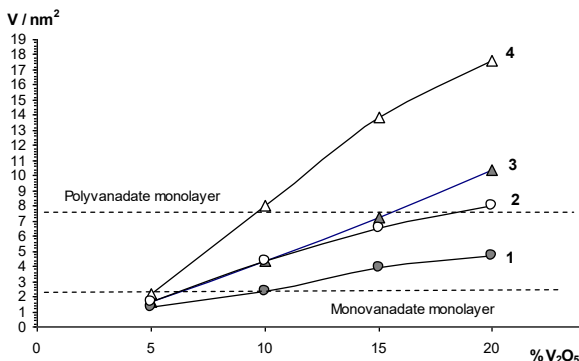


Fig. 5. The surface density of the VO_x groups, in depending from the amount of vanadium oxide supported on Zr-Si(Ti), before – 1 and after the reaction – 2 and on Zr-Si, before – 3 and after the propane dehydrogenation reaction – 4

As can be seen (fig. 5), the V / nm^2 value of $V_2O_5 / \text{Zr-Si (Ti)}$ before and after the reaction is lower or between the levels of the mono and polyvanadate layers and on 1/3 exceeds the latter after of work under supporting 20 % V_2O_5 , which leads to a decrease in the yield of propylene. In the case of low active catalysts 15–20 % $V_2O_5 / \text{Zr-Si}$, on the contrary, the V / nm^2 value after the reaction is 2 and 2.5 times higher than the level of the polyvanadate layer. Based on the results obtained, in accordance with³⁸, it can be concluded that both isolated monovanadates and polyvanadate groups of vanadium oxide are active in the selective dehydrogenation of propane, the amount of which does not exceed their monolayer coating of the carrier surface. It is also seen that the composition of the carrier affects the state and distribution of active sites. Similar to the conclusions made in³⁹, one can notice that the presence of TiO_2 in the composition of the carrier leads to a greater isolation of the supported V_2O_5 groups and that the ability of vanadium to activate C–H bonds weakens with an increase in VO_x density, as a result of which the number of bonds V–O–M (M – atom metal of support) decreases due to the inclusion of vanadium in the formation of V–O–V bridge bonds and the observed decrease in activity indicates the effect bonds of V–O–support on the kinetically significant stages of the DHP reaction.

³⁸ Khodakov A., Yang J., Su S. Iglesia E., Bell A.T. Structure and Properties of Vanadium Oxide–Zirconia Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation. *J. Catal.* 1998, V. 177. P. 343–351. URL: <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2143>.

³⁹ Tian H., Ross E.I., Wachs I.E. Quantitative Determination of the Speciation of Surface Vanadium Oxides and Their Catalytic Activity. *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 19. P. 9593–9600. DOI:10.1021/jp055767y.

The data of x-ray phase analysis of the catalysts before and after the propane dehydrogenation reaction are shown in Fig. 6 and 7. It is seen that the initial samples with vanadium oxide, as well as the supports calcined at 450°C, are in the amorphous state before the reaction (Fig. 6, a). After increasing the temperature during the reaction to 675°C, the diffraction patterns of the catalysts show reflections of the tetragonal phase (t-ZrO₂) with maxima at (2θ) 30.2; 34.8; 35.3; 50.3; 50; 59.6 and 60° (JCPDS map number 79-1976). These peaks (Fig. 7) are much sharper and larger for V₂O₅/Zr-Si (Ti) than for V₂O₅/Zr-Si (Fig. 6, b).

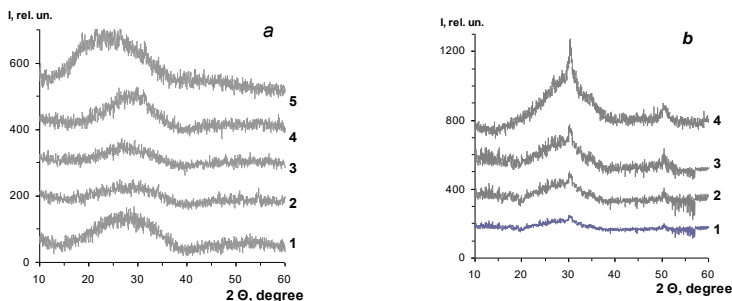


Fig. 6. Diffraction patterns of samples calcined at 450°C before the DHP reaction (a): 1 – Zr-Si and Zr-Si (Ti); 2 – 5% V₂O₅/Zr-Si; 3 – 5% V₂O₅/Zr-Si(Ti); 4 – 20% V₂O₅/Zr-Si; 5 – 20% V₂O₅/Zr-Si (Ti). And after the reaction at 250-675°C on Zr-Si (b), when supporting V₂O₅: 1 – 5%, 2 – 10%, 3 – 15%, 4 – 20 wt. %

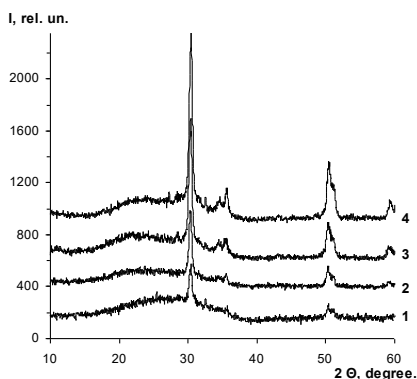


Fig. 7. Diffraction patterns of the V₂O₅/Zr-Si(Ti) samples after the reaction of DHP at 250-675°C, on which at V₂O₅ supported in the wt %: 1 – 5%, 2 – 20%, 3 – 15%, 4 – 10%

With an increase in the amount of supported vanadium oxide in the composition of the catalysts, the intensity of t-ZrO₂ reflections on fig.6,b and 7 changes approximately to the same extent as during the 500° calcination of samples of 2–30 V₂O₅/ZrO₂ in work⁴⁰ and at heat treatment of 2–18% V₂O₅/ZrO₂ at 450°C in⁴¹. In work⁴², this was observed with an increase in ZrO₂ to 60 wt. % in mixed ZrO₂-SiO₂ oxides obtained by the sol-gel method and calcined at 600°C.

It is well known that pure zirconia, depending on the temperature range, can be in three characteristic crystalline modifications. At room temperature, the monoclinic form (m-ZrO₂) is stable, which transforms into a metastable tetragonal structure at temperatures around 1170°C and then into a stable cubic crystalline form at even higher temperatures. However, upon heating mixed oxides, the tetragonal ZrO₂ phase is formed first at low temperatures and remains stable over a fairly wide temperature range. This is based on the Oswald step transition rule⁴³, according to which if a substance can be in more than one form, then a less stable state is formed at first. With decreasing temperature, the transition from t-ZrO₂ to m-ZrO₂ is accompanied by an increase in the lattice volume by 3–5%, which is enough to exceed the elastic limits and lead to the destruction of even small grains⁴⁴. Materials based on zirconium dioxide are widely used in many fields, therefore, to increase their strength much attention is paid to the study of t-ZrO₂ stabilization in mixed oxides. That can occur by replacing zirconium cations with oxide cations, which lead to the formation of oxygen vacancies or by structural similarity between the tetragonal phase and the phase of the amorphous precursor⁴⁵.

The observed stabilization of t-ZrO₂ by silicon dioxide is explained by the fact that the amorphous silica matrix, with a large amount of it in ZrO₂-SiO₂ gels⁴⁶, or a thin film of amorphous SiO₂, with its content of 2–10%⁴⁷, do not allow ZrO₂ particles to grow to a critical size of 30 nm for the

⁴⁰ Khodakov A., Yang J., Su S. Iglesia E., Bell A.T. Structure and Properties of Vanadium Oxide–Zirconia Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation. *J. Catal.* 1998. V. 177. P. 343–351. URL: <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2143>.

⁴¹ Male J.L., Niessen H.G., Bell A.T., Tilley T.D. Thermolytic Molecular Precursor Route to Active and Selective Vanadia–Zirconia Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *J. Catal.* 2000. V. 194. P. 431–444. doi:10.1006/jcat.2000.2938.

⁴² Parashar V.K., Raman V., Bahl O.P. Thermal evolution of sol-gel derived zirconia and binary oxides of zirconia-silica. *J. Mater. Sci. Lett.* 1996. V. 15. P. 1625–1629.

⁴³ Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. Москва : Высшая школа, 1988. 399 с.

⁴⁴ Garvey R.C. Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals. *J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. № 2. P. 218–224.

⁴⁵ del Monte F., Larsen W., Mackenzie J.D. J Stabilization of Tetragonal ZrO₂ in ZrO₂-SiO₂ Binary Oxides. *Am. Chem. Soc.* 2000. V. 83. P. 628–634. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01243.x>.

⁴⁶ del Monte F., Larsen W., Mackenzie J.D. J Stabilization of Tetragonal ZrO₂ in ZrO₂-SiO₂ Binary Oxides. *Am. Chem. Soc.* 2000. V. 83. P. 628–634. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01243.x>.

⁴⁷ Chu H.-L., Hwang W.-S., Wang C.-L., and al. Thermal behavior and phase transformation of ZrO₂-10%SiO₂ precursor powder prepared by a co-precipitation route without adding stability agent. *J. Alloys Comp.* 2014. V. 616. P. 413–419. doi:10.1016/j.jallcom.2014.07.142.

transition to the monoclinic phase. The size of ZrO_2 particles can be approximately estimated from the width of their reflections in the diffractogram of Fig. 7 using the Debye-Scherrer formula⁴⁸:

$$d = k\lambda / \beta \cos \theta,$$

where d is the average crystallite size; k is a coefficient of 0.94 for x-ray analysis; λ is the wavelength of the radiation used ($\text{CuK}_\alpha = 1.54 \text{ \AA}$); β is the peak width at half height (in radians); θ is the diffraction angle.

Such an assessment shows that with an increase in the amount of the supported V_2O_5 from 5 to 20 wt. % crystallite size varies ~ from 16 to 19 nm. In this case, the diffraction patterns of the samples (Fig. 6, b and 7) did not reveal reflections of vanadium oxide, which indicates its finely dispersed state.

The authors explain the stabilization of t- ZrO_2 in a double – V_2O_5 - ZrO_2 ⁴⁹ or triple – V_2O_5 - ZrO_2 - SiO_2 ⁵⁰ oxide system by dissolving vanadium ions in the tetragonal phase of zirconia (to a maximum of 5 mol %), with the formation after annealing at 450°C solid solution t- ZrO_2 -V, in which V^{4+} replace Zr^{4+} . This leads to a slight distortion of the t- ZrO_2 lattice and its further conversion to m- ZrO_2 will depend on the vanadium content.

It was shown in⁵¹ that titanium ions to 20 mol. % can be homogeneously dispersed into the structure of ordered porous zirconium dioxide, which is much larger than the number of tetrahedrally coordinated titanium ions, which can be isomorphically incorporated into micro- and mesoporous silicates without breaking their structure (~ 3 wt.%⁵²). This is determined by the difference in the ionic radii of the elements: Zr^{4+} (0.82 Å) > Ti^{4+} (0.64 Å) > Si^{4+} (0.39 Å)⁵³. Moreover, due to the strong interaction between Zr and Ti ions, the strength and heat resistance of optimally modified ZrO_2 significantly increase.

Figure 8 compares the yields of propylene obtained by increasing the temperature of the propane dehydrogenation reaction on synthesized micro-mesoporous zirconium silicate xerogels and on the ordered mesoporous titanate with the MCM-41 structure, with the same amount of active phase of 5 wt. % V_2O_5 and at contact time of the reaction mixture with catalysts in 3.5 s.

⁴⁸ Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 1939. V. 56. № 10. P. 978–982. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>

⁴⁹ Valentin C., Folgado J.V., Alarcon J. Low-temperature metastabilization of tetragonal V^{4+} -containing ZrO_2 solid solutions. *Mater. Research Bulletin*. 2001. V. 36. P. 1615–1627.

⁵⁰ Valentin C., Munoz M.C., Alarcon J. Synthesis and Characterization of. Vanadium-containing ZrSiO_4 Solid Solutions from Gels. *Sol-Gel Sci. Tech.* 1999. V. 15. P. 221–230.

⁵¹ Chen H.-R., Sni J.-L., Zhang W.-H. and al. Incorporation of Titanium into the Inorganic Wall of Ordered Porous Zirconium Oxide via Direct Synthesis. *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 1035–1040. doi: 10.1021/cm000798l.

⁵² Koyano K.A., Tatsumi T. Synthesis of titanium-containing MCM-41. *Microporous Material*. 1997. V. 10. P. 259–271. URL: [https://doi.org/10.1016/S0927-6513\(97\)00016-3](https://doi.org/10.1016/S0927-6513(97)00016-3).

⁵³ Бокій Г.Б. Кристаллохимия. Москва : Наука, 1971. 400 с.

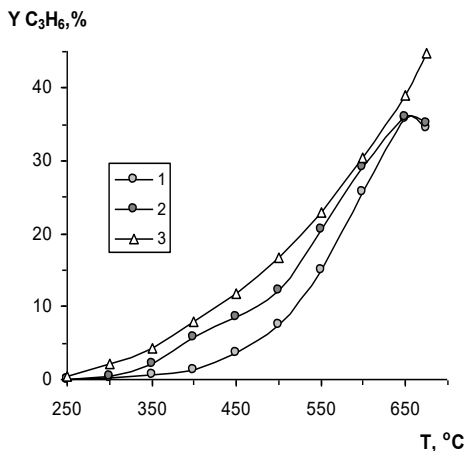


Fig. 8. Comparison of the yield of propylene from the temperature of the reaction of propane dehydrogenation on 5 wt. % of the V_2O_5 supported on: 1 – Ti-MCM-41, 2 – Zr-Si, 3 – Zr-Si(Ti). Contact time – 3.5 s

Ti-MCM-41 was obtained by template hydrothermal synthesis from titanoaerosil⁵⁴, it contains 1,4 wt. % implanted Ti^{4+} ions or 0,02 mol TiO_2 with respect to SiO_2 and has uniform hexagonal packed cylindrical pores with a diameter of ~ 3.5 nm.

As can be seen, depending on the carriers of vanadium oxide, the propylene yield changes in the following order: Zr-Si(Ti) > 0.6Zr-Si > Ti-MCM-41 and it accordingly increases almost proportionally with increasing reaction temperature from 250 to 650°C. It is also seen that the introduction of zirconium and additionally titanium into the composition of the silicate support allows one to reduce the temperature of reaching the same values of $Y(C_3H_6)$ by almost 50–100°C, in comparison with Ti-MCM-41.

However, increasing the contact time to 7 s (Fig. 9) practically does not affect the propylene yield on V_2O_5 /Zr-Si(Ti), but increases it by V_2O_5 /Ti-MCM-41, so that after 550°C the $Y(C_3H_6)$ on this sample becomes much larger than on vanadium-zirconium-titanium silicate.

⁵⁴ Редькина А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н. Дегидрирование пропана на V_xO_y /H-Ti-MCM-41. *Химия, физика и технология поверхности*. 2014. Т. 5. № 2. С. 174–189.

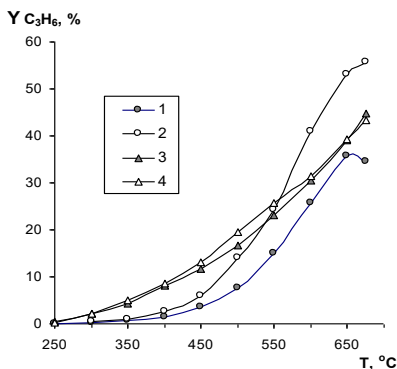


Fig. 9 The dependence of propylene yield from the temperature of the DHP reaction at different contact times of the reaction mixture with catalyses 5% V_2O_5 /Ti-MCM-41, 1 – $\tau = 3,5$ s; 2 – $\tau = 7$ s; and 5 % V_2O_5 /Zr-Si(Ti), 3 – $\tau = 3,5$ s; 4 – $\tau = 7$ s

This can be explained by the fact that the disordered structure of the ZrO_2 - SiO_2 xerogel prevents the additional development of a homogeneous radical reaction in the volume of its tortuous micro- and mesopores, whereas the increase in the contact time of the reaction mixture with active vanadium and titanium-containing centers on the walls of cylindrical mesopores of the ordered MCM-41 structure helps to increase the degree of propane conversion and the development of the reaction according to a heterogeneous-homogeneous mechanism.

CONCLUSIONS

Thus, from the behavioral work on the study of the textural, physicochemical, and catalytic properties of the micro-mesoporous zirconium silicate xerogel as a support of vanadium oxide in the process of propane dehydrogenation to propylene, the following main conclusions can be drawn:

1. Sol-gel synthesis of double $0.6ZrO_2$ - SiO_2 and triple $0.6ZrO_2$ - SiO_2 - $0.02TiO_2$ oxides from water solution of available element salts, supplemented by simple coagulation technology in a drop, made it possible to obtain their strong spherical granules having, after calcining at $450^\circ C$, the developed surface $\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ and amorphous bimodal micro-mesoporous structure with pore diameters $\sim 1,4; 2,7$ and 5 nm .

2. Application by wet impregnation from a solution of ammonium metavanadate in oxalic acid 5 to 20 wt. % V_2O_5 on the obtained xerogels it showed that the specific surface area of Zr-Si based catalysts at that

gradually decreases by almost two, while its values for Zr-Si(Ti) based samples practically does not change.

3. In the process of propane dehydrogenation with a gradual increase in temperature to 675 °C, the surface of the catalysts decreases, but in $V_2O_5/Zr-S(Ti)$ remains twice as large as in $V_2O_5/Zr-Si$.

4. As the X-ray phase analysis of the samples after the reaction shows, this can be explained by the fact that the addition of TiO_2 to zirconium silicate promotes greater crystallization of ZrO_2 in the metastable tetragonal phase, which, according to the literature, stabilizes the structure and surface size of the sample.

5. As a result of this, the positions of the active sites of vanadium oxide on Zr-Si(Ti) become more isolated than on Zr-Si. The surface density of vanadium atoms on Zr-Si(Ti) only at applying 20 wt. % V_2O_5 after reaction slightly exceeds the monolayer of polyvanadates, leading to a decrease in the yield of propylene. While at the supporting of 15–20 wt. % V_2O_5 on Zr-Si, this overshoot takes place in 2 and 2,5 times.

6. Comparative testing of the activity of catalysts with increasing reaction temperature from 250 to 650°C in a reaction mixture containing 7 vol. % propane in an inert gas and at its contact time of 3,5 s shows that the propylene yield depends on the composition of vanadium oxide supports and decreases on them in this order: Zr-Si(Ti) > Zr-Si > Ti-MCM-41.

7. In this case, the introduction of zirconium and additionally titanium into the structure of the porous silicate support can significantly reduce the reaction temperature at which the same yields of propylene are obtained on $V_2O_5/Ti-MCM-41$. Its maximum yield under these reaction conditions is ~ 45 mol. % is achieved on a sample of 10% $V_2O_5/Zr-Si(Ti)$ at 650°C.

8. Increasing the contact time to 7 s practically does not affect the propylene yield on $V_2O_5/Zr-Si(Ti)$ and significantly increases it on $V_2O_5/Ti-MCM-41$ at temperatures above 550°C. It is possible that, in contrast to the ordered structure of homogeneous, cylindrical mesopores – Ti-MCM-41, the system of tortuous micro-mesopores of zirconium-silicate xerogel prevents the development of the reaction by a heterogeneous-homogeneous mechanism and contributes to a decrease in the yield of propylene at high reaction temperatures.

SUMMARY

In order to achieve the possibility of replacing expensive Pt-Sn / Al_2O_3 or toxic Cr_2O_3 / Al_2O_3 catalysts for the dehydrogenation of light alkanes, in the dehydrogenation reaction of propane to propylene it were studied the properties of vanadium oxide supported on xerogels of the Zr and Zr, Ti-containing oxide micro-mesoporous silicates. The obtained data were compared with the activity of V_2O_5 supported on mesoporous titanasilicate with an ordered hexagonal packing of uniform cylindrical pores of the Ti-MCM-41 type, studied earlier and showing promising results.

The supports were synthesized by the sol-gel method from aqueous solutions of the available salts of ZrOCl_2 , K_2CO_3 , Na_2SiO_3 and TiCl_4 , maintaining the following molar ratio of oxides in the $0.6\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ and $0.6\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-}0.02\text{TiO}_2$ sols. The use of simple technology coagulation in a drop with subsequent calcination of the resulting hydrogels made it possible to obtain strong spherical granules of xerogels having a developed surface of $\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ with an amorphous structure and pore diameters of ~ 1.4 ; 2.7 and 5 nm . The supporting 5 to $20 \text{ wt. \% V}_2\text{O}_5$ on the surface of the samples was carried out by their impregnation with a solution of ammonium metavanadate. For the study it were used methods of scanning electron microscopy, low-temperature nitrogen adsorption, X-ray phase analysis, and gas chromatography. The reaction was carried out in a flowing quartz reactor, without filling its the empty volume with an inert filler. It is shown that the obtained $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst makes it possible to lower the temperature of achieving high yields of propylene and further increase its yield by modifying the support with titanium dioxide, which strengthens the catalyst structure, stabilizes the surface area and promotes more isolated position of the active sites. However, the disordered structure of Zr-Si xerogels with sinuous micro- and mesopores, in comparison with Ti-MCM-41, probably prevents the development of the reaction by a heterogeneous-homogeneous mechanism and reduces yield of propylene at high temperatures and the times of reaction mixture contact with catalysts.

REFERENCES

1. Sattler J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. №. 20. P. 10613–10653. URL: <https://doi.org/10.1021/cr5002436>.
2. Nawaz Z. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review. *Rev. Chem. Eng.* 2015. V. 31. № 5. P. 413–436. URL: <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0012>.
3. Макарян И.А., Рудакова М.И., Савченко В.И. Промышленные процессы целевого каталитического дегидрирования пропана в пропилен. *Международ. научн. журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2010. Т. 86. № 6. С. 67–81.
4. Pham H.N., Sattler J.H.B., Weckhuysen B.M., Datye A.K. Role of Sn in the Regeneration of $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Light Alkane Dehydrogenation Catalysts. *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 4. P. 2257–2264. URL: <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02917>.
5. Liu G., Zhao Z.-J., Wu T., Zeng L., Gong J. Nature of the Active Sites of $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for Propane Dehydrogenation. *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 8. P. 5207–5214. URL: [http:// DOI: 10.1021/acscatal.6b00893](http://doi.org/10.1021/acscatal.6b00893).

6. Rodemerck U., Stoyanova M., Kondratenko E. V., Linke D. Influence of the kind of VO_x structures in $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$ on activity, selectivity and stability in dehydrogenation of propane and isobutane. *J. Catal.* 2017. V. 352. P. 256–263. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.05.022>
7. Sokolov S., Stoyanova M., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. Comparative study of propane dehydrogenation over V-, Cr-, and Pt-based catalysts: Time on-stream behavior and origins of deactivation. *J. Catal.* 2012. V. 293. P. 67–75. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.06.005>.
8. Зажигалов В.А., Коновалова Н.Д., Редькина А.В., Хоменко К.Н. Сравнительное исследование дегидрирования пропана на $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$ и $\text{VO}_x/\text{Ti-MCM-41}$ с получением пропилена и водовода. *Укр. хім. журн.* 2013. V. 79. № 11. С. 63–72
9. Yamaguchi T. Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support. *Catal. Today.* 1994. V. 20. P. 199–217. URL: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80003-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80003-0).
10. Mercera P.D.L., van Ommen J.G., Doesburg E.B.M., Burggraaf A.J., Ross J.R.H. Zirconia as a Support for Catalysts Evolution of the Texture and Structure on Calcination in Air. *Appl. Catal.* 1990. V. 57. P. 127–148. URL: [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80728-9](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80728-9).
11. Cimino A., Cordischi D., DeRossi S., Ferraris G., Gazzoli D., Indovina V., Minelli G., Occhiuzzi M., Valigi M. Studies on chromia/zirconia catalysts I. Preparation and characterization of the system. *J. Catal.* 1991. V. 127. P. 744–760. URL: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90196-B](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90196-B).
12. Zhao B.Y., Xu X.P., Ma H.R., Sun D.H., Gao J.M. Monolayer dispersion of oxides and salts on surface of ZrO_2 and its application in preparation of ZrO_2 -supported catalysts with high surface areas. *Catal. Letters.* 1997. V. 45. P. 237–244. URL: <https://doi.org/10.1023/A:1019048503124>.
13. DeRossi S., Casaletto M.P., Ferraris G., Cimino A., Minelli G. Chromia/zirconia catalysts with Cr content exceeding the monolayer. A comparison with chromia/alumina and chromia/silica for isobutane dehydrogenation. *Appl. Catal. A.* 1998. V. 167. P. 257–270. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00315-3.
14. del Monte F., Larsen W., Mackenzie J.D. J Stabilization of Tetragonal ZrO_2 in $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ Binary Oxides. *Am. Chem. Soc.* 2000. V. 83. P. 628–634. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01243.x>.
15. Tanabe K., Yamaguchi T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO_2 and its mixed oxides. *Catal. Today.* 1994. V. 20. P. 185–197. URL: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80002-2](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80002-2).
16. Furdala K.L., Tilley T.D. Thermolytic molecular precursor routes to Cr/Si/Al/O and Cr/Si/Zr/O catalysts for the oxidative dehydrogenation and dehydrogenation of propane. *J. Catal.* 2003. V. 218. P. 123–134. URL: [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00141-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00141-6).

17. Otroshchenko T., Bulavchenko O., Thanh H. V., Rabeah J., Bentrup U., Matvienko A., Rodemerck U., Paul B., Kraehnert R., Linke D., Kondratenko E.V. Controlling activity and selectivity of bare ZrO₂ in non-oxidative propane dehydrogenation. *Appl.Catal. A: Gen.* 2019. V. 585. P. 117189–117199. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117189>.

18. Jeon N., Choe H., Jrong B., Yun Y. Cu-promoted zirconia catalysts for non-oxidative propane dehydrogenation. *Appl.Catal. A: Gen.* 2019. V. 586. P. 117211–117219. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117211>.

19. Редькина А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н. Дегидрирование пропана на V_xO_y/H-Ti-MCM-41. *Химия, физика и технология поверхности*. 2014. Т. 5. № 2. С. 174–189.

20. Flego C., Carluccio L., Rizzo C., Perego C. Syntesis of mesoporous SiO₂-ZrO₂ mixed oxides by sol-gel method. *Catal. Comm.* 2001. V. 2: P. 43–48. DOI: 10.1016/S1566-7367(01)00006-1.

21. Яковлев И.И., Стрелко В.В., Кравченко М.В. Золь-гель спосіб одержання сферично гранульованого високо поруватого цирконій силікату. Опис до патенту на корисну модель. UA 105999 U, опубл. 10.04.2016, Бюл. № 7.

22. Koyano K.A., Tatsumi T. Synthesis of titanium-containing MCM-41. *Microporous Material*. 1997. V. 10: P. 259–271. URL: [https://doi.org/10.1016/S0927-6513\(97\)00016-3](https://doi.org/10.1016/S0927-6513(97)00016-3).

23. Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S., Lemonidou A.A. Preparation and characterization of vanadia catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates for oxidative dehydrogenation of propane (ODP). *Microp. Mesop. Mater.* 2008. V. 110: P. 157–166. URL: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.027>.

24. Ustinov E.A., Do D.D., Jaroniec M. Adsorption of argon and nitrogen in cylindrical pores of MCM-41 materials: application of density functional theory. *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252: P. 1013–1028. doi:10.1016/j.apsusc.2005.01.122.

25. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. Москва : Мир, 1993. 176 с.

26. Thomas C.L. Chemistry of cracking catalysts. *Ind. Eng. Chem.* 1949. V. 41. P. 2564–2573.

27. Bosman H.J.M., Kruissink E.C., van der Spoel J., van den Brink F. Characterization of the acid strength of ZrO₂-SiO₂ mixed oxides. *J. Catal.* 1994. V. 148. P. 660–672. URL: <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1253>.

28. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / пер. с англ. Москва : Мир, 1984. 306 с.

29. Khodakov A., Yang J., Su S. Iglesia E., Bell A.T. Structure and Properties of Vanadium Oxide–Zirconia Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation. *J. Catal.* 1998. V. 177. P. 343–351. URL: <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2143>.

30. Khodakov A., Olthof B., Bell A.T., Iglesia E. Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides: Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions. *J. Catal.* 1999. V. 181. P. 205–216. URL: <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2295>.

31. Скарченко В.К. Дегидрирование углеводов. Киев : Наукова думка, 1981, 328 с.

32. Katranas T.K., Vlessidis A.G., Tsiatouras V.A. and al. Dehydrogenation of propane over natural clinoptilolite zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003. V. 61. P. 189–198.

33. doi:10.1016/S1387-1811(03)00367-6.

34. Chen K., Bell A.T., Iglesia E. The Relationship between the Electronic and Redox Properties of Dispersed Metal Oxides and Their Turnover Rates in Oxidative Dehydrogenation Reactions. *J. Catal.* 2002. V. 209. № 1. P. 35–42. doi: 10.1006/jcat.2002.3620.

35. Liu G., Zhao Z.-J., Wu T., Zeng L., Gong J. Nature of the Active Sites of $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for Propane Dehydrogenation. *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 8. P. 5207–5214. URL: [http:// DOI: 10.1021/acscatal.6b00893](http://DOI: 10.1021/acscatal.6b00893)

36. Centi G. Nature of active layer in vanadium oxide supported on titanium oxide and control of its reactivity in the selective oxidation and ammoxidation of alkylaromatics. *Applied Catalysis A: Gen.* 1996. V. 147. P. 267–298. DOI: 10.1016/S0926-860X(96)00179-2.

37. Tian H., Ross E.I., Wachs I.E. Quantitative Determination of the Speciation of Surface Vanadium Oxides and Their Catalytic Activity. *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 19. P. 9593–9600. DOI:10.1021/jp055767y.

38. Male J.L., Niessen H.G., Bell A.T., Tilley T.D. Thermolytic Molecular Precursor Route to Active and Selective Vanadia–Zirconia Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *J. Catal.* 2000. V. 194. P. 431–444. doi:10.1006/jcat.2000.2938

39. Parashar V.K., Raman V., Bahl O.P. Thermal evolution of sol-gel derived zirconia and binary oxides of zirconia-silica. *J. Mater. Sci. Lett.* 1996. V. 15. P. 1625–1629.

40. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. Москва : Высшая школа, 1988. 399 с.

41. Garvey R.C. Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals. *J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. № 2. P. 218–224.

42. Chu H.-L., Hwang W.-S., Wang C.-L., and al. Thermal behavior and phase transformation of ZrO_2 –10% SiO_2 precursor powder prepared by a co-precipitation route without adding stability agent. *J. Alloys Comp.* 2014. V. 616. P. 413–419. URL: doi:10.1016/j.jallcom.2014.07.142.

43. Patterson A.L. The *Scherrer Formula* for X-Ray Particle Size Determination *Phys. Rev.* 1939. V. 56. № 10. P. 978–982. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.

44. Valentin C., Folgado J.V., Alarcon J. Low-temperature metastabilization of tetragonal V^{+4} -containing ZrO_2 solid solutions. *Mater. Research Bulletin*. 2001. V. 36. P. 1615–1627.

45. Valentin C., Munoz M.C., Alarcon J. Synthesis and Characterization of Vanadium-containing $ZrSiO_4$ Solid Solutions from Gels. *Sol-Gel Sci. Tech.* 1999. V. 15. P. 221–230.

46. Chen H.-R., Sni J.-L., Zhang W.-H. and al. Incorporation of Titanium into the Inorganic Wall of Ordered Porous Zirconium Oxide via Direct Synthesis. *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 1035–1040. doi: 10.1021/cm000798l.

47. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Москва : Наука, 1971. 400 с.

Information about authors:

Redkina A. V.,

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher,
Institute of Sorption and Problems of Endoecology
of the National Academy of Sciences of Ukraine
13, Gen. Naumova Str., Kyiv, 03164, Ukraine

Konovalova N. D.,

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher,
Institute of Sorption and Problems of Endoecology
of the National Academy of Sciences of Ukraine
13, Gen. Naumova Str., Kyiv, 03164, Ukraine

АНАЛІЗ ЖИТТЄВОГО ЦИКЛУ ВІТРОЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВОК У КОМПАРТМЕНТАХ СКЛАДНОГО ЛАНДШАФТНОГО КОМПЛЕКСУ

Руда М. В., Гивлюд А. М.

ВСТУП

Швидке зростання світового енергоспоживання призводить до посилення впливу енергетики на навколишнє середовище, порушення теплового балансу атмосфери і глобальних змін клімату¹. Разом із тим методологічний підхід до оцінки впливу вітроенергетичної установки (ВЕУ) на компоненти навколишнього природного середовища, який можна було б використати для цілей дослідження, все ще залишаються ненапропрацьованими².

Актуальність цього дослідження пов'язана з тим, що, з одного боку, розвиток відновних джерел енергії розглядається як один із стратегічних напрямів, а з іншого – з тим, що вони володіють низкою недоліків та потенційних впливів на стан навколишнього природного середовища. Стосовно ВЕУ ці впливи проявляються в процесі будівництва генеруючих об'єктів на відновних джерелах енергії, виробництва електрогенеруючого обладнання, в результаті чого здійснюються викиди шкідливих речовин в атмосферу, споживання великих об'ємів води, викопних мінеральних ресурсів, що супроводжується утворенням промислових відходів³. Тому дослідження, націлені на оцінку комплексних екологічних ефектів відновлювальної енергетики за методикою аналізу життєвого циклу (АЖЦ) залишаються особливо актуальними⁴.

¹ Перспективы мировой ветроэнергетики. Доклад GWEC, Greenpeace International, DLR и Ecofys Cnpsultancy / под ред. Crispin Aubrey, Angelika Pullen, Arthouros Zervos, Sven Teske, Berlin. 2007. 31 с.

² Алёшин Д.В. Проблемы развития альтернативной энергетики: правовой аспект. *Журнал ЭГО*. 2012. № 3. С. 10–12.

³ Леже С. «Зеленая лихорадка»: инвестиции в новую энергетику. *Вестник McKinsey*. 2008. № 3. С. 10–15.

⁴ Ратнер С.В., Иосифов В.В. Формирование рынков энергетического машиностроения в Китае и Индии. *Вестник УРФУ, Серия «Экономика и управление»*. 2013. № 3. С. 52–62.

Згідно з методикою АЖЦ, викладеною в стандартах ISO 14041:1999⁵, 14044 : 2006⁶, кожен продукт або послуга проходить низку стадій розвитку, які в сукупності становлять його/її «життєвий цикл». Залежно від природи продукту/послуги екологічний вплив може проявлятися по-різному, наприклад, як виснаження озонового газу, парниковий ефект, окислення ґрунту і втрата біорізноманіття тощо⁷. Планета Земля є замкненою системою матеріальних потоків (на протитягу енергетичним потокам)⁸.

У сучасному соціально-економічному середовищі матеріальні потоки і процеси відбуваються за лінійною схемою. Але на нескінченному відрізку часу матеріали, що пройшли через техносферу, заново повертаються у навколишнє середовище як сировина⁹. Концепція життєвого циклу розглядає продукти/послуги з початку їх фізичного виникнення і до моменту припинення їх функціонування.

1. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

У роботах^{10,11} досліджено, що в останні десятиліття світ зіткнувся з двома серйозними проблемами в галузі енергетики: це забезпечення надійності енергопостачання і боротьба з негативним впливом виробництва енергії на навколишнє середовище, як у районах розміщення джерел генерації, так і в масштабах всієї планети.

У роботі¹² встановлено, що метод оцінювання життєвого циклу (Life-Cycle assessment, LCA) ґрунтується на серії ISO-стандартів і є одним із провідних методів оцінки потенційних впливів

⁵ Muñoz I, Schmidt J, Brandão M, Weidema B P. Rebuttal To ‘Indirect Land Use Change (Iluc) Within Life Cycle Assessment (Lca) – Scientific Robustness And Consistency With International Standards’. Gcb Bioenergy, Letter To Editor, 7(4), 2015. P. 565-566.

⁶ Weidema B P. Attributional And Consequential Interpretations Of The Iso 14044. Historical Snapshot From The Work In Iso. 2018. Tc207/Sc5/Tg1.

⁷ Nishioka Y., Levy J.I, Norris G.A, Wilson A, Hofstetter P, Spengler J D. Integrating Risk Assessment And Life Cycle Assessment: A Case Study Of Insulation. Risk Analysis 22(5). 2002. P. 1003-1017.

⁸ Бойко Т.Г., Руда М.В., Паславський М.М., Соколов С.О., Петренко С.В., Скаковський С.І. Кібернетична природа складних ландшафтних комплексів та супра-оптимізація механізмів самовідновлення та самозбереження. *Науковий вісник НЛТУ України* : збірник науково-технічних праць. 2019. Т. 29, № 5. С. 134–140.

⁹ Obshta, Anatoliy; Bubela, Tetiana; Ruda, Maria; Kochan, Roman The Model of Environmental Assessment of Complex Landscape Systems. International Multidisciplinary Scientific GeoConference : SGEM; Sofia Том 18, Изд. 3.2, : 973–979. Sofia: Surveying Geology & Mining Ecology Management (SGEM). (2018)DOI:10.5593/sgem2018/3.2/S14.125.

¹⁰ Безруких П.П. Использование энергии ветра. Техника, экономика, экология. Москва : Колос, 2008. 196 с.

¹¹ Ветроэнергетика / под ред. Д. де Рензо; пер. с англ. Зубарева В.В. и Драңкфурта М.О.; под. ред. Шефтера Я.И. Москва : Энергоатомиздат, 2010. 287 с.

¹² Cleary B. Using life cycle assessment to compare wind energy infrastructure / B. Cleary, A. Duffy, A. O'Connor. *Proceedings of International Symposium on Life Cycle Assessment and Construction*. 2012. P. 31–39.

ВЕУ на навколишнє середовище. Такий підхід був використаний і у дослідженнях багатьох інших вчених^{13,14,15,16}, а також одним із найбільших виробників вітряних турбін – датською компанією Vestas¹⁷. Дедалі більше державних організацій, компаній і наукових установ застосовують методикку АЖЦ у процесі прийняття рішень та для розробки планів розвитку як окремих продуктів, так і цілих секторів економіки. Однією з таких компаній є і *EcoIvent*¹⁸, база даних якої містить добре документовані дані процесів для тисячі продуктів, вона вміщує близько 10 300 наборів даних для різних виробничих процесів і використовується у великому спектрі екологічних досліджень. У цій роботі дані з цієї бази використовувались лише для верифікації власних результатів, оскільки *EcoIvent* має у своєму розпорядженні масив даних екологічних ефектів наземної вітрової енергетики у світі.

Проте, якщо аналізувати праці з цієї тематики^{19,20}, залишились невирішені питання, пов'язані з відсутністю досліджень щодо певних видів екологічного впливу нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії на навколишнє середовище в часовому аспекті. Такі питання залишаються невивченими і розробленими ще меншою мірою, ніж технічні питання використання цих джерел енергії. Причиною цього можуть бути труднощі з встановленням такого впливу, адже він передбачає здійснення дослідження впливу ВЕУ під час його безпосередньої експлуатації.

Аналіз літературних джерел^{21,22} дав змогу виявити, що проблемами альтернативної енергетики переважно займаються в технічному плані, вивчаючи питання подальшого вдосконалення конструкції і технологій використання вітроенергетичних установок. Однак варто зауважити, що питання впливу об'єктів вітроенергетики на компоненти довкілля,

¹³ Life cycle assessment of a multi-megawatt wind turbine / E. Martinez, F. Sanz, S. Pellegrini [et. Al]. *Renewable Energy*. 2009. № 34(3). P. 667–673.

¹⁴ Chenai Ch. Life cycle analysis of wind turbine. *Sustainable Development*. Energy, Engineering and Technologies. Manufacturing and Environment. 2012.

¹⁵ Toth T. Anthropogeomorphologic impacts of onshore and offshore wind farms / T. Toth, S. Szegedi. *Acta climatologica et chorologica*. 2007. № 40-41. P. 147–154.

¹⁶ Срмоленко Б.В., Ермоленко Г.В., Рыженков М.А. Экологические аспекты вітроенергетики. *Теплоенергетика*. 2011. № 11. С. 72–78.

¹⁷ Final Report. Life Cycle Assessment Of Electricity Production from a Vestas V112 Turbine Wind Plant. 2011. URL: <http://www.vestas.com>.

¹⁸ База даних «EcoIvent». URL: <http://www.ecoivent.org/>.

¹⁹ Burton T., Sharpe D., Jenkins N., Bossanyi E. (2001), Wind energy. Handbook. / [West Sussex], England, 643 p.

²⁰ Chmielniak, T. (2008). Technologie energetyczne. Warszawa. Wydawnictwa NaukowoTechniczne. 564 p.

²¹ Забарний Г.М. Енергетичний потенціал нетрадиційних джерел енергії України / Г.М. Забарний, А.В. Щурчков. Київ : ІТТФ, 2002. С. 151–159.

²² Der Strommix in Deutschland im Jahr 2012. AGEB. URL: <http://www.unendlich-viel-energie.de>.

висвітлені неповною мірою і в наукових дослідженнях екологів практично не розглядаються.

Все це дає змогу стверджувати, що доцільним є проведення АЖЦ БЕУ з виявленням потенційних впливів на яруси підсистеми компартментів складного ландшафтного комплексу (СЛК) на всіх етапах його функціонування – від етапу видобутку корисних копалин для виготовлення складових частин до моменту повної утилізації вітрової турбіни після закінчення терміну її експлуатації. Пропонований підхід можна здійснити за допомогою імітаційного моделювання ще до введення в експлуатацію БЕУ.

Метою дослідження є аналіз оцінювання впливу вітроенергетичних установок на всіх етапах життєвого циклу в компартментах складного ландшафтного комплексу.

2. Матеріали та методи досліджень життєвого циклу вітроенергетичних установок

Для оцінювання впливу БЕУ на всіх етапах життєвого циклу використовували програмне забезпечення *SimaPro*, яке є професійним інструментом для збору, аналізу та моніторингу екологічних характеристик продуктів і послуг.

Програмне забезпечення (ПЗ) *SimaPro* дає змогу аналізувати продукти з урахуванням сценаріїв поводження з відходами, який можна моделювати самостійно, залежно від обраного продукту/послуги. Життєвий цикл містить сценарії поводження з відходами з відсотковими частками кожного етапу (наприклад рециклінг, захоронення і т.д.) у загальному сценарії або один сценарій їх захоронення на сміттєзвалищі. Оскільки демонтаж передбачає остаточне закриття вітрового парку та утилізацію комплектуючих, змодельовані наслідки ймовірної фіторе mediaції території.

3. Результати досліджень життєвого циклу вітроенергетичних установок в компартментах складного ландшафтного комплексу

Дослідження впливу БЕУ на компоненти довкілля були проведені з урахуванням багатьох параметрів, у т.ч. і технічних характеристик вищевказаних установок. Будівництво вітрової електростанції (ВЕС) загальною потужністю 120 МВт із необхідною інфраструктурою (в тому числі під'їзні дороги, підземні кабельні лінії електропередач 110 кВ та підземні кабельні мережі 35 кВ, розподільчі пункти та підстанція) передбачено здійснити на окремо розташованих земельних ділянках загальною площею 30,6041 га в межах земельних ділянок, площа територій під БЕУ 28,259 га в межах земельних ділянок. У рамках реалізації будівництва ВЕС із необхідною інфраструктурою передбачається встановлення 34 сучасних вітрових електричних установок (ВЕУ), електричної підстанції – ПС 35/110 кВ «ВЕС

Воловець», трьох розподільчих пунктів (РП), у складі яких закриті розподільчі пристрої та підземної кабельної лінії електропередачі з напругою 35 кВ та 110 кВ. Встановлена потужність ВЕС із необхідною інфраструктурою – 120 МВт. Орієнтовний термін експлуатації ВЕУ – 25 років (термін експлуатації може бути продовжений залежно від технічних характеристик обраного типу основного обладнання ВЕС), а споруд ВЕС – від 60 до 100 років.

Основним обладнанням для цього проекту є вітрові турбіни. Зважаючи на вітрові та погодні умови на території планованої діяльності, а також шумові, вібраційні та інші характеристики, Замовник на етапі розробки проектної документації вибрав ВЕУ фірми «*Siemens SWT DD-142*». Вітроустановки мають відповідні сертифікати якості за міжнародними стандартами *ISO 9001* та *IEC 61400-12-1*.

Згідно з намірами Замовника та проектного рішення детального плану території, запроектована ВЕС складається з окремих ділянок із розташуванням на них споруд, а саме: вітроустановок (ВЕУ), площа окремої ділянки для одної турбіни становить 0,53–1 га; розподільчих пунктів (РП) із ділянками площею 0,245–0,81 га; ремонтно-експлуатаційної бази (РЕБ) з системою управління роботою ВЕС; тимчасових майданчиків для зберігання обладнання і техніки; опор ліній електропередач та підземних кабельних і комунікаційних ліній (КЛ); технологічних проїздів, сполучних між ВЕУ доріг тощо.

До числа стаціонарних об'єктів ВЕС входять: система управління роботою ВЕС, споруди РЕБ та РП з силовим обладнанням та інженерними комунікаціями, фундаменти башт, башти (із сходами, поворотними механізмами, гондолами, електричними генераторами, системами спостереження за напрямом та зміною кута атаки вітру, трансформаторами, гальмовими системами, трансмісіями, лопатями, системами пожежогасіння, телекомунікаційними системами для передачі даних про роботу вітрогенераторів, системами захисту від блискавки), опори та повітряні і кабельні підземні лінії, під'їзні шляхи, інші допоміжні споруди та інженерні комунікації, необхідні для роботи ВЕС, а також забезпечення життєдіяльності обслуговуючого персоналу.

Іншу категорію становить земля, тимчасово використовувана для зберігання деталей конструкцій.

У процесі розміщення ВЕУ враховувалась наявність доріг для транспортування обладнання та можливість організації під'їздів до ВЕУ з метою максимального використання наявної інфраструктури та меншого впливу на довкілля. Орієнтація розміщення вітроустановок прийнята з урахуванням домінуючих напрямків вітру.

Відстані між турбінами визначались, насамперед, з огляду на результати аналізу вітрових характеристик території та міркувань оптимізації розташування ВЕУ для зменшення тиску на довкілля, а

також врахування візуального впливу на населення найближчих поселень та на туристів.

На майданчиках, у місцях розташування БЕУ, передбачається тимчасове розміщення будівельних площадок для монтажу та обслуговування об'єктів. Уздовж рядів БЕУ проєктуються підземні кабельні та комунікаційні лінії і технологічні дороги, які відображено на схемах інженерних мереж.

4. Дослідження впливу вітроенергетичних установок на підсистеми, яруси компартментів *SimaPro* за допомогою програмного забезпечення *SimaPro*

Після завершення вводу даних будується дерево процесів для виявлення слабких точок аналізу. За розрахунками Національної лабораторії США з питань розвитку відновлювальної енергетики (NREL) розрізняють зони постійного і тимчасового впливу. Зони постійного впливу становлять 1–2% загальної площі і включають ділянки, на яких облаштовуються фундаменти вітрових турбін, під'їзні дороги, підстанції, службові споруди і інші елементи інфраструктури. Зони тимчасового впливу займають від 1 до 6% території вітропарку і пов'язані з облаштуванням тимчасових доріг для потреб будівництва і місць зберігання будівельних матеріалів і обладнання. Ті ділянки майданчиків БЕС, які залишаються поза впливом будівництва, можуть використовуватись для інших потреб, наприклад для вирощування сільськогосподарських культур або для випасу тварин²³.

Серед основних джерел потенційного впливу БЕС на довкілля варто виділити такі: візуальний вплив (на ландшафт), який полягає в тому, що на місцевості вітроенергетичні установки висотою до 150 м (з врахуванням обертання лопатей) проглядаються на значних відстанях та змінюють вигляд природного ландшафту матиме місце через можливість споглядання із смт. Воловець двох БЕУ поблизу метеостанції Плай, решта БЕУ (32 шт.) не видні із поселень, їх можуть бачити тільки особи, які знаходяться на Боржавських Полонинах у зоні планованої діяльності; мерехтлива тінь: обертання лопатей турбін за певних умов створює рухому тінь, яка могла би в окремих ділянках прилеглої території створювати дискомфорт для людини, однак її прояв при рельєфі території планованої діяльності та положеннях сонцестояння стосовно спостерігача практично виключена; шумовий вплив та вібрація, що створюються під час обертання лопатей та роботи генераторів можуть негативно впливати на живі організми, а також спричинювати небажані геофізичні процеси, наприклад сходження снігових лавин у разі їх значної інтенсивності, однак для обраних

²³ Дзензерский В.А. Ветроустановки малой мощности / В.А. Дзензерский, С.В. Тарасов, И.Ю. Костюков. Київ : Наук. думка, 2011. 592 с.

сучасних типів ВЕУ прояв цих чинників незначний; електромагнітне випромінювання, джерелом якого є не самі ВЕУ, а проєктовані повітряні і кабельні лінії електропередач та трансформаторні підстанції, проєктуються технічно і технологічно так, щоб забезпечити від цього впливу відповідно до чинних законодавчо-нормативних вимог як у відношенні впливу на довкілля так і для персоналу ВЕС та інших осіб, які можуть знаходитися поблизу ВЕУ та інженерних споруд; вплив на землекористування: певна площа земель буде зайнята в процесі будівництва стаціонарних і тимчасових об'єктів (вона становить 0,01 % від загальної площі Боржавських Полонин), однак використані окремі ділянки вільні від лісових насаджень, не мають особливо цінної рослинності та оселищ тварин або гніздування птахів, вони є незначними за площею, тому тимчасове порушення земель на період будівництва ВЕС не спричинить значного впливу на довкілля; вплив на флору та фауну міг би бути спричинений через порушення земель на яких наявні цінні види рослин або оселища тварин, через ризик загибелі птахів (зокрема, рукокрилих) при зіткненні з лопатями турбін ВЕУ, через вплив електромагнітного випромінювання, звукових хвиль, вібрації тощо; вплив на повітряне середовище матиме місце тимчасово тільки при роботі транспорту та іншої техніки в період підготовчих та будівельних робіт; викиди в атмосферу при стаціонарній роботі ВЕС не матимуть місця; вплив на водне середовище буде незначним у період підготовчих та будівельних робіт, а в період експлуатації ВЕС скидів у водне середовище не матиме місця, побутові потреби водозабезпечення привозною водою та водовідведення будуть здійснюватися без негативних наслідків для довкілля; вплив на безпеку життєдіяльності населення можливий у разі транспортуванні високо габаритного устаткування для ВЕС, а також неналежного виконання чинного законодавства при реалізації проєкту, заходи щодо запобігання прояву такого впливу передбачені технологічним процесом реалізації проєкту.

5. Оцінка в екобалах впливу кожного з етапів життєвого циклу ВЕУ на яруси і підсистеми компартменту СЛК

Після закінчення побудови дерева проведено аналіз оцінки впливів на довкілля. Процес аналізу складався з таких п'яти елементів: характеристика; оцінювання шкоди; нормалізація; зважування; визначення екологічного індексу.

Аналіз життєвого циклу на основі характеристики – це групи входів і виходів, які розподіляються між одинадцятьма категоріями впливу відповідно до методології *Есо*-індикатора 99. Характеризація показує відносну силу небажаних впливів, кожен із відповідним матеріалом життєвого циклу та полягає у визначенні питомої ваги: канцерогенів, респіраторних речовин, змін клімату, радіації, впливу на озоновий шар,

екотоксичність, викопних видів палива, змін у землекористуванні, мінералів, підкислення/евтрофікації (рис. 1). Всі від'ємні значення представляють заходи із запобігання викидів шкідливих речовин, тому ці значення свідчать про позитивні, бажані з точки зору стану навколишнього природного середовища процеси, тобто говорять про те, що речовини вловлюються або ж не викидаються у значних кількостях.

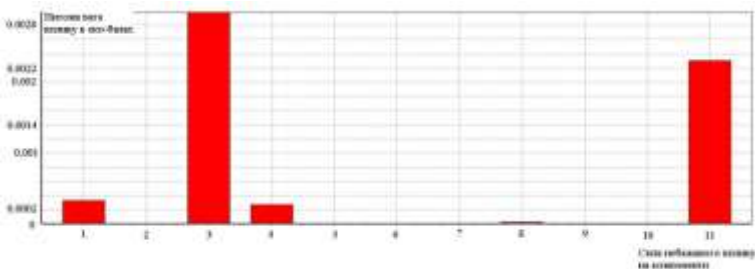


Рис. 1. Оцінка впливу ВЕУ на всіх етапах життєвого циклу в компартментах СЛК: 1 – канцерогенні речовини; 2 – респіраторні органічні сполуки; 3 – респіраторні неорганічні сполуки; 4 – кліматичні зміни; 5 – радіоактивні речовини; 6 – вплив на озоновий шар; 7 – екотоксини; 8 – підкислення/евтрофікація; 9 – ландшафтні (нематеріальні) ресурси; 10 – мінеральні ресурси; 11 – викопні джерела енергії

Як обчислювальні процедури, які використовуються для агрегування даних у впливі категорій, застосовуються екологічні моделі для порівняння різних внесків у ті самі екологічні проблеми. Це завдання може бути досягнуто за допомогою еквівалентності факторів, передбачених моделями.

З цього графіка (рис. 1) визначено характерні результати специфікації впливу ВЕУ на всіх етапах життєвого циклу в компартментах СЛК. Це свідчить про те, що в деяких категоріях впливів домінує вплив на ландшафтні комплекси, в той час як наприкінці життєвого циклу домінують інші фактори, всі впливи відображені на 100%-ій шкалі. Як видно з наведених вище графіків, найбільше негативних впливів на довкілля виникатиме від відходів, тобто викидів в атмосферу парникових газів, тому маємо відповідний вплив і на екотоксичність та зміни клімату. Це зумовлено тим, що потрапляння шкідливих парникових газів супроводжується таким явищем, як накопичення шкідливих речовин, які в результаті потрапляють у ґрунти, підземні та поверхневі води, а також призводять

до значного забруднення атмосферного повітря, роблячи відповідний негативний внесок у зміни клімату.

Для отримання більш прозорих результатів АЦЖ можна всі впливи об'єднати в три категорії, а саме: здоров'я людини (канцерогени, респіраторні речовини, зміна клімату, радіація, озоновий шар, екотоксичність), якість екосистем (підкислення/евтрофікація, землекористування), природні ресурси (мінерали, викопні види палива).

На рис. 2 бачимо, що найбільший вплив ВЕУ на всіх етапах життєвого циклу в компартментах СЛК здійснюється на природні ресурси та здоров'я людей.

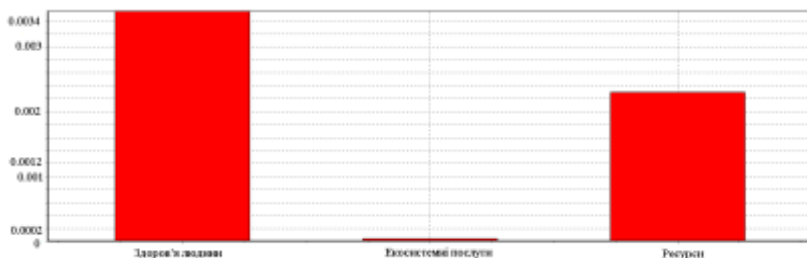


Рис. 2. Оцінка впливу ВЕУ на всіх етапах життєвого циклу в компартментах СЛК за трьома об'єднаними категоріями впливів на довкілля

Еко-індикатор 99 є одним із методів, який дає нам змогу прийняти одну оцінку для всього життєвого циклу – так званий *екологічний індекс*. Це сума всіх окремих екоточок або часткових індексів для всіх процесів життєвого циклу. Обчислювальна процедура здійснюється шляхом підсумовування результатів зважування фаз життєвого циклу. На рис. 3 представлені остаточні результати впливу всього життєвого циклу за допомогою екологічного індексу.

Варто зауважити, що життєвий цикл об'єктів вітроенергетики породжує неоднорідні за своїм впливом наслідки для компонентів ландшафту, так, екологічний індекс становить – 1,91. Вітровий парк, як будь-який інший об'єкт господарської діяльності, викликає зміни природних характеристик ландшафту та властивостей його компонентів, що призводить до формування техногенних гео-комплексів^{24,25}.

²⁴ Wind Power For Dummies [Published by Wiley Publishing], Inc. Indianapolis. 2009. 387 p.

²⁵ Chiras D. Wind Power Basics. / [New Society Publishers], Gabriola Island, Canada. 2010. 179 p.

СЛК, в якій функціонують ВЕУ, – система, для якої характерна структурно-функціональна єдність взаємозв'язаних компонентів і цілісність біотичної та абіотичної складових частин. СЛК складається з n компартментів, пов'язаних між собою потоками речовини f_{ki} (з k -го в i -й), кожен блок може приймати з навколишнього абіотичного середовища або інших компартментів потік q_i а віддавати потік u_i . Як ціле реагують вони і на зовнішні впливи, насамперед, антропогенні. Простір для ландшафтознавства – це, передусім, територія, суцільно заповнена цими компартментами. Дослідити простір (територію) – означає виділити ці компартменти²⁶.

6. Виявлення потенційного впливу об'єктів вітроенергетики на яруси підсистеми компартментів СЛК на всіх етапах його функціонування

У результаті взаємодії природних компонентів і антропогенних чинників формується специфічна система складних ландшафтних комплексів різноманітного таксономічного рангу.

Проаналізувавши життєвий вплив вітряних турбін, можна визначити види робіт, що можуть впливати на компартменти СЛК: транспортування, будівництво та монтаж, експлуатація та технічного обслуговування, демонтаж.

Під час транспортування ВЕС здійснюється вплив на *грунтово-рослинний покрив* шляхом порушення ґрунтово-рослинного покриву, ущільнення ґрунту, забруднення ґрунтів паливно-мастильними матеріалами, на *водні об'єкти* – через надходження завислих речовин, зливових стоків, зміни гідрохімічного режиму, змивання паливно-мастильних матеріалів із під'їзних шляхів, на *тваринний світ* – шум через присутність транспорту та людей, ураження та смертність тварин під час зіткнення з транспортними засобами, потрапляння інвазійних видів, на *атмосферне повітря* – пил від транспортного устаткування, викиди в атмосферу (пара, вихлопні гази, незгорілі вуглеводні, паливні випари);

Під час *будівництва та монтажу* здійснюється вплив на *водні об'єкти*, оскільки будівництво та експлуатація ВЕУ не передбачає будь-якого довгострокового впливу на поверхневі або підземні водні ресурси. Розміщення ВЕУ не чинитиме негативного впливу на роботу водопровідних та каналізаційних мереж та не може порушити чинний гідрологічний та гідробіологічний режим поверхневих та підземних вод. Під час проведення будівельних робіт водопостачання на майданчик проекту буде організоване за допомогою мобільних цистерн. Під час експлуатації ВЕУ потреби в питному, гарячому водопостачанні та каналізації забезпечуватимуться автономними

²⁶ Бойко Т.Г., Паславський М.М., Руда М.В. Стійкість складних ландшафтних комплексів: формалізація моделі. *Науковий вісник НЛТУ України* : збірник науково-технічних праць. 2019. Т. 29, № 3. С. 108–113.

системами. Генерування електроенергії на ВЕУ відбувається без використання водних ресурсів. Під час будівництва та експлуатації ВЕУ впливу на поверхневі водойми не створюється, оскільки в технологічному процесі вода з місцевих джерел не використовується, а потічків, річок озер поблизу будівельних майданчиків немає. Вплив у разі виникнення аварійних ситуацій виключений, тому що в зоні розміщення ВЕУ поверхневі води відсутні.

Будівництво або промислова діяльність будь-якого роду має потенціал впливу на *ресурси ґрунту* (екскавація), піску і гравію (видобування), а також джерела інших порід. Ці дії можуть відбуватися в межах певної площі будівництва в результаті розробки ґрунту, його вирівнювання і тому подібного або в межах ширшої території в результаті виїмки ґрунту і використання будівельних матеріалів. Основний вплив на геологічне середовище буде мати місце тільки тимчасово під час виконання будівельних робіт. У транспортуванні необхідного устаткування та техніки (складові частини ВЕУ, збірні два основні та допоміжний крани, а також бетон для фундаментів тощо) велике значення відіграють надійні дороги. Їх будівництво є одним із найбільш важливих чинників впливу на природне середовище. Інший можливий вплив на геологічне середовище створюватиметься земляними роботами, які необхідно виконати для облаштування фундаментів під башти ВЕУ. Необхідна виїмка значного обсягу ґрунту із котлованів. Частина ґрунту (найбільш родюча) буде використана для покриття фундаментів ВЕУ при рекультивації. Інша, гірша частина ґрунту використовуватиметься для відновлення ділянок, з яких здійснюється виїмка матеріалу для облаштування фундаментів або для відновлення інших пошкоджених ділянок території. Виїмка ґрунту проводитиметься з урахуванням вказівок виробника ВЕУ і, з огляду на місцеві геофізичні умови, так щоб гарантувати безпеку ВЕУ і водночас звести до мінімуму вплив на довкілля.

Інший вплив на *геологічне середовище* можливий при *експлуатації* ВЕУ внаслідок вібрації. При цьому джерелом вібрації є рухомі частини ВЕУ, а саме лопаті ротора. За підтвердженнями на практиці розрахунками, конструкція ВЕУ не передає вібрації на навколишню територію за умови, що вага її нерухомої частини в 16 і більше разів перевищує вагу її рухомої частини. Вага частин ВЕУ, що обертаються, запроєктованих для установки, становить приблизно 15 тонн, а вага нерухомої частини – комплексу фундаменту ВЕУ – близько 400 тонн. Отже, вага нерухомої частини понад ніж у 20 разів перевищує вагу рухомої частини. Тому вібрація (спричинена елементами ВЕУ, що обертаються) практично повністю затухає на масивній основі фундаменту і не передається геологічному середовищу.

У процесі будівництва ВЕУ електричні мережі будуть виконані кабельними лініями, прокладеними на глибині від 1,0 м до 2,0 м

залежно від глибини промерзання ґрунту, рівня напруги, пересічення інженерних комунікацій.

Інший можливий вплив створюватиметься *земляними роботами*, необхідними для облаштування фундаментів для ВЕУ. Вони припускають виїмку значного обсягу ґрунту. Частина ґрунту (найбільш родюча) буде збережена для рекультивації майданчика по завершенню будівництва. Інша частина ґрунтів буде використана для покриття фундаментів ВЕУ. Залишок неякісних ґрунтів використовуватиметься для відновлення ділянок, з яких здійснюється виїмка матеріалу для облаштування фундаментів або відновлення інших пошкоджених ділянок території.

У процесі *експлуатації* ВЕУ впливу на *повітряне середовище*, *клімат* та *мікроклімат* не створюється. Навпаки, виробництво електроенергії з використанням енергії вітру дає змогу запобігти забрудненню атмосферного повітря, порівняно з виробництвом електроенергії тепловими електростанціями, рівно на величину викидів ТЕС.

Найбільше занепокоєння щодо впливу ВЕУ на об'єкти *фауни* пов'язане з ризиком для птахів і рукокрилих при зіткненні з турбінами, тоді як вібрація і втручання в середу мешкання розглядається як незначна загроза для флори і фауни в регіоні. За даними Данської Національної Лабораторії *RISO*, випадки загибелі птахів на високовольтних дротах і від зіткнення з автомобілями є в 100 разів частішими, ніж їх загибель від лопатей ВЕУ.

На території планованої діяльності немає територій та об'єктів, що включені до *природно-заповідного фонду* загальнодержавного або місцевого рівнів. Найближчими до майданчиків планованої ВЕУ є загальнозоологічний заказник загальнодержавного значення «Потік Оса», який розташовано на відстані більше 2 км від самого потоку Оса, що сам віддалений від території ПД, тому не може йтися про порушення його охоронного зобов'язання від 19.07.2012 р., виданого Держуправлінням охорони навколишнього природного середовища в Закарпатській області.

Процес *демонтажу* супроводжується впливом на: *ґрунтово-рослинний покрив* шляхом забруднення ґрунтів паливно-мастильними матеріалами; *водні об'єкти* – забруднені поверхневими стоками з території вітропарку, спостерігається підвищення утворення осаду у водних об'єктах, забруднення водних об'єктів вуглеводнями від транспортних засобів; *тваринний світ* – перешкодження вільному переміщенню та міграції видів через присутність транспорту та людей; *атмосферне повітря* – пил від транспортного та будівельного устаткування, вихлопні гази.

7. Обговорення результатів впливу життєвого циклу вітроенергетичних установок в компартментах складного ландшафтного комплексу

Отримані результати пояснюються дослідженням процесів зародження, функціонування та занепаду ландшафтно-інженерних та

ландшафтно-техногенних систем і їх впливу на довкілля, що дасть змогу прослідкувати розвиток усіх притаманних цим системам процесів та виявити можливі наслідки. Оскільки деградація або навіть незначне порушення одного з природних компонентів ландшафту може призвести до значних змін у всьому ландшафтному комплексі, аж до його повного знищення, було вивчено можливі впливи об'єктів вітроенергетики та компоненти ландшафту на різних етапах життєвого циклу, узагальнення яких дало змогу розробити попереджувальні та пом'якшувальні заходи щодо уникнення екологічних наслідків у майбутньому.

Пропонована в роботі оцінка життєвого циклу дає змогу виявити потенційні впливи об'єктів вітроенергетики на яруси підсистеми компартментів СЛК на всіх етапах його функціонування – від етапу видобутку корисних копалин для виготовлення складових частин до моменту повної утилізації вітрової турбіни після закінчення терміну її експлуатації, порівняно з традиційним підходом, який передбачає дослідження впливів об'єкта на довкілля під час його безпосередньої експлуатації.

Описана вище методика оцінки життєвого циклу з отриманням показників впливу на компоненти довкілля в екобалах дала змогу інтегрувати масив знань щодо впливу з боку ВЕУ на яруси і підсистеми компартментів СЛК у прагненні використати ці показники для формування нормативного забезпечення якості їх функціонування. Конкретизувавши ситуацію для СЛК, визначили, що центральним поняттям такої системи є компартмент, який піддається екологічному навантаженню з боку ВЕУ. Серед основних груп впливів можна виділити підгрупи основних і корелятивних параметрів. Під час здійснення аналізу життєвого циклу ВЕУ на компартменти СЛК були зроблені такі істотні спрощення і припущення: всі міркування ведуться за припущення, що компартмент СЛК як у фоновому, так і в трансформованому стані відповідає класам стійкості та перебуває в стаціонарних режимах функціонування (це дає змогу редукувати залежності: доза → час → ефект до залежностей: доза → ефект); схема досліджень для фонового стану може бути коректно здійснена лише в тому компартменті, де яруси та підсистеми знаходяться в фоновій зоні толерантності, а діагностичні ознаки мінімального відхилені від середніх значень.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що сучасні вітчизняні екологи, географи, ландшафтознавці не приділяють належної уваги впливу різних видів альтернативних джерел енергії на компартменти складного ландшафтного комплексу.

2. Досліджено, що з технічної та економічної точки зору вітрова енергія є найбільш розвиненою та використовуваною формою

відновлювальної енергії, а з екологічної – чинить найменший вплив на підсистеми, яруси компартментів СЛК та може ефективно сприяти боротьбі зі змінами клімату і разом із тим забезпечувати досягнення еколого-економічних та соціальних вигод.

3. Визначено, що найбільш значні наслідки для ярусів підсистем компартментів СЛК виникають на етапі транспортування, установки і монтажу ВЕС. Разом із тим етап безпосередньої експлуатації ВЕУ майже не відображається на стані СЛК загалом, але має вплив на підсистеми компартменту.

4. АЖЦ дає змогу виявити потенційні впливи об'єктів вітроенергетики на яруси підсистеми компартментів СЛК на всіх етапах його функціонування – від етапу видобутку корисних копалин для виготовлення складових частин до моменту повної утилізації вітрової турбіни.

АНОТАЦІЯ

Встановлено, що методика аналізу життєвого циклу базується на оцінці вхідних та вихідних матеріальних потоків одиничних процесів, а також можливих впливах на стан навколишнього природного середовища на всьому етапі життєвого циклу продукції. Аналіз життєвого циклу моделює життєвий цикл продукту у вигляді його функціональної системи. Визначено, що функціональна система вітроенергетичної установки є сукупністю одиничних процесів, які поєднуються між собою потоками півфабрикатів та елементарними потоками з навколишнього середовища. Компоненти схем пов'язані між собою транспортними потоками. Дослідження процесів зародження, функціонування та занепаду ландшафтно-інженерних та ландшафтно-техногенних систем і їх впливу на довкілля дасть змогу прослідкувати розвиток усіх притаманних цим системам процесів та виявити можливі наслідки. Здійснено аналіз оцінювання впливу вітроенергетичних установок на всіх етапах життєвого циклу в компартментах складного ландшафтного комплексу за допомогою програмного забезпечення SimaPro. Визначено, що найбільш значні наслідки для ярусів підсистем компартментів виникають на етапі транспортування, установки і монтажу вітряних турбін. Описана дослідженні методика оцінки життєвого циклу з отриманням показників впливу на компоненти довкілля в екобалах дала змогу інтегрувати масив знань щодо впливу з боку вітроенергетичних установок на яруси і підсистеми компартментів складного ландшафтного комплексу в прагненні використати ці показники для формування нормативного забезпечення якості їх функціонування.

ЛІТЕРАТУРА

1. Перспективы мировой ветроэнергетики. Доклад GWEC, Greenpeace International, DLR и Ecofys Cpnsultancy / под ред. Crispin Aubrey, Angelika Pullen, Arthouros Zervos, Sven Teske, Berlin. 2007. 31 с.
2. Алёшин Д.В. Проблемы развития альтернативной энергетики: правовой аспект. *Журнал ЭГО*. 2012. № 3. С. 10–12.
3. Леже С. «Зеленая лихорадка»: инвестиции в новую энергетику. *Вестник McKinsey*. 2008. № 3. С. 10–15.
4. Ратнер С.В., Иосифов В.В. Формирование рынков энергетического машиностроения в Китае и Индии. *Вестник УРФУ, Серия «Экономика и управление»*. 2013. № 3. С. 52–62.
5. Muñoz I, Schmidt J, Brandão M, Weidema B P. Rebuttal To ‘Indirect Land Use Change (Iluc) Within Life Cycle Assessment (Lca) – Scientific Robustness And Consistency With International Standards’. *Gcb Bioenergy, Letter To Editor*, 7(4), 2015. P. 565–566.
6. Weidema B.P. Attributional And Consequential Interpretations Of The Iso 14044. Historical Snapshot From The Work In Iso. 2018. Tc207/Sc5/Tg1.
7. Nishioka Y., Levy J.I, Norris G.A, Wilson A, Hofstetter P, Spengler J.D. Integrating Risk Assessment And Life Cycle Assessment: A Case Study Of Insulation. *Risk Analysis* 22(5). 2002. P. 1003–1017.
8. Бойко Т.Г., Руда М.В., Паславський М.М., Соколов С.О., Петренко С.В., Скаковський С.І. Кібернетична природа складних ландшафтних комплексів та супра-оптимізація механізмів самовідновлення та самозбереження. *Науковий вісник НЛТУ України* : збірник науково-технічних праць. 2019. Т. 29, № 5. С. 134–140.
9. Obshta, A.; Bubela, T.; Ruda, M.; Kochan, R. THE MODEL OF ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF COMPLEX LANDSCAPE SYSTEMS International Multidisciplinary Scientific GeoConference : SGEM; Sofia Том 18, Изд. 3.2, : 973–979. Sofia: Surveying Geology & Mining Ecology Management (SGEM). DOI: 10.5593/sgem2018/3.2/S14.125.
10. Безруких П.П. Использование энергии ветра. Техника, экономика, экология. Москва : Колос, 2008. 196 с.
11. Ветроэнергетика / под ред. Д. де Рензо; пер. с англ. Зубарева В.В. и Дранкфурта М.О.; под. ред. Шефтера Я.И. Москва : Энергоатомиздат, 2010. 287 с.
12. Cleary B. Using life cycle assessment ro compare wind energy infrastructure / B. Cleary, A. Duffy, A. O'Connor. *Proceedings of International Symposium on Life Cycle Assessment and Construction*. 2012. P. 31–39.
13. Life cycle assessment of a multi-megawatt wind turbine / E. Martinez, F. Sanz, S. Pellegrini [et. Al]. *Renewable Energy*. 2009. № 34(3). P. 667–673.

14. Chenai Ch. Life cycle analysis of wind turbine. *Sustainable Development – Energy, Engineering and Technologies – Manufacturing and Environment*. 2012.

15. Toth T. Anthropogeomorphologic impacts of onshore and offshore wind farms / T. Toth, S. Szegedi. *Acta climatologica et chorologica*. 2007. № 40-41. P. 147–154.

16. Єрмоленко Б.В., Ермоленко Г.В., Рыженков М.А. Екологічні аспекти вітроенергетики. *Теплоенергетика*. 2011. № 11. С. 72–78.

17. Final Report. Life Cycle Assessment Of Electricity Production from a Vestas V112 Turbine Wind Plant. 2011. <http://www.vestas.com>.

18. База даних «EcoIvent». URL: <http://www.ecoivent.org/>.

19. Burton T., Sharpe D., Jenkins N., Bossanyi E. (2001), Wind energy. Handbook / [West Sussex], England, 643 p.

20. Chmielniak, T. (2008). Technologie energetyczne. [Wydawnictwa NaukowoTechniczne], Warszawa. 564 p.

21. Забарний Г.М. Енергетичний потенціал нетрадиційних джерел енергії України / Г.М. Забарний, А.В. Щурчков. Київ : ІТТФ, 2002. С. 151–159.

22. Der Strommix in Deutschland im Jahr 2012. AGEB. URL: <http://www.unendlich-viel-energie.de>.

23. Дзензерский В.А. Ветроустановки малой мощности / В.А. Дзензерский, С.В. Тарасов, И.Ю. Костюков. Київ : Наук. думка, 2011. 592 с.

24. Ветроэнергетика Украины. URL: http://www.uwea.com.ua/ukraine_wind.php.

25. Wind Power For Dummies [Published by Wiley Publishing], Inc. Indianapolis. 2009. 387 p.

26. Chiras D. Wind Power Basics. / [New Society Publishers], Gabriola Island, Canada. 2010. 179 p.

27. Бойко Т.Г., Паславський М.М., Руда М.В. Стійкість складних ландшафтних комплексів: формалізація моделі. *Науковий вісник НЛТУ України* : збірник науково-технічних праць. 2019. Т. 29, № 3. С. 108–113.

Information about authors:

Ruda M. V.,

Candidate of Technical Sciences,
Assistant of Department of Ecological Safety and Nature Protection Activity
Lviv Polytechnic National University,
12, S. Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine

Hyvlyud A. M.,

PhD,

Assistant of Department of Ecological Safety and Nature Protection Activity
Lviv Polytechnic National University,
12, S. Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine

SYNTHESIS OF THIOSULPHOESTERS WITH NITROGEN CONTAINING FRAGMENTS

Stadnytska N. Ye., Monka N. Ya., Lubenets V. I.

INTRODUCTION

Modern chemistry of heterocyclic compounds is one of the most promising areas of chemical science. The heterocyclic pyrimidine system is the basic structure of many natural physiologically active substances, in particular, purine alkaloids, nucleic acids, DNA, RNA and others. The quinoline moiety is the basis of the quinine alkaloid, which has been isolated from the bark of quinine and exhibits antibacterial, antipyretic, antimalarial, analgesic and anti-inflammatory activity.

The design and synthesis of new biologically active substances containing pharmacophores of different heterocyclic nature in combination with other pharmacologically active fragments is of a particular interest in organic chemistry. Pyrimidine and quinoline structures are important nitrogen-containing heterocyclic systems used as structural blocks that are part of structures of various pharmaceuticals for the treatment and prevention of infectious diseases (fig. 1).

The cause of many infectious pathologies, in particular nosocomial infections are bacteria, especially gram-negative agents: *Escherichia coli*, *Klebsiella* spp., *Enterobacter* spp.; *Pseudomonas aeruginosa* and *Acinetobacter* spp. The pathogens of nosocomial infections are characterized by progressive resistance to antibacterial drugs. The results of studies of new derivatives of nitrogen-containing compounds with the pyrimidine moiety indicate the prospect of studying their properties in order to create effective antimicrobial agents for the prevention and treatment of infectious complications caused by these microorganisms¹.

Pyrimidine derivatives have also been shown to be active against grams of bacteria and fungi of the genus *Candida*².

Infectious diseases, besides bacteria and fungi, can be the representatives of the protozoa. In particular, agents of African human trypanosomosis (sleep sickness), Chagas disease and leishmaniasis are representatives of the

¹ Shcherbak O.M., Andreieva I.D., Kazmirschuk V.V., Rusak P.S., Menkus O.V. Perspektyvy Zastosuvannya Novykh Pokhidnykh Pirymidynu Pry Nozokomialnykh Infektsiiakh Vyklykanykh Hramnehatyvnymy Mikroorhanizmy. *Ukrainian journal of surgery*. 2012. № 3 (18). P. 34–37.

² Shcherbak O.M. Perspektyvy Vychennia Protymikrobnoi Dii Novykh Pokhidnykh 4N-Pirydo4'3'56pirano-23-Dpirymidynu. *Aktualni Pytannia Farmatsevtichnoi I Medychnoi Nauky Ta Praktyky*. 2011. № 2 (24). P. 116–118.

parasitic protozoa *Trypanosoma brucei*, *Trypanosoma cruzi* and *Leishmania species*. Quinoline derivatives were tested for *T. brucei*, *T. cruzi* and *L. infantum*³, and their cytotoxic activity were demonstrated to be effective against these pathogens.

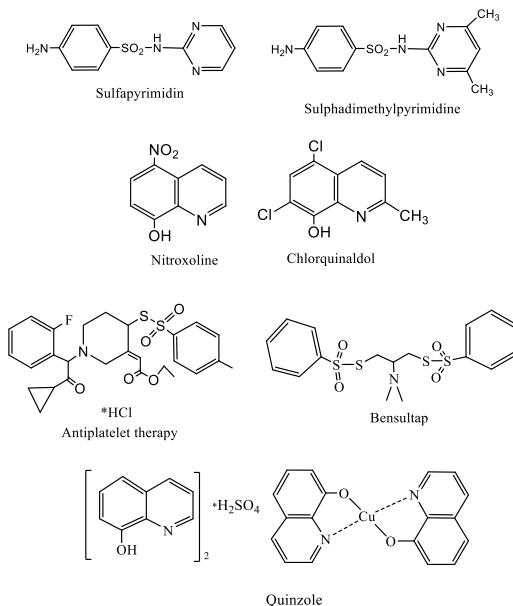


Figure 1

Thiosulphonates ($R_1SO_2SR_2$) is a special class of disulfur-containing compounds in which one sulfur atom is hexavalent in the sulfonyl moiety ($-R_1SO_2$) and divalent sulfur in the sulfide moiety ($-SR_2$).

Interest in thiosulphonic esters has increased significantly over the last two decades, indicating an increase in the number of publications on these compounds⁴. Thiosulfonic acid esters exhibit a wide range of biological

³ Pietro O.D., Vicente-García E., Taylor M.C., Berenguer D., Viayna E., Lanzoni A., Sola I., Sayago H., Riera C., Fisa R., Clos M.V., Pérez B., Kelly J.M., Lavilla R., Muñoz-Torrero D. Multicomponent reaction-based synthesis and biological evaluation of tricyclic heterofusedquinolines with multi-trypanosomatid activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2015. № 105. P. 120–137. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.10.007>.

⁴ Mampuy P., McElroy C.R., Clark J.H., Orru R.V.A., Maes B.U.W. Thiosulfonates as Emerging Reactants: Synthesis and Applications Adv. *Synth. Catal.* 2020. № 362. P. 3–64. URL: <https://doi.org/10.1002/adsc.201901597>.

effects and are proposed for use as biologically active substances for medicine, agriculture and various industries as antimicrobial agents⁵.

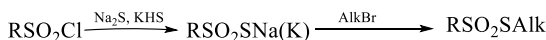
1. Synthesis of thiosulphoesters

Given the high synthetic and pharmacological potential of thiosulphonic acid derivatives, which are potent electrophilic sulfonylating and nucleophilic thiolating reagents, it is very important to design systems that would contain various combinations of thiosulphonylacetylamines. These structures are likely to exhibit new or modified biological activity. The presented study demonstrates the predicted preferential directions of experimental studies of the biological activity of thiosulfonic acid esters with pyrimidine and quinoline fragments in the composition of their molecules and their practical application. To achieve this goal, the design of thiosulfonate structures with nitrogen-containing heterocyclic fragments has been performed, which is presented below.

⁵ Lubenets V., Stadnytska N., Baranovych D., Vasylyuk S., Karpenko O., Havryliak V., Novikov V. Thiosulfonates: The Prospective Substances against Fungal Infections. *Fungal Infection* / eds. Érico Silva de Loreto and Juliana Simoni Moraes Tondolo. IntechOpen, London, 2019. DOI: 10.5772/intechopen.84436; Pylypets A.Z., Iskra R.Y., Havryliak V.V., Nakonechna A.V., Novikov V.P., Lubenets V.I. Effects of thiosulfonates on the lipid composition of rat tissues. *Український біохімічний журнал*. 2017. № 89. P. 58–64. doi: <https://doi.org/10.15407/ubj89.06.056>; Oriabinska L.B., Starovoitova S.O., Vasylyuk S.V., Novikov V.P., Lubenets V.I. Ethylthiosulfanilate effect on *Candida tropicalis*. *Український біохімічний журнал*. 2017. Vol. 89. № 5. P. 70–76. doi: <https://doi.org/10.15407/ubj89.05.070>; Halenova T.I., Nikolaeva I.V., Nakonechna A.V., Bolibrukh K.B., Monka N.Y., Lubenets V.I., Savchuk O.M., Novikov V.P., Ostapchenko L.I. The search of compounds with antiaggregation activity among S-esters of thiosulfonic acids. *Ukr. Biochem. J.* 2015. № 87. 5. P. 83–92. doi: <https://doi.org/10.15407/ubj87.05.083>; Lubenets V.I., Stadnitskaya N.Ye., Novikov V.P. Synthesis of thiosulfonates belonging to quinoline derivatives. *Russ. J. Org. Chem.* 2000. № 36. P. 851–853. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02757443>; Sato, R., Akutsu, Y., Goto, T., Saito, M. Benzopentathiepin as sulfurization reagent. Novel synthesis of thiosulfonates from sulfonates. *Chem. Lett.* 1987. № 16. P. 2161–2162; Baranovich D.B., Lubenets V.I., Novikov V.P. Synthesis of thiosulfonates with functional groups in the aliphatic chain. *Russ. J. Org. Chem.* 2001. № 37. P. 1046–1047; Baranovich D.B., Lubenets V.I., Novikov V.P. Synthesis of S-[2-(4-Aminobenzenesulfonyl)ethyl] and S-[2-(3-Amino-4-methoxybenzenesulfonyl)ethyl] Thiosulfonates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2001. № 71. P. 1827–1827. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1013987618313>; Zhao Q., Lu L., Direct Q. Monofluoromethylthiolation with S-(Fluoromethyl) Benzenesulfonothioate. *Shen, Angew. Chem.* 2017. № 129. P. 11733–11736; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. № 56. P. 11575–11578. DOI: 10.1002/anie.201705633; Lubenets V.I., Vasylyuk S.V., Novikov V.P. Synthesis of S-(3-chloroquinoxalin-2-yl) esters of aliphatic and aromatic thiosulfonic acids. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2005. № 41. P. 1547–1548. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10593-006-0039-9>; Chura B., Lubenets V.I., Goi O.V., Novikov V.P. The Reaction of Sodium 4-Acetylamino benzenethiosulfonate with 2,3-Dichloroquinoline. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2002. № 38. P. 1432–1433. DOI: 10.1023/A:1022163417299; Lubenets V.I., Vasylyuk S.V., Goi O.V., Novikov V.P. Reaction of 6,7-dichloroquinoline-5,8-quinone with thiosulfonic acid salts. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2006. № 42. P. 961–962. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10593-006-0189-9>.

We have investigated possible ways of obtaining thiosulphoesters with pyrimidine moieties.

One of which can be represented by a number of transformations:



Pyrimidine derivatives with OH- and NH₂- groups are known to be the most sulfonated, but such sulfochlorides are unknown. 2-amino-6-methylpyrimidin-4-ol **1** and dibromohydrate 5-bromomethyl-2-methylpyrimidine-4-amine **7** were selected as the objects of our studies. The intermediate product for the synthesis of thiosulphoesters is the corresponding sulfochloride, so we investigated the chlorosulfonation of 2-amino-6-methylpyrimidin-4-ol **1** five times the excess chlorosulfonic acid at a temperature of 0–5°C, followed by heating the sulfomass to 110–125°C according to fig. 2.

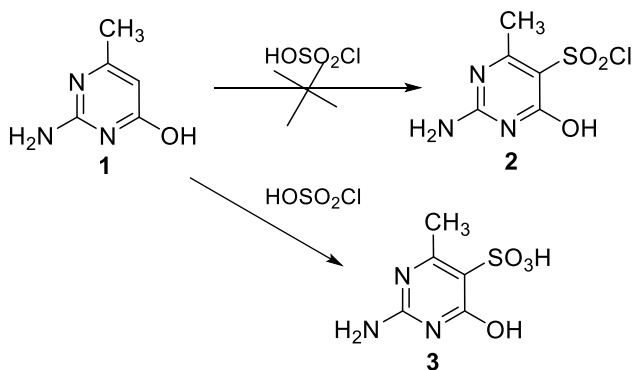


Figure 2

It was not possible to obtain sulfochloride **2** directly under the above conditions. Instead, in 80% yield sulfonic acid **3** was obtained, which was subsequently used to obtain the target sulfochloride **2**. Compound **2** was obtained by boiling salt **4**, which was previously converted to 2-amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidine-5-sulfonic acid **3** with excess thionyl chloride.

To obtain the corresponding thiosulfonate **5a,b** sulfochloride **2** was used without further purification.

Attempts to obtain the sodium and potassium salts of 2-amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidine-5-thiosulfonic acid **5a, b** were not successful. Because compound **2** is weak and rapidly hydrolyzes, interaction with sodium sulfide or potassium hydrosulfide results in the formation of sodium or potassium sulfonates **6a,b** instead of the target thiosulfonates **5a,b**.

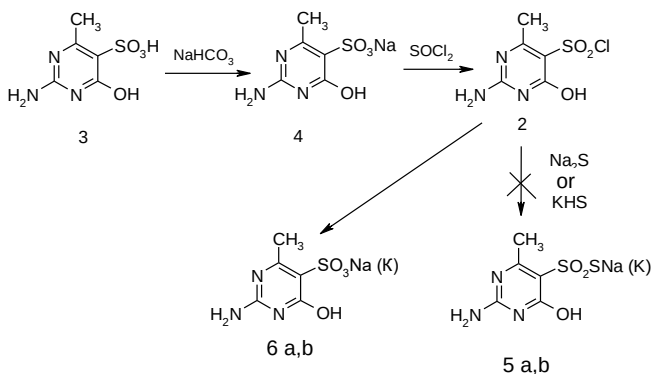


Figure 3

The dibromohydrate of 5-bromomethyl-2-methylpyrimidine-4-amine is an intermediate in the production of vitamin B₁ (thiamine). An additional argument when choosing this feedstock was that its pyrimidine moiety is included in the structure of the anticancer drug Nimustine⁶.

The replacement of bromine by the sulfo group in the dibromohydrate of 5-bromomethyl-2-methylpyrimidin-4-amine **7** was carried out with prolonged boiling of compound **7** with saturated sodium sulfite solution.

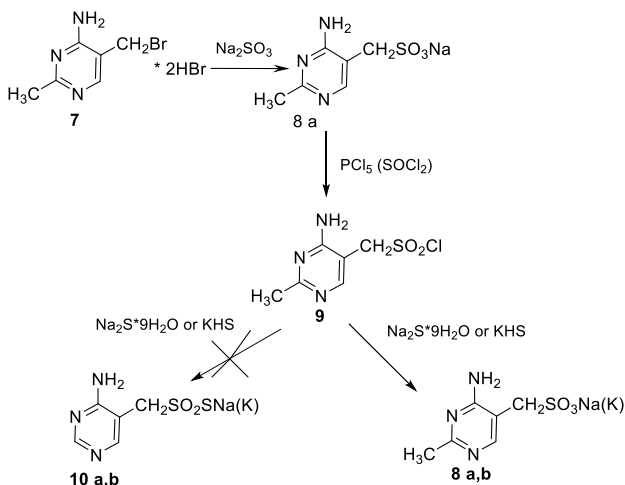


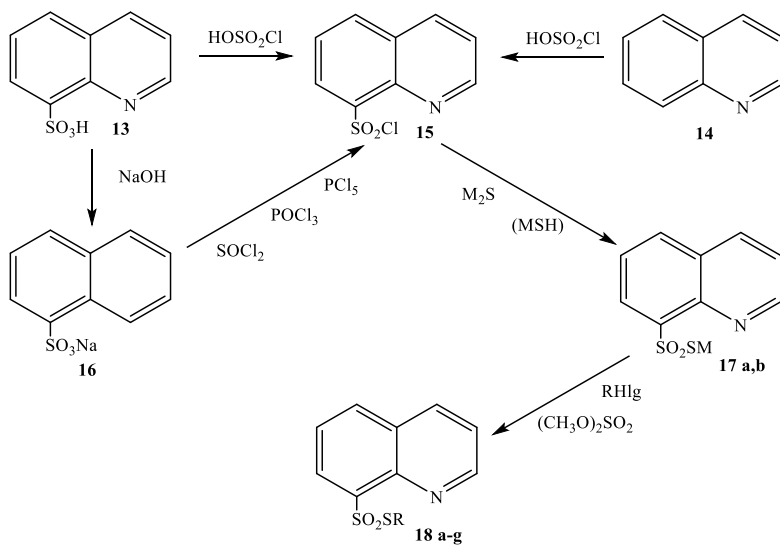
Figure 4

⁶ Mashkovskiy M.D. Lekarstvennyie sredstva. 16-e izdanie, pererab. i dopoln. Moskva : Novaya volna izdatel Umerenkov, 2010. 1216 p.

4-Aminobenziethiosulfonic acid 4-amino-2-methylpyrimidin-5-yl-methyl ester 12 c Yield 56%, mp: 202–203°C, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 2.48 (3 H, s, CH_3), 4.38 (2 H, s, S- CH_2), 6,46 (2H, s, NH_2), 6,48 (2H, s, 2 NH_2), 7,4–8,1 (4 H, m, 4Ar-H), 8.94 (1H, s, $\text{CH}=\text{N}$); IR (KBr, cm^{-1}): 3536, 3502, 3466, 3380 (NH_2), 1600, 1596 (Ar); 1586, 1482, 1460, (pyrimid. cycle); 1332 $_{\text{gas}}$, 1144 $_{\text{gas}}$ (SO_2); Anal.calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$. C 46,68 H 4,32 N 18,11 S 20,41 found: C 46,70 H 4,28 N 18,03S 20,09;

4-[(methoxycarbonyl)amino] benzenethiosulfonic acids 4-amino-2-methylpyrimidin-5-yl-methyl ester 12 d Yield 30%, mp: 172–173°C, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 2.32 (3H, s, CH_3), 2.64 (3H, s, CH_3), 4.24 (2 H, s, S- CH_2), 6.62 (2H, s, 2 NH_2), 7.76 (2H, d, $J=8$, CH); 7.92 (2H, d, $J=8$, CH); 8.11 (1H, s, $\text{CH}=\text{N}$) 10.08 (1H, c, NH); IR (KBr, cm^{-1}): 3440, 3400 (NH_2), 3326 (NH); 1632, ($\text{C}=\text{O}$); 1602 (Ar); 1580, 1540, 1452, (pyrimid. cycle); 1340 $_{\text{gas}}$, 1112 $_{\text{gas}}$ (SO_2); Anal.calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ C 45,65 H 4,38 N 15,21 S 17,39; found: C 45,79 H 4,20 N 15,24 S 17,12.

For the synthesis of thiosulphoesters **18 a-g** with heterocyclic nitrogen-containing moiety we have chosen quinoline **14** and 8-quinolinesulfonic acid **13**.



M = Na(a), K(b)

R = $-\text{CH}_3$ (a), $-\text{C}_2\text{H}_5$ (b), $-\text{C}_3\text{H}_5$ (c), $-\text{C}_3\text{H}_7$ (d), $-\text{C}_3\text{H}_7\text{i}$ (e), $-\text{C}_4\text{H}_9$ (f), $-\text{C}_4\text{H}_9\text{i}$ (g)

Figure 6

Quinoline and 8-quinolinesulfonic acid were obtained from 8-quinoline sulfochloride **15**, which was subsequently converted to the alkali metal salts of 8-quinolinethiosulfonic acids **17 a,b**.

The redox interaction of the synthesized 8-quinolinesulfochloride **15** with an aqueous solution of sodium sulfide to obtain the sodium salt of 8-quinolinethiosulfonic acid **17 a** has been investigated. This process takes place in two stages.

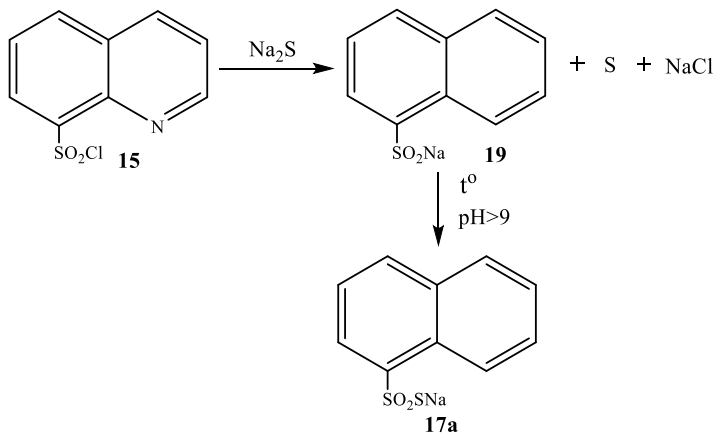


Figure 7

In the first stage, the sulfochloride is reduced to sulfinate with the release of elemental sulfur, which when heated react with each other to form the sodium salt of 8-quinoline thiosulfonic acid (the second stage of interaction). Upon cooling the reaction mass, the final product crystallizes and precipitates. The filtered salt was purified by recrystallization from ethanol. The 8-quinoline thiosulfonic acid potassium salt was prepared analogously to the sodium salt by replacing sodium sulfide with a saturated potassium hydrosulfide solution.

Alkylation of the sodium or potassium salts of 8-quinolinethiosulfonic acids by various alkyl halides or dialkyl sulfates in acetone-water or alcohol media synthesizes the corresponding S-alkyl- (8-quinoline) thiosulfonates.

We also conduct synthesis to produce thiosulphoesters containing an 8-hydroxyquinoline moiety.

The purity and individuality of the samples with quinoline fragments **18 a-g** and **25 a-c** are attested by the TLC method. The structure and composition of the synthesized thiosulphoesters were confirmed by IR, ^1H NMR spectroscopy, elemental analysis which is provided below:

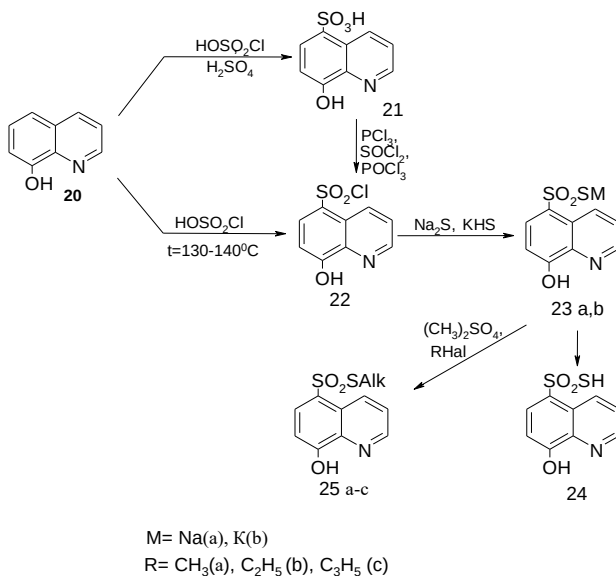


Figure 8

S-Methyl-8-quinoline thiosulphonate 18 a Yield 50%, mp: 120°C , $^1\text{HNMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 1.74 c (3H, SCH₃), 7.68–7.82 m (3H, Ar-H), 7.68–9.15 m (6H, Ar-H); IR (KBr, cm^{-1}): 1306, 1132 (SO_2); 832, 788, 764 (quinoline nucleus); Anal.calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}_2$ C 50.19 H 3.79 N 5.85 S 26.79; found: C 50.00 H 4.03 N 5.77 S 26.61;

S-Ethyl-8-quinoline thiosulphonate 18 b Yield 42%, mp: 77°C , $^1\text{HNMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 1.23 t (3H, CH₃), 3.30 k (2H, SCH₂), 7.76–7.88 m (3H, Ar-H), 7.76–9.16 m (6H, Ar-H); IR (KBr, cm^{-1}): 1308, 1136, 1124 (SO_2); 828, 784, 760 (quinoline nucleus); Anal.calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}_2$ C 52.15 H 4.38 N 5.53 S 25.31; found: C 52.41 H 4.63 N 5.57 S 25.51;

S-Allyl-8-quinoline thiosulphonate 18 c Yield 42%, mp: $58-60^\circ\text{C}$, $^1\text{HNMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 4.02 d (2H, SCH₂), 4.98–5.88 m (2H, =CH₂), 5.52–5.86 m (H, -CH=), 7.70–9.20 m (6H, Ar-H), 7.70–7.90 m (3H, Ar-H); IR (KBr, cm^{-1}): 1640 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1320, 1160, 1124 (SO_2); 832, 792, 772 (quinoline nucleus); Anal.calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}_2$ C 54.32 H 4.18 N 5.28 S 24.16; found: C 54.43 H 4.37 N 5.36 S 24.24;

S-Propyl-8-quinoline thiosulphonate 18 d Yield 60%, mp: 55°C , $^1\text{HNMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ , ppm: 0.99 t (3H, CH₃), 1.75 m (2H, CH₂), 2.85 m (2H, SCH₂), 7.69–8.14 m (3H, Ar-H), 7.69–9.17 m (6H, Ar-H); IR (KBr, cm^{-1}): 1326, 1116, (SO_2); 830, 786, 764 (quinoline nucleus);

Anal.calcd for $C_{12}H_{13}NO_2S_2$ C 53.91 H 4.90 N 5.24 S 23.98; found: C 53.90 H 5.18 N 5.19 S 24.18;

S-Iso-propyl-8-quinoline thiosulphonate 18 e Yield 17%, mp: 150°C, ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ , ppm: 1.48 d (3H,CH₃), 2.96 m (6H, SCH(CH₃)₂), 6.95–7.73 m (3H, Ar-H), 6.95–9.16 m (6H, Ar-H); IR (KBr, cm^{-1}): 1332, 1112 (SO₂); 836, 790, 758 (quinoline nucleus); Anal.calcd for $C_{12}H_{13}NO_2S_2$ C 53.91 H 4.90 N 5.24 S 23.98; found: C 53.73 H 5.12 N 5.20 S 23.96;

S-Butyl-8-quinoline thiosulphonate 18 f Yield 70%, mp: 65°C, ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ , ppm: 0.94 t (3H,CH₃), 1.58 m (2H, CH₂), 1.62 m (2H, CH₂), 2.95 m (2H, SCH₂), 7.75–8.81 m (3H, Ar-H), 7.75–9.17 m (6H, Ar-H); IR (KBr, cm^{-1}): 1340, 1116 (SO₂); 886, 830, 762 (quinoline nucleus); Anal.calcd for $C_{13}H_{15}NO_2S_2$ C 55.49 H 5.37 N 4.98 S 22.79; found: C 55.62 H 5.65 N 4.94 S 22.63;

S-Iso-butyl-8-quinoline thiosulphonate 18 g Yield 24%, mp: 160°C, ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ , ppm: 0.96 c (3H,CH₃), 0.98 c (3H,CH₃), 2.00 m (H, CH), 2.78 d (2H, SCH₂), 7.73–8.24 m (3H, Ar-H), 7.73–9.16 m (6H, Ar-H); IR (KBr, cm^{-1}): 1308, 1126 (SO₂); 832, 790, 766 (quinoline nucleus); Anal.calcd for $C_{13}H_{15}NO_2S_2$ C 55.49 H 5.37 N 4.98 S 22.79; found: C 55.72 H 5.50 N 4.90 S 22.70;

S-Methyl-8-hydroxyquinoline thiosulphonate 25 a Yield 62%, mp: 72–73°C; IR (KBr, cm^{-1}): 3600 (OH); 1340, 1136 (SO₂); Anal.calcd for $C_{10}H_9NO_3S_2$ C 47.05 H 3.55 N 5.49 S 3.94; found: C 46.82 H 3.83 N 5.31 S 24.93;

S-Ethyl-8-hydroxyquinoline thiosulphonate 25 b Yield 41%, mp: 121°C; IR (KBr, cm^{-1}): 3605 (OH); 1330, 1124 (SO₂); Anal.calcd for $C_{11}H_{11}NO_3S_2$ C 49.06 H 4.12 N 5.20 S 33.80; found: C 48.85 H 4.35 N 5.06 S 23.62;

S-Allyl-8- hydroxyquinoline thiosulphonate 25 c Yield 56%, mp: 37°C; IR (KBr, cm^{-1}): 3600 (OH); 1620 (CH=CH₂), 1320, 1112 (SO₂); Anal.calcd for $C_{12}H_{11}NO_3S_2$ C 51.23 H 3.94 N 4.98 S 22.79; found: C 51.06 H 4.23 N 4.76 S 22.63₁₀

2. Predicted activity

Computer-aided biological screening for Prediction of Activity Spectra for Substances (PASS) was performed for the above compounds. The principle of operation of this program is based on the analysis of the dependence “structure-activity” for substances in the training sample, which contains more than 80,000 different biologically active substances (substances of known drugs and physiologically active compounds), the data of which are constantly updated with new results of biological activity of

compounds published in the scientific and technical literature and numerous databases, as well as with information from unpublished documents⁷.

A particularly promising trend in studies of the biological activity of substances is to increase the physiological effect of drugs. Therefore, data on the full spectrum of biological action of known and first synthesized potential biologically active compounds, the identification of certain types of biological activity of substances and the correlation between structure and biological action can be the basis for their practical use, in particular as medicinal substances. Advanced screening of biological activity can determine the direction of further experimental studies of synthesis compounds without significant time and cost.

The average forecast accuracy of the PASS program is about 85%, which is sufficient to use the data obtained to predict the spectrum of biological activity of new substances (the expected average prediction accuracy of one of the 500 types of activity is only about 0.2%)⁸. The results of the forecast provide information on the list of likely activities and the estimated probability of (Ra) presence and (Ri) absence of each activity. The numerical estimates of the probabilities of Ra and Ri are in the range from 0 to 1, and their sum is usually not equal to one, since the probabilities of the presence and absence of a certain type of physiological activity are calculated independently. The results of the screening are shown in Tables 1–3.

Table 1

**The predicted effect of the biological action
of 4-amino-2-methylpyrimidin-5-yl-methyl thiosulfonic acid esters
according to PASS 12 a-d program**

Activity	Number of the compound			
	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	4-NH ₂ C ₆ H ₄	4- CH ₃ COONHC ₆ H ₄
4-Hydroxybenzoate-CoA ligase inhibitor	0.512	0.441	0.477	-
Alcohol O-acetyltransferase inhibitor	0.693	0.655	0.675	0.868
Antineoplastic (solid tumors)	0.482	0.462	0.467	0.792
Antiprotozoal (Coccidial)	-	0.397	0.409	-
Benzoate-CoA ligase inhibitor	0.927	0.908	0.918	0.594
Butyrate-CoA ligase inhibitor	0.641	0.387	0.487	-
Cathepsin T inhibitor	0.451	-	-	-

⁷ Glorizova A., Filimonov D.A., Lagunin A.A., Poroykov V.V. Testirovaniye kompyuternoy sistemyi dlya predskazaniya biologicheskoy aktivnosti PASS na vyibor kenovyih himicheskikh soedineniy. *Him.-farm. zhurnal*. 1998. № 32. 12. P. 32–39.

⁸ Lagunin A., Stepanchikova A., Filimonov D., Porolkov V. PASS: prediction of activity spectra for biologically active substances. *Bioinformatics*. 2000. № 16.8. P. 747–748.

Continuation of Table 1

Activity	Number of the compound			
	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	4-NH ₂ C ₆ H ₄	4-CH ₃ COONHC ₆ H ₄
Cathepsin T inhibitor	0.451	-	-	-
CDP-glycerol glycerophosphotransferase inhibitor	-	-	-	0,492
Chemoprotective	0.84	0.821	0,825	0,469
Glycine-tRNA ligase inhibitor	0.573	0.528	0.552	0.45
Glycosylphosphatidylinositol phospholipase D inhibitor	-	0.437	-	-
Imidazoline I1 receptor agonist	-	-	-	0.335
Kinase inhibitor	0,462	0,434	0,446	-
Phosphodiesterase inhibitor	0,712	0,588	0,638	0.403
Thiamine pyridinylase inhibitor	-	-	0.447	-
Thioredoxin inhibitor	0.475	-	-	-
Venombin AB inhibitor	0.477	-	-	-

According to the data obtained, the title compound is benzene thiosulfonic acid 4-amino-2-methylpyrimidin-5-yl-methyl ester. Alcohol O-acetyltransferase, Benzoate-CoA ligase, Chemoprotective Glycine-tRNA ligase, Phosphodiesterase, and Antineoplastic (solid tumors) activity have been found to inhibit the activity of all esters.

Table 2

**The predicted effect of the biological action of S-alkyl esters
of 8-quinoline thiosulfonic acid 18 *a-g* according to PASS program**

Activity	Number of the compound						
	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₅	-C ₃ H ₇	-C ₃ H ₇ i3o	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉ i3o
1	2	3	4	5	6	7	8
(R)-6-hydroxynicotine oxidase inhibitor	0.83	0.729	0.774	0.673	0.752	0.645	0.65
(S)-3-hydroxyacid ester dehydrogenase inhibitor	0.717	-	0.63	-	-	-	-
(S)-6-hydroxynicotine oxidase inhibitor	0.853	0.749	0.796	0.683	0.774	0.65	0.661

Continuation of Table 2

1	2	3	4	5	6	7	8
2-Hydroxyquinoline 8-monooxygenase inhibitor	0.758	-	0.643	0.572	-	-	-
4-Hydroxyproline epimerase inhibitor	0.728	-	0.566	-	-	-	-
4-Methoxybenzoate monooxygenase (O-demethylating) inhibitor	-	-	0.668	-	-	-	-
Aldehyde dehydrogenase (pyrroloquinoline-quinone) inhibitor	0.813	-	0.827	-	0.724	-	-
Alkane 1-monooxygenase inhibitor	0.745	-	0.634	-	0.703	-	0.521
Antiseborrheic	-	-	-	0.689	-	0.626	0.729
Antihypertensive	-	-	-	-	-	-	0.499
Amine dehydrogenase inhibitor	-	-	0.544	-	-	-	-
Arylacetonitrilase inhibitor	0.818	0.828	0.594	0.626	0.71	0.525	0.626
Arylalkyl acylamidase inhibitor	0.843	0.753	0.75	0.628	0.79	0.519	0.522
Aspulvinone dimethylallyl transferase inhibitor	-	-	0.696	-	-	-	-
Benzoate-CoA ligase inhibitor	-	-	-	-	-	0.563	-
Biotinidase inhibitor	-	-	-	-	-	-	0.613
Bothrolysin inhibitor	0.829	-	0.754	0.562	0.723	0.514	0.562

Continuation of Table 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Carbon-monoxide dehydrogenase inhibitor	-	-	0.572	-	-	-	0.5
Carboxypeptidase Taq inhibitor	0.847	0.79	0.779	0.819	0.814	0.837	0.699
Carnitinamidase inhibitor	0.802	0.761	0.714	0.732	-	0.696	0.652
Cathepsin T inhibitor	-	-	-	-	-	-	0.512
Chemoprotective	0.717	-	0.6	-	-	0.545	0.515
Chenodeoxycholate-hydrolyase inhibitor	-	-	0.543	-	-	-	-
Chloride peroxidase inhibitor	-	-	0.623	-	-	-	-
Cis-1,2-dihydro-1,2-dihydroxynaphthalene dehydrogenase inhibitor	-	-	0.531	-	-	-	-
Corticosteroid side-chain-isomerase inhibitor	0.719	-	0.557	-	-	-	-
Creatininase inhibitor	0.805	-	0.667	-	0.736	-	-
Cyanoalanine nitrilase inhibitor	-	-	0.613	-	-	-	0.526
Cysteamine dioxygenase inhibitor	-	-	-	0.557	-	0.524	0.533
Dehydro-L-gulonate decarboxylase inhibitor	0.82	0.764	0.74	0.655	0.791	0.607	0.655
2,4-Dichlorophenol 6-monooxygenase inhibitor	-	-	-	0.57	-	0.589	0.598

Continuation of Table 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Electron-transferring-flavoprotein dehydrogenase inhibitor	-	-	0.555	0.717	-	0.69	-
Endopeptidase So inhibitor	0.774	0.76	0.699	0.776	0.742	0.792	0.682
Ferredoxin hydrogenase inhibitor	-	-	0.548	-	-	-	-
Ferredoxin-NAD+ reductase inhibitor	0.756	-	0.653	-	0.716	-	0.553
Fibrolase inhibitor	-	-	0.547	-	-	-	0.58
Formaldehyde dehydrogenase inhibitor	-	-	-	-	-	0.511	-
Fragilysin inhibitor	0.788	0.826	0.673	0.779	0.747	0.745	0.848
Fructose 5-dehydrogenase inhibitor	-	-	0.547	-	0.785	-	-
Gamma-guanidinobutyraldehyde dehydrogenase inhibitor	0.817	0.752	0.72	0.622	-	0.572	0.622
Gluconate 2-dehydrogenase (acceptor) inhibitor	-	-	0.644	-	-	-	-
Glutathione thiolesterase inhibitor	0.786	0.716	0.689	0.588	0.749	-	0.588
Glycosylphosphatidylinositol phospholipase D inhibitor	0.914	0.843	0.876	0.821	0.861	0.798	0.777
Glycerol-ether monooxygenase inhibitor	-	-	0.561	0.642	-	0.663	0.581
Gly-X carboxypeptidase inhibitor	-	-	0.596	0.552	-	0.508	0.552
Guanidinoacetate inhibitor	-	-	0.541	0.587	-	0.628	-

Continuation of Table 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Histidinol-phosphatase inhibitor	-	-	0.542	-	-	-	-
Horilysin inhibitor	-	-	0.558	-	-	-	0.499
Hydroxylamine oxidase inhibitor	0.71	-	0.617	0.647	-	0.67	0.536
IgA-specific metalloendopeptidase inhibitor	0.869	0.849	0.786	0.861	0.832	0.877	0.755
3-Isopropylmalate dehydratase inhibitor	-	-	-	-	-	-	0.53
Linoleate diol synthase inhibitor	-	-	-	-	-	-	0.56
Linoleoyl-CoA desaturase inhibitor	-	-	-	-	-	-	0.554
Leucolysin inhibitor	0.732	0.752	0.601	0.63	0.727	0.577	0.63
Lysostaphin inhibitor	0.763	-	0.657	-	-	-	0.554
Manganese peroxidase inhibitor	-	-	0.529	-	-	-	-
Meprin B inhibitor	-	-	0.502	-	-	-	-
Methanol dehydrogenase inhibitor	-	-	0.562	-	-	-	-
4-Methoxybenzoate monooxygenase (O-demethylating) inhibitor	-	-	-	-	-	-	0.521
Monodehydroascorbate reductase (NADH) inhibitor	-	-	0.561	0.585	-	-	-

Continuation of Table 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Mucomembranous protector	-	-	0.64	-	-	-	0.598
Naphthalene 1,2-dioxygenase inhibitor	0.756	-	0.653	-	0.716	0.606	0.553
N-benzyloxycarbonylglycine hydrolase inhibitor	0.83	0.81	0.725	0.747	-	0.697	0.683
N-carbamoyl-L-amino-acid hydrolase inhibitor	0.78	0.746	0.679	0.636	0.724	0.591	0.636
Nicotine dehydrogenase inhibitor	0.729	-	0.654	0.586	-	0.559	0.551
Nicotinic alpha-6beta-3beta-4-alpha-5-receptor antagonist	-	-	0.581	-	-	-	-
Nicotinic alpha4beta4 receptor agonist	-	-	-	-	-	-	0.558
Nitrate reductase (cytochrome) inhibitor	0.781	0.804	0.663	0.797	0.72	0.809	0.696
P-benzoquinone reductase (NADPH) inhibitor	-	-	0.534	-	-	-	-
Peptidyl-dipeptidase Dcp inhibitor	-	-	-	-	-	-	0.6
Phthalate 4,5-dioxygenase inhibitor	0.857	0.753	0.8	0.671	0.778	0.64	0.671
Peroxidase inhibitor	-	-	-	-	-	-	0.584

End of Table 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Polyneuridine-aldehyde esterase inhibitor	0.71	-	0.575	0.559	-	-	0.559
Procollagen N-endopeptidase inhibitor	-	-	-	-	-	0.52	-
Pseudolysin inhibitor	0.725	-	0.637	0.604	-	0.573	0.689
Pullulanase inhibitor	0.797	0.722	0.626	0.756	-	0.786	-
Rhamnulose-1-phosphate aldolase inhibitor	0.79	-	0.647	0.671	0.716	0.709	-
Salicylate 1-monooxygenase inhibitor	-	-	0.546	-	-	-	-
Snaphalysin inhibitor	-	-	-	-	-	-	0.532
Sulfur reductase inhibitor	-	0.711	0.6	0.72	-	0.733	0.632
Superoxide dismutase inhibitor	0.753	0.754	0.655	0.738	0.76	0.762	0.579
Quercetin 2,3-dioxygenase inhibitor	-	-	-	-	-	-	0.494
Thioredoxin inhibitor	0.778	0.753	0.695	0.786	0.862	0.761	0.664
tRNA-pseudouridine synthase I inhibitor	0.759	-	0.654	0.558	0.722	-	0.558
Tryptophan amidase inhibitor	0.763	0.728	0.621	-	-		0.549
Urethanase inhibitor	-	-	0.522	0.607	-	0.64	0.586
Venom exonuclease inhibitor	-	-	0.515	-	-	-	0.492
X-methyl-His dipeptidase inhibitor	-	-	-	-	-	-	0.574

For a number of S-alkyl esters of 8-quinoline thiosulfonic acid there is a general pattern of decreasing activity with increasing length of the alkyl chain. Accordingly, the leader among them is the S-methyl ester of 8-quinolinethiosulfonic acids. For all esters inhibitory activity against Thioredoxin, Superoxide dismutase, Phthalate 4,5-dioxygenase, Nitrate reductase (cytochrome), N-carbamoyl-L-amino-acid hydrolase, Leucolysin, IgA-specific metalloendopeptidase, Glycosylphosphatidipidipidinate Fragilysin, Carboxypeptidase Taq, Dehydro-L-gulonate decarboxylase, Arylacetonitrilase, Arylalkyl acylamidase, (R) -6-hydroxynicotine oxidase, (S) -6-hydroxynicotine oxidase.

Table 3

The predicted effect of the biological action of S-alkyl esters of 8-hydroxyquinoline thiosulfonic acid 25 *a-c* according to PASS program

Activity	Number of the compound		
	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₅
(R)-6-hydroxynicotine oxidase inhibitor	0.742	-	0.637
(S)-3-hydroxyacid ester dehydrogenase inhibitor	0.817	0.754	0.729
(S)-6-hydroxynicotine oxidase inhibitor	0.746	-	0.622
2-Hydroxyquinoline 8-monooxygenase inhibitor	0.722	-	0.655
2,4-Dichlorophenol 6-monooxygenase inhibitor	-	-	0.513
Alkane 1-monooxygenase inhibitor	0.817	0.811	0.787
Antiseborrheic	0.765	0.851	0.704
Antifungal	-	-	0.529
Apoptosis agonist	-	-	0.595
Arylacetonitrilase inhibitor	0.883	0.916	0.839
Aspulinone dimethylallyltransferase inhibitor	0.712	-	0.644
Carboxypeptidase Taq inhibitor	-	-	0.632
Cis-1,2-dihydro-1,2-dihydroxynaphthalene dehydrogenase inhibitor	0.765	-	0.633
Corticosteroid side-chain-isomerase inhibitor	0.792	0.72	0.675
Cysteamine dioxygenase inhibitor	0.751	0.791	0.688
Dehydro-L-gulonate decarboxylase inhibitor	0.879	0.875	0.859
Gamma-guanidinobutyraldehyde dehydrogenase inhibitor	0.72	0.714	0.67
Glucose oxidase inhibitor	0.731	-	-
Glutathione thioesterase inhibitor	0.856	0.85	0.831
Glycerol-ether monooxygenase inhibitor	0.887	0.884	0.865
Glycosylphosphatidylinositol phospholipase D inhibitor	0.804	0.721	0.687
Guanidinoacetase inhibitor	0.775	0.745	0.708
Histidinol-phosphatase inhibitor	0.776	0.746	0.709
Hydroxylamine oxidase inhibitor	0.767	0.755	0.729
IgA-specific metalloendopeptidase inhibitor	-	-	0.565
Indanol dehydrogenase inhibitor	-	-	0.605
Methylaspartate ammonia-lyase inhibitor	-	-	0.553
4-Methoxybenzoate monooxygenase (O-demethylating) inhibitor	-	-	0.67

Continuation of Table 3

Activity	Number of the compound		
	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₅
Monodehydroascorbate reductase (NADH) inhibitor	0.825	0.892	0.822
Mucomembranous protector	-	-	-
N-carbamoyl-L-amino-acid hydrolase inhibitor	0.796	0.821	0.743
Nicotinic alpha4beta4 receptor agonist	-	-	-
Nicotine dehydrogenase inhibitor	0.79	0.75	0.726
Nitrate reductase (cytochrome) inhibitor	-	-	-
Nitrilase inhibitor	-	0.745	-
Nucleoside oxidase (H ₂ O ₂ -forming) inhibitor	-	-	0.533
Quercetin 2,3-dioxygenase inhibitor	-	0.774	-
P-benzoquinone reductase (NADPH) inhibitor	0.764	-	0.652
Phosphoglycerate mutase inhibitor	-	-	0.587
Phthalate 4,5-dioxygenase inhibitor	0.729	-	0.611
Rhamnulose-1-phosphate aldolase inhibitor	0.89	0.878	-
Platelet activating factor antagonist	-	-	0.511
Platelet aggregation inhibitor	-	-	0.682
Porphobilinogen synthase inhibitor	-	-	0.587
Quercetin 2,3-dioxygenase inhibitor	-	-	0.6
Rhamnulose-1-phosphate aldolase inhibitor	-	-	0.859
Steroid 9alpha-monooxygenase inhibitor	-	-	0.603
Sulfite reductase inhibitor	-	-	0.589
Sulfur reductase inhibitor	-	-	0.559
Thiol oxidase inhibitor	-	0.711	0.525
Thioredoxin inhibitor	-	0.729	0.643
TRPA1 agonist	-	-	-
UGT2B12 substrate	0.817	0.791	0.779
Venom exonuclease inhibitor	0.734	0.771	0.629

The leader among the S-alkyl esters of 8-hydroxyquinoline thiosulfonic acids is also the S-methyl ester of 8-hydroxyquinoline thiosulfonic acids. For all esters inhibitory activity against Venom exonuclease, N-carbamoyl-L-amino-acid hydrolase, Nicotine dehydrogenase, Monodehydroascorbate reductase (NADH), Glycosylphosphatidylinositol phospholipase D, Guanidinoacetase, Histidinolphosphatase, Hydroxylamine oxidase, Glutathione thiolesterase, Glyceryl-ether monooxygenase, Gamma-guanidinobutyraldehyde dehydrogenase, Corticosteroid side-chain-isomerase, Cysteamine dioxygenase, Dehydro-L-gulonate decarboxylase, Arylacetonitrilase, (S)-3-hydroxyacid ester dehydrogenase, Alkane 1-monooxygenase, and UGT2B12 substrate, Antiseborrheic activities are also predicted.

For the methyl, ethyl and allyl esters of 8-quinoline thiosulfonic acids, experimental studies were conducted on their antibacterial and fungicidal activities on *E. coli* C-600, *Candida albicans* test cultures table 3.

Table 4

Sensitivity of test cultures to synthesized thiosulfonates 18 a-g

Number of the compound	Test -culture	Time of the experiment, hour	Dilution and concentration of the drug						
			1:500 (2mg/ml)	1:1000 (1mg/ml)	1:2000 (0.5 mg/ml)	1:5000 (0.2 mg/ml)	1:10000 (0.1 mg/ml)	1:100000 (0.01 mg/ml)	1:1000000 (0.001 mg/ml)
 SO ₂ SCH ₃	Escherihia coli	24 48 120	+	+	+	+	+	+	+
	Candida albicans	24 48 120	+	+	+	+	+	+	+
 SO ₂ SC ₂ H ₅	Escherihia coli	24 48 120	+	+	+	+	+	+	+
	Candida albicans	24 48 120	+	+	+	+	+	+	+
 SO ₂ SC ₃ H ₅	Escherihia coli	24 48 120	+	+	+	+	+	+	+
	Candida albicans	24 48 120	+	+	+	+	+	+	+
Quinazole	Escherihia coli	24 48 120	+	+	+	+	+	+	+
	Candida albicans	24 48 120	+	+	+	+	+	+	+
Nitroxolin	Escherihia coli	24 48 120	+	+	+	+	+	+	+
	Candida albicans	24 48 120	+	+	+	+	+	+	+

Note: + complete delay in the development of test cultures (fungicide); + partial delay in the development of test cultures (fungibacteristic); – no influence of the drug, active growth of test culture

3. Cytotoxicity

CLC-Pred (Cell Line Cytotoxicity Predictor) is a web-service for in silico prediction of cytotoxic effect of chemical compounds in non-transformed and cancer cell lines based on structural formula. CLC-Pred provides a prediction of the cytotoxicity of a chemical compound to assess the relevance of the substance's inclusion in experimental screening.

The cytotoxicity of the test compounds was tested for lung cancer, breast, skin, and blood cell lines.

Table 5

**Predicted cytotoxicity of 4-amino-2-methylpyrimidin-5-yl-methyl esters
of thiosulfonic acids 12 a-d**

Cell line	Full name of the cell line	The value of Pa for the corresponding compound			
		$\pi\text{-C}_6\text{H}_5$	$\pi\text{-ClC}_6\text{H}_4$	$\pi\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\pi\text{-CH}_3\text{COONHC}_6\text{H}_4$
SR	Adult immunoblastic lymphoma	0.806	0.791	0.792	0.621
HOP-92	Non-small cell lung carcinoma	0.687	0.702	0.656	-
NCI-H522	Non-small cell lung carcinoma	0.650	0.642	0.630	0.567
MOLT-4	Acute T-lymphoblastic leukemia	0.632	0.612	0.668	-
IGROV-1	Ovarian adenocarcinoma	0.565	0.530	0.533	-
T47D	Breast carcinoma	-	0.505	-	-

As a result of the analysis, the cytotoxicity of 4-amino-2-methylpyrimidin-5-yl-methyl thiosulfonic acid esters revealed that 4-amino-2-methyl-pyrimidin-5-yl-methyl ester of 4-chlorobenzenethiosulfonic acid exhibited the broadest protein activity. However, the highest values of activity indicators are 4-amino-2-methylpyrimidin-5-yl-methyl ester of 4-benzenethiosulfonic acid.

Table 6

**The predicted cytotoxicity of S-alkyl esters of 8-quinoline
thiosulfonic acid 18 a-g**

Cell line	Full name of the cell line	The value of the Pa for the corresponding compound						
		-CH_3	$\text{-C}_2\text{H}_5$	$\text{-C}_3\text{H}_5$	$\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{-C}_3\text{H}_7$ iso	$\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{-C}_4\text{H}_9$ iso
1	2	3	4	5	6	7	8	9
SR	Adult immunoblastic lymphoma	0.988	0.987	0.985	0.980	0.984	0.974	0.977
A549	Lung carcinoma	0.990	0.966	0.969	0.942	0.903	0.938	0.955
NCI-H522	Non-small cell lung carcinoma	0.954	0.951	0.943	0.909	0.918	0.901	0.912
HOP-92	Non-small cell lung carcinoma	0.937	0.936	0.925	0.892	0.896	0.886	0.932
SK-MEL-5	Melanoma	0.935	0.931	0.919	0.889	0.895	0.883	0.891
IGROV-1	Ovarian adenocarcinoma	0.868	0.869	0.839	0.817	0.741	0.830	0.859
MOLT-4	Acute T-lymphoblastic leukemia	0.836	0.847	0.850	0.730	0.800	0.713	0.830

Continuation of Table 6

1	2	3	4	5	6	7	8	9
UACC-257	Melanoma	0.809	0.828	0.803	0.709	0.693	0.701	0.705
HCC 2998	Colon adenocarcinoma	0.795	0.831	0.728	0.687	0.637	0.674	0.696
MCF7	Breast carcinoma	0.755	0.694	0.692	0.684	0.886	0.748	0.669
Malme-3M	Melanoma	0.737	0.766	0.738	0.731	0.668	0.687	0.690
786-0	Renal carcinoma	0.735	0.764	0.721	0.719	0.626	0.651	0.672
HL-60	Promyeloblast leukemia	0.512	-	-	-	-	-	-
T47D	Breast carcinoma	-	-	-	-	0.785	-	-
MDA-MB-231	Breast adenocarcinoma	-	-	-	-	0.604	-	-

When analyzing the results of the predicted cytotoxicity of S-alkyl esters of 8-quinoline thiosulphonic acid, it was found that only S-isopropyl ester of 8-quinoline thiosulphonic acids showed activity against the lines Breast carcinoma (T47D) and Breast adenocarcinoma 23 (MDA). However, the width of the spectrum of cytotoxic action and the value of predicted activity (Pa) is the leader of S-methyl ester of 8-quinoline thiosulfonic acids. In general, there is a decrease in Ra indices with increasing length of the hydrocarbon radical.

Table 7

The predicted cytotoxicity of S-alkyl esters of 8-hydroxyquinoline thiosulfonic acids 25 a-c

Cell line	Full name of the cell line	The value of the Pa for the corresponding compound		
		-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₅
SR	Adult immunoblastic lymphoma	0.978	0.976	0.971
A549	Lung carcinoma	0.978	0.937	0.945
NCI-H522	Non-small cell lung carcinoma	0.902	0.899	0.885
SK-MEL-5	Melanoma	0.886	0.885	0.874
HOP-92	Non-small cell lung carcinoma	0.880	0.883	0.867
MCF7	Breast carcinoma	0.823	0.780	0.776
MOLT-4	Acute T-lymphoblastic leukemia	0.787	0.810	0.815
IGROV-1	Ovarian adenocarcinoma	0.773	0.780	0.753
Malme-3M	Melanoma	0.680	0.706	0.685
UACC-257	Melanoma	0.665	0.699	0.669
786-0	Renal carcinoma	0.634	0.680	0.628
HCC 2998	Colon adenocarcinoma	0.627	0.687	0.589
HL-60	Promyeloblast leukemia	0.502	-	-

The spectrum of cytotoxic action and the predicted activity (Ra) of the leader is S-methyl ester of 8-hydroxyquinoline thiosulfonic acid, however, for some lines of colon cancer cells, kidneys, melanoma, ovaries, blood, lungs, S-ethylthioxy ester is more active than S-ethyloxy ester.

4. Acute rat toxicity prediction

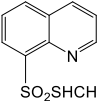
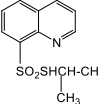
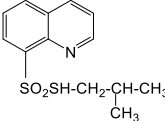
GUSAR software was developed to create QSAR/QSPR models on the basis of the appropriate training sets represented as SDfile contained data about chemical structures and endpoint in quantitative terms.

QSAR was used to model acute toxicity of rats based on a combination of QNA descriptors (Quantitative Neighborhood Atoms). This method allows the prediction of LD_{50} values for compounds by four types of administration (oral, intravenous, intraperitoneal, subcutaneous).

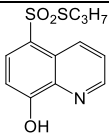
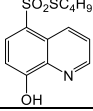
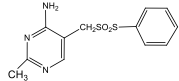
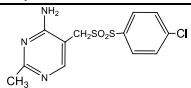
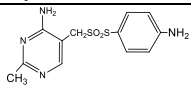
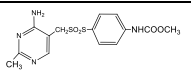
It is common practice to divide chemicals by toxicity into the following classes: extremely toxic, highly toxic, highly toxic, moderately toxic, low toxic, non-toxic.

Table 8

Predicted acute toxicity for rats relative to the type of administration and toxicity class of test esters 12 a-d, 18 a-g, 25 a-c

Compound		Rat IP LD_{50} Log10	Rat IV LD_{50} log10	Rat Oral LD_{50} log10	Rat SC LD_{50} log10
1		2	3	4	5
 <chem>CS(=O)(=O)c1cccc2ncccc12</chem>	mmol/kg	-0.051	0.164	0.268	-0.027
	mg/kg	212.800	348.800	443.700	224.900
	Class	4	5	4	4
 <chem>CCS(=O)(=O)c1cccc2ncccc12</chem>	mmol/kg	0.199	0.150	0.310	0.246
	mg/kg	400.300	357.900	517.200	445.900
	Class	4	5	4	4
 <chem>CCCS(=O)(=O)c1cccc2ncccc12</chem>	mmol/kg	0.261	0.174	0.319	0.198
	mg/kg	483.500	396.000	553.400	418.800
	Class	4	5	4	4
 <chem>CCCCCS(=O)(=O)c1cccc2ncccc12</chem>	mmol/kg	0.265	0.172	0.427	0.217
	mg/kg	492.400	397.200	713.900	440.800
	Class	4	5	4	4
 <chem>CC(C)CS(=O)(=O)c1cccc2ncccc12</chem>	mmol/kg	0.302	0.189	0.399	0.143
	mg/kg	536.500	412.900	670.800	371.900
	Class	5	5	4	4
 <chem>CCCCCCCCCS(=O)(=O)c1cccc2ncccc12</chem>	mmol/kg	0.234	0.004	0.499	0.323
	mg/kg	482.500	284.300	887.400	591.700
	Class	4	4	4	4
 <chem>CC(C)CCS(=O)(=O)c1cccc2ncccc12</chem>	mmol/kg	0.278	0.044	0.253	0.197
	mg/kg	533.600	311.700	503.900	442.500
	Class	5	5	4	4

Continuation of Table 8

1	2	3	4	5
	mmol/kg	0.045	-0.087	0.180
	mg/kg	314.300	232.000	429.300
	Class	4	4	4
	mmol/kg	0.038	-0.198	0.405
	mg/kg	324.300	188.700	756.500
	Class	4	4	4
	mmol/kg	0.100	0.215	0.196
	mg/kg	372.000	485.100	463.600
	Class	4	5	4
	mmol/kg	0.070	0.269	0.483
	mg/kg	387.600	613.200	1004.000
	Class	4	5	4
	mmol/kg	0.031	0.431	0.449
	mg/kg	333.400	837.300	873.400
	Class	4	Non Toxic	4
	mmol/kg	-0.263	0.088	0.476
	mg/kg	201.100	451.600	1102.000
	Class	4	5	4

Note: IP – Intraperitoneal route of administration; IV – Intravenous route of administration;
 Oral – Oral route of administration; SC – Subcutaneous route of administration

The results presented in Table 5 indicate that all tested compounds according to the classification of substances by toxicity, according to SOU 85.2–37–736: 2011, belong to the 4th and 5th toxicity classes, ie moderate and low toxic substances, depending on method of administration.

CONCLUSIONS

A new approach to the synthesis of promising nitrogen-containing heterocyclic thiosulphoesters is proposed. Methods of synthesis have been investigated and preparatively convenient methods of obtaining new thiosulfonic acid esters – quinoline, 8-hydroxyquinoline and pyrimidine derivatives have been established. This made it possible to purposely synthesize thiosulphoesters in which the hetero- or carbocyclic moiety may be located on both thiol and sulfonyl sulfur sides.

The compounds obtained are both valuable reagents in organic synthesis and interesting objects for biological research. The carried out predictive screening of biological activity of the tested compounds according to PASS program indicates the feasibility of conducting experimental studies of antiarrhythmic, antiviral, antiseborrheic, analeptic, anti-inflammatory and antitumor activities, as well as establishing the possibility of their use for the

treatment of mucous membrane and inflammation. Given the low toxicity, these substances can be tested on biological sites to further use them as substances for veterinary drugs and medicines.

SUMMARY

The ways of obtaining pyrimidine thiosulfonic acid esters based on 5-bromomethyl-2-methylpyrimidin-4-amine and 2-amino-6-methylpyrimidin-4-ol have been investigated. It has been found that the preparation of thiosulphoesters by chlorosulfonation of basic structures followed by the preparation of the corresponding thiosulphonic acid salts and thiosulphoesters based on them is not suitable for the selected pyrimidines. Thiosulphoesters with a pyrimidine moiety were obtained from the thiol sulfur side by alkylation of 5-bromomethyl-2-methylpyrimidin-4-amine thiosulfonic acid salts.

For the synthesis of 8-quinolinesulfonic, 8-hydroxyquinolinesulfonic acid S-esters, quinoline and 8-quinolinesulfonic acid were selected as the starting material, which were converted to 8-quinolinesulfochloride, which was reduced to the sodium or potassium salts of 8-quinolinesulfonic acids. As a result of alkylation of halogen bromides or dialkyl sulfates in acetone-aqueous or alcohol media, the corresponding S-alkyl-8-quinoline thiosulfonates have been synthesized.

Some regularities of structure – activity dependence have been established, which can be used for directed synthesis of biologically active compounds. Among the synthesized thiosulphonates, substances that exhibit antiarrhythmic, antiviral, antiseborrheic, analeptic, anti-inflammatory and antitumor activity were identified using predictive screening, as well as the possibilities of their use for the treatment of mucous membrane, inflammation of the bowel and ankylosing spondylitis. All test substances were found to be low toxic according to GUSAR data. The results presented indicate the feasibility of carrying out experimental studies of the biological activity of these substances in order to further use them as substances for veterinary drugs and medicines.

REFERENCES

1. Shcherbak O.M., Andreieva I.D., Kazmirchuk V.V., Rusak P.S., Menkus O.V. Perspektivy Zastosuvannia Novykh Pokhidnykh Piryminy Pry Nozokomialnykh Infektsiakh Vyklykanykh Hramnehatyvnymy Mikroorhanizmamy. *Ukrainian journal of surgery*. 2012. № 3 (18). P. 34–37.
2. Shcherbak O.M. Perspektivy Vyvchennia Protymikrobnoi Dii Novykh Pokhidnykh 4N-Pirido4'3'56pirano-23-Dpirymidynu. *Aktualni Pytannia Farmatsevychnoi I Medychnoi Nauky Ta Praktyky*. 2011. № 2 (24). P. 116–118.
3. Pietro O.D., Vicente-García E., Taylor M.C., Berenguer D., Viayna E., Lanzoni A., Sola I., Sayago H., Riera C., Fisa R., Clos M.V.,

Pérez B., Kelly J.M., Lavilla R., Muñoz-Torrero D. Multicomponent reaction-based synthesis and biological evaluation of tricyclic heterofusedquinolines with multi-trypanosomatid activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2015. № 105. P. 120–137. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.10.007>.

4. Mampuy P., McElroy C.R., Clark J.H., Orru R.V.A., Maes B.U.W. Thiosulfonates as Emerging Reactants: Synthesis and Applications Adv. *Synth. Catal.* 2020. № 362. P. 3–64. URL: <https://doi.org/10.1002/adsc.201901597>.

5. Lubenets V., Stadnytska N., Baranovych D., Vasylyuk S., Karpenko O., Havryliak V., Novikov V. Thiosulfonates: The Prospective Substances against Fungal Infections. *Fungal Infection* / eds. Érico Silva de Loreto and Juliana Simoni Moraes Tondolo. IntechOpen, London, 2019. DOI: 10.5772/intechopen.84436.

6. Pylypets A.Z., Iskra R.Y., Havryliak V.V., Nakonechna A.V., Novikov V.P., Lubenets V.I. Effects of thiosulfonates on the lipid composition of rat tissues. *Український біохімічний журнал*. 2017. № 89. 6. P. 58–64. doi: <https://doi.org/10.15407/ubj89.06.056>.

7. Oriabinska L.B., Starovoitova S.O., Vasylyuk S.V., Novikov V.P., Lubenets V.I. Ethylthiosulfanilate effect on *Candida tropicalis*. *Український біохімічний журнал*. 2017. Vol. 89. № 5. P. 70–76. doi: <https://doi.org/10.15407/ubj89.05.070>.

8. Halenova T.I., Nikolaeva I.V., Nakonechna A.V., Bolibrukh K.B., Monka N.Y., Lubenets V.I., Savchuk O.M., Novikov V.P., Ostapchenko L.I. The search of compounds with antiaggregation activity among S-esters of thiosulfonic acids. *Ukr. Biochem. J.* 2015. № 87. 5. P. 83–92. doi: <https://doi.org/10.15407/ubj87.05.083>.

9. Lubenets V.I., Stadnitskaya N.Ye., Novikov V.P. Synthesis of thiosulfonates belonging to quinoline derivatives. *Russ. J. Org. Chem.* 2000. № 36. P. 851–853. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02757443>.

10. Sato, R., Akutsu, Y., Goto, T., Saito, M. Benzopentathiepin as sulfuration reagent. Novel synthesis of thiosulfonates from sulfinates. *Chem. Lett.* 1987. № 16. P. 2161–2162.

11. Baranovich D.B., Lubenets V.I., Novikov V.P. Synthesis of thiosulfonates with functional groups in the aliphatic chain. *Russ. J. Org. Chem.* 2001. № 37. P. 1046–1047.

12. Baranovich D.B., Lubenets V.I., Novikov V.P. Synthesis of S-[2-(4-Aminobenzenesulfonyl)ethyl] and S-[2-(3-Amino-4-methoxybenzenesulfonyl)ethyl] Thiosulfonates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2001. № 71. P. 1827–1827. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1013987618313>.

13. Zhao Q., Lu L., Direct Q. Monofluoromethylthiolation with S-(Fluoromethyl) Benzenesulfonothioate. *Shen, Angew. Chem.* 2017. № 129. P. 11733–11736; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. № 56. P. 11575–11578. DOI: 10.1002/anie.201705633.

14. Lubenets V.I., Vasylyuk S.V., Novikov V.P. Synthesis of S-(3-chloroquinoxalin-2-yl) esters of aliphatic and aromatic thiosulfonic acids. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2005. № 41. P. 1547–1548. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10593-006-0039-9>.

15. Chura B., Lubenets V.I., Goi O.V., Novikov V.P. The Reaction of Sodium 4-Acetylaminobenzenethiosulfonate with 2,3-Dichloroquinoxaline. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2002. № 38. P. 1432–1433. DOI: 10.1023/A:1022163417299.

16. Lubenets V.I., Vasylyuk S.V., Goi O.V., Novikov V.P. Reaction of 6,7-dichloroquinoline-5,8-quinone with thiosulfonic acid salts. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2006. № 42. P. 961–962. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10593-006-0189-9>

17. Mashkovskiy M.D. *Lekarstvennyie sredstva*. 16-e izdanie, pererab. i dopoln. Moskva : Novaya volna izdatel Umerenkov, 2010. 1216 p.

18. Glorizova A., Filimonov D.A., Lagunin A.A., Poroykov V.V. Testirovanie kompyuternoy sistemyi dlya predskazaniya biologicheskoy aktivnosti PASS na vyibor kenovyih himicheskikh soedineniy. *Him.-farm. zhurnal*. 1998. № 32. 12. P. 32–39.

19. Lagunin A., Stepanchikova A., Filimonov D., Poroikov V. PASS: prediction of activity spectra for biologically active substances. *Bioinformatics*. 2000. № 16.8. P. 747–748.

Information about authors:

Stadnytska N. Ye.,

Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor of Department of Technology of Biologically Active
Substances, Pharmacy and Biotechnology
Lviv Polytechnic National University
12, S. Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine

Monka N. Ya.,

Candidate of Chemical Sciences,
Assistant of Department of Technology of Biologically Active Substances,
Pharmacy and Biotechnology
Lviv Polytechnic National University
12, S. Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine

Lubenets V. I.,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Professor of Department of Technology of Biologically Active Substances,
Pharmacy and Biotechnology
Lviv Polytechnic National University
12, S. Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine

REALIZATION OF PRODUCTIVITY POTENTIAL AND COMPETITIVENESS OF WINTER WHEAT VARIETIES IN MIXTURES

Tishchenko V. M., Kolesnik A. V., Batashova M. Ye.

INTRODUCTION

Winter wheat breeding has made recent progress in improving the individual productivity of plants by applying various methods for selecting genotypes in hybrid populations. As a result, the vast majority of modern wheat varieties are pure lines in comparison to the old multi-line varieties¹. The advantages of one-genotype variety are obvious: high productivity of the plants in favorable environments for the genotype, total resistance of plants to certain pathogens, genetically determined resistance to certain abiotic factors, simultaneous passage of organogenesis phases. Nevertheless, the successful implementation of the genotype into high yield results is possible only under sufficiently favorable growing conditions for its growth and development, which may limit the cultivation area of this variety². Farmers in regions with unsustainable farming conditions often mix two or more different varieties to ensure future crop stability³. This practice is being successfully developed and applied in various climatic conditions^{4,5} around the world. Among the advantages of varietal mixtures, their ability to withstand the spread of diseases due to the combination of varieties with resistance to various races of the pathogen comes to the first place^{6,7,8,9}. Also,

¹ Bonjean A.P., Angus W.J. The world wheat book. A history of wheat breeding. Paris : Laroisier Publishing and Andover: Intercept. 2001. 1131 p. DOI 10.1006/anbo.2001.1537

² Faraji J. Wheat cultivar blends: A step forward to sustainable agriculture. *African Journal of Agricultural Research*. 2011. № 6(33). P. 6780–6789.

³ Cowger C., Weisz R. Winter wheat blends (mixtures) produce a yield advantage in North Carolina. *Agronomy Journal*. 2008. № 100(1). P. 169–177. DOI 10.2134/agronj2007.0128

⁴ Finckh M.R., Gacek E.S., Goyeau H., Lannou C., Merz U., Mundt C.C., Munk L., Nadziak J., Newton A.C., de Vallavieille-Pope C., Wolfe M.S. Cereal cultivar and species mixtures in practice. *Agronomie: Plant Genetics and Breeding*. 2000. № 20. P. 813–837.

⁵ Wolfe M.S. Variety mixtures in theory and practice. Scottish Crop Res. Inst., Invergowrie, Dundee, Scotland. 2001. URL: <http://www.scri.sari.ac.uk/TiPP/Mix/Booklet/default.htm> (assessed 26 June 2007; verified 23 Oct. 2007).

⁶ Cowger C., Mundt C.C. Effects of wheat cultivar mixtures on epidemic progression of *Septoria tritici* blotch and pathogenicity of *Mycosphaerella graminicola*. *Phytopathology*. 2002. № 92, P. 617–623. DOI 10.1094/PHYTO.2002.92.6.617

⁷ Mundt C.C. Use of multiline cultivars and cultivar mixtures for disease management. *Annu. Rev. Phytopathol.* 2002. 40. P. 381–410.

there is an increase in the competitive ability of mixed varieties to weeds^{10,11}. In some studies, a 10–20% of increase in the yield of mixtures in comparison with their pure varietal counterparts is noted, especially under stressful environmental conditions, while in favorable years there are no significant differences¹².

Currently, there are three different points of view on the relationship between the competitiveness of a genotype in mixture and its productivity in pure line: 1) the productivity of a variety is negatively related to its competitive ability, therefore, in breeding, preference should be given to slightly competitive varieties tolerant to high density growing^{13,14,15,16,17} in these cases, aggressive genotypes suppress others which are high productive in pure line and effective selection from the mixture in the presence of competition is impossible; 2) some researchers note that there is no connection between the productivity of a genotype in pure line and its competitive ability in a mixture¹⁸; 3) others note this relationship is positive¹⁹.

The effects of intraspecific genotype competition between plants in agroecosystems sometimes play a key role, but, unfortunately, are not taken into account in breeding practice, which significantly reduces and sometimes

⁸ Newton A.C., Hackett C.A., Swanston J.S. Analysing the contribution of component cultivars and cultivar combinations to malting quality, yield and disease in complex mixtures. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2008. № 88. P. 2142–2152.

⁹ Newton A.C., Guy D.C. The effects of uneven, patchy cultivar mixtures on disease control and yield in winter barley. *Field Crops Research*. 2009. № 110. P. 225–228.

¹⁰ Andrew I.K.S., Storkey J., Sparkes D.L. A review of the potential for competitive cereal cultivars as a tool in integrated weed management. *Weed Res.* 2015. 55, № (3). P. 239–248. DOI 10.1111/wre.12137

¹¹ Andrew I.K.S., Storkey J. Using simulation models to investigate the cumulative effects of sowing rate, sowing date and cultivar choice on weed competition. *Crop Protection*. 2017. № 95, P. 109–115. DOI 10.1016/j.cropro.2016.05.00

¹² Swanston, J.S. Newton A.C., Brosnan J.M., Broadhead A., Glasgow E. Determining the Spirit Yield of Wheat Varieties and Variety Mixtures. *Journal of Cereal Science*. 2005. № 42. P. 127–134.

¹³ Guzhov Yu.L., Komar O.A. Competitiveness of plants of wheat varieties having different stem lengths when sowing in a mixture and separately. *VASKhNIL Reports*. 1981. 1, № 6. (rus).

¹⁴ Chekalin N.M., Yakovlev V.L., Varlakhov M.D. Report II. The effect of genotypic and environmental competition on the quantitative traits of peas. *Genetics*. 1983. 19, № (8). P. 1308–1311 (rus)

¹⁵ Donald C.M. The breeding of crop ideotypes. *Euphytica*. 1968. № 17(3). P. 385–403.

¹⁶ Fasoulas A. Correlation between auto-, allo- and nilcompetition and their implication in plant Breeding. *Euphytica*. 1990. № 50(1). P. 57–62.

¹⁷ Hamblin J., Rowell J.G. Breeding implication of the relationship between competitive ability and pure culture yield in self-pollinated grain crops. *Euphytica*. 1975. № 24(1). P. 221–228.

¹⁸ Gedge D.L. et al. Influence of intergenotypic competition on seed yield of heterogeneous soybean lines. *Crop Sci.* 1978. № 18(2). 233 P.

¹⁹ Nikitenko G.F., Gorkov V.P. Features of the selection of elite plants on continuous ordinary crops. *Selection and seed production*. 1976. № 2. P. 66–68. (rus)

nullifies the selection efficiency in the early breeding stages²⁰. With growing winter wheat plants in a selection nursery with generally accepted density, the variability will be mainly determined by the genotype variance of competitive ability, which suppresses genotype expression^{21,22}. With low density plant growing the competition between plants for soil and air nutrition and moisture is reducing or completely eliminating, which is actually practiced in breeding. In this case, one of the reasons of low efficiency of individual selection is ignoring the coenotic component of the productivity of agrophytocenosis, because selection is carried out at organism level, and the final assessment of breeding material in variety testing is carried out on coenotic level²³. So, it was shown that plants with high potential productivity are not sources of highly productive populations^{24,25}.

Thus, in increasing the efficiency of selection, the main problem is the identification of the genotype by phenotype, to solve which it is most important to remove the “noise” of environmental and genotypic competition. “Noise” usually means the variability that prevents extrapolating the productivity of an individual plant in population to the productivity of a unit area of cenosis^{26,27,28}.

1. Productivity of wheat plants under intraspecific genotypic competition

The objective of this study was to investigate the possibility of realization of productivity by wheat plants in conditions of intraspecific

²⁰ Chekalin N.M., Yakovlev V.L., Varlakhov, M.D. Genotypic and environmental competition in peas (*Pisum sativum* L.). Report I. The effect of genotypic competition on seed productivity in peas. *Genetics*. 1983. № 19(8). P. 1301–1307. (rus)

²¹ Dragavtsev V.A. New principles for the selection of genotypes by quantitative traits in plant breeding. *Genetics of quantitative traits of agricultural plants*, Moscow : Science. 1978. P. 5–9. (rus)

²² Dyakov A.B., Dragavtsev V.A. Competitiveness of plants according to the breeding. Report 1. Reliability of the assessment of genotypes by phenotypes and the way to increase it. *Genetics*. 1975. № 11(5). P. 11–22. (rus)

²³ Dolotovskiy I.M. Genetic and breeding aspects of the mutual influence of plants. Ufa : BFAN USSR. 1987. 102 p. (rus)

²⁴ Smalko A.A. Mathematical analysis of the relationship between the productivity of plants and their populations. *Genetics of quantitative traits of agricultural plants*, Moscow : Science. 1978. P. 34–47. (rus)

²⁵ Chekalin N.M., Belyaeva E.G. Variability of characters in winter wheat populations depending on the type and direction of selection. *Breeding and Seed Production*. 1986. № 2. P. 15–16. (rus)

²⁶ Dragavtsev V.A., Shkel N.M. Problems of increasing the efficiency of selection in plants. *Biol. fundamentals of breeding for productivity*, Tallinn. 1981. P. 102–105. (rus)

²⁷ Kononov Yu.B., Al-Sobakhi S.S. Forecast of the effectiveness of selection from crops of various densities in varieties of spring soft wheat. *TSHA Reports*. 1983. № 5. P. 43–50. (rus)

²⁸ Maltsev A.V., Dragavtsev V.A., Burdun A.M. Effects of plant interactions in phytocenoses. St. Petersburg. 1991. 44 p. (rus)

genotypic competition. In this study, we assessed the competitiveness of four varieties of winter wheat on the basis of our own experiments and theoretical developments, we set the following goals: to describe the competitiveness of the varieties of winter wheat and the relationship of competitiveness with yield and some agronomic parameters and indices used in breeding; c) to search for simple traits and more complex indices that could play the role of markers of plant productivity for the selection both in the presence and absence of competition; d) to study the possibility of using component mixtures of low-competitive varieties with different levels of quality in the technology of growing winter wheat in order to increase productivity.

The experiment was carried out at the research field of Plant Breeding Centre of Poltava State Agrarian Academy in Poltava region of Ukraine in 2017–2018. This region is situated in Forest-Steppe climatic zone of Ukraine with 562 mm of annual rainfall, characterized by continental climate with frost winters, spring delays and summer droughts and in whole by very unstable environmental conditions.

As a material for research, four winter wheat varieties were taken: Levada, Redut, Dolya and Venera. The seeds of each variety were sown: (i) in mixtures according to the diallelic scheme; (ii) in mixture of four varieties in equal quantities and (iii) in pure variety. The plot size was 16.5 m², four replications.

Before harvesting, 50 plants of each variety from mixture plots and 50 plants from pure varieties plots were randomly selected for measuring agronomic parameters: productive tillering (PT), plant height (H), grain weight per ear (GW), dry stem weight (SW). The some indices were used for plant productivity study: linear ear density (LED) = number of grains per ear / ear length, Poltavskii index (PI) = grain weight per ear / last internode length²⁹.

The competitiveness of winter wheat varieties was determined, on the one hand, as the change of trait value of variety in mixture in comparison with trait value of pure variety (ΔX_i), and on the other hand, as the change of trait value in mixture of varieties in comparison with the value of this trait in pure varieties (ΔX_j). In this experiment, trait values were calculated as follows for each variety:

$$\Delta X_{iL} = (XL(D) + XL(R) + XL(V)) / 3XL(L) \cdot 100 - 100, \quad (1)$$

$$\Delta X_j = (XD(L) + XR(L) + XV(L)) / (XD(D) + XR(R) + XV(V)) \cdot 100 - 100, \quad (2)$$

where, ΔX_{iL} is the deviation of trait of variety L in mixture from pure line; XL (D) ... XL (V) – variety L in mixtures with other varieties; XL (L) – pure variety L; ΔX_{jL} – deviation of varieties in mixtures with variety L from

²⁹ Tishchenko V.N., Chekalin N.M. Genetic principles of adaptive breeding of winter wheat in the forest-steppe zone. Poltava. 2005. 270 p. (rus)

pure lines; XD (L) ... XV (L) – varieties in mixtures with variety L; XD (D) ... XV (V) – pure varieties.

Coefficient of competitiveness (CC) of varieties in four-component mixture was calculated by the formula:

$$CC = X_{mix} / X_{mono}, (3)$$

where X_{mix} is the trait value for each variety in the mixture, X_{mono} is the trait value in pure line. To determine the effects of + or - compensation the plant productivity of variety mixtures was compared with the plant productivity of pure varieties.

Table 1 shows the characteristics of the varieties used in the experiment by yield and the most important quantitative characteristics and indices. By yield, the varieties in descending order were as follows: Levada, Venera, Redut, Dolya. According to other characteristics and indices, the arrangement of varieties was somewhat different (Table 1). Levada was superior to other varieties also in such a valuable traits as productive tillering winter hardiness.

Table 1

Characteristics of winter wheat varieties involved in the study

Traits and indices	Varieties			
	Levada	Dolya	Redut	Venera
Type	Erithrosperrum	Ferrugineum	Erithrosperrum	Lutescens
Yield, t/ha	6,18	4,12	5,45	5,94
Vegetation period	middle-ripening	early-ripening	middle-ripening	middle-ripening
Productive tillering (PT)	5,1	4,3	4,3	4,1
Plant height (PH), cm	95	89	90	99
Grain weight /ear (GW), g	1,6	1,2	1,6	1,6
Stem weight (SW), g	1,2	1,2	1,3	1,6
Linear ear density (LED)	4,3	3,9	4,4	3,9
Poltavskii index (PI)	5,1	4,6	3,0	5,1
Winter hardiness, score from 1 to 9	9	8	8	7

Table 2 presents results of study of competitiveness of winter wheat varieties in mixtures and pure line by some agronomic parameters and indices.

Grain weight/ear (GW). According to estimation the difference of GW in mixture and pure variety, the lowest-yielding variety Dolya had the highest competitiveness ΔX_i , and the highest-yielding Levada variety had the least negative competitiveness. Venera's competitiveness ranked second and had a significant excess in GW in mixture compared to pure variety, and Redut showed zero competitiveness, i.e. there was no difference between mixture and pure variety. This result is confirmed by the analysis of ΔX_j .

The highest increase in GW of varieties was observed in a mixture with Levada, and the lowest – in mixture with Venera and Dolya.

Table 2

**Competitiveness of winter wheat varieties
by agronomic parameters and indices**

Variety	Levada	Dolya	Redut	Venera	ΔX_i	ΔX_j
Grain weight/ear (GW), g						
Levada	1,6	1,6	1,4	1,6	- 4,167	20,455
Dolya	1,5	1,2	1,5	1,4	22,222	4,167
Redut	1,8	1,6	1,6	1,4	0,000	11,364
Venera	2,0	1,8	1,8	1,6	16,667	0,000
Stem weight (SW), g						
Levada	1,2	1,2	1,0	1,2	- 5,556	19,512
Dolya	1,4	1,2	1,4	1,2	11,111	0,454
Redut	1,6	1,4	1,3	1,2	7,672	7,500
Venera	1,9	1,7	1,9	1,6	14,583	2,703
Linear ear density (LED)						
Levada	4,3	4,3	4,6	4,6	4,651	8,197
Dolya	4,4	3,9	4,3	4,7	14,513	- 0,794
Redut	4,4	4,2	4,4	4,0	- 4,545	7,438
Venera	4,4	4,0	4,1	3,9	6,838	5,263
Poltavskii index (PI)						
Levada	51	55	49	48	- 0,654	40,945
Dolya	61	46	59	55	26,812	26,515
Redut	57	55	30	43	72,222	10,135
Venera	61	57	55	51	13,072	19,685
Productive tillering, pc.						
Levada	5,1	5,0	4,2	4,4	- 11,111	7,087
Dolya	4,2	4,3	3,8	3,6	- 10,078	0,000
Redut	4,7	4,5	4,3	3,7	0,000	- 15,556
Venera	4,7	4,0	3,6	4,1	0,000	- 14,599

Coefficient of competitiveness (CC) had shown that genotypes with $CC > 1$ had increased trait parameters in mixtures in comparison with pure varieties. Genotypes with $CC < 1$, respectively, had reduced trait parameters in mixture compared to pure varieties (Table 3). Thus, varieties Venera and Dolya had a positive competitiveness (> 1), and varieties Redut and Levada – negative (< 1), that confirmed results from ΔX_i and ΔX_j .

Stem weight (SW). According to estimation the ΔX_i and ΔX_j values, the highest competitiveness ΔX_i was observed in Venera variety; Dolya and Redut varieties also had positive competitiveness. High-yielding variety Levada had as negative competitiveness as in GW. These results are fully confirmed by the results of CC in 4-components mixture.

Table 3

**Coefficient of competitiveness (CC) of winter wheat varieties
in 4-components mixture by agronomic parameters and indices**

Variety	GW			SW			LED			PI			PT		
	Mix	Pure	CC	Mix	Pure	CC	Mix	Pure	CC	Mix	Pure	CC	Mix	Pure	CC
L*	1,4	1,6	0,88	1,0	1,2	0,83	4,1	4,3	0,95	4,7	5,1	0,92	3,8	5,1	0,75
D*	1,3	1,2	1,08	1,2	1,2	1,0	4,0	3,9	1,03	5,1	4,6	1,11	4,1	4,3	0,95
R*	1,5	1,6	0,94	1,3	1,3	1,0	4,2	4,4	0,96	4,7	3,0	1,57	3,6	4,3	0,84
V*	2,0	1,6	1,25	1,9	1,9	1,19	4,3	3,9	1,10	6,2	5,1	1,22	3,5	4,1	0,85
Av	1,55	1,5	1,03	1,35	1,35	1,02	4,15	4,13	1,01	5,18	4,45	1,16	3,75	4,45	0,84

* L – Levada, D – Dolya, R – Redut, V – Venera

Linear ear density (LED). The highest positive competitiveness ΔX_i in linear spike density (LED) was in Dolya variety, then Venera and Levada, and the lowest negative competitiveness was in Redut variety. According to the 4-components mixture, the positive CC had varieties Dolya and Venera, and Levada and Redut had negative CC, although the difference between all varieties in mixture and pure varieties was small. In other words, LED has reacted weakly to the presence or absence of genotype competition.

Poltavskii index (PI). A detailed description of this new index is given by, which was successfully used for selection of winter wheat genotypes at early breeding stages. Variety Redut has showed high competitiveness ΔX_i by PI in mixture, but in pure variety PI was low (3.0) compared to 4.6 ... 5.1 in other varieties. A negative low ΔX_i and high positive ΔX_j of PI of Levada variety has indicated the extremely low competitiveness of Levada by this valuable selection index. Varieties Dolya and Venera had a positive average competitiveness ΔX_i of PI. This distribution of varieties in diallelic mixtures completely coincides with their assessment in 4-component mixture. On average, the value of PI in mixtures had significantly exceeded pure varieties on 14%. It should be noted that the differences between the varieties by

competitiveness of Poltavskii index (PI) are more significant than by the parameters discussed above.

Productive tillering (PT). This valuable selection trait was characterized by the fact that all varieties in two-component mixtures turned out to be uncompetitive. A similar and even clearer result was obtained in a 4-component mixture - all 4 varieties had $CC < 1$. On average, the value of PT in mixtures was less than in pure varieties by 18,7%.

Among the 4 winter wheat varieties studied, significant differences were noted in competitiveness. The effect of competition on five traits and indices related to grain productivity was studied. By such parameters as, grain weight / ear (GW), stem weight (SW) and breeding indices (Poltavskii index (PI) and index of linear ear density (LED)), significant differences were noted between varieties competitiveness. According to GW and LED, the most plus-competitiveness was possessed by the lowest-yielding, early-ripening, short-stem variety Dolya; the plus-competitiveness on these traits was shown by the relatively high-yielding variety Venera; the lowest negative competitiveness was observed in the high-yielding variety Levada and medium-yielding variety Redut. Blending of varieties adversely affected the productive tillering of all varieties in which negative competitiveness was observed on this trait.

Overcompensation (+ ; -). The effects of overcompensation were determined by the deviation of the actual yield of mixtures from the theoretical yield, calculated by the average yield of pure varieties. If the actual yield exceeded the theoretical one, it was interpreted as plus-overcompensation, and if the actual yield was lower than the theoretical one, then it was attributed to minus-overcompensation. As can be seen from Table 4, in most combinations of mixtures an overcompensation effect was observed, and Levada+Venera mixture had highest yield that was exceeded any pure variety. In comparing the actual yield of mixture with the yield of the best component in mixture, either the absence of reliable overcompensation or the presence of negative over-compensation was recorded.

When comparing actual and theoretical productivity, the positive overcompensation was noted in five combinations of mixtures, and the negative over-compensation was noted only in two combinations. The mutual inhibition of the components was especially strong in the Levada+Redut mixture (- 81.3%). For practical purposes, only the Levada+Venera combination can be present of certain interest.

It is known that plants with high potential productivity are not sources of highly productive populations, which is due to the effects of intraspecific genotype competition between plants in agrocenosis, which sometimes play a decisive role, but, unfortunately, are often not taken into account in breeding practice, which significantly reduces, and sometimes reduces to zero, the selection efficiency in the early breeding stage. For increasing the efficiency of selection, the main problem is the identification of the genotype

by phenotype, to solve which it is important to remove the “noise” of environmental and genotypic competition. “Noises” usually mean the variability that prevents extrapolating the productivity of an individual plant in population to the productivity of a unit area of cenosis³⁰.

Table 4

Overcompensation effects defined by comparing the yield of varieties in pure line and mixture

№	Mixture of varieties	Yield of mixture, t/ha	± to the best variety		± to the average of varieties	
			t/ha	%	t/ha	%
1	Levada + Dolya	5,58	- 0,60	- 10,8	+ 0,43	+ 7,7
2	Levada + Venera	6,66	+ 0,48	+ 7,2	+ 0,60	+ 9,0
3	Levada + Redut	3,21	- 2,97	- 92,5	- 2,61	- 81,3
4	Dolya + Redut	4,24	- 1,21	- 28,5	- 0,55	- 13,0
5	Dolya + Venera	5,94	0,0	0,0	+ 0,91	+ 15,3
6	Redut + Venera	5,88	- 0,06	- 1,0	+ 0,46	+ 7,8

2. Variability of quantitative traits of winter wheat varieties in mixture and in pure-lines

This report presents the results of studies of 4 varieties of winter wheat in its pure form and in diallelic mixtures with respect to the average yield of “pure components” and shows the formation of grain quality in component mixtures, which is very important in the milling and baking industries.

In the experiment of this report in pure and competitive mixtures, the yield of varieties was calculated. The highest yield in pure-lines was noted in the variety Radyvonivka, which amounted to 5.93 t/ha. The lowest yield in pure-lines in the experiment was in the variety Sharada, the level of which was 4.37 t/ha, that is, 1.56 t/ha less than the variety whose yield was maximum.

Table 5

Yield of winter wheat varieties in pure-lines and mixture (t/ha)

Variety	Sharada	Ariivka	Karmelyuk	Radyvonivka	Mixture of 4 varieties
Sharada	4,37	4,60	4,33	4,70	6,37
Ariivka	4,60	4,37	4,80	4,97	6,37
Karmelyuk	4,33	4,80	5,67	5,10	6,37
Radyvonivka	4,70	4,97	5,10	5,93	6,37

A high level of productivity was noted in mixtures (Radyvonivka + Karmelyuk) – 5.10 t/ha; (Radyvonivka + Ariivka) – 4.97 t/ha; (Karmelyuk + Ariivka) – 4.80 t/ha; (Sharada + Ariivka) – 4.60 t/ha; (Sharada + Radyvonivka) – 4.70 t/ha. In the experiment, such a feature was noted that

³⁰ Essah S.Y.C., Stoskopf N.C. Mixture performance of phenotypically contrasting barley cultivars. Can. J. Plant Sci. 2001. № 82. P. 1–6.

some varieties in mixtures increased the yield by experience, and in some they decreased. So, the varieties Sharada, Ariivka in mixtures: Sharada + Ariivka; Sharada + Radyvonivka; Ariivka + Karmelyuk; Ariivka + Radyvonivka increased productivity according to the pure-lines, and in mixtures Karmelyuk + Sharada; Karmelyuk + Ariivka; Karmelyuk + Radyvonivka, on the contrary, yield according to the pure-lines decreased.

Plus compensation in relation to the average yield of “pure components” was observed in four mixes, with an excess of 0.44 to 2.00 t/ha. The results of plus compensation can be used both in the practical cultivation of varieties-mixtures (Sharada; Ariivka; Karmelyuk; Radyvonivka), and to create multi-linear varieties. We believe that with the involvement of a wider range of varieties and breeding lines of winter wheat in the study, it is possible to select components for mixtures that provide increased yield, crop stability and higher grain quality.

One of the main traits of the yield potential is the grain weight per ear. In the experiment, the level of formation of this trait ranged from 1.18 g (Sharada + Ariivka) to 1.26 (Sharada + Karmelyuk) (Table 6). Only 2 cases were noted when a decrease in grain weight was observed in 2 component mixtures (Sharada + Ariivka) and 4 component mixtures (Sharada + Ariivka + Radyvonivka + Karmelyuk) by 0.9 ± 0.4 g, and in other cases it increased in relation to pure-lines.

Table 6

Variability of productivity parameters of winter wheat variety Sharada in pure-line and in mixtures

Parameters	Sharada pure-line	Sharada + Ariivka	Sharada + Karmelyuk	Sharada + Radyvonivka	4-varieties mixture
Y (t/ha)*	4,37	4,33	4,80	5,10	6,37
H (sm)	74,8 ± 1,4	72,5 ± 0,8	66,9 ± 1,6	69,4 ± 1,1	72,2 ± 1,2
TSI	3,4 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,2 ± 0,1
EL	4,9 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,6 ± 0,1
SE	16,3 ± 0,3	17,1 ± 0,3	17,5 ± 0,2	17,2 ± 0,3	16,3 ± 0,3
GW	1,21 ± 0,1	1,18 ± 0,01	1,26 ± 0,03	1,24 ± 0,01	0,90 ± 0,04
GE	37,4 ± 1,6	39,8 ± 1,6	39,5 ± 1,0	39,6 ± 1,1	30,6 ± 1,3
TGW	32,2 ± 0,6	29,8 ± 0,8	31,8 ± 0,6	31,6 ± 0,8	29,5 ± 1,2

*Y – t/ha; H – plant height, sm; TSI – thickness of the second internode, mm; EL – ear length, sm; SE – number of spikelets per ear, pc.; GW – grains weight per ear, g; GE – grain number per ear, pc.; TGW – thousand grains weight, g

For the Ariivka variety, a decrease in this trait was noted in almost all component mixtures provided for in the experiment by grain weight. If in pure-line it was 2.6 ± 0.1 g, then in other component mixtures, a tendency to decrease was noted (Table 7).

According to Karmelyuk variety, the level of grain weight formation per ear in pure-line was 1.5 ± 0.1 g, and in 2-component mixtures (Karmelyuk + Sharada) this indicator increased to the level of 1.7 ± 0.1 g (Table 8).

In 2-component mixtures (Karmelyuk + Radyvonivka) the value of this trait decreased by a small percentage. We explain the increase in grain weight in the 2-component mixture (Karmelyuk + Sharada) by the difference in plant height, that is, in this mixture, obviously, there was more lighting for Karmelyuk and it formed a high level of stem weight.

Table 7

Variability of productivity parameters of winter wheat variety Ariivka in pure-line and in mixtures

Parameters	Ariivka pure-line	Ariivka +Sharada	Ariivka + Karmelyuk	Ariivka + Radyvonivka	4-varieties mixture
Y(t/ha)*	4,37	4,60	4,80	4,97	6,37
H (sm)	77,9 ± 1,1	83,7 ± 0,8	80,8 ± 1,2	84,2 ± 1,9	80,4 ± 1,2
TSI	4,2 ± 0,1	4,0 ± 0,1	4,1 ± 0,1	3,9 ± 0,1	3,5 ± 0,1
EL	8,6 ± 0,1	8,4 ± 0,1	8,3 ± 0,1	8,6 ± 0,2	8,4 ± 0,2
SE	20,3 ± 0,2	20,4 ± 0,3	19,6 ± 0,3	19,2 ± 0,3	18,1 ± 0,4
GW	2,6 ± 0,1	2,4 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,02 ± 0,1
GE	62,5 ± 1,6	58,7 ± 1,3	56,7 ± 1,6	55,9 ± 2,1	51,8 ± 2,1
TGW	41,1 ± 0,8	40,9 ± 0,9	40,01 ± 0,8	39,9 ± 0,9	38,7 ± 1,01

Table 8

Variability of productivity parameters of winter wheat variety Karmelyuk in pure-line and in mixtures

Parameters	Karmelyuk pure-line	Karmelyuk +Sharada	Karmelyuk + Ariivka	Karmelyuk + Radyvonivka	4-varieties mixture
Y(t/ha)*	5,67	4,33	4,80	5,10	6,37
H (sm)	80,02 ± 2,8	86,0 ± 1,0	93,3 ± 1,0	95,2 ± 1,6	91 ± 1,5
TSI	3,4 ± 0,1	3,3 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,5 ± 0,1
EL	7,9 ± 0,1	7,7 ± 0,1	7,6 ± 0,1	7,3 ± 0,1	7,7 ± 0,1
SE	16,9 ± 0,3	17,2 ± 0,2	17,0 ± 0,3	16,2 ± 0,3	17,2 ± 0,2
GW	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,6 ± 0,06
GE	40,6 ± 1,5	42,7 ± 1,1	39,6 ± 1,3	34,3 ± 1,5	40,6 ± 1,3
TGW	37,7 ± 1,1	40,7 ± 0,9	38,3 ± 0,8	37,9 ± 0,9	39,3 ± 0,6

The level of formation of the trait “grain weight per ear” in a pure-line Radyvonivka was 2.2 ± 0.1 g and in mixtures in only one case (Radyvonivka + Sharada) the level of grain weight per ear increased, and in other cases, this indicator decreased in relation to pure-line (Table 9).

The number of grains per ear is one of the main traits of the formation of the yield potential of winter wheat varieties. In the experiment, the level of formation of this trait in Sharada was 37.4 ± 0.6 g relative to pure-line, and in 2-component mixtures this indicator increased to the level of 39.8 ± 1.6 g. It should be noted that in the 4-component mixture, there was a sharp decrease in the number of grains per ear to 30.6 ± 1.3 g.

Table 9

**Variability of productivity parameters of winter wheat variety
Radyvonivka in pure-line and in mixtures**

Parameters	Radyvonivka pure-line	Radyvonivka +Sharada	Radyvonivka + Ariivka	Radyvonivka + Karmelyuk	4-varieties mixture
Y(t/ha)*	5,93	4,70	4,97	5,10	6,37
H (sm)	94,4 ± 1,0	96,3 ± 0,7	97,0 ± 1,0	104,8 ± 0,9	101 ± 1,4
TSI	3,8 ± 0,1	4,01 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,8 ± 0,04
EL	9,1 ± 0,2	9,04 ± 0,1	8,2 ± 0,2	8,2 ± 0,2	8,0 ± 0,1
SE	18,8 ± 0,3	19,2 ± 0,3	17,8 ± 0,3	17,5 ± 0,3	17,5 ± 0,2
GW	2,2 ± 0,1	2,3 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,05
GE	49,4 ± 1,6	52,2 ± 1,8	46,1 ± 1,7	42,5 ± 1,9	41,3 ± 1,3
TGW	45,5 ± 0,8	44,8 ± 0,8	40,7 ± 0,8	42,9 ± 0,7	42,0 ± 0,5

In 4-component mixtures, the number of grains per ear in Karmelyuk variety in relation to pure-line was stable and amounted to 40.6 ± 1.5 g, and in 2-component mixtures (Karmelyuk + Sharada) we observed an increase in the trait to 42.7 ± 1.1 g., in 2 other cases, a decrease in the trait was observed in relation to pure-line – 34.3 ± 1.5 g.

For Radyvonivka variety, the number of grains per ear decreases in relation to pure-line from 49.4 ± 1.6 g to 41.3 ± 1.3 g, except for 2-component mixtures (Radyvonivka + Sharada) where the trait was 52 ± 1.8 .

Grain quality of winter wheat varieties in competitive mixtures

Grain quality of winter wheat is the main criterion for evaluating the variety and therefore has a direct relationship with the traits of grain productivity.

In the CIS countries, three groups of soft wheat are distinguished by the technological properties of grain: strong, valuable and weak. Strong wheat contains the maximum amount of protein (at least 14%) and high-quality gluten (28% with Index of gluten deformation = 45–75), forms a dough that can withstand intensive kneading and prolonged fermentation, provides a high volume of bread.

Valuable wheat gives good quality bread, but they can not be improvers. The three quality groups of winter wheat varieties – strong, valuable and filler – since 2003 added a group of superstrong wheat with specific physical and technological parameters of grain quality, the first of which was the Panna variety, obtained by crossing the highly winter-resistant Odom variety with the high-quality Odesska chervonokolosa variety.

Such high grain quality parameters as Panna have only Canadian spring wheat variety Glen Lea. Panna differs from all other varieties of strong wheat in the presence of four new for Ukraine alleles of the storage proteins Gld 1A10, Gld 1B15, Gld 6B4 and Glt 1B5 and a sufficiently high resistance to grain germination in ear at the final stage of maturation.

The objective of the experiment was also to investigate the level of grain quality formation of the studied varieties of winter wheat. We included two parameters in the grain quality: the protein content (%) and gluten content

(%). According to the analysis data (Table 10), in terms of protein content, the Sharada variety in the experiment with 2-component mixtures formed an increased protein content from 15.2 to 16.2 in relation to pure-line, and a decrease in protein content by a slight percentage in relation to pure-line.

Table 10

Protein content of winter wheat varieties in mixture, %

Variety	Sharada	Ariivka	Karmelyuk	Radyvonivka	4-varieties mixture
Sharada	16,1	15,2	16,2	16,0	15,5
Ariivka	13,6	13,7	14,3	13,6	14,7
Karmelyuk	12,2	12,4	12,3	12,7	13,3
Radyvonivka	13,7	13,0	12,0	14,6	12,1
Mean					13,9

In the experiment, in relation to pure-line in 2-component mixtures, the Ariivka variety reduced the protein content to 13.6, and only in the Karmelyuk + Ariyevka mixture did it increase from 13.7 to 14.3. Karmelyuk in the experiment in 2-component mixtures increased the protein content in relation to pure-line, and in the mixture (Sharada + Karmelyuk) there was a decrease to 12.2. It should be noted that in the 4-component mixture, the Karmelyuk variety formed the highest protein content, and the Radyvonivka variety in the experiment on the protein content in all mixtures reduced the protein content in relation to pure-line from 14.6 to 12.0%.

In the experiment on gluten content (Table 11), pure-line varieties had a high gluten content, and in mixtures this parameter decreased. So, for Sharada, the gluten content in pure-line was 35.0% and in 2-component mixtures (Ariivka + Sharada) – 33.3%, in 4-components mixture – 33.7%.

Table 11

Gluten content of winter wheat varieties in mixtures, %

Variety	Sharada	Ariivka	Karmelyuk	Radyvonivka	4-varieties mixture
Sharada	35,0	33,3	37,0	35,7	33,7
Ariivka	30,0	29,0	30,5	29,1	31,8
Karmelyuk	24,6	25,3	25,8	26,9	28,3
Radyvonivka	28,9	27,2	24,3	31,3	25,2
Mean					29,7

It should be noted that in Ariivka variety, in the experiment on the gluten content in all mixtures, an increase in this parameter with respect to pure-line from 29.0 to 31.8% was observed. And in the varieties Karmelyuk and Radyvonivka, on the contrary, a decrease in this parameter was observed in relation to pure-line.

3. Indirect methods for estimation of winter wheat lines and varieties

The left-bank forest-steppe Ukraine is major producer of winter wheat. It is characterized by continental climate with frost winters, spring delays, and summer droughts and in whole by very unstable environmental conditions. Therefore the winter wheat grain production varies by years. The main causes of this are low resistance to frost and others abiotic and biotic factors. In Poltava region the modern commercial cultivars of Ukrainian and Russian breeding are cultivated and characterized by high productivity but low frost resistance. The creation of new intensive cultivars, with adaptation to the forest-steppe climate varying, demands special approaches to winter wheat breeding programs. A new program of selection and genetic research has been developed in our centre since 1999 based on ecological and genetic approach. It is aimed at creating cultivars with improved parameters of yield, quality, adaptability and other useful characteristics. For the purpose of improvement of breeding process the method of indirect estimation of accessions is applied. The traits and indexes that have close genetic correlations with productivity traits are used for selection of accessions at early stages of breeding. The selection of accessions by desirable parameters is provided by cluster analysis. The application of indirect selection on the early winter wheat breeding by optimal combinations of useful traits in one genotype will provide effective breeding for high spike productivity.

Winter wheat is characterized by autumn-winter-spring environment factors that influence on productivity: frost resistance, presence of genes of sensibility to photoperiod, necessity of definite duration of vernalization, "per se" genes and others. The level of adaptation of wheat plant to limited environment factors is defined by photoperiodic sensibility and duration of vernalization period. The new estimation procedure of photoperiodic sensibility with the using of three autumn sowing dates: early, optimal and late has been implemented in our breeding practice.

For detection of necessity definite duration of vernalization period for different lines and cultivars the method of artificial delay of spring vegetation (Medinets method) is actively used. Genotype differences between lines generally are reflected in the number of plants which survived and on productivity accordingly. This method allows choosing genotypes and selecting accessions by the level of photoperiodic sensitivity and duration of vernalization period for specific environmental conditions. The technology of individual and family selection under limiting environmental factors became promising way of plant breeding.

The elaboration and application these new approaches in winter wheat breeding allow the little team of our breeding centre during a short time to create unique breeding material, 14 cultivars which are in National Catalogue and characterized by high adaptive properties, grain quality and productivity.

Every year 300–350 accessions of winter wheat and others crops are multiplied and studied. In our collections the main place is held by the donors and sources of special useful characteristics such as resistance to pathogen race, morphological traits, resistance to unfavorable environmental factors (frost and drought resistance of winter wheat cultivars) and others. Some of cultivars, that are cultivated now, were created using the accessions of world genetic collection in hybridizations. For example, winter wheat Levada was created by step hybridization of Ukrainian cultivar Mironovskaya 808 with Bulgarian Pliska and the obtained line 140 was crossed with modern Ukrainian cultivar Albatros odesskiy.

Global climate changes exert influence on winter wheat cultivation, main cereal of left-bank forest-steppe Ukraine. This region is characterized by instability of weather conditions, especially in autumn-winter-spring period. Thus to get the stable yield each year independently of winter conditions it is necessary to use winter wheat varieties which are characterized by high level of adaptation. With this aim in our Research Plant Breeding Centre the breeding program of the creation of productivity winter wheat cultivars with great winter resistance is developed.

First in Poltava region conditions the methods of winter hardiness estimation of winter wheat varieties and lines have been elaborated and implemented. It has been proposed that the main components in winter hardiness are photoperiodic sensibility and vernalization period. One of the methods is the using different sowing term and the analysis of photoperiodic sensibility of plants. Another is the analysis of vernalization period duration in conditions of hand-made delay of vegetation in spring time. Genotype differences between lines generally are reflected in the number of plants which survived and on productivity accordingly.

The researches according to indirect methods of winter hardiness estimation have been carried out at Poltava State Agrarian Academy during last 20 years. The method of indirect estimation of photoperiodic sensibility (PPS) and duration of vernalization period (DVP) were developed. The basis of PS estimation is sowing terms and the basis of DVP estimation is the time of renewal spring vegetation.

Winter wheat varieties significantly are different according to duration of vernalization period from 15 to 60 days and more. It is known that demand in DVP is controlled by genes *Vrd1* and *Vrd2* and less demand in DVP predominates (20–30 days) (Fayt, 2003). On the other hand photoperiodic sensibility is controlled by genes *Ppd1...3*, dominant alleles of these genes determine neutral and weak PPS, and recessive alleles determine strong PPS (long-day varieties).

PPS and DVP define significantly the level of plant adaptation to growing conditions and especially to wintering. The differences between genotypes by these signs (PPS and DVP) appear at early developmental stages of plant. Thus, the strong PPS and long DVP delay development of

rudiments of reproductive organs during autumn period and increase the resistance level to stress environment factors in wintering. The weak PPS and short DVP, vice versa accelerate development but in this case plants perish from the frost although these plants are characterized by rapid spring aftergrowing.

The method of photoperiodic reaction testing winter wheat cultivars is rather complicated under laboratory conditions and expensive. We use simpler method of reaction testing by means of yield according to different sowing terms.

One of the main methods of our breeding is *index method*. Besides, the registration of main quality and quantity traits the accessions are estimating by the values of relative traits, or indexes. The index is a complex notion where the numerator is often some component of productivity and the denominator is the component of vegetative part. Our investigations showed that harvest index (HI), attraction index (AI), microdistribution (MDI), Poltavskiy index (our elaboration) (PI) are the most suitable for using on early breeding of winter wheat. These indexes have a high genetic correlation coefficient with yield per unit of area as compared with grain weight per plant and high heritability coefficient (74–76% beside 42% by grain weight per spike).

The varieties of Research Plant Breeding Centre of Poltava State Agrarian Academy (RPBC PSAA) and some others Ukrainian cultivars, in general 17 varieties were involved in this experiment. The experimental fields located in Poltava region, Forest-Steppe zone of Ukraine.

Two sowing terms were used for studying the photoperiodic sensibility of given varieties: the 1st term is early term – September1; the 2nd term is late term –October1. The optimal sowing term for winter wheat in this region is from September15 till September 25.

For studying the necessity of vernalization period duration of different varieties, Medinets's method has been used. According to this method hand-made snow cover is created which delay the renewal time of spring vegetation.

Hand-made snow cover was removed for two times: 17 April and 25 April. Then the number of survived plants on the 15th and the 30th day after the beginning of vegetation was calculated. Optimal term of the beginning of spring vegetation in this region is from 15 March till 25 March.

Investigated varieties according to different sowing terms are divided to three groups (Table 12). Varieties of group 1 showed high yield in both sowing terms and it means that these varieties are very sensitive to photoperiod. Kryzhynka variety is characterized by high sensitiveness in our experiment. These varieties don't overgrow under early sowing terms. This feature is very important for producers especially under conditions of moisture lack during autumn period.

Varieties of the group 2 showed a low yield under the early sowing term and a high yield under the late sowing term and these varieties are genotypes with weak or neutral PPS. These varieties also overgrow during autumn period, accumulate less sugar in leaves, thin out during winter thaw and low temperatures in spring. Under such weather conditions varieties of group 2 lose winter-hardiness and correspondingly have low yield.

Varieties of the group 3 showed a high yield under the early sowing term however under late sowing term can show as well high or lowered yield. These varieties are sensitive to PPS and middle DVP. Winter wheat varieties of this group (early sowing term) attract attention for climatic zones with very instable weather conditions. These varieties intensive grow in spring, it is very important under insufficient moisture during the period “the beginning of spring vegetation – ear formation”. During autumn period these varieties are characterized with intensive root system growth on the background weak development of aboveground part. These varieties are winter-hardy and actively use winter moisture through well-developed root system and that is why are able to form high yield.

Winter wheat varieties of Research Plant Breeding Centre of Poltava State Agrarian Academy (RPBC PSAA) according to the results are varieties which have middle and heightened sensibility to PPS. The yield of given varieties don't depend on sowing terms.

Table 12

Yield of winter wheat cultivars subject to sowing terms

Varieties	Yield, c/ha		Photoperiodic sensibility
	I sowing term (September1)	II sowing term (October1)	
Vdala	31,7	43,3	neutral
Dovira	38,3	56,7	neutral
Vita	41,7	53,3	neutral
Elegia	41,7	60,0	neutral
Ermak	41,7	63,3	neutral
Odeska 267	51,7	55,0	mid-sensitive
Albatros odeskiy	50,0	58,3	mid-sensitive
Mironivska 68	63,3	61,7	mid-sensitive
Kryzhynka	68,3	70,0	high-sensitive
Cultivars of RPBC PSAA breeding			
Kolomak 5	46,7	65,0	mid-sensitive
Ukrainka poltavska	55,0	65,0	mid-sensitive
Levada	55,0	71,7	mid-sensitive
Dykanka	53,3	76,7	mid-sensitive
Govtva	60,0	66,7	mid-sensitive
Sidor Kovpak	50,0	76,7	mid-sensitive
Vilshana	48,3	58,3	mid-sensitive
Sagaydak	63,3	76,7	mid-sensitive

The determination of demand in DVP in winter wheat varieties was carried out according to V. Medinezt's method of keeping hand-made snow cover.

It has been established that varieties which showed high percentage survived plants on the 30th day after removing snow cover are characterized elongated DVP. Those varieties which showed total plant loss on the 30th day is characterized by short DVP. The cultivars which showed 50% of survived plants are characterized by middle period of vernalization. The table 12 demonstrates that varieties with neutral PPS demand the short vernalization period. Whereas sensitive PPS varieties demand middle and elongated vernalization period.

To confirm the conclusions about demands in DVP we calculate additionally the number of full ears. Such indirect method of estimation of demand in DVP presents a view of influence of vernalization period on productivity (table 13).

Table 13

**Indirect estimation of DVP by full ear number
after forced delay of spring vegetation**

Varieties	The number of ears		
	Natural condition	Delay of vegetation	
		Till 17 April	Till 25 April
Albatros odeskiy	283,8	217,8 (76,7)	178,2
Kolomak 3	330,0	323,4 (98,0)	224,4
Kolomak 5	360,0	330,8 (91,9)	204,6
Ukrainka poltavska	363,0	290,4 (80,0)	145,2
Levada	343,2	250,8 (73,0)	138,6
Dykanka	448,8	369,6 (82,4)	171,8
Manjelia	330,0	217,8 (66,0)	151,8
Govtva	448,8	277,2 (61,8)	151,8
Sidor Kovpak	440,0	270,2 (61,4)	160,8
Vilshana	290,4	264,0 (90,9)	151,8
Sagaydak	310,2	297,0 (95,7)	231,0

All given varieties showed the high percentage of survived plants after delay vegetation till 17 April (from 61% to 98%). Thus these varieties need the middle or elongated vernalization period.

Because of unfavourable climatic conditions during autumn-winter-spring period the special method of determination of winter hardiness of winter wheat varieties and lines is used in our Centre. The sign of winter hardiness was divided into such components as PPS and DVP.

The yield estimation of varieties according to different sowing terms and forced delay of spring vegetation give possibilities to select genotypes and estimate lines and varieties using the level of PPS and DVP for special weather conditions. The estimation of winter hardiness for winter wheat varieties of PSAA breeding is given. It has been established that Poltava

winter wheat varieties (Levada, Dykanka, Ukrainka poltavska, Manjelia, Sagaidak, Govtva, Vilshana, Sidor Kovpak) have long vernalization period and strict photoperiodic sensibility. It allow to solve the problem of winter wheat plant outgrowing in autumn and save plants under ice crust and in the period of thaw in winter and in low temperature in early spring. In years with unfavorable weather conditions for winter wheat growing and development (low temperatures and long-term ice crust) these varieties showed sufficiently high level of winter resistance.

CONCLUSIONS

Among the 4 winter wheat varieties studied, significant differences were noted in competitiveness. The effect of competition on five traits and indices related to grain productivity was studied. By such parameters as, grain weight / ear (GW), stem weight (SW) and breeding indices (Poltavskii index (PI) and index of linear ear density (LED)), significant differences were noted between varieties competitiveness. According to GW and LED, the most plus-competitiveness was possessed by the lowest-yielding, early-ripening, short-stem variety Dolya; the plus-competitiveness on these traits was shown by the relatively high-yielding variety Venera; the lowest negative competitiveness was observed in the high-yielding variety Levada and medium-yielding variety Redut. Blending of varieties adversely affected the productive tillering of all varieties in which negative competitiveness was observed on this trait.

Overcompensation, or excess of actual productivity over theoretical, i.e. over the average yield of pure varieties, it demonstrated itself differently depending on mixtures of certain varieties. According to the best-yielding variety, in only one case out of six (Levada x Venera) the plus-overcompensation was noted; according to the average yield of pure varieties plus-compensation in four variants of mixtures was observed.

The data on variety competitive interaction in winter wheat with certain assumptions, due to the limited set of genotypes in this experiment, can be used to increase the selection efficiency in the early stages of breeding, because a mixture of varieties imitates a hybrid nursery with a wide range of genotypes represented in it. The obtained results do not make it possible to make reliable conclusions about the negative or positive relationship between competitiveness and productivity or trait value.

The phenomenon of overcompensation can be used both in the practical cultivation of mixtures of varieties, and to create multi-line varieties. With the involvement of a wider range of varieties and lines of winter wheat into the study, it is possible to select components for mixtures that provide increased productivity and yield stability.

The application of indirect estimation methods in plant breeding has given us opportunity to select genotypes according the level of photoperiodic sensibility and duration of vernalization period for special weather

conditions. It has been established that Poltava winter wheat varieties (Levada, Dykanka, Ukrainka poltavska, Manjelia, Sagaidak, Govtva, Vilshana, Sidor Kovpak) have long vernalization period and strict photoperiodic sensibility. It allow to solve the problem of winter wheat plant outgrowing in autumn and save plants under ice crust and in the period of thaw in winter and in low temperature in early spring. In years with unfavorable weather conditions for winter wheat growing and development (low temperatures and long-term ice crust) these cultivars showed sufficiently high level of winter resistance.

SUMMARY

This study was aimed to investigate the possibility of realization of productivity by wheat plants in conditions of intraspecific genotypic competition. Four winter wheat varieties were studied in two- and four-component mixtures for effect of competition on yield, some agronomic traits and indices. Significant differences were noted between varieties competitiveness by such parameters as, grain weight per ear, stem weight and breeding Poltavskii index and index of linear ear density.

REFERENCES

1. Bonjean, A.P., Angus, W.J. The world wheat book. A history of wheat breeding. Paris : Laroisier Publishing and Andover: Intercept. 2001. 1131 p. DOI 10.1006/anbo.2001.1537
2. Faraji, J. Wheat cultivar blends: A step forward to sustainable agriculture. *African Journal of Agricultural Research*. 2011. № 6(33). P. 6780–6789.
3. Cowger, C., Weisz, R. Winter wheat blends (mixtures) produce a yield advantage in North Carolina. *Agronomy Journal*. 2008. № 100(1). P. 169–177. DOI 10.2134/agronj2007.0128
4. Finckh, M.R., Gacek, E.S., Goyeau, H., Lannou, C., Merz, U., Mundt, C.C., Munk, L., Nadziak, J., Newton, A.C., de Vallavieille-Pope C., Wolfe M.S. Cereal cultivar and species mixtures in practice. *Agronomie: Plant Genetics and Breeding*. 2000. № 20. P. 813–837.
5. Wolfe, M.S. Variety mixtures in theory and practice. Scottish Crop Res. Inst., Invergowrie, Dundee, Scotland. 2001. URL: <http://www.scri.sari.ac.uk/TiPP/Mix/Booklet/default.htm> (assessed 26 June 2007; verified 23 Oct. 2007).
6. Cowger, C., Mundt, C.C. Effects of wheat cultivar mixtures on epidemic progression of *Septoria tritici* blotch and pathogenicity of *Mycosphaerella graminicola*. *Phytopathology*. 2002. № 92. P. 617–623. DOI 10.1094/PHYTO.2002.92.6.617
7. Mundt, C.C. Use of multiline cultivars and cultivar mixtures for disease management. *Annu. Rev. Phytopathol.* 2002. № 40. P. 381–410.

8. Newton, A.C., Hackett, C.A., Swanston, J.S. Analysing the contribution of component cultivars and cultivar combinations to malting quality, yield and disease in complex mixtures. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2008. № 88. P. 2142–2152.
9. Newton, A.C., Guy, D.C. The effects of uneven, patchy cultivar mixtures on disease control and yield in winter barley. *Field Crops Research*. 2009. № 110. P. 225–228.
10. Andrew, I.K.S., Storkey, J., Sparkes, D.L. A review of the potential for competitive cereal cultivars as a tool in integrated weed management. *Weed Res.* 2015. 55, № (3). P. 239–248. DOI 10.1111/wre.12137
11. Andrew, I.K.S., Storkey, J. Using simulation models to investigate the cumulative effects of sowing rate, sowing date and cultivar choice on weed competition. *Crop Protection*. 2017. № 95. P. 109–115. DOI 10.1016/j.cropro.2016.05.00
12. Swanston, J.S. Newton, A.C., Brosnan, J.M., Broadhead, A., Glasgow, E. Determining the Spirit Yield of Wheat Varieties and Variety Mixtures. *Journal of Cereal Science*. 2005. № 42. P. 127–134.
13. Guzhov, Yu.L., Komar, O.A. Competitiveness of plants of wheat varieties having different stem lengths when sowing in a mixture and separately. VASKhNIL Reports. 1981. 1, № 6 (rus)
14. Chekalin, N.M., Yakovlev, V.L., Varlakhov, M.D. Report II. The effect of genotypic and environmental competition on the quantitative traits of peas, *Genetics*. 1983. 19, № (8). P. 1308–1311 (rus)
15. Donald, C.M. The breeding of crop ideotypes. *Euphytica*. 1968. № 17(3), P. 385–403.
16. Fasoulas, A. Correlation between auto-, allo- and nilcompetition and their implication in plant Breeding. *Euphytica*. 1990. № 50(1). P. 57–62.
17. Hamblin, J., Rowell, J.G. Breeding implication of the relationship between competitive ability and pure culture yield in self-pollinated grain crops. *Euphytica*. 1975. № 24(1). P. 221–228.
18. Gedge, D.L. et al. Influence of intergenotypic competition on seed yield of heterogeneous soybean lines. *Crop Sci.* 1978. № 18(2). 233 P.
19. Nikitenko, G.F., Gorkov, V.P. Features of the selection of elite plants on continuous ordinary crops. *Selection and seed production*. 1976. № 2. P. 66–68. (rus)
20. Chekalin, N.M., Yakovlev, V.L., Varlakhov, M.D. Genotypic and environmental competition in peas (*Pisum sativum* L.). Report I. The effect of genotypic competition on seed productivity in peas. *Genetics*. 1983. № 19(8). P. 1301–1307. (rus)
21. Dragavtsev, V.A. New principles for the selection of genotypes by quantitative traits in plant breeding. *Genetics of quantitative traits of agricultural plants*. Moscow: Science. 1978. P. 5–9. (rus)

22. Dyakov, A.B., Dragavtsev, V.A. Competitiveness of plants according to the breeding. Report 1. Reliability of the assessment of genotypes by phenotypes and the way to increase it. *Genetics*. 1975. № 11(5). P. 11–22. (rus)

23. Dolotovskiy, I.M. Genetic and breeding aspects of the mutual influence of plants. Ufa : BFAN USSR. 1987. 102 p. (rus)

24. Smalko, A.A. Mathematical analysis of the relationship between the productivity of plants and their populations. *Genetics of quantitative traits of agricultural plants*, Moscow : Science. 1978. P. 34–47. (rus)

25. Chekalin, N.M., Belyaeva, E.G. Variability of characters in winter wheat populations depending on the type and direction of selection. *Breeding and Seed Production*. 1986. № 2. P. 15–16. (rus)

26. Dragavtsev, V.A., Shkel, N.M. Problems of increasing the efficiency of selection in plants. Biol. fundamentals of breeding for productivity, Tallinn. 1981. P. 102–105. (rus)

27. Konovalov, Yu.B., Al-Sobakhi, S.S. Forecast of the effectiveness of selection from crops of various densities in varieties of spring soft wheat. *TSHA Reports*. 1983. № 5. P. 43–50. (rus)

28. Maltsev, A.V., Dragavtsev, V.A., Burdun, A.M. Effects of plant interactions in phytocenoses. St. Petersburg. 1991. 44 p. (rus)

29. Tishchenko, V.N., Chekalin, N.M. Genetic principles of adaptive breeding of winter wheat in the forest-steppe zone. Poltava. 2005. 270 p. (rus)

30. Essah, S.Y.C., Stoskopf, N.C. Mixture performance of phenotypically contrasting barley cultivars. *Can. J. Plant Sci.* 2001. № 82. P. 1–6.

Information about authors:

Tishchenko V. M.,

Doctor of Agricultural Sciences, Professor,
Head of Department of Plant Breeding, Seed Growing and Genetics
Poltava State Agrarian Academy
1/3, Skovorody str., Poltava, 36003, Ukraine

Kolesnik A. V.,

Candidate of Biological Sciences,
Associate Professor of Department of Plant Breeding,
Seed Growing and Genetics
Poltava State Agrarian Academy
1/3, Skovorody str., Poltava, 36003, Ukraine

Batashova M. Ye.,

Candidate of Biological Sciences,
Associate Professor of Department of Plant Breeding,
Seed Growing and Genetics
Poltava State Agrarian Academy
1/3, Skovorody str., Poltava, 36003, Ukraine

**BUHLIV BEDS (NEOGENE, MIOCENE) OF THE PODILLYA
(WESTERN UKRAINE): MICROPALAEONTOLOGICAL,
STRATIGRAPHICAL, FACIAL, PALEOECOLOGICAL,
PALEO GEOGRAPHICAL DIAGNOSTIC CRITERIA
AND FORMATION CONDITIONS**

Tuzyak Ya. M.

INTRODUCTION

Since the allocation of the Buhliv beds by V.D. Laskarev in 1897¹ the question of volume, age affiliation, stratigraphic position, distribution, facial analogues and their use, in general, as a stratigraphical unit, remain debatable and completely outstanding². They are widely distributed not only in the territory of Western Ukraine (Central Paratethys), their analogues are known outside it – Europe, Moldova (Central Paratethys), Southern Ukraine, Transcaucasia, Turkmenistan, etc. (Eastern Paratethys). For a long time this straton was a volume of active discussion in the works of domestic and foreign researchers, it led to the holding of the All-Union Colloquium² and decision-making regarding the Buhliv beds, in particular their use as a stratigraphical unit for practical stratigraphy.

The aim of the study is to clarify the scientific, applied, cultural, educational and environmental significance of the Buhliv beds, to solve discussion issues, to study the systematic composition of microfossils in order to determine the criteria of dating and stratigraphical position in the RSS (ICH), genesis conditions, to assess paleogeographical and paleoecological features of the environment for the construction of different-rank geological models.

In order to realize the goal, the results of more than 100 years of study of the Buhliv beds and evolution of the views of researchers (from the moment

¹ Ласкарев В.Д. О сарматских отложениях, некоторых мест Волынской губернии. *Зап. Новорос. о-ва естествоиспытателей*. 1897. № 21. Вып. 2. С. 89–115.

Бугловские слои миоцена : Материалы Всесоюзного симпозиума. Львов 6–16 сентября 1966 г. Киев : Наук. думка, 1970. 279 с.

Венглинский И.В., Горецкий В.А. Стратотипы миоценовых отложений Вольно-Подольской плиты, Предкарпатского и Закарпатского прогибов. Киев : Наук. думка, 1979. 176 с.

Кульчицкий Я.О., Кульчицкий А.Я. Двустворчатые и брюхоногие моллюски из сармата Предкарпатского и Закарпатского прогибов и их стратиграфическое значение. *Палеонтол. сборник*. 1983. № 20. С. 50–58.

Приходько М.Г., Пономарьова Л.Д. Гелогічна будова Закарпатського прогину. Монографія. Київ : УкрДГРІ, 2018. 84 с.

to today)³ were analyzed, as well as the results of their own⁴ scientific field and laboratory studies (in particular microfossils) to determine the systematic composition and degree of preservation of fossil material for solving problem issues.

Therefore, before drawing conclusions and making recommendations on this stratigraphic unit to achieve the goal, a number of tasks have been accomplished, among which the main ones are:

1. Analysis of primary views and list of criteria for the allocation of these layers by V.D. Laskarev in accordance with priority rules in stratigraphy and paleontology.

2. An overview of the evolution of views of different generations of geologists regarding the Buhliv beds over the more than 100-year history of research, identifying problematic discussion issues.

3. Analysis of the author's views on the Buhliv beds adopted at the All-Union Colloquium on Tours to the sections of Volhyn⁵ and their supporters.

4. Based on preliminary studies of the author's microfossils (on the example of the Vanzhuliv village section, Ternopil region) to establish criteria for the boundaries of these beds, to determine the volume, to justify age affiliation, to identify facial analogues and geographical distribution, to

³ Бугловские слои миоцена: Материалы Всесоюзного симпозиума. Львов 6–16 сентября 1966 г. Киев : Наук. думка, 1970. 279 с.

Венглинский И.В., Горецкий В.А. Стратотипы миоценовых отложений Вольно-Подольской плиты, Предкарпатского и Закарпатского прогибов. Киев : Наук. думка, 1979. 176 с.

Кувльчицкий Я.О., Кувльчицкий А.Я. Двустворчатые и бьюхоногие моллюски из сармата Предкарпатского и Закарпатского прогибов и их стратиграфическое значение. *Палеонтол. сборник*. 1983. № 20. С. 50–58.

Москалюк К.Л. Аналіз рельєфу Подільських Товтр для оптимізації природокористування : автореф. ... канд. географ. наук : 11.00.04 «Геоморфологія і палеогеографія». Львів, 2009. 23 с.

⁴ Тузяк Я. Баденій-сарматська регіональна подія зникнення як критерій для проведення границі в межах Поділля. *Розвиток промисловості та суспільства*. Секція 5. Геологія та прикладна мінералогія. 22–24 травня 2019 р. Матеріали конференції. Кривий Ріг, 2019. С. 44–48.

Тузяк Я. Буглівські верстви (міocen, неоген) Тернопільської області – комплексна геологічна пам'ятка природи: стан охорони і перспективи рекреаційного використання. *Мінерально-сировинні багатства України: шляхи оптимального використання*. Матеріали восьмої науково-практичної конференції, 4 жовтня 2019 р. смт Хорошів. Київ, 2019. С. 122–132.

Тузяк Я. Границя баденію/сармату (неоген, міocen): проблеми і критерії проведення (на прикладі розрізу с. Ванжулів Тернопільської обл.). *Актуальні проблеми та перспективи розвитку геології: наука й виробництво*. Матеріали VI Міжнародного геологічного форуму, 17–22 червня 2019 р., м. Одеса, Україна. Київ : УкрДГРІ, 2019. С. 218–221.

Тузяк Я. Подія на границі баденію/сармату в межах Поділля: палеогеографічні та палеоекологічні зміни в Центральному Паратетисі. *Здобутки та перспективи розвитку геологічної науки в Україні*: збірник тез наукової конференції, присвяченої 50-річчю Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка, Київ, 14–16 травня 2019 р. У 2-х томах. НАН України, Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка. Київ, 2019. Т. 2. С. 229–231.

⁵ Бугловские слои миоцена : Материалы Всесоюзного симпозиума. Львов 6–16 сентября 1966 г. Киев : Наук. думка, 1970. 279 с.

establish analogues of these beds in other territories, to provide evidence regarding the refusal or abandonment of Buhliv beds as a stratigraphical unit, to clarify stratigraphical provisions in the RSS, to compare with the units of the ICC, to characterize perceptions about paleogeographical and paleoecological environment formation.

1. The significance of learning Buhliv beds

The study of Bugliv beds has scientific and applied, cultural and educational, environmental significance (Fig. 1). Scientific and applied is to solve issues at the local and regional levels. The local level covers the consideration of them as transitional basal beds of Late Badenian/Sarmatian within Podillya. The regional is to define the criteria and evaluate them for carrying out the Badenian/Sarmatian boundary in Central Paratethys; using them as a stratigraphical unit in the construction of diverse geological environment models. Cultural and educational has the purpose of considering them as an object of geological heritage (in 1983 the natural exposure of the Ogryskivtsi village received the status of a geological monument of nature of local importance and was included in the register of natural reserve fund of Ternopil region). Environmental protection consists in the preservation of unique and unique ecosystems, which belong at the same time to both objects of protection and preservation, as well as to resources for the development of recreation and tourism, organization of scientific research and ecological-educational activities. On the geoturistic potential of the Buhliv beds as a complex geological monument of nature, the state of protection and prospects of recreational use are covered in the author's article⁶.

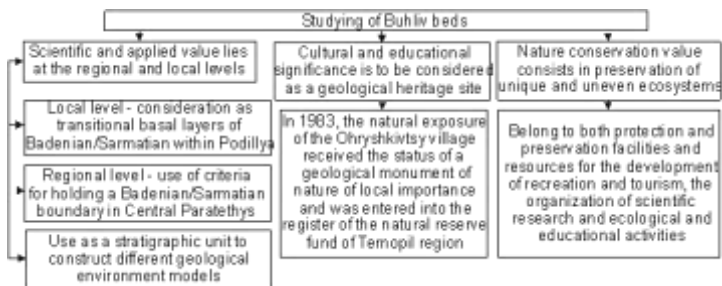


Fig. 1. Model of scientific-applied, cultural-educational and environmental importance of Buhliv beds

⁶ Тузяк Я. Буглівські верстви (міоцен, неоген) Тернопільської області – комплексна геологічна пам'ятка природи: стан охорони і перспективи рекреаційного використання. *Мінерально-сировинні багатства України: шляхи оптимального використання* Матеріали восьмої науково-практичної конференції, 4 жовтня 2019 р. смт Хоросів. Київ, 2019. С. 122–132.

1.1. Geological setting

The Miocene deposits of the study area were paleogeographically formed under the conditions of the peripheral north-eastern part of Central Paratethys, located on the boundary of the connection with Eastern Paratethys (Fig. 2). Geotectonically, the Ukrainian segment of the Central Paratethys occupied the area of connection of the Carpathian Foredeep (a fragment of the Alpine-Himalayan folding belt) with the south-western edge of the East European Platform. The result of the Miocene sedimentation is the build-up of the sedimentary cover within such structurally – tectonic elements as the Precarpathian Foredeep and the Volhyno-Podillya plate.



Fig. 2. Paleogeographic model of Paratethys basins and age model of Badenian/Sarmatian Extinction Event (BSEE) by Palcu D.V. et al.⁷ with additions of the author

Taking into account the position of this basin within Western Ukraine, the main controlling factors of its evolution and features of sedimentation were the character of the preneogenic (Meso-Cenozoic) foundation, the intensity of erosion, the energy of the aquatic environment, the presence of newly formed structures (reef and biohermic hills of the Medobory and Toutras) and local tectonic-magmatic activization (Fig. 19). In the history of basin evolution, an erosion (regressive) event is recorded at the boundary of Late Badenian/Early Sarmatian on a regional event (Tab. 4) with new transgression in Sarmatian, so important regional external deposition control

⁷ Palcu D.V., Tulbure M., Bartol M., Kouwenhoven T.J., Krijgsman W. The Badenian-Sarmatian Extinction Event in the Carpathian foredeep basin of Romania: paleogeographic changes in the Paratethys domain. *Global and Planetary Change*. 2015. 36 p. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2015.08.01.

factors should be taken into account, including an intermittent opening and closing of sea ways between the Mediterranean/Indo-Pacific basins and Eastern Paratethys, caused by tectonic movements in the Carpathians belt, the orogenic stage of which is Sarmatian-Panonian, as evidenced by the intense manifestation of volcanic activity in the Transcarpathian foredeep (Fig. 3)⁸.

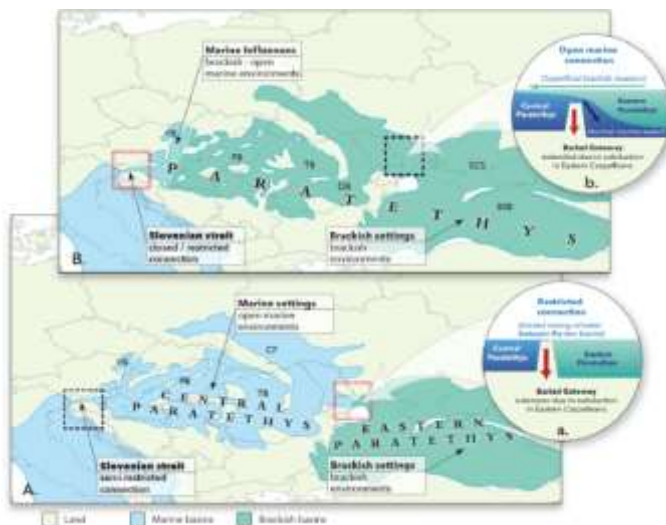


Fig. 3. Central Paratethys model of interbasinal ties with Mediterranean and Eastern Paratethys by Lirer F. et al.⁹

The Middle Miocene sedimentation has local differences and is characterized by the manifestation of a complex of distinctive lithogenic-biostratigraphic features, but in general fits into the overall picture of the evolution of the territories belonging to the Central Paratethys, that is, it is clearly regional in nature and appears in the literature under the name Badenian-Sarmatian

⁸ Приходько М.Г., Пономарьова Л.Д. Гелогічна будова Закарпатського прогину. Монографія. Київ : УкрДГРІ, 2018. 84 с.

Lirer F. et al. Astronomically forced teleconnection between Paratethyan and Mediterranean sediments during the Middle and Late Miocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2009. № 275(1-4). P. 1-13. DOI 10.1016/j.palaeo.2009.01.006

⁹ Lirer F. et al. Astronomically forced teleconnection between Paratethyan and Mediterranean sediments during the Middle and Late Miocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2009. № 275(1-4). P. 1-13. DOI 10.1016/j.palaeo.2009.01.006

Extension Event (BSEE)¹⁰ is a marker (hiatus, erosion regressive boundary), which is characterized by the disappearance of typical marine forms – planktic foraminifers, radiolarians, corals, sea urchins. This was also noted by V.D. Laskarev in his monograph¹¹. It can be traced in all regions of Central Paratethys and is correlated with the Konko-Volhynian border of Eastern Paratethys¹².

Paratethys (the term introduced by V.D. Laskarev in 1924)¹³ has been a system of sedimentary residual basins (Fig. 2) since the time of Oligocene, the development of which depended on the change of tectonic regimes. It extended from the coast of the Mediterranean Sea (areas of the Alpine foothills) in the West, Central Europe (areas of the Balkans, Transcarpathian and Precarpatian) to inland Asia (Black, Caspian and Aral Seas). The isolation of Central Paratethys from the world ocean resulted in the collision between the African-Arabian and Euro-Asian tectonic plates and the formation of mountain structures of the Alpine-Himalayan fold belt. The manifestation of geodynamic processes (collision, subduction, orogenesis, tectonic-magmatic activation, formation of fault-folding structures) at the end of the Paleogen – at the beginning of the Neogene contributed to the formation of three separate paleogeographic units: Western (Alpine), Central (Carpathian-Balkan) and Eastern (Crimean-Caucasus) Paratethys. The long-existing western Paratethys, compiled by the Pre-Alpine basins of France, Switzerland, Southern Germany and Upper Austria¹⁴ disappeared until the end of the early Miocene. Central Paratethys occupied the territory of modern Central Europe and lasted from the Middle Miocene to the

¹⁰ Тузяк Я. Баденій-сарматська регіональна подія зникнення як критерій для проведення границі в межах Поділля. *Розвиток промисловості та суспільства*. Секція 5. Геологія та прикладна мінералогія. 22–24 травня 2019 р. Матеріали конференції. Кривий Ріг, 2019. С. 44–48.

Тузяк Я. Подія на границі баденій/сармат в межах Поділля: палеогеографічні та палеоекологічні зміни в Центральному Паратетисі. *Здобутки та перспективи розвитку геологічної науки в Україні*: збірник тез наукової конференції, присвяченої 50-річчю Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П.Семененка, Київ, 14–16 травня 2019 р. У 2-х томах. НАН України. Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П.Семененка. Київ, 2019. Т. 2. С. 229–231.

Palcu D.V., Tulbure M., Bartol M., Kouwenhoven T.J., Krijgsman W. The Badenian-Sarmatian Extinction Event in the Carpathian foredeep basin of Romania: paleogeographic changes in the Paratethys domain. *Global and Planetary Change*. 2015. 36 p. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2015.08.01

¹¹ Ласкарев В.Д. Фауна бутловських слоїв Волини. Санкт-Петербург, 1903. 126 с. (Тр. Геол. ком. Нов. сер. Вып. 5).

¹² Popov S.V., Shcherba I., Ilyina L., Nevesskaya L., Paramonova N., Khondkarian S., Magyar I. Late Miocene to Pliocene palaeogeography of the Paratethys and its relation to the Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2006. № 238 (1-4). P. 91–106. DOI: 10.1016/j.palaeo.2006.03.020

¹³ Popov S.V. et al. Eastern Paratethys stratigraphic scale of Neogene: correlation possibilities. *Abstr. 14th RCMNS congress*, 8–12 September 2013, Istanbul (Turkey).

¹⁴ Palcu D.V., Tulbure M., Bartol M., Kouwenhoven T.J., Krijgsman W. The Badenian-Sarmatian Extinction Event in the Carpathian foredeep basin of Romania: paleogeographic changes in the Paratethys domain. *Global and Planetary Change*. 2015. 36 p. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2015.08.01

¹⁴ Senes J. Paläogeographie des Westkarpatischen Raumes in Beziehung zur übrigen Paratethys im Miozän. *Geologické Práce*. 1961. № 60. P. 1–56.

Pliocene¹⁵. Eastern Paratethys covered the territory of modern Black, Caspian and Aral seas¹⁶, existed with Oligocene, relics of it still survived.

The periodic fragmentation of Paratethys and the subsequent isolation of individual basins contributed to the development of endemic biota, the results of which led to the allocation of regional chronostratigraphic units in their territories (Fig. 4), which made it difficult to compare biostratigraphic chronos with units of the standard geological time scale¹⁷.

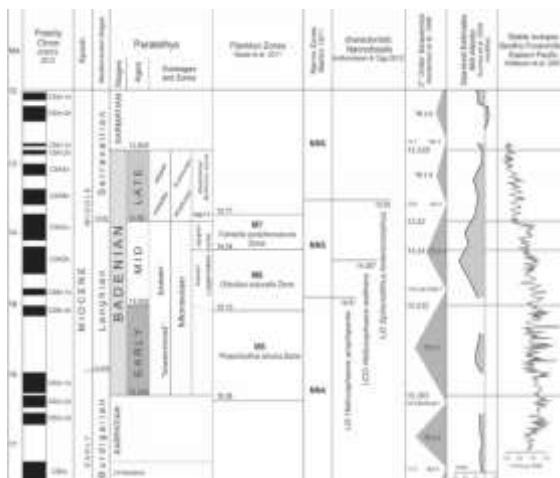


Fig. 4. Summary scale of dismemberment and correlation of chronostratigraphical subdivisions of global (Mediterranean) and regional (Paratethian) levels with magnetostratigraphy, biostratigraphy (planktic foraminifers and calcareous nannofossils), sequels of eustatic sea level change (North-West Atlantic) and results of stable isotopes of oxygen (Eastern Tropical Pacific) by Hohenegger J. et al., 2014¹⁸

¹⁵ Cicha I., Seneš J. Sur la position du Miocene de la Paratethys Central dans le cadre du Tertiaire de l'Europe. *Geologicky Sbornik*. 1968. № 19(1). P. 95–116.

Palcu D.V., Tulbure M., Bartol M., Kouwenhoven T.J., Krijgsman W. The Badenian-Sarmatian Extinction Event in the Carpathian foredeep basin of Romania: paleogeographic changes in the Paratethys domain. *Global and Planetary Change*. 2015. 36 p. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2015.08.01

¹⁶ Popov S.V., Shcherba I., Ilyina L., Nevesskaya L., Paramonova N., Khondkarian S., Magyar I. Late Miocene to Pliocene palaeogeography of the Paratethys and its relation to the Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2006. № 238 (1–4). P. 91–106, DOI:10.1016/j.palaeo.2006.03.020

¹⁷ Hohenegger J., Corić S., Wägreich M. Timing of the Middle Miocene Badenian Stage of the Central Paratethys. *Geologica Carpathica*. February 2014. 65. 1. P. 55–66. DOI: 10.2478/geoca-2014-0004.

¹⁸ Hohenegger J., Corić S., Wägreich M. Timing of the Middle Miocene Badenian Stage of the Central Paratethys. *Geologica Carpathica*. February 2014. 65. 1. P. 55–66. DOI: 10.2478/geoca-2014-0004.

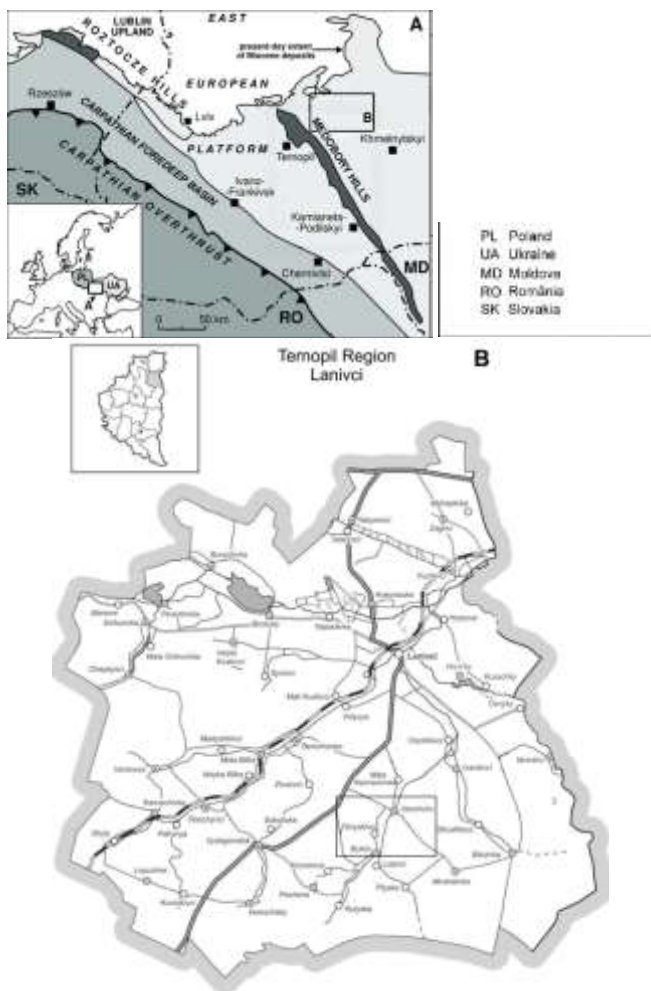


Fig. 5. Map of bioprovinces of Central Parathetis fragment within central Europe (Poland, Slovakia, Hungary, Ukraine, Moldova) by Rögl, Steininger, 1983¹⁹ (paleogeographic and tectonic position of the sections of the Buhliv beds)

¹⁹ Rögl F., Steininger F.F. Vom Zerfall der Tethys zu Mediterran und Paratethys. Die Neogene Palaeogeographie und Palinspastik des zirkummediterranen Raumes. *Annales Naturhistorischen Museum Wien*. 1983. № 85. P. 135–163.

1.2. Material and methods

The object of the research is a section of the Neogen (Miocene) Vanzhuliv village, located within Podillya (Ternopil region, Western Ukraine) (Fig. 5). The photography of the microfossils was carried out in the laboratory of the PAN Institute of Geological Sciences (Kraków, Poland) using the Zeiss axiolab microscope Sony-S75 and camera Zeiss axioscope 40 Canon EOS SDS.

From the accumulated organogenic-detrital bed (Fig. 39), microfossils – foraminifers, corals, dwarf molluscs (gastropods, bivalves, scaphopods), ostracodes, bryozoans, serpulids – have been studied by a biostratigraphic method. The studies were carried out according to the following scheme (Fig. 6). Systematic composition analysis with definition of transit forms was carried out in the detected complexes (transition from Badenian (or more ancient) to Sarmatian), updated complexes (first appearance of Sarmatian taxa), quantitative ratio of sculptured (ornamented) and smooth-walled taxa in fossil associations, size of taxa, degree of preservation (recrystallization of the mineral composition of the skeletons wall (limonitized, phosphatized), wall thickness (thin-walled – transparent, translucent, thick-walled – opaque), degrees of destruction (mechanical damages), filling cavities of remains with rock.

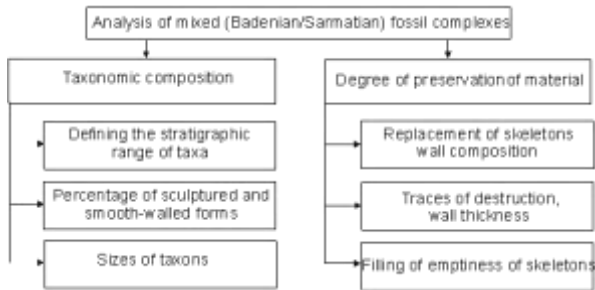


Fig. 6. Scheme for analysis of fossil material

2. Paleontology

The analysis of the works of domestic and foreign researchers on the systematic composition of fossils of Buhliv beds and their analogues was carried out (Tab. 1) within the territories belonging to Central Paratethys (Ukraine, Poland, Slovakia, Austria, Croatia, Moldova, Romania) (Fig. 5). At the present stage, the systematic composition of molluscs (gastropods and bivalves) has been studied in detail from the Buhliv beds of Ukraine²⁰. The results of studies of other groups of organisms are covered sporadically in separate works.

²⁰ Ласкарев В.Д. О сарматских отложениях, некоторых мест Волынской губернии. *Зап. Новорос. о-ва естествоиспытателей*. 1897. № 21. Вып. 2. С. 89–115.

Ласкарев В.Д. Фауна бугловских слоев Волыни. Санкт-Петербург, 1903. 126 с. (Тр. Геол. ком. Нов. сер. Вып. 5).

Table 1

**Review of the systematic composition of fossil organisms
of Buhliv beds and their analogues within Central Paratethys²¹**

Year	Author	Group of organisms	Conclusion about age
Ukraine, Poland			
1897, 1903	Laskarev	Molluscs (gastropods and bivalves)	Early Sarmatian
1904	Lomnitskyi	Molluscs	Mixed complexes Badenian-Sarmatian
1934	Böm	Molluscs	Mixed complexes Badenian-Sarmatian
1914	Friedberg	Molluscs	Mixed complexes Badenian-Sarmatian
1932	Charnotskyi, Kovalewskyi	Molluscs	Mixed complexes Badenian-Sarmatian
1970	Krah	Molluscs	Mixed complexes Badenian-Sarmatian
1954	Kudrin	Molluscs (gastropods and bivalves)	Early Sarmatian
1962	Venglinskyi	Foraminifers	Early Sarmatian
1964	Horetskyi	Molluscs (gastropods and bivalves)	Early Sarmatian
1964, 1975	Didkovskyi	Foraminifers	Early Sarmatian
1975	Horetskyi, Venglinskyi	Foraminifers, molluscs	Late Badenian – Early Sarmatian
1967, 1970	Luchkowska	Foraminifers	Early Sarmatian
1965, 1970	Vyalov, Hryshkevich	Molluscs, foraminifers	Late Badenian
1983	Kulchytskyi	Molluscs	Early Sarmatian
2016	Prysyazhnyuk	Molluscs	Late Badenian
2012	Górka, Studencka, Jasionowski, et al.	Coralline algae, foraminifers, bryozoans, corals, molluscs, echinoderms, crabs	Early Sarmatian
2012	Hara, Jasionowski	Bryozoans	Early Sarmatian
2012	Peryt, Jasionowski	Foraminifers	Early Sarmatian
Moldova			
2011	Brânzilă, Chirilă, Jitaru	Foraminifers, molluscs, ostracods	Early Sarmatian
Romania			
2008, 2015	Filipescu, Silye	Foraminifers	Early Sarmatian
Slovakia			
2006	Fordinal, Zágöršek, Zlinská	Foraminifers, molluscs, ostracods	Early Sarmatian

Continuation of Table 1

Year	Author	Group of organisms	Conclusion about age
Austria			
2009	Gebhardt, Zorn, Roetzel	Foraminifers, ostracods	Early Sarmatian
Northern Croatia			
2006	Vrsaljko, Pavelić, Miknić, et al.	Foraminifers, ostracods	Early Sarmatian

- ²¹ Ласкарев В.Д. О сарматских отложениях, некоторых мест Волынской губернии. *Зап. Новорос. о-ва естествоиспытателей*. 1897. № 21. Вып. 2. С. 89–115.
- Ласкарев В.Д. Фауна булговских слоев Волыни. Санкт-Петербург, 1903. 126 с. (Тр. Геол. ком. Нов. сер. Вып. 5).
- Королюк И.К. Подольские Толтры и условия их образования. *Труды Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. геол.* 1952. Вып. 110. № 56. 120 с.
- Кульчицкий Я.О., Кульчицкий А.Я. Двустворчатые и брюхоногие моллюски из сармата Предкарпатского и Закарпатского прогибов и их стратиграфическое значение. *Палеонтол. сборник*. 1983. № 20. С. 50–58.
- Булговские слои миоцена: материалы Всесоюзного симпозиума. Львов 6–16 сентября 1966 г. Киев : Наук. думка, 1970. 279 с.
- Венглинский И.В., Горецкий В.А. Стратотипы миоценовых отложений Волыно-Подольской плиты, Предкарпатского и Закарпатского прогибов. Киев : Наук. думка, 1979. 176 с.
- Королюк И.К. Подольские Толтры и условия их образования. *Труды Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. геол.* 1952. Вып. 110. № 56. 120 с.
- Присяжнюк В. О переходных слоях pp. Ушицы и Ушки В.Д Ласкарева. *Materialate conferintei stiintifice nationale cu participare internationala „Mediul si Dezvoltarea durabila“*. Editia a III-a consacrata aniversarii a 80 ani de la nasterea prof. univ., dr. hab. Alexandru Lungu. 06–08 octombrie 2016. P. 53–56.
- Górka M., Studencka B., Jasionowski M., Hara U., Wysocka A., Poberezhskyy A. The Medobory Hills (Ukraine): Middle Miocene Reef Systems in the Paratethys, their biological diversity and lithofacies. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 147–174.
- Hara U., Jasionowski M. The Early Sarmatian bryozoan *Celleporina medoborensis* sp. nov. from the Medobory reefs of west ern Ukraine (Central Paratethys). *Geological Quarterly*. 2012. 56 (4). P. 895–906.
- Peryt D., Jasionowski M. Sarmatian foraminiferal assemblages of cavern fillings in the Badenian reefs of Medobory (Polupaniwka, Western Ukraine). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 175–184.
- Brânzîlă M., Chirilă G., Jitaru M. Micropalaeontologic content of the Sarmatian from Southern Moldavian platform – a Backbulge depozone. *Acta Palaeontologica Romaniae*. 2011. V. 7. P. 45–59.
- Filipescu S., Silye L. New Paratethyan biozones of planktonic foraminifera described from the Middle Miocene of the Transylvanian Basin (Romania). *Geologica Carpathica*. December 2008. № 59. 6. P. 537–544.
- Fordinal K., Zágorský K., Zlinská A. Early Sarmatian biota in the northern part of the Danube Basin (Slovakia). *Geologica Carpathica*. April 2006. 57. 2. P. 123–130.
- Gebhardt H., Zorn I., Roetzel R. The initial phase of the early Sarmatian (Middle Miocene) transgression. Foraminiferal and ostracod assemblages from an incised valley fill in the Molasse Basin of Lower Austria. *Austrian Journal of Earth Sciences*. Vol. 102/2. Vienna, 2009. P. 100–119.
- Vrsaljko D., Pavelić D., Miknić M., Brkic M., Kovacic M., Hećimović I., Hajek-Tadesse V., Avanić R., Kurtanjek N. Middle Miocene (Upper Badenian/Sarmatian) Palaeoecology and Evolution of the Environments in the Area of Medvednica Mt. (North Croatia). *Geologia Croatica*. Zagreb. 2006. 59/1. P. 51–63.

2.1. Characteristic of the systematic composition of microfossils and criteria (signs) for the diagnosis of Badenian and Sarmatian forms Foraminifers (Tab. 2, 3; Fig. 7).

The complex consists of agglutinated Miliolidae and Texularide (6 species), and calcium carbonate, represented by both benthic (30 species) and planktic forms (1 species of two generations). The most diverse and representative are the benthic, the leading place among which by the number of species, genus and taxa are miliolid. The leading place in the number of species, births and individuals is occupied by Miliolidae. Members of a number of Rotaliidae are represented by fewer taxa (except for the families Discorbidae, Cibicididae, Ammoniidae, Elphidiidae), which are characterized by a large number of individuals and species diversity. For systematics foraminifera used modern classification world database²².

Table 2

Systematic structure of foraminifera

Order	Family	Genus	Deep, m	Criteria (signs) for the diagnostic of Badenian and Sarmatian forms
1	2	3	4	5
Miliolida	Hauerinidae	<i>Affinetrina</i>	50–60	Mass clusters represented by agglutinated (2 species) and calcium carbonate forms. The main features of Sarmatian (Fig. 7; C, G) there is a large size (more than 1 mm) of taxa, presence of ribbed (ornamented) forms (fine size, rare (single)), degree: good preservation of skeletons. In Badenian (Fig. 7; C, G) there is a replacement of the skeleton (limonitization), traces of destruction (mechanical damages).
		<i>Articularia</i>	50–60	
		<i>Articulina</i>	50–60	
		<i>Miliolinella</i>	50–60	
		<i>Hauerina</i>	50–60	
		<i>Pseudotriloculina</i>	50–60	
		<i>Pyrgo</i>	0–50	
		<i>Quinqueloculina</i>	0–50	
		<i>Sigmoilinita</i>	95–100	
		<i>Sigmoilopsis</i>	95–105	
		<i>Sigmoilinella</i>	0–50	
		<i>Triloculina</i>	50–60	
		<i>Varidentella</i>	50–60	
	Fischerinidae	<i>Nodobaculariella</i>	50–60	
	Alveolinidae	<i>Borelis</i>	50–60	
	Spiroloculinidae	<i>Spiroloculina</i>	50–60	

²² Hayward B.W., Le Coze F., Vachard D., Gross O. World Foraminifera Database. 2019. URL: <http://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=113497> on 2019-11-10.

Continuation of Table 2

1	2	3	4	5
Miliolana	Peneroplidae	<i>Peneroplis</i>	50–60	Rare, Sarmatian (Fig. 7; A).
		<i>Spirolina</i>	50–60	2 generation – megaspherical (Badenian) (Fig. 7; H) and microspherical (the last turn of the spiral is straightened) (Sarmatian) (Fig. 7; B, D).
Textulariida	Textulariidae	<i>Textularia</i>	95–105	Rare (single).
		<i>Semivulvulina</i>	95–105	
Rotaliida	Eponididae	<i>Eponides</i>	50–55	Sarmatian forms (Fig. 7; E) are large in size, good preservation, with translucent skeletons. Badenian (Fig. 7; K) small, with traces of limonitized.
	Discorbidae	<i>Discorbis</i>	45–50	
	Discorbinellidae	<i>Hanzawaia</i>	50–60	
	Cibicididae	<i>Cibicides</i>	30–100	For Sarmatic forms (Fig. 7; J, K) are characterized by translucent skeletons larger than 1 mm.
		<i>Lobatula</i>	40–55	
	Nonionidae	<i>Nonion</i>	50–55	With traces of limonitized (Fig. 7; K).
	Melonidae	<i>Melonis</i>	50–60	Badenian (Fig. 7; G) with traces of mechanical damage, small size, limonitized. Sarmatian (Fig. 7; G) larger, good preservation.
	Pullenidae	<i>Pullenia</i>	30–55	
	Ammoniidae	<i>Ammonia</i>	50–55	Badenian forms (Fig. 7; E) smaller, limonitized; Sarmatian (Fig. 7; E) are represented by larger taxa, with more chamber being traced in the last turn.
	Anomalinidae	<i>Anomalinoidea</i>	55–60	It has a biostratigraphic value, a specie-index for regions of Central Paratethys (Fig. 7; E, F). Rare forms of good preservation occur.

End of Table 2

1	2	3	4	5
	Elphidiidae	<i>Elphidium</i>	0–55	Badenian forms (Fig. 7; K) with traces of replacement of skeleton (limonitized, phosphatized), small size, non-keeled. Sarmatian (Fig. 7; K) – appearance of keel, size of taxa exceeds 1 mm, good preservation.
		<i>Criboelphidium</i>	50–55	Rare (single), good preservation.
		<i>Porosononion</i>	50–55	
	Elphidiellidae	<i>Elphidiella</i>	50–55	
	Bolivinitidae	<i>Bolivina</i>	30–105	Rare.
	Globorotaliidae	<i>Globorotalia</i>	100–200	Represented by two generations (6–8 chamber and 9–11 chambers of the final whorl) – single. Brittle skeletons. Badenian keel (Fig. 7; I, N), a small size, with fewer chambers of the final whorl. Sarmatian non-keeled (Fig. 7; L, M), a large size with more chambers of the final whorl.
Rosalinida	Glabratellidae	<i>Schackoinella</i>	55–60	Rare (single). Badenian small-sized forms, with traces of mechanical damage (erased sculptural elements), the skeletons are opaque.

Below we give images of Buhliv beds foraminifera complexes (mixed type (different-age, different-facies)).



Fig. 7. A – benthic forms *Peneroplis*; B – mechanical damages on skeleton surface *Spirolina*; C – benthic agglutinated and calcium carbonate forms *Miliolida*; D – benthic forms *Miliolina* (*Spirolina*); E – benthic forms *Anomalinoidea*, *Ammonia*, *Discorbis*; F – benthic? forms *Anomalinoidea dividens*; G – benthic forms *Pyrgo*, *Pullenia*; H – benthic forms *Miliolina* (*Spirolina*); I, L, M, N – planktic form *Globorotalia menardi* two generation: L, M – 6–8 chamber; I, N – 9–11 chamber; J – benthic forms *Lobatula lobatula*; K – benthic and planktic forms *Nonion*, *Cibicides*, *Lobatula*, *Elphidium*, *Globorotalia*

Paleoecological features. To characterize paleoecological living conditions foraminifer works have been used²³. *Quinqueloculina* prefers a shallow marine environment (0–50 m) from desalinated lagoons to normally salty and hyper-saline. They belong to epifauna, can lie freely on the bottom or attach to plants or sediment. Shallow, normally sea, accommodation deeps (2–65 m), in moderate and warm waters (10–25 °C) and a little increased salinity (37–39‰).

Keel *Elphidium* mainly herbivorous, concern the epifauna, they prefer sandy sediments and live in the shallow marine environment (the internal shelf) from warm to moderate and from normal to hyper-salty (35–70‰) waters. *Elphidium aculeatum* exists on tree seaweed and belongs to epifauna. *Elphidium macellum* is characterized by the same living conditions. The depth of water bodies is 0–20 m. The appearance of keel elphidiums is due to dense algae sprouts at the beginning of Early Sarmatian and the cause of morphological adaptation can be explained by the transition of the algae medium into plant sprouts. Anomalinidae (*Anomalinoides*, *Cibicides*) – belong to an epifauna, predominantly attached fixed benthic on the leaves of algae or rhizomes, especially in high-energy waters; prefer moderate – warm, shallow, normally marine environments. The combination of a large number of individuals indicates a shallow habitat with high water energy. Planktic forms characteristic of the deep-sea part of the outer shelf (neritic area)²⁴.

We give spatial model of ecological distribution of foraminifera in different below (the back-reef, reef and the fore-reef) facies of organogenic constructions²⁵. According to the given model (Fig. 8)²⁶, it was determined that the association foraminifer of Vanzhuliv village contains elements of the back-reef, reef and the fore-reef basins.

Thus, *Ammonia*, *Elphidium* (masse), single *Ophthalmidium* are the main components of the back-reef (lagoon). Representatives of reef facies proper are *Miliolida* (large forms, more than 1 mm), *Borelis* (mass), single *Peneroplis*. Indicators of advanced fore-reef facies are the presence in the complex of planktic forms *Globorotalia*, *Anomalinoides*?, *Bolivina* (single).

²³ Szczechura J. Palaeoenvironments of the Middle Miocene evaporite-bearing deposits from the Działoszyce Trough, Carpathian Foredeep, Poland, based on microfaunal studies. *Gcol. Quart.*, 44 (2): Warszawa. 2000. P. 119–135.

Wysocka A., Radwanski A., Gorka M., Babel M., Radwanska U., Zlotnik M. The Middle Miocene of the Fore-Carpathian Basin (Poland, Ukraine and Moldova). *Acta Geologica Polonica*. Vol. 66. 2016. No. 3. P. 351–401. DOI: 10.1515/agp-2016-0017

²⁴ BouDagher-Fadel M.K. Evolution and Geological Significance of Larger Benthic Foraminifera. Second edition. UCL Press. London, 2018. 693 p. DOI: <https://doi.org/10.14324/111.9781911576938>

Brânzila M., Chirilă G., Jitaru M. Micropalaeontologic content of the Sarmatian from Southern Moldavian platform – a Backbulge depozone. *Acta Palaeontologica Romaniae*. V. 7 (2011). P. 45–59.

²⁵ BouDagher-Fadel M.K. Evolution and Geological Significance of Larger Benthic Foraminifera. Second edition. UCL Press. London, 2018. 693 p. DOI: <https://doi.org/10.14324/111.9781911576938>

²⁶ BouDagher-Fadel M.K. Evolution and Geological Significance of Larger Benthic Foraminifera. Second edition. UCL Press. London, 2018. 693 p. DOI: <https://doi.org/10.14324/111.9781911576938>

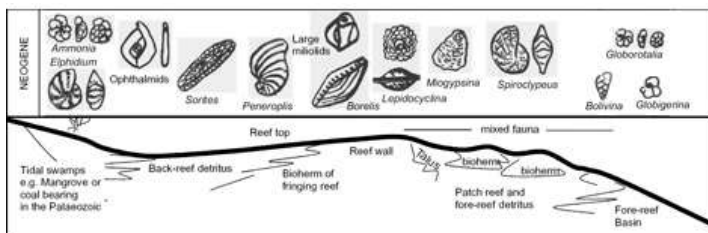


Fig. 8. Spatial model of the structure of organogenic construction (reef, bioherm) and ecological distribution of large and key smaller benthic and planktic foraminifera in the reef basin of the Neogene (Late Badenian-Sarmatian), compiled according to BouDagher-Fadel M.K., 2018²⁷

The main criteria for determining the facies of reef structures are the systematic composition of fossils and their quantitative ratio in complexes. If *Ammonia*, *Elphidium* prevails in the number of associations, will serve as an indicator of back-reef facies. The prevalence in the complexes of *Miliolida*, *Borelis*, *Peneroplis* will be a criterion for the identification of reef facies. In our case, mixed complexes defined from Buhliv beds (Early Sarmatian) Vanzhuliv village is an indicator of the advanced fore-reef basin, which was caused by a number of events in the Middle Miocene – tectono-magmatic activation in the Carpathian folding system, laying and development of the reef construction of Medobory (Late Badenian), its erosion (destruction) at the end of Badenian – the beginning of Sarmatian, which served as the initial material for formation of Sarmatian deposites, in the composition of which complexes of transferred faunas of Late Badenian with elements of appearance of Early Sarmatian forms are found. Thus, in the structure of the fossil association of Buhliv beds there are mixed complexes with elements of different facies and different ages.

Corals (Tab. 3; Fig. 9; A–C).

In the association of microfossils of Buhliv beds fragments of one kind of the reef framework encrusting organisms of the Early–Late Badenian – colonial of hermatypic coral *Tarbellastraea reussiana* (Milne-Edwards et Haime, 1850) (Tab. 1; Fig. 9; A–C). Within the territory of Poland (the Grobie) it is described from the Early Badenian deposits Gorka²⁸. On the territory of Ukraine *Tarbellastraea reussiana* forms colonies in the area of Maksymivka, Polupanivka, etc. (north-eastern slope of Medobory) (Late Badenian).

²⁷ BouDagher-Fadel M.K. Evolution and Geological Significance of Larger Benthic Foraminifera. Second edition. UCL Press. London, 2018. 693 p. DOI: <https://doi.org/10.14324/111.9781911576938>

²⁸ Gorka M., Studencka B., Jasionowski M., Hara U., Wysocka A., Poberezhskyy A. The Medobory Hills (Ukraine): Middle Miocene Reef Systems in the Paratethys, their biological diversity and lithofacies. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 147–174.

Peryt D., Jasionowski M. Sarmatian foraminiferal assemblages of cavern fillings in the Badenian reefs of Medobory (Polupanivka, Western Ukraine). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 175–184.

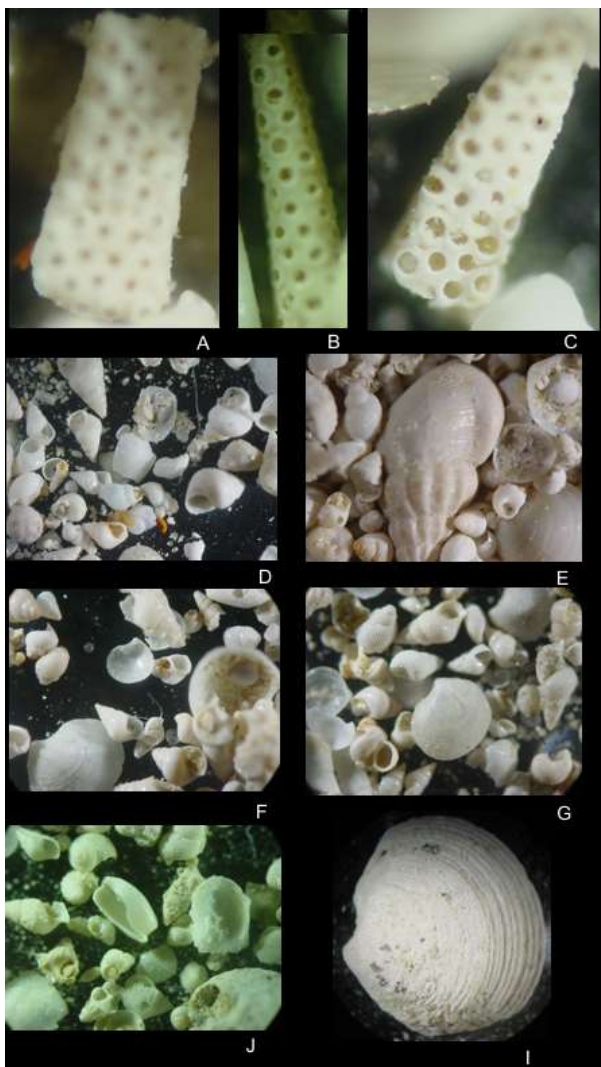


Fig. 9. A–C – fragments skeletons of hermatypic coral *Tarbellastraea reussiana* (Milne-Edwards et Haime) (encrusting organism of the reef framework); D – skeletons gastropods; E–H – skeletons gastropods and bivalves; I – skeleton bivalve with traces of mechanical and chemical damage

Molluscs (Tab. 3; Fig. 9; D–I).

Dwarf forms are represented by gastropods (mass), bivalves (in smaller quantity), and scaphopods (single). Systematic structure: gastropods (*Turritella*, *Gastrocopta* (*Albinula*), *Gibbula*, *Theodoxus*, *Pseudamnicola*, *Terebralia*, *Rissoa*, *Mohrensternia*, *Alvania* (*Alvania*), *Hydrobia*, *Caspia* (*Socenia*), *Duplicata*, *Ocenebra*, *Odostomia*, *Valvata* ?, *Acteocina*, *Retusa*, *Tectura*, *Granulolabium*, *Cerithium*); bivalves (*Vallonia*, *Anadara*, *Ostrea* (*Ostrea*), *Loripes* (*Microloripes*), *Corbula* (*Varicorbula*), *Gouldia*, *Ervillia*, *Mactra*, *Cardium*, „*Chlamys*“). In the analysis of molluscs, the main attention was paid to the degree of preservation, substitution, size of skeletons and renewal (first appearance) in complexes. The Badenian forms of milk color, strong, opaque, sculptural, size exceeds 1 cm. The Sarmatian with white, transparent, translucent, fragile skeleton, size up to 1 cm. Smooth non-ornate forms prevail. The exception is *Mohrensternia* (4 species), *Potamides* (1 species) from sculptural skeletons of white color. Scaphopoda – *Dentaliidae* – *Antalis quindeciesstriata* (Eichwald) are single.

Fragments of *Vermetus* skeletons are found (Fig. 10; A, B). These marine gastropods have an unusual appearance and life cycle. Very young forms are not different from others as they have a conical, spiral shell. Then they are attached to the solid substrate by means of calcium excretions, and the shell takes the form of a tube folded into tangles of different types. The length of adults is about 30–50 mm, and the cross section of the shell can reach up to 6 mm in diameter. Small operculum concave. It belongs to sedentary forms of gastropods, the shell of which is attached to a solid substrate or skeletons of other organisms. They are significantly common within reef structures and belong to the encrusting organisms.

Ostracods (Tab. 3; Fig. 10; C, D).

The main distinguishing features are the degree of preservation (replacement of skeletons, thickness of the skeleton – transparent, translucent, opaque) and the ratio of ornamented and smooth-walled taxa. Meet in large quantities. The Badenian forms of limonitized (redish color), phosphatized (brownish color), opaque, thick-walled, predominate sculptured. The Early Sarmatian skeletons are white transparent, translucent, brittle, dominated by thin-walled, and large-size (1 mm) shapes are found. Systematic structure: the Badenian – *Cytherella russoi* Sissingh; *Paranesidea brevis* (Lienenklaus); *Triebelina boldi* Keij; *Eucytherura* aff. *textilis tridentata* Carbonel; *Phlyctenophora affinis* (Schneider); *Parakrithe rotundata* (Aiello et al.); *Argilloecia acuminata* Mueller; *Krithe papillosa* (Bosquet); *Kangarina coarctata* Ruggieri; *Cytheridea* (*Cytheridea*) *acuminata* (Bosquet); *Pokornyyella deformis* (Reuss); *Tenedocythere sulcatopunctata* (Reuss); *Aurila* (*Aurila*) *opaca* (Reuss); *Aurila* (*Aurila*) *cicatricosa* (Reuss); *Aurila* (*Euaurila*?) *angulata* (Reuss); *Aurila* (*Euaurila*) *punctata* (Muenster); *Grinioneis haidingeri* (Reuss); *Henryhowella asperrima* (Reuss); *Loxocorniculum schmidi* (Cernajsek); *Loxocorniculum hastatum* (Reuss); *Loxoconcha kochi* Mehes; *Loxoconcha punctatella* (Reuss); *Xestoleberis dispar* (Mueller); *Xestoleberis tumida* (Reuss). The Sarmatian –

Aurila (Aurila) mehesi (Zalanyi); *Cytheridea hungarica* Zálányi; *Euxinocythere (Euxinocythere) diafana* (Stancheva); *Callistocythere incostata* Pietrzeniuk; *Callistocythere postvallata* Pietrzeniuk; *Amnicythere tenuis* (Reuss); *Amnicythere* sp.; *Cytherois sarmatica* (Jiříček); *Loxoconcha* cf. *curiosa* Schneider; *Loxocorniculum schmidi* (Cernajsek); *Loxocorniculum hastatum* (Reuss); *Xestoleberis glabrescens* (Reuss).

This group belongs to reef-building organisms of the reef framework, so due to the destruction of biohermic structures, they are also part of the Bugliv beds. Representatives of the Late Badenian and the Early Sarmatian are present. Among Late Badenian found encrusting zoaria of the fan-shaped form of *Tubulipora flabellaris* (Fabricius), fragments of the branched cheilostome colonies of *Steginoporella* Smitt.



Fig. 10. A, B – fragments skeletons *Vermetus*; C, D – skeletons ostracods; E, F – skeleton serpulid genus *Spirorbis*

Bryozoans (Tab. 3; Fig. 11; A–F).

From Early Sarmatian forms found fragments of branched colonies schizoporellids represented by *Schizoporella tetragona* (Reuss), which in the ecosystem of Medobory, performed the main constructive role. The massiv

globular zoaria *Cryptosula terebrata* (Sinzov) are, universal and independent of facies, that forms either encrusting, or branched colonies²⁹.

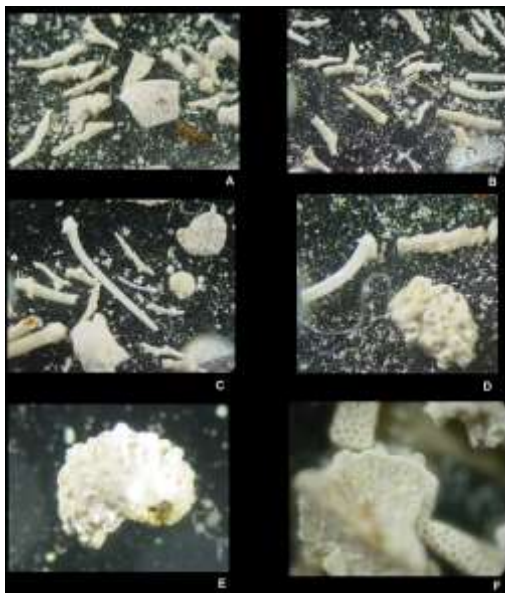


Fig. 11. A – fragments colony of tubuliporinids *Cryptosula terebrata* (Sinzov) and branching cyclostomid of colonies; B – fragments of associations branched colonies of cyclostomid and needles of Echinodermata; C – fragments of associations branched colonies of cyclostomid and needles of Echinodermata; D – small colony *Celleporina rostrata* (Malecki); E, F – encrusting zoarium of *Tubulipora flabellaris* (Fabricius): E – view outside; F – cross section view

²⁹ Górka M., Studencka B., Jasionowski M., Hara U., Wysocka A., Poberezhskyy A. The Medobory Hills (Ukraine): Middle Miocene Reef Systems in the Parathetys, their biological diversity and lithofacies. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 147–174.

Hara U., Jasionowski M. The Early Sarmatian bryozoan *Celleporina medoborensis* sp. nov. from the Medobory reefs of west ern Ukraine (Central Parathetys). *Geological Quarterly*. 2012. № 56 (4). P. 895–906.

Vrsaljko D., Pavelić D., Miknić M., Brkić M., Kovacic M., Hećimović I., Hajek-Tadesse V., Avanić R., Kurtanek N. Middle Miocene (Upper Badenian/Sarmatian) Palaeoecology and Evolution of the Environments in the Area of Medvednica Mt. (North Croatia). *Geologia Croatica*. Zagreb. 2006. № 59/1. P. 51–63.

Wysocka A., Radwanski A., Gorka M., Babel M., Radwanska U., Zlotnik M. The Middle Miocene of the Fore-Carpathian Basin (Poland, Ukraine and Moldova). *Acta Geologica Polonica*. Vol. 66. 2016. No. 3. P. 351–401. DOI: 10.1515/agp-2016-0017

Serpulid (Tab. 3; Fig. 10; E, F).

Members of the genus *Spirorbis* (Tab. 1; Fig. 10; E, F) are very small (2–5 mm) polychaet worms, predominantly with a white spiral skeleton (in our case with a translucent skeleton). Members of the genus live in the lower littoral and sublittoral areas of rocky coasts, and lead a sedentary lifestyle. *Spirorbis* worms usually live attaching to algae, but some species live directly on rocks, shells, or other solid substrates. *Spirorbis* limestones is formed in the Early Sarmatian and are represented by single individuals with a translucent skeleton of spiral shape, size 0.5–0.7 mm.

2.2. Analysis of the degree of preservation of microfossiles

Table 3

Comparative characteristics of Badenian and Sarmatian forms by degree of skeletons preservation

Badenian forms	Sarmatian forms
Foraminifers (Fig. 7)	
Phosphatised (brownish), limonitized (redish), mechanical damage to the skeleton (traces of destruction), thick-walled, fine size taxa.	Skeletons of good safety (without traces of destruction), white color, transparent, translucent, the size of some taxa exceeds 1 mm, presence of two generations in species.
Corals (Fig. 9)	
Colonies within the reef of Medobory Hills (Maksymivka, Polupanivka, etc.).	Fragments of colonies (debris, mechanical damage, yellowish color of individual remains).
Molluscs (Fig. 9, 10)	
Skeletons with erased sculptural elements, mechanically damaged, thick-walled, with traces of weak substitution (yellowish, dairy color), predominate sculptured shapes, size exceeds 1 cm.	Skeletons of good preservation, white, transparent, translucent, thin-walled, predominate smooth-walled shape, size up to 1 cm. Renewal of complexes can be traced to <i>Mohrensteria</i> (4 species), <i>Ervilia</i> , <i>Mactra</i> , „ <i>Chlamys</i> “.
Ostracods (Fig. 10)	
Phosphatized (brownish), limonitized (redish), forms of sculptural, ornamented skeleton prevail, the wall is thick.	Skeletons of white color, transparent, translucent, thin-walled, predominate shapes with smooth-walled skeleton, size of single taxa exceeds 1 mm.
Bryozoans (Fig.11)	
Encrusting zoaria of the fan-shaped form of <i>Tubulipora flabellaris</i> (Fabricius), fragments of the branched cheilostome colonies of <i>Steginoporella</i> Smitt.	Fragments of branched colonies schizoporellids represented by <i>Schizoporella tetragona</i> (Reuss), massiv globular zoaria <i>Cryptosula terebrata</i> (Sinzov).
Serpulid (Fig. 10)	
	Skeletons are spiral-plane, translucent (<i>Spirorbis</i>), single forms.

3. Stratigraphy

An analysis of the evolution of researchers views regarding the stratigraphic position of Buhliv beds in stratigraphic schemes is considered. In the present stage, the representation of scientists forms two points of view regarding the understanding of the volume and age of these beds (Fig. 12). According to the views of most authors³⁰, Buhliv beds cover several lithological beds in volume and date from Early Sarmatian. Behind minority representations³¹, the volume of this stratigraphic unit is reduced to one horizon and its age is defined as the tops of Late Badenian.

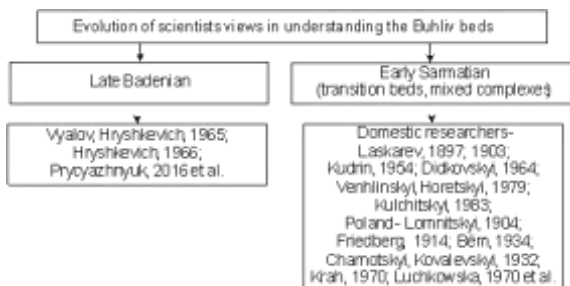


Fig. 12. Researchers positions on understanding the volume, age and stratigraphic position of Buhliv beds over the more than 100-year history of the study

In stratigraphic schemes (Fig. 13) their position and scope are also debatable and there is no single representation among geologists³². In some

³⁰ Бугловские слои миоцена. Материалы Всесоюзного симпозиума. Львов 6–16 сентября 1966 г. Киев : Наук. думка, 1970. 279 с.

Ласкарев В.Д. О сарматских отложениях, некоторых мест Волынской губернии. *Зап. Новорос. о-ва естествоиспытателей*. 1897. № 21. Вып. 2. С. 89–115.

Ласкарев В.Д. Фауна бугловских слоев Волыни. Санкт-Петербург, 1903. 126 с. (Тр. Геол. ком. Нов. сер. Вып. 5).

³¹ Бугловские слои миоцена: Материалы Всесоюзного симпозиума. Львов 6–16 сентября 1966 г. Киев : Наук. думка, 1970. 279 с.

Присяжнюк В. О переходных слоях рр. Ушицы и Ушки В.Д. Ласкарева. *Materiale conferintei stiintifice nationale cu participare internationala „Mediul si Dezvoltarea durabila”*. Editia a III-a consacrata aniversarii a 80 ani de la nasterea prof. univ. dr. hab. Alexandru Lungu. 06–08 octombrie 2016. P. 53–56.

³² Венглинский И.В., Горецкий В.А. Стратотипы миоценовых отложений Вольно-Подольской плиты, Предкарпатского и Закарпатского прогибов. Киев : Наук. думка, 1979. 176 с.

Королюк И.К. Подольские Толтры и условия их образования. *Труды Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. геол.* 1952. Вып. 110. № 56. 120 с.

Стратиграфічний кодекс України / Відп. ред. П.Ф. Гожик. 2-е вид. Київ, 2012. 66 с.

Vrsaljko D., Pavelić D., Miknić M., Brkić M., Kovacic M., Hećimović I., Hajek-Tadesse V., Avanić R., Kurtanjek N. Middle Miocene (Upper Badenian/Sarmatian) Palaeoecology and Evolution of the Environments in the Area of Medvednica Mt. (North Croatia). *Geologia Croatica*. Zagreb. 2006. № 59/1. P. 51–63.

they meet either the bottom of the Early Sarmatian or the top of the Late Badenian, in others they cover the top of the Late Badenian or the bottom of the Early Sarmatian. Contact with underlying entities is dissenting. The discussion of views is due to the presence of mixed different-age complexes of fossil Badenian and Sarmatian in the Buhliv beds, which led to different understanding of their age.

Autors							
Stage		Kudrin, 1966	Venhiłinskiy, Horetsky, 1979	Kulchytskyi, 1989	Hozhyk, Semenenko, Andreeva-Hryhorovich, Maslun, SCU, 2012	Wysoka et al., 2016 (for Petrychenko et al., 1994; Andreeva-Hryhorovich, 2008)	Tuzyak, 2019
Sarmatian	Volhynian beds	Volhynian beds	Volhynian beds	Volhynian beds	Volhynian beds	Volhynian beds	Volhynian beds
	Buhliv beds	Buhliv beds	Buhliv beds	Buhliv beds	Buhliv beds	Buhliv beds (sands)	Buhliv beds
Langhian	Badenian	Ternopil beds	Ternopil beds	Ternopil beds	Ternopil beds	Ternopil beds	Ternopil beds (biohermic facies)
							Ternopil beds (detrital facies)

Fig. 13. Evolution of researchers views on the position, volume and age of Buhliv beds in stratigraphic schemes

In the initial understanding, according to the views of V.D. Laskarev³³ (Fig. 14), Buhliv beds (BB) are a stratigraphic unit of local rank, first allocated in the territory of the Ternopil region (the former Volhynian Province) in the area of the Buhliv, Ohryshkivtsi, Vanzhuliv villages, etc. These are the transitional beds between Badenian and Sarmatian, which contain a mixed complex of fossils – relict forms of Badenian with the emergence of elements of Sarmatian fauna. In addition, Buhliv beds are a special freshwater desalinated (saline) fatcie of a part of Late Badenian, combining marine and eurihaline representatives. Stratotype was not listed by the author, but the most complete author considered the incision (natural exposure) with Ohryshkivtsi village. Beds 3 and 4 are separated (Laskarev 7 and 8 according to the description of the components of the section from top to bottom)³⁴. It is a sandy layer (at the bottom greenish-grey sands, at the top – white, light-grey sands, total thickness to 7 m), carbonate with numerous remains of fossils. We give the layer-by-layer description of a geological section of the Neogene (Miocene) of the right coast of the Buhlivka river, Ohryshkivtsi village (Ternopil region) in which Buhliv beds (3 and 4) are allocated (Fig. 14) according to V. Laskarev³⁵ (from top to bottom).

³³ Ласкарев В.Д. Фауна бугловских слоев Волыни. Санкт-Петербург, 1903. 126 с. (Тр. Геол. ком. Нов. сер. Вып. 5).
³⁴ Ласкарев В.Д. Фауна бугловских слоев Волыни. Санкт-Петербург, 1903. 126 с. (Тр. Геол. ком. Нов. сер. Вып. 5).
³⁵ Ласкарев В.Д. Фауна бугловских слоев Волыни. Санкт-Петербург, 1903. 126 с. (Тр. Геол. ком. Нов. сер. Вып. 5).

According to SCU, 2012³⁶, the priority rule (protection of their names) applies to the trust departments, which are subject to the rules of the Code. Therefore, the rejection, replacement or modification of the straton and the use of it in practical stratigraphy are decided and accepted by the relevant stratigraphic bodies, in particular the National Stratigraphic Committee of Ukraine. Thus, according to V. D. Laskarev 1897, 1903³⁷ Buhliv beds in the valleys of the rivers Buhlivka, Slynoryika (the vicinity of the Vyshgorodok, Ohryshkivtsi, Buhliv villages of Ternopil region) were considered in the volume of two components – greenish-grey glauconite sands and white-grey sands. Both varieties contain elements of Badenian and Sarmatian eurihaline fauna. They lie with unconformity on the perfectly flat surface of lithotamnium limestone. Subsequently, with further research, the lower component of the Buhliv beds – a layer of greenish-grained glauconitic sands with rich Badenian marine fauna, V.A. Horetskyi³⁸ was isolated into a separate straton – the Vyshgorodok beds and classified as a Late Badenian. Polish (Lomnickiy, 1904; Böm, 1934; Friedberg, 1914; Charnotskiy, Kowalewskyi, 1932; Krah, 1970; Luchkowska, 1970 et al.) and ukrainian (Kulchitskiy, 1983 et al.) researchers.

On the basis of the results of the study of fossils of different systematic composition from this interval, they were considered Early Sarmatian (Goretskyi, 1964; Didkovskyi, 1964; Kudrin, 1954; Venhliniskiyy, 1962; Horetskyi, Didkovskyi, 1975 et al.). However, it should be noted that each of the researchers invested their understanding in the scope of this straton. Also important is the fact that the completeness of the section of the Buhliv beds (its components and thickness) over the area of distribution can change – the lower parts can fall out and the upper parts can be blurred, so it is important to indicate the stratotype (reference section), which most fully reflects the structure and composition (lithological, paleontological) of the subdivision with which its analogues (section fragments) could be compared.

According to the studies of A.S. Vyalov and G.N. Hryshkevich³⁹ the volume and stratigraphic positions of the Buhliv beds have been revised and changed. Thus, unlike the original views, according to which the volume of beds before clarification constituted horizons C, D, according to the decisions of the colloquium were reduced to horizon D and dated to Late

³⁶ Стратиграфічний кодекс України / Відп. ред. П.Ф. Гожик. 2-е вид. Київ, 2012.

66 ³⁷ Ласкарев В.Д. Фауна бугловских слоев Волыни. Санкт-Петербург, 1903. 126 с. (Тр. Геол. ком. Нов. сер. Вып. 5).

Ласкарев В.Д. О сарматских отложениях, некоторых мест Волынской губернии. Зап. Новорос. о-ва естествоиспытателей. 1897. № 21. Вып. 2. С. 89–115.

³⁸ Венглинский И.В., Горецкий В.А. Стратотипы миоценовых отложений Вольно-Подольской плиты, Предкарпатского и Закарпатского прогибов. Киев : Наук. думка, 1979. 176 с.

³⁹ Бугловские слои миоцена: Материалы Всесоюзного симпозиума. Львов 6–16 сентября 1966 г. Киев : Наук. думка, 1970. 279 с.

Tortonian (Badenian). The same view is held by V. Prysyazhnyuk. On the basis of the study of continental molluscs from the transitional beds Ushitsa, Ushky and Kalyus, the author⁴⁰ believes that they, like the Buhliv beds of the D Ohryshkivtsi horizon of Volhyn, are brackish water facies of the Vyshgorodok beds of Badenian.

Buhliv beds (BB)

1. Dense grey-brownish limestone with obscure Badenian remains, visible thickness more than 1.5 m.

2. Lithotamnium limestone with properly formulated and weakly bound often recrystallized beads; in the middle there is a layer of more loose lime-sandstone rock, thanks to which the upper part of limestone acts as a cornice; with the exception of minor *Ostrea* and *Pecten elegans* Andrz., no other remains have been found. The thickness is more than 4 m.

3. Greenish-gray fine-grained sand. In its upper parts there are sometimes small *Ervilia podolica* i *E. trigonula*, in the lower horizons there are thin layers of larger grained with pebbles, yellow sand containing finely ground shell detritus; down these layers increase, become significant and among the debris of the sinks it is possible to distinguish the sea forms belonging to *Ostrea*, *Lucina columbella* Lam., *Trochus patulus* Brocc. The thickness is more than 4 m.

Green-grey sand lies on the flat surface of the underlying layer of organogenic rock.

4. White-grey fine-grained sand, in it miriads of small *Ervilia podolica* var. *dissita* Eichwald, *Ervilia trigonula* Sokol., *Mactra fragilis* var. *buglovensis* Lask., *Modiola volhynica* Eichwald, *Cardium lithopodolicum* Dub. var. *ruthenica* Hilb., *Cardium* sp., *Syndesmya scythica* Sokol., *S. reflexa* Eichwald, *Donax dentiger* Eichwald, *Lucina dentate* Bast., *Venus konkensis* var. *media* Sokol., *Venus umbonaria* Lam. var., *Corbula gibba* Ol., *Congerina sandbergeri* Andrus., typ. et var. *buglovensis*, *Buccinum aff. coloratum* Eichwald var. *sarmatica* Lask., *Buccinum duplicatum verneuili* Sinz., *Mohrensternia inflata* Andrus., *Bulla lajonkaireana* Bast. The thickness to 2,5 m.

5. Dirty-brown serpulid-microbialite sand limestone with *Ervilia podolica* Eichwald, *Cardium protractum* Eichwald, *Mactra fragilis* Lask., *Modiola volhynica* Eichwald, *Serpula* sp. The thickness is more than 2 m.

6. White sand with numerous modifications *Modiola volhynica* Eichwald, *Ervilia podolica* Eichwald, *Cardium protractum* Eichwald, *C. vindobonense* Partsch., *Buccinum dublicatum* Sow., *Cerithium mitrale* Eichwald et var. *nympha*, *Hydrobia frauenfeldii* Hörn. In it there are thin layers and a cluster of broken and erased shells of Badenian forms *Ostrea*

⁴⁰ Присяжнюк В. О переходных слоях рр. Ушицы и Ушки В.Д Ласкарева. *Materialele conferintei stiintifice nationale cu participare internationala „Mediul si Dezvoltarea durabila”*. Editia a III-a consacrata aniversarii a 80 ani de la nasterea prof. univ., dr. hab. Alexandru Lungu. 06-08 octombrie 2016. P. 53-56.

digitalina Eichwald, *Cardium praecechinatum* Hilb., *Trochus patulus* Brocc. The thickness to 1 m.

7. Interlayer dirty greenish, fatty, brown-spotted clays with layers of light grey-white marl and limestone nodules; among the clays, the lens layers of sand are traced. At the bottom of this group there is a thickness layer (up to 50 cm) of white fine-layered marl, the layers of which are divided by brown or coal black carts, on the surfaces of marl lamination there are numerous moulds and shells *Cardium protractum* Eichwald, *C. vindobonense* Partsch., *Tapes gregaria* Pt., *Modiola volhynica* Eichwald, as well as obscure traces of plants. The thickness is more than 5 m.

8. Finely layered yellowish-grey, sometimes wet, sands with plate-like nodules of lime, more than 1 m.

9. Yellow-brownish loam with numerous limestone braces, more than 2 m. In the bottom is considerably sandstone.

10. Soil-plant layer, up to 1 m.

Thus, according to the decisions of the 1970 colloquium, Buhliv beds (Fig. 15) should be considered only horizon (bed) D, beds with *Venus konkensis* var. *media* (*V. sobieskii* var. *media*) or the microfaunistic horizon (zone) *Streblus* (*Ammonia*) *galicianus* (Putrja).

By age Buhliv beds (horizon D) belongs to Late Badenian (Tortonian), and actually to Sarmatian must belong to beds that contain typical Sarmatian fauna without traces of relict fossil Badenian.

According to the biostratigraphic schemes of the Neogen⁴¹, in particular for the Transcarpathian foredeep, the Preblacksean species *Venus konkensis* var. *media* (*V. sobieskii* var. *media*) characterizes Late Badenian formations and within Podillya it is found in Ternopil beds. However, G.N. Hryskovich and the co-authors did not consider the possibility of re-placing macrofossils, which could be due to erosion regressive facies of sediments accumulation (erosion), the starting material for which was also deposits of Late Badenian. The accumulation of a bed of E₁ (Sarmatian age) is associated with a new Sarmatian transgression (sea migration from the north-west to the south-east).

The author's presentation on the Buhliv beds based on previous studies of the section with Vanzhuliv village (Ternopil region):

1) Mixed complexes are found by us in the basis of organogenically detritus layer with mass detection of macrofaunistic remains of members of Badenian molluscs Gastropoda, Bivalvia, Scaphopoda. In organogenically detrital layer (0.5–0.6 m) there is a gradation from the bottom up: 20 cm – accumulation of shells *Glycymeris*; 20 cm – organogenic detritus from different members of molluscs shells; 20 cm – is a skeletons of *Trochus* sinks with a preserved inner pearly layer.

⁴¹ Венглинский И.В., Горецкий В.А. Стратотипы миоценовых отложений Вольно-Подольской плиты, Предкарпатского и Закарпатского прогибов. Киев : Наук. думка, 1979. 176 с.

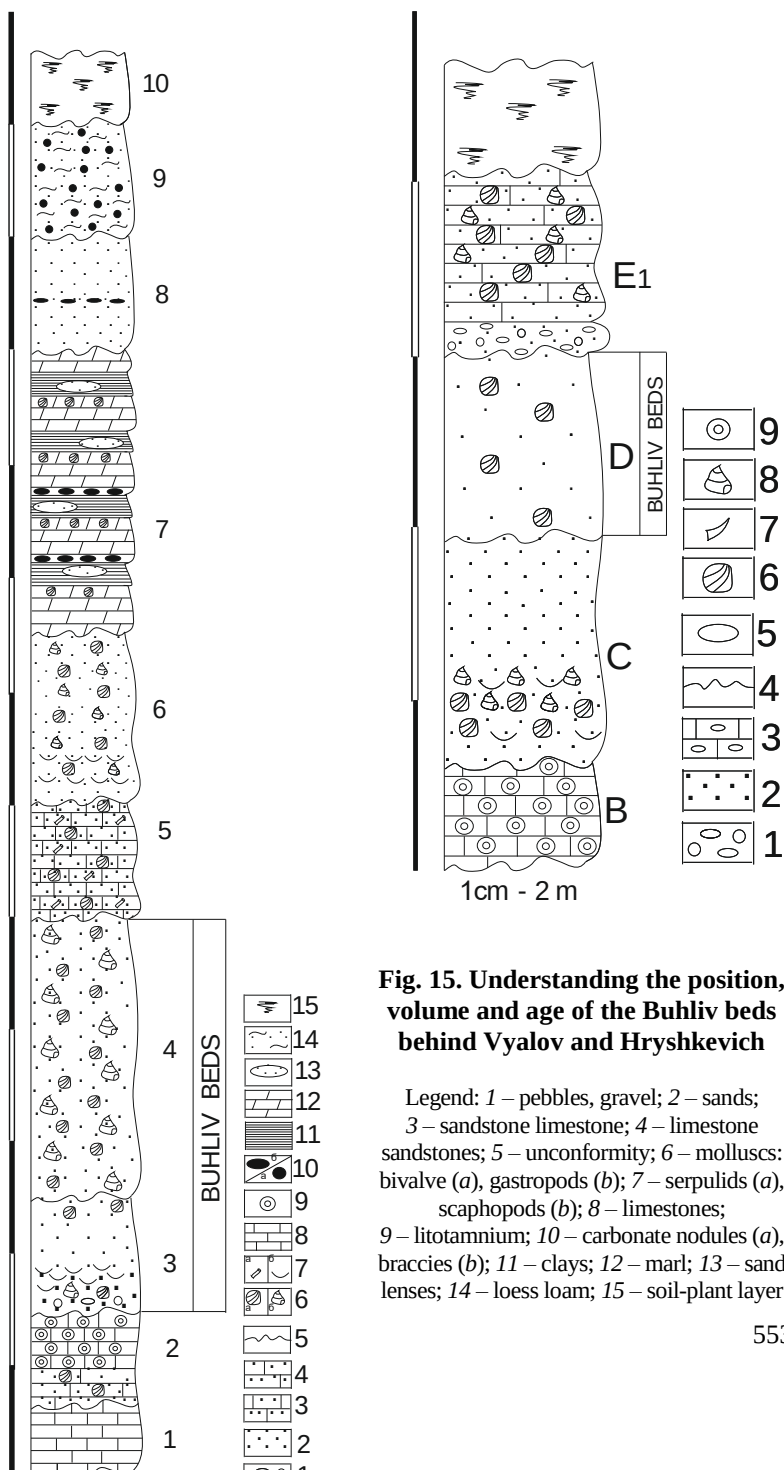


Fig. 15. Understanding the position, volume and age of the Buhliv beds behind Vyalov and Hryshkevich

Legend: 1 – pebbles, gravel; 2 – sands; 3 – sandstone limestone; 4 – limestone sandstones; 5 – unconformity; 6 – molluscs: bivalve (a), gastropods (b); 7 – serpulids (a), scaphopods (b); 8 – limestones; 9 – litotamnium; 10 – carbonate nodules (a), braccies (b); 11 – clays; 12 – marl; 13 – sand lenses; 14 – loess loam; 15 – soil-plant layer

2) Microfaunistic complexes have been detected and studied from the moulds of the *Glycymeris* sinks, characterized by good safety and the presence of two flaps. The moulds are represented by light grey to white weakly cemented fine-grained sandstones. Here the remains of microfossils Foraminifera, Ostracoda, Gastropoda, Bivalvia, Scaphopoda, Bryozoa, Serpula, fragments of corals, needles of sea urchins have been found. As a result of the microfaunistic analysis, the mixed character of the complexes was found in fossil groups such as foraminifers, molluscs (gastropods, bivalves), ostracods, bryozoans, among them important biostratigraphic importance for Sarmatian are: Foraminifera: *Anomalinoidea divdens* (Luchkowska, 1967) (Fig. 7; E, F), *Globorotalia menardii* (d'Orbigny in Parker, Jones et Brady, 1865) (Fig. 15), *Elphidium reginum* (d'Orbigny), *E. hauerinum* (d'Orbigny), *Porosononion granosum* (d'Orbigny) et al.); Mollusca: *Mohrensternia*, *Ervilia*, *Mactra* – *Ervilia dissita* (Eichwald), *Ervilia trigonula* Sokolov, *Sarmatimactra vitaliana* (d'Orbigny), *S. eichwaldi* (Laskarev), *Venerupis gregarius ponderosus* (d'Orbigny), *V. gregarius gregarius* (Goldfuss), *Mohrensternia banatica* Jekelius, *Granulolabium binctum* (Brocchi), *Hydrobia frauenfeldi* (Hoernes), *Agapilia picta* (Ferussac), *Cerithium rubiginosum* Eichwald, *Duplicata duplicata* (Sowerby), *Potamides disjunctus* (Sowerby), *Gibbula buchi* (Dubois), *Mitrella agenta* Harzhauser et Kowalke; Ostracoda: *Cytheridea hungarica* (Zalányi), *Aurila mehesi* (Zalányi), *Aurila merita* (Zalányi), *Loxoconcha schmidi* Cernajsek, *Hemicytheria omphalodes omphalodes* (Reuss), *Callistocythere* sp., *Xestoleberis glaberescens* (Reuss), for which zones are allocated in a number of regions belonging to Central Paratethys⁴³ and Podillya (Western Ukraine) (Fig. 16).

⁴² Ласкарев В.Д. Фауна бугловских слоев Вольны. Санкт-Петербург, 1903. 126 с. (Тр. Геол. ком. Нов. сер. Вып. 5).

⁴³ Bolli H.M., Saunders J.B. Oligocene to Holocene low latitude planktic foraminifera. Bolli H.M., Saunders J.B., Perch-Nielsen K. (Eds.). *Plankton Stratigraphy*. Cambridge University Press, Cambridge, 1985. P. 155–262.

Boudagher-Fadel M. Biostratigraphical and geological significance of planktonic foraminifera. Updated second edition. UCLPRESS. University College London, 2015. 298 p. DOI: 10.14324/111.9781910634257

Brânzila M., Chirilă G., Jitaru M. Micropalaeontologic content of the Sarmatian from Southern Moldavian platform – a Backbulge depozone // *Acta Palaeontologica Romaniae*. V. 7 (2011). P. 45–59.

Filipescu S., Silye L. New Paratethyan biozones of planktonic foraminifera described from the Middle Miocene of the Transylvanian Basin (Romania). *Geologica Carpathica*, December 2008. 59. 6. P. 537–544.

Fordinál K., Zágoršek K., Zlinská A. Early Sarmatian biota in the northern part of the Danube Basin (Slovakia). *Geologica Carpathica*, April 2006. 57. 2. P. 123–130.

Gebhardt H., Zorn I., Roetzel R. The initial phase of the early Sarmatian (Middle Miocene) transgression. Foraminiferal and ostracod assemblages from an incised valley fill in the Molasse Basin of Lower Austria. *Austrian Journal of Earth Sciences*. 2009. Vol. 102/2. P. 100–119.

Harzhauser M., Piller W.E. Integrated stratigraphy of the Sarmatian (Upper Middle Miocene) in the western Central Paratethys. *Stratigraphy*. 2004. № 1(1). P. 65–86.

Palcu D.V., Tulbure M., Bartol M., Kouwenhoven T.J., Krijgsman W. The Badenian-Sarmatian Extinction Event in the Carpathian foredeep basin of Romania: paleogeographic changes in the Paratethys domain. *Global and Planetary Change*. 2015. 36 p. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2015.08.01

Age Ma	ICC 2019 Global chronostratigraphic unit	Regional chronostratigraphic unit Central Paratethys	Western Ukraine (Central Paratethys)						Ostracods Eozones
			Foraminifers		Molluscs (eozones)				
			Biozones	Eozones	Gastropods	Bivalves			
11.6	Tortonian	Pannonian	Eocontinental	Volhynian	Porosonionium granosum Elphidium hauserium Elphidium tegnum Vandentella / Articulina Anomalinoidea dividens	Lobatula lobatula Spirolina austriaca Globorotalia menardi	Polamidas Mohrendemia	"Chlamys" Sarmatimadra Ewlia	Aulita mabesi / Aulita menta
12.7	Sarmatian								
13.8	Langhian								

Fig. 16. Microfossils biozonation of Sarmatian Podillya (Western Ukraine)

Peryt D., Jasionowski M. Sarmatian foraminiferal assemblages of cavern fillings in the Badenian reefs of Medobory (Polupaniwka, Western Ukraine). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. 175–184.

Piller W.E, Harzhauser M. The myth of the brackish Sarmatian Sea. *Terra Nova*. 2005. № 17. P. 450–455. DOI: 10.1111/j.1365-3121.2005.00632.x

Piller W.E, Harzhauser M. The myth of the brackish Sarmatian Sea. *Terra Nova*. 2005. № 17. P. 450–455. DOI: 10.1111/j.1365-3121.2005.00632.x

Selmečzi I., Lantos M., Bohn-Havas M., Nagymarosy A., Szegő E. Correlation of bio- and magnetostratigraphy of Badenian sequences from western and northern Hungary. *Geologica Carpathica*. 2012. № 63(3). P. 219–232. DOI: <https://doi.org/10.2478/v10096-012-0019-1>

Wysocka A., Radwanski A., Gorka M., Babel M., Radwanska U., Zlotnik M. The Middle Miocene of the Fore-Carpathian Basin (Poland, Ukraine and Moldova). *Acta Geologica Polonica*. 2016. Vol. 66. No. 3. P. 351–401. DOI: 10.1515/agp-2016-0017

In the Mediterranean, Caribbean, Indo-Pacific regions, the planktic foraminifer form of the *Globorotalia menardi* has a wide distribution and belongs to the species cosmopolitan. Fig. 17 shows its position in the Late biostratigraphic schemes of Europe, Central America and the Indo-Pacific. The cosmopolitanism of the taxon makes it possible to compare sections of remote territories. For the first time, representatives of *Globorotalia menardi* appear in Badenian and continue their existence in Sarmatian. Analysis of the material of the Buhliv beds contributed to the identification of the difference in the morphology of skeletons between forms of Badenian and Sarmatian.

Regions		Mediterranean	Mediterranean	Trinidad Caribbean Sea	Indo-Pacific	Mediterranean Indo-Pacific
Stage						
Autors		Bizon, 1972	Iaccarino S., Salvatorini G., 1982 Iaccarino S., 1985	Bolli H.M, Saunders J.B., 1985	Kennett J.P., Keller G., Srinivasan., 1985	Boudagher-Fadel M., 2015
Langhian Serravallian	Tortonian					
	Sarmatian	Globorotalia menardi	Globorotalia menardi	Globorotalia menardi	Globorotalia menardi	Globorotalia menardi
	Badenian					

Fig. 17. Position of the *Globorotalia menardi* biostratigraphic zone in the Mediterranean, Atlantic and Pacific Ocean schemes⁴⁴

Thus, Badenian taxa are characterized by the presence of a keel, a smaller number of chambers in the last turn (6–7), and a small size of remains, while Sarmatian non-keels, with a larger number of cameras in the last turn (8–9) and larger sizes. Another feature of the different ages of this species is the degree of preservation of the skeleton – Badenian is characterized by a strong and thick skeleton (opaque, a wall of yellowish color); Sarmatian have a thin, fragile, white, translucent skeleton. Such changes in structure may indicate a change in salinity of the margin basin at the Badenian/Sarmatian boundary.

⁴⁴ Bolli H.M., Saunders J.B. Oligocene to Holocene low latitude planktic foraminifera. Bolli H.M., Saunders J.B., Perch-Nielsen K. (Eds.). *Plankton Stratigraphy*. Cambridge University Press, Cambridge, 1985. P. 155–262.

Boudagher-Fadel M. Biostratigraphical and geological significance of planktonic foraminifera. Updated second edition. UCLPRESS. University College London, 2015. 298 p. DOI: 10.14324/111.9781910634257

The analysis of microfossils from the Buhliv beds (Fig. 18) and the definition of criteria for their identification enabled the author to confirm V.D. Laskarev's position⁴⁵ regarding the presentation, understanding, scope and stratigraphic position of the straton and to supplement their characteristic.

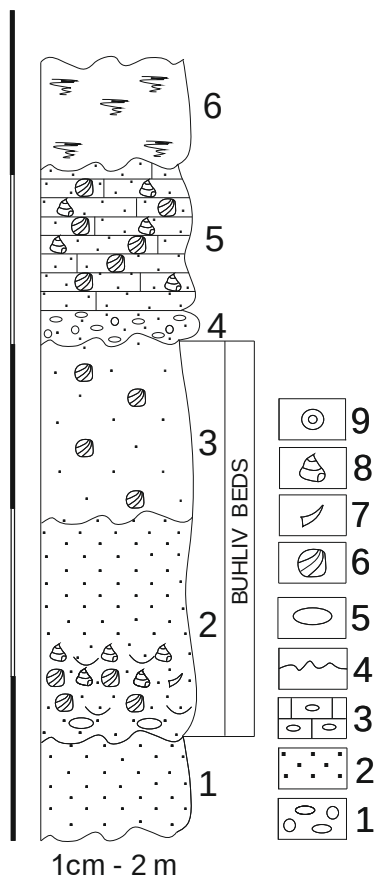


Fig. 18. Stratigraphic position, age and volume of Bugliv beds according to author's research

Legend: 1 – pebbles, gravel; 2 – sands; 3 – sandstone limestone; 4 – limestone sandstones; 5 – unconformity; 6 – molluscs: bivalve (a), gastropods (b); 7 – serpulids (a), scaphopods (b); 8 – limestones; 9 – litotamnium; 10 – carbonate nodules (a), braccies (b); 11 – clays; 12 – marl; 13 – sand lenses; 14 – loess loam; 15 – soil-plant layer

Found associations of microfauna of Buhliv beds have distinct stratigraphical, biostratigraphical, facial and paleoecological criteria.

The stratigraphic criterion – with the uncoformity of erosion regressive type of Buhliv beds lie on the underlying different age straton of

⁴⁵ Ласкарев В.Д. Фауна бугловских слоев Волыни. Санкт-Петербург, 1903. 126 с. (Тр. Геол. ком. Нов. сер. Вып. 5).

Badenian and are blocked with a hiatus by the junior formations of Sarmatian; these transition beds between Badenian and Sarmatian, contain a mixed different-age complex of microfossils (relict forms of Badenian with the appearance of elements of Sarmatian microfauna).

According to the CGU, 2012⁴⁶, this stratigraphic unit by biostratigraphic criteria can be regarded as an eointerval, because it is characterized by a number of co-ecosone (found in all studied systematic groups) that contact in section (ecosone is a collection of rocks that contains organic remains that reflect a certain life-long ecological association of ancient organisms or taphocenomical features. Co-ecozones that contact in section can be combined into eco-intervals).

Facial criterion – contain the mixed complex of minerals of various facial accessory – fore-reefal, reefal and back-reefal facies of organogenic constructions. Mixed complexes are characteristic of fore-reefal facies. Were created owing to destruction of reefal structure of the main Medobory belt.

Paleoecological criterion – Buhliv beds are a special brackish-water (mixo-mesohaline) environment part of Late Badenian/Early Sarmatian combining marine and eurihaline taxa.

3.1. Badenian/Sarmatian boundary in regional aspect

The event, which appeared at the boundary of Badenian/Sarmatian in the regions belonging to Central Paratethys, is synchronous and has clear regional signs, but estimates of its age are diachronous in time. They range within 12.7 Ma based on correlations with global low standing⁴⁷ (Harzhauser & Piller, 2004; Piller et al., 2007; Paulissen et al., 2011) up to 13.32 Ma compared to astronomical dating⁴⁸ (Lirer et al., 2009). Most of these age models are based on geological data from the study of shallow water, margin subbasins in the western regions of Central Paratethys, where the BSEE level is marked erosion regressive type of boundary in the sedimentary cover.

⁴⁶ Стратиграфічний кодекс України / Відп. ред. П.Ф. Гожик. 2-е вид. Київ, 2012. 66 с.

⁴⁷ Harzhauser M., Piller W.E. Integrated stratigraphy of the Sarmatian (Upper Middle Miocene) in the western Central Paratethys. *Stratigraphy*. 2004. № 1(1). 65–86.

Palcu D.V., Tulbure M., Bartol M., Kouwenhoven T.J., Krijgsman W. The Badenian-Sarmatian Extinction Event in the Carpathian foredeep basin of Romania: paleogeographic changes in the Paratethys domain. *Global and Planetary Change*. 2015. 36 p. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2015.08.01

Paulissen W., Luthi S., Grunert P., Coric S., Harzhauser M. Integrated high-resolution stratigraphy of a Middle to Late Miocene sedimentary sequence in the central part of the Vienna Basin. *Geologica Carpathica*. 2011. № 62(2). P. 155–169. DOI: 10.2478/v10096-011-0013-z

⁴⁸ Lirer F. et al. Astronomically forced teleconnection between Paratethyan and Mediterranean sediments during the Middle and Late Miocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2009. № 275(1–4). P. 1–13. DOI:10.1016/j.palaeo.2009.01.006

Important in defining and dating the Badenian/Sarmatian boundary was to find appropriate levels of correlation between successive cycles (eustatic levels) of sea standing, magneto- and biostratigraphy, and volcanic cycles of the Alpine orogenic folding stage. Thus, the largest parte (maximum transgression) of Late Badenian can be correlated with the third cycle of sea level (TB 2.5 after Haq et al., 1988), calibrated according to the new time frame, using magnetostratigraphic markers, as a synchronous event for the Sarmatian base of about 12.7–12.8 Ma, which was followed by other authors⁴⁹. Thus, the Badenian/Sarmatian boundary was placed within 12.829 Ma, which are the top of polarity Chron C5Ar.2n (Ogg, 2012). Other authors supported these dating (Piller et al. 2007; De Leeuw et al. 2012, 2013) because they compared well with Mi4 (Turco et al., 2001), which coincides with the lowest sea standing level C3 the Atlantic (Kominz et al. 2008) and brings the Badenian/Sarmatian boundary closer to the Ser 3 sequence boundary (Hardenbol et al., 1998) and is about 12.7 Ma (Tab, 4; Fig. 2)⁵⁰.

Table 4

Badenian/Sarmatian boundary model in Central Paratethys⁵¹

Nr	Age, Ma	Author	Method	Limitations
1.	12.829	Hohenegger, 2014	Correlations between third sea-level cycle (TB 2.5 after Haq et al. 1988) and magnetostratigraphy to the top of polarity Chron C5Ar.2n (Ogg 2012).	Hiatus in the record at the BSEE level.
2.	12.80	De Leeuw et al., 2013	Bio-Magneto-Stratigraphy in the Transylvanian Basin	Hiatus in the data at the BSEE level – low resolution
3	13.15	Selmeczi et al., 2012	Bio-Magneto-Stratigraphy on drill cores	Hiatus in the record at the BSEE level.
4.	12.735 – 12.474	Paulissen et al., 2011	Correlations of the BSEE with the C5Ar.1r.	Hiatuses and difficulties in correlations at the BSEE levels.
5.	13.32	Lirer et al., 2009	Astronomical dating by correlation between an orbital tuned Middle and early Late Miocene record of the Central Paratethys and an astronomically calibrated Mediterranean deep marine composite record.	Not excluded that the well-data was obscured by a hiatus at that crucial level.
6.	<13.13	Śliwiński, 2015	Radiometric dating of ash levels older than the BSEE.	Insufficient constraints to provide an age.
7.	12.73	Hohenegger, 2009	Correlation with the recalculated Thirdorder sequence TB2.6 of Haq et al (1988).	Hiatus in the record at the BSEE level.

⁴⁹ Hohenegger J., Ćorić S., Wagreich M. Timing of the Middle Miocene Badenian Stage of the Central Paratethys. *Geologica Carpathica*. February 2014. № 65. 1. P. 55–66. DOI: 10.2478/geoca-2014-0004

⁵⁰ Palcu D.V., Tulbure M., Bartol M., Kouwenhoven T.J., Krijgsman W. The Badenian-Sarmatian Extinction Event in the Carpathian foredeep basin of Romania: paleogeographic changes in the Paratethys domain. *Global and Planetary Change*. 2015. 36 p. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2015.08.01

Continuation of Table 4

Nr	Age, Ma	Author	Method	Limitations
8.	12.72	Piller et al., 2007	Correlations with sea level low stands such as the glacio-eustatic isotope event MSi-3 (Abreu & Haddad 1998).	Hiatus in the record at the BSEE level.
9.	13.00	Westerhold et al., 2005	Correlations with the benthic foraminiferal $\delta^{18}O$ to the Mi4 event – one of the short periods of glaciation in the Miocene (Mievents) described by Miller et al. (1991).	Hiatus in the record at the BSEE level.
10.	12,86 $\pm$ 0,7 – 12,77 $\pm$ 0,63	Pryhodko, Ponomaryov a, 2018	Correlation with volcanic cycles (radiometric dating) of the orogenic stage in the Carpathian folding system (Transcarpathian foredeep).	Hiatus in the record at the BSEE level.
11.	12,77 $\pm$ 0,63 – 12,5	Tuzyak, 2019	Biostratigraphic criteria in Podillya (bentonite bed, first appearance of <i>Anomalinoides dividens</i> , two generation of planktic forms of <i>Globorotalia menardii</i>).	Hiatus in the record at the BSEE level.

⁵¹ Hohenegger J., Ćorić S., Wagreich M. Timing of the Middle Miocene Badenian Stage of the Central Paratethys. *Geologica Carpathica*. February 2014. № 65. 1. P. 55–66. DOI: 10.2478/geoca-2014-0004

De Leeuw A., Filipescu S., Matenco L., Krijgsman W., Kuiper K., Stoica M. Paleomagnetic and chronostratigraphic constraints on the middle to late Miocene evolution of the Transylvanian basin (Romania): Implications for central Paratethys stratigraphy and emplacement of the Tisza-Dacia plate. *Global and Planetary Change*. 2013. № 103(1). P. 82–98. DOI:10.1016/j.gloplacha.2012.04.008

Selmeczi I., Lantos M., Bohn-Havas M., Nagymarosy A., Szegő E. Correlation of bio- and magnetostratigraphy of Badenian sequences from western and northern Hungary. *Geologica Carpathica*. 2012. № 63(3). P. 219–232. DOI: <https://doi.org/10.2478/v10096-012-0019-1>

Paulissen W., Luthi S., Grunert P., Coric S., Harzhauser M. Integrated high-resolution stratigraphy of a Middle to Late Miocene sedimentary sequence in the central part of the Vienna Basin. *Geologica Carpathica*. 2011. № 62(2). P. 155–169. DOI: 10.2478/v10096-011-0013-z

Lirer F. et al. Astronomically forced teleconnection between Paratethyan and Mediterranean sediments during the Middle and Late Miocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2009. № 275(1–4). P. 1–13. DOI:10.1016/j.palaeo.2009.01.006

Palcu D.V., Tulbure M., Bartol M., Kouwenhoven T.J., Krijgsman W. The Badenian-Sarmatian Extinction Event in the Carpathian foredeep basin of Romania: paleogeographic changes in the Paratethys domain. *Global and Planetary Change*. 2015. 36 p. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2015.08.01

Hohenegger J., Rögl F., Coric S., Pervesler P., Lirer F., Roetzel R., Scholger R., Stingl K. The Styrian Basin: A key to the Middle Miocene (Badenian/Langhian) Central Paratethys transgressions. *Austrian Journal of Earth Sciences*. 2009. № 102(1). P. 102–132.

Piller W.E., Harzhauser M. The myth of the brackish Sarmatian Sea. *Terra Nova*. 2005. № 17. P. 450–455. DOI: 10.1111/j.1365-3121.2005.00632.x

Westerhold T., Torsten B., Röhl U. Middle to late Miocene oxygen isotope stratigraphy of ODP site 1085 (SE Atlantic): new constraints on Miocene climate variability and sea-level fluctuations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2005. № 217(3–4). P. 205–222. DOI:10.1016/j.palaeo.2004.12.001

Приходько М.Г., Пономарьова Л.Д. Гелогічна будова Закарпатського прогину. Монографія. Київ : УкрДГПІ, 2018. 84 с.

3.2. *Badenian/Sarmatian boundary in local aspect*

Within the West of Ukraine (Central Paratethys), the Badenian/Sarmatian boundary is an erosion regressive hiatus having different facial character. In most of the territory it is recorded by the undoing of beds (3–8 cm) of bentonite clay of redish color (formed during galmyrolysis of volcanic ash entering sedimentation basins by air), which does not contain fossils; limonitized sands, sandstones; mixed complexes of fauna (Buhliv beds); karstified surface (weathering bark) within the distribution of carbonate rocks (reef systems) or carbonated sandstones with formation of karstified origin relief⁵². This boundary is important – industrial hydrocarbon deposits are associated with it (Precarpathian foredeep (Ukraine, Poland)).

There is a problem in determining her absolute age. Thus, within the West of Ukraine (Transcarpathian foredeep) due to the study of volcanic cycles of Alpine orogenesis⁵³ three stages have been identified: 1) from tufts (sometimes lavas) rhyolite and the rhyodacit of Novoselitsa suite (and Tereshul layer) the Lower Badenian to andesites and their tufts of a Nizhnedorobrat subsuite of the Lower Sarmatian; 2) from tufts of the rhyolite of the Nizhnedorobrativ subsuite of the Lower Sarmatian (upper part of the Lower Sarmatian) to the andesites and their tufts of the Verhnedorobrat subsuite of the Upper Sarmatian; 3) from the rhyolites and their tufts of the tops of the Verhnedorobrat subsuite and the Lukiv suite (the Lower Sarmatian) to the andesites and their tufts by the Almas suite of the Middle Sarmatian. Volcanic products have been radiometric dating and their ages have been found to vary widely from 13.8 ± 1.2 to 9.49 ± 0.60 Ma. This became the basis for the isolation of the internal volcanic arc (within Berehovo), the transition strip (Mucachevo depression) and the external volcanic arc (Vygorlat-Gutin Ridge). Thus, within the internal volcanic arc, all volcanic structures are of Early Sarmatian age. The products of volcanic activities of acidic composition date from the Early Badenian bottoms of the Early Sarmatian and belong to the volcanoes of North-Eastern Hungary and North-Western Romania far enough from the places here. The acid composition volcanites found here in refer to the initial phase of the third stage. The absolute age is 13.8 ± 1.2 (dacite, diorite) to 12.86 ± 0.7 Ma (andesite).

⁵² Тузяк Я. Теоретичні і прикладні аспекти виявлення і проведення геологічних меж в осадово-шаруватих системах. *Вісник Львівського університету. Сер. геолог.* 2018. Вип. 32. С. 63–83.

Górka M., Studencka B., Jasionowski M., Hara U., Wysocka A., Poberezhskyy A. The Medobory Hills (Ukraine): Middle Miocene Reef Systems in the Paratethys, their biological diversity and lithofacies. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 147–174.

Hara U., Jasionowski M. The Early Sarmatian bryozoan *Celleporina medoborensis* sp. nov. from the Medobory reefs of west ern Ukraine (Central Paratethys). *Geological Quarterly*. 2012. № 56 (4). P. 895–906.

Peryt D., Jasionowski M. Sarmatian foraminiferal assemblages of cavern fillings in the Badenian reefs of Medobory (Polupaniwka, Western Ukraine). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. 175–184.

⁵³ Приходько М.Г., Пономарьова Л.Д. Геологічна будова Закарпатського прогину. Монографія. Київ : УкрДГРІ, 2018. 84 с.

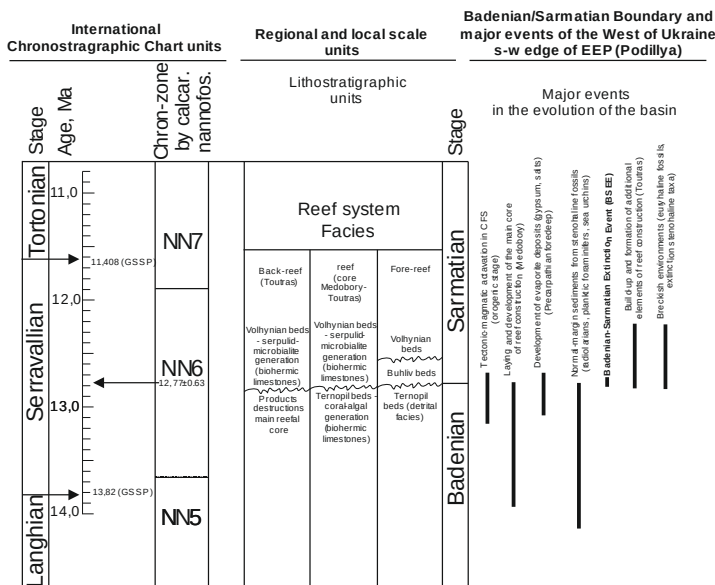


Fig. 19. Regional and local stratigraphy of Central Paratethys on the boundary of Badenian/Sarmatian and manifestation of the main events in the West of Ukraine (Podillya) (southern-western edge of EEP) and comparison with standard global chronostratigraphy

The volcano-tectonic structures of the transition strip formed in the final phase of the first and second, as well as the third volcanic sub-stage, date from Early-, Middle Sarmatian, or Early Panonian age. In the direction from the inner to the outer volcanic arc there is a rejuvenation of volcanostructures from the Early Sarmatian to the Early Panonian. The absolute age is 12.77 ± 0.63 (rhyolite) to 10.28 ± 0.43 (andesito-basalt) Ma (acid-medium-base composition volcanites).

All known volcanostructures of the outer volcanic arc are formed in the final phase of the third and fourth volcanic sub-stages; their age is defined as Middle Sarmatian–Panonian. The absolute age is 11.5 ± 0.5 (granodiorite) to 9.49 ± 0.60 (andesite) Ma (acid-medium composition volcanites).

Assuming that the territory of the Transcarpathian foredeep was also an integral part of the Central Paratethys, and the processes that took place in the Carpatho-Balkan folding system had an impact on its entire basin, the manifestation of events will wear a synchronous character. Thus, on the boundary of Badenian/Sarmatian in the Transcarpathian foredeep there were general raises for the whole Solotvin depression (final sedimentation), the first manifestation of processes of salt diapirism. In the Mukachevo depression there was a powerful outbreak of volcanic activity in synchronous with it, which caused the formation of volcanic centers, volcanic eruptions and the formation of

subvulcanic intrusions. Thus, the age of the Badenian/Sarmatian boundary will be $12.86 \pm 0.7 - 12.77 \pm 0.63$ Ma.

Thus, at the Badenian/Sarmatian boundary there were events (Fig. 19), which contributed to the change of physical, chemical and biotic factors in the marine environment and in the sedimentary covering are determined by a complex of litho-sedimentation, biostratigraphical, paleoecological criteria.

4. Paleoeological features and evolution of the Badenian/Sarmatian sedimentation basin

During the Miocene, the territory of platform Ukraine is the edge of marine basins with coastal-marine conditions, characterized by sharp changes in the position of the coastline, its migration, formation of deposits in different-facial conditions and, as a result, uneven distribution of fauna, or its mixed complexes, unconformity geological boundaries between strata. The studied complex of fossil organisms is characteristic of normal marine conditions. The complete absence of stenohaline biota may have been due to a change in seawater composition at the end of Badenian. These changes could be caused by tectonic events and the formation of the biogenic system of Medobory Reef (200–300 km long and 30–40 km wide, formed in the Late Badenian-Sarmatian), which separated the deep sea environment of the sea basin Precarpathian⁵⁴ and contributed to the fall of the sea level and the elimination of connections from the Mediterranean/Indo-Pacific basins. As a result, residual marine waters were desalinated by atmospheric precipitation and continental river waters, which created conditions for the development of euryhaline biota. The restoration of further connections with tropical and subtropical sea basins has led to the entry of normal marine fauna into isolated epicontinental water bodies. For example, *Ervilia* and *Mactra* reflect shallow high-energy conditions, carbonate content, and subtropical climate. Similar conditions are needed for foraminifers, a reliable indicator, which are the findings of the plankton form *Globorotalia menardi* (*Globorotalia* characteristic of the deep sea part of the outer shelf (nerite zone))⁵⁵ and other benthic species, which indicate the restoration of connections from the Mediterranean/Indo Pacific basins. The described situation is not limited to the territory of Podillya, as similar environments are known in Poland, Romania, Czech Republic, Croatia and Eastern Paratethys, which indicates

⁵⁴ Peryt D., Jasionowski M. Sarmatian foraminiferal assemblages of cavern fillings in the Badenian reefs of Medobory (Polupaniwka, Western Ukraine). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 175–184.

⁵⁵ Boudagher-Fadel M. Biostratigraphical and geological significance of planktonic foraminifera. Updated second edition. UCLPRESS. University College London, 2015. 298 p. DOI: 10.14324/111.9781910634257

Hayward B.W., Le Coze F., Vachard D., Gross O. World Foraminifera Database. 2019. URL: <http://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=113497> on 2019-11-10.

regional rather than local trends in the development of the Central Paratethys basin on the boundary of Badenian/Sarmatian⁵⁶.

The accumulative organogenic-detrital layer, composed mainly of Badenian macrofossils, silicon nodules in the base of Buhliv beds and relics of Badenian fossils in the structure of microfaunistic complexes of Early Sarmatian, indicates erosion of Upper Badenian deposits, which is a sign of high-energy environment. Analysis of the systematic composition and degree of preservation of fossils (see Tab. 2, 3; Fig. 6) indicates decrease in salinity of the sea pool up to 18–16 ‰⁵⁷, and existence in complexes of representatives of foraminifera the back-reef, reef and the fore-reef of facies points to existence of reef structures (bioherms) in Late Badenian. Oolite limestone, oncoids indicate a slowdown in

⁵⁶ Brânzilă M., Chirilă G., Jitaru M. Micropalaeontologic content of the Sarmatian from Southern Moldavian platform – a Backbulge depozone. *Acta Palaeontologica Romaniae*. 2011. V. 7. P. 45–59.

Filipescu S., Silye L. New Paratethyan biozones of planktonic foraminifera described from the Middle Miocene of the Transylvanian Basin (Romania). *Geologica Carpathica*, December 2008. № 59. 6. P. 537–544.

Fordinal K., Zágorský K., Zlinská A. Early Sarmatian biota in the northern part of the Danube Basin (Slovakia). *Geologica Carpathica*. April 2006. № 57. 2. P. 123–130.

Gorka M., Studencka B., Jasionowski M., Hara U., Wysocka A., Poberezhskyy A. The Medobory Hills (Ukraine): Middle Miocene Reef Systems in the Paratethys, their biological diversity and lithofacies. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 147–174.

Harzhauser M., Piller W.E. Integrated stratigraphy of the Sarmatian (Upper Middle Miocene) in the western Central Paratethys. *Stratigraphy*. 2004. № 1(1). P. 65–86.

Hohenegger J., Rögl F., Coric S., Pervesler P., Lirer F., Roetzel R., Scholger R., Stingl K. The Styrian Basin: A key to the Middle Miocene (Badenian/Langhian) Central Paratethys transgressions. *Austrian Journal of Earth Sciences*. 2009. № 102(1). P. 102–132.

Hohenegger J., Corić S., Wagreich M. Timing of the Middle Miocene Badenian Stage of the Central Paratethys. *Geologica Carpathica*. February 2014. № 65. 1. P. 55–66. DOI: 10.2478/geoca-2014-0004

Palcu D.V., Tulbure M., Bartol M., Kouwenhoven T.J., Krijgsman W. The Badenian-Sarmatian Extinction Event in the Carpathian foredeep basin of Romania: paleogeographic changes in the Paratethys domain. *Global and Planetary Change*. 2015. 36 p. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2015.08.01

Vrsaljko D., Pavelić D., Miknić M., Brkić M., Kovacic M., Hećimović I., Hajek-Tadesse V., Avanić R., Kurtanek N. Middle Miocene (Upper Badenian/Sarmatian) Palaeoecology and Evolution of the Environments in the Area of Medvednica Mt. (North Croatia). *Geologia Croatica*. Zagreb. 2006. 59/1. P. 51–63.

Wysocka A., Radwanski A., Gorka M., Babel M., Radwanska U., Zlotnik M. The Middle Miocene of the Fore-Carpathian Basin (Poland, Ukraine and Moldova). *Acta Geologica Polonica*. 2016. Vol. 66. No. 3. P. 351–401. DOI: 10.1515/aggp-2016-0017

⁵⁷ Harzhauser M., Piller W.E. Integrated stratigraphy of the Sarmatian (Upper Middle Miocene) in the western Central Paratethys. *Stratigraphy*. 2004. № 1(1). P. 65–86.

Palcu D.V., Tulbure M., Bartol M., Kouwenhoven T.J., Krijgsman W. The Badenian-Sarmatian Extinction Event in the Carpathian foredeep basin of Romania: paleogeographic changes in the Paratethys domain. *Global and Planetary Change*. 2015. 36 p. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2015.08.01

Wysocka A., Radwanski A., Gorka M., Babel M., Radwanska U., Zlotnik M. The Middle Miocene of the Fore-Carpathian Basin (Poland, Ukraine and Moldova). *Acta Geologica Polonica*. 2016. Vol. 66. No. 3. P. 351–401. DOI: 10.1515/aggp-2016-0017

Piller W.E., Harzhauser M. The myth of the brackish Sarmatian Sea. *Terra Nova*. 2005. № 17. P. 450–455. DOI: 10.1111/j.1365-3121.2005.00632.x

the circulation of water masses due to the existence of sand bars⁵⁸, which, at the same time as tectonic ones, have become one of the main factors in the termination of connections with the Mediterranean and Eastern Paratethys basins until the end of the Sarmatian. Ecological conditions (fresh water intake, active circulation and high oxygen content) have led to the development of fauna with signs of euryhalicity, which is diverse in systematic composition (foraminifera, molluscs, ostracodes, bryozoans, serpulids).

5. Genesis conditions of the Buhliv beds

In order to understand the formation of deposits of the Bugliv beds, it is necessary to consider the geological (structurally)-geomorphological situation that existed at that time within the territory of Podillya (Fig. 20). An outstanding event of the Middle Miocene was the laying and development of organogenic constructions⁵⁹ of the type of reefs and bioherms. Active tectonic-magmatic activity in the Carpathians together with newly formed structures influenced the sedimentation environment as a whole Paratethys⁶⁰ and caused a complete change of its physical, chemical

⁵⁸ Кульчицкий Я.О., Кульчицкий А.Я. Двустворчатые и брюхоногие моллюски из сармата Предкарпатского и Закарпатского прогибов и их стратиграфическое значение. *Палеонтол. сборник*. 1983. № 20. С. 50–58.

Карпенко Н.І. Рельєф морських берегів : навч. посібник. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2009. 308 с.

Москалюк К.Л. Аналіз рельєфу Подільських Товтр для оптимізації природокористування : автореф. ... канд. географ. наук : 11.00.04 «Геоморфологія і палеогеографія». Львів, 2009. 23 с.

⁵⁹ Кульчицкий Я.О., Кульчицкий А.Я. Двустворчатые и брюхоногие моллюски из сармата Предкарпатского и Закарпатского прогибов и их стратиграфическое значение. *Палеонтол. сборник*. 1983. № 20. С. 50–58.

Карпенко Н.І. Рельєф морських берегів : навч. посібник. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2009. 308 с.

Маслов В.П. Ископаемые багряные водоросли СССР и их связь с фациями. Изд-во АН СССР. Москва, 1962. 221 с. (Тр. Геологич. ин-та. Вып. 53).

Москалюк К.Л. Аналіз рельєфу Подільських Товтр для оптимізації природокористування : автореф. ... канд. географ. наук : 11.00.04 «Геоморфологія і палеогеографія». Львів, 2009. 23 с.

Górka M., Studencka B., Jasionowski M., Hara U., Wysocka A., Poberezhskyy A. The Medobory Hills (Ukraine): Middle Miocene Reef Systems in the Paratethys, their biological diversity and lithofacies. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 147–174.

Hara U., Jasionowski M. The Early Sarmatian bryozoan *Celleporina medoborensis* sp. nov. from the Medobory reefs of western Ukraine (Central Paratethys). *Geological Quarterly*. 2012. 56 (4). P. 895–906.

⁶⁰ Приходько М.Г., Пономарьова Л.Д. Гелогічна будова Закарпатського прогину. Монографія. Київ : УкрДГПІ, 2018. 84 с.

Brănzilă M., Chirilă G., Jitaru M. Micropalaeontologic content of the Sarmatian from Southern Moldavian platform – a Backbulge depozone. *Acta Palaeontologica Romaniae*. 2011. V. 7. P. 45–59.

and biotic factors. The physical effect was on the configuration of the marine basin, the termination/resumption of linking with Eastern Paratethys and the Mediterranean/Indo Pacific basin, which in turn led to the change of the normal marine regime to brackish (mixo-mesohaline) water (chemical factor), and this affected the biota complexes (biotic factor) – the disappearance of stenohaline taxa (planktic foraminifers, radiolarians, corals, echinoderms) and development of endemic species.

De Leeuw A., Filipescu S., Matenco L., Krijgsman W., Kuiper K., Stoica M. Paleomagnetic and chronostratigraphic constraints on the middle to late Miocene evolution of the Transylvanian basin (Romania): Implications for central Paratethys stratigraphy and emplacement of the Tisza-Dacia plate. *Global and Planetary Change*. 2013. № 103(1). P. 82–98. DOI:10.1016/j.gloplacha.2012.04.008

Gebhardt H., Zorn I., Roetzel R. The initial phase of the early Sarmatian (Middle Miocene) transgression. Foraminiferal and ostracod assemblages from an incised valley fill in the Molasse Basin of Lower Austria. *Austrian Journal of Earth Sciences*. 2009. Vol. 102/2. P. 100–119.

Harzhauser M., Piller W.E. Integrated stratigraphy of the Sarmatian (Upper Middle Miocene) in the western Central Paratethys. *Stratigraphy*. 2004. № 1(1). P. 65–86.

Hohenegger J., Rögl F., Coric S., Pervesler P., Lirer F., Roetzel R., Scholger R., Stingl K. The Styrian Basin: A key to the Middle Miocene (Badenian/Langhian) Central Paratethys transgressions. *Austrian Journal of Earth Sciences*. 2009. № 102(1). P. 102–132.

Palcu D.V., Tulbure M., Bartol M., Kouwenhoven T.J., Krijgsman W. The Badenian-Sarmatian Extinction Event in the Carpathian foredeep basin of Romania: paleogeographic changes in the Paratethys domain. *Global and Planetary Change*. 2015. 36 p. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2015.08.01

Paulissen W., Luthi S., Grunert P., Coric S., Harzhauser M. Integrated high-resolution stratigraphy of a Middle to Late Miocene sedimentary sequence in the central part of the Vienna Basin. *Geologica Carpathica*. 2011. № 62(2). P. 155–169. DOI: 10.2478/v10096-011-0013-z

Piller W.E., Harzhauser M. The myth of the brackish Sarmatian Sea. *Terra Nova*. 2005. № 17. P. 450–455. DOI: 10.1111/j.1365-3121.2005.00632.x

Popov S.V., Shcherba I., Ilyina L., Nevesskaya L., Paramonova N., Khondkarian S., Magyar I. Late Miocene to Pliocene palaeogeography of the Paratethys and its relation to the Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2006. № 238 (1-4). P. 91–106. DOI:10.1016/j.palaeo.2006.03.020

Rögl F., Spezzaferrri S. Foraminiferal paleoecology and biostratigraphy of the Mühlbach section (Gaiendorf Formation, Lower Badenian), Lower Austria. *Ann. Naturhist. Mus. Wien. Mai*. 2003. № 104. P. 23–75.

Rögl F., Steininger F.F. Vom Zerfall der Tethys zu Mediterran und Paratethys. Die Neogene Palaeogeographie und Palinspastik des zirkummediterranen Raumes. *Annales Naturhistorischen Museum Wien*. 1983. № 85. P. 135–163.

Vrsaljko D., Pavelić D., Miknić M., Brkić M., Kovacic M., Hećimović I., Hajek-Tadesse V., Avanić R., Kurtanjek N. Middle Miocene (Upper Badenian/Sarmatian) Palaeoecology and Evolution of the Environments in the Area of Medvednica Mt. (North Croatia). *Geologia Croatica*. Zagreb. 2006. № 59/1. P. 51–63.

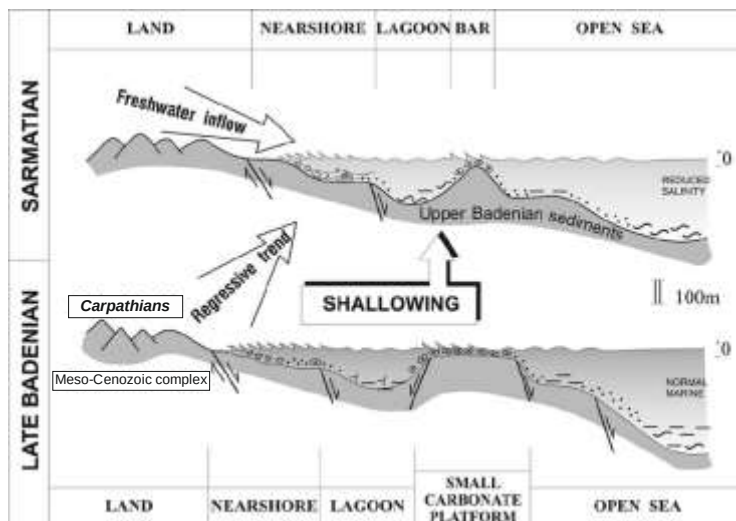


Fig. 20. Model of environment evolution: Badenian-Sarmatian sedimentation(idealized profile) by Vrsaljko D. et al.⁶¹

5.1. Geological and geomorphological structure Medobory-Toutras

Structure, age, lithofacial composition, complexes of fossil (reef-building organisms and reef-dwellers organisms), morphology of structural elements of the biogenic of the Middle Miocene fossil structure are illuminated in a number of works of domestic⁶² and foreign researchers⁶³. We would like to

⁶¹ Тузяк Я. Подія на границі баденій/сармат в межах Поділля: палеогеографічні та палеоекологічні зміни в Центральному Паратетисі. *Здобутки та перспективи розвитку геологічної науки в Україні* : збірник тез наукової конференції, присвяченої 50-річчю Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка, Київ, 14–16 травня 2019 р. У 2-х томах. НАН України, Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка. Київ. 2019. Т. 2. С. 229–231.

⁶² Карпенко Н.І. Рельєф морських берегів : навч. посібник. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2009. 308 с.

Ласкарев В.Д. О сарматских отложениях, некоторых мест Волынской губернии. *Зап. Новорос. о-ва естествоиспытателей*. 1897. № 21. Вып. 2. С. 89–115.

Маслов В.П. Ископаемые багряные водоросли СССР и их связь с фациями. Изд-во АН СССР. Москва, 1962. 221 с. (Тр. Геологич. ин-та. Вып. 53).

⁶³ Górka M., Studencka B., Jasionowski M., Hara U., Wysocka A., Poberezhskyy A. The Medobory Hills (Ukraine): Middle Miocene Reef Systems in the Paratethys, their biological diversity and lithofacies. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 147–174.

Hara U., Jasionowski M. The Early Sarmatian bryozoan *Celleporina medoborensis* sp. nov. from the Medobory reefs of west ern Ukraine (Central Paratethys). *Geological Quarterly*. 2012. № 56 (4). P. 895–906.

focus on some achievements in the study of this structure and supplement the results with new data and our own views on this issue. For this purpose we analyzed the models of structure and classification of modern⁶⁴ and fossil⁶⁵ reefs. For detailed study of Medobory and Toutras beds we take labor as a basis⁶⁶.

We consider it advisable to consider the model of the structure of reef systems, morphology of their structural elements, types of modern reefs and peculiarities of their development stages in order to understand the structure of the fossil reef range Medobory and Toutras (Fig. 21, 22) in order to determine the processes of their laying, evolution of development and role as sources of sedimentary material supply for formation of new geological bodies and reservoir for localization of hydrocarbon deposits.

At the present stage, there are different approaches to the classification of biogenic structures: on the genesis of biogenic bodies; on the structural-morphological building (the structure of organogenic bodies in the plan and in section), on systematic structure of reef-building organisms. However, none of them fully reveals this problem. At the same time, the analysis of the structure of modern reefs can lead us to clarify the issue, but in no case to a complete solution and serve us only as an example, not as a standard to which researchers equate their observations.

Peryt D., Jasionowski M. Sarmatian foraminiferal assemblages of cavern fillings in the Badenian reefs of Medobory (Polupaniwka, Western Ukraine). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 175–184.

⁶⁴ Карпенко Н.І. Рельєф морських берегів : навч. посібник. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2009. 308 с.

Жирков И.А. Жизнь на дне. Биогеография и биоэкология бентоса. Москва, 2010. 453 с.

Рифогенные формации и рифы в эволюции биосферы / Отв. ред. С.В. Рожнов. Серия «Гео-биологические процессы в прошлом». Москва, ПИН РАН, 2011. 228 с.

Шепард Ф.П. Морская геология 3-е изд. Ленинград : Недра, 1976. 488 с.

Chapter 15 Animals of the benthic environment. URL: <https://slideplayer.com/slide/4022004/>.

⁶⁵ Рифогенные формации и рифы в эволюции биосферы. Отв. ред. С.В. Рожнов. Серия «Гео-биологические процессы в прошлом». Москва, ПИН РАН, 2011. 228 с.

Максимович Г.А., Быков В.Н. Карст карбонатных нефтегазоносных толщ. Пермский ун-т, 1978. 96 с.

Wiens H.J. Atoll environment and ecology. L.: Yale University Press. 1962. 532 p.

⁶⁶ Карпенко Н.І. Рельєф морських берегів : навч. посібник. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2009. 308 с.

Маслов В.П. Ископаемые багряные водоросли СССР и их связь с фациями. Изд-во АН СССР. Москва, 1962. 221 с. (Тр. Геологич. ин-та. Вып. 53).

Górka M., Studencka B., Jasionowski M., Hara U., Wysocka A., Poberezhskyy A. The Medobory Hills (Ukraine): Middle Miocene Reef Systems in the Parathetys, their biological diversity and lithofacies. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 147–174.

Жирков И.А. Жизнь на дне. Биогеография и биоэкология бентоса. Москва, 2010. 453 с.

Москалюк К.Л. Аналіз рельєфу Подільських Товтр для оптимізації природокористування : автореф. ... канд. географ. наук : 11.00.04 «Геоморфологія і палеогеографія». Львів, 2009. 23 с.

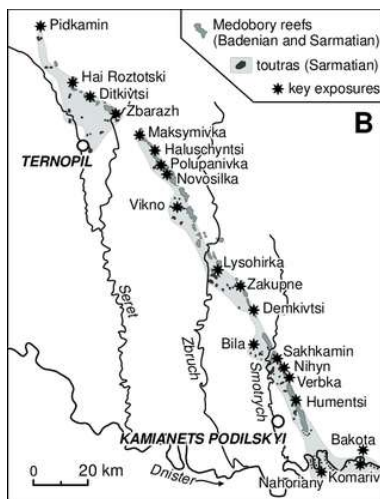


Fig. 21. Reef structure Medobory and Toutras within Ukraine

To begin with, we will highlight some of the main achievements in the field of study of the reef structure Medobory and Toutras (Fig. 20, 21) in order to show the author's idea of their structure and development in accordance with these models and to obtain his own research results.

1. Medobory and Toutras are a fossil reef structure of Middle Miocene age, composed of two morphological elements – the main belt (Medobory) and superstructured bioherms (Toutras), surrounding the north-eastern periphery of Paratethys, laid down on the lowered south-west edge of the East European Platform. It has a clear reflection in geomorphology (relief), extends over 300 km, known not only on the territory of Ukraine, but also outside it – Moldova, Romania. The width of the reefal zone (main belt and side Toutras) varies from 5–8 to 15–30 km. The size of reef bodies increases to the south and within Ukraine the thickness of biogerms reaches 60–65 m. For massives of the main belt there is a wide (from 200–300 to 500–600 m) aligned vertex surface with almost the same absolute heights. The main Medobory Hills and lateral Toutras differ in morphological characteristics, which clearly stand out in the relief of Podolian structurally denudational elevation. The absolute heights of the main range decrease from north-west to south-east.

2. The selected morphological elements of the main belt and lateral Toutras differ in structure, lithofacial features, fossil complexes (by polish researchers there are two generations¹), geological age, structural plan of laying and development.

3. For Medobory (main belt) asymmetric structure is characteristic: short and steep south-west slope (up to 35–40°) and north-east long and shallow (up to 10–15°).

4. Geological age. The reefs of Medobory Hills consists of lithofacies and biotic associations of two generations – Late Badenian, among which organodetrital and biohermal dominate (their main rock-forming components were coralline algae, hermatypic corals, rich and diverse invertebrates – foraminifers, molluscs, bryozoans, ostracods); Early Sarmatian reefs are built by microbialites, the main components of which are serpulids and microbialites (bryozoan-serpulids limestone) with numerous but uniform taxonomic composition of invertebrates.

5. The most important elements of the reefal structures of Late Badenian are encrusting red algae of the family Corallinaceae, organisms by residents of reef sedentary gastropods of the family Vermetidae. Due to their number of taxa, facie (especially in the area of Roztocze) appears in the geological literature under the name algae vermetus reefs (Pisera, 1985). Hermatypic corals are widespread – a major hallmark of Medobory reefs and Roztocze within which corals have not been detected. In addition, individual parts of the reefs are locally constructed from numerous members of Bryozoa, Gastropoda, and/or oysters. Another group of reef-building organisms is represented by taxonomically rich and diverse associations of bivalves, marine gastropods, crustaceans (crabs), foraminifers, annelids, bryozoans and echinoderms (sea urchins). Almost all organisms with primary aragonite shells were dissolved as a result of postsedimentary diagenesis and are now preserved in the form of moulds and/or imprints (sometimes traces of decalcitination (cavities on the site of buried skeletal remains due to leaching and dissolution). Most often it concerns molluscs, the shells of which (except of calcite shells of oysters, scallops and related taxa) are almost always completely dissolved. These dissolution processes are due to atmospheric precipitation, which due to volcanic eruptions has been aggressive (“acid rains”).

6. The oraganofacial generation of Badenian/Sarmatian is separated by a clear geological boundary – an eroded surface of dissenting type with signs of karstified surface (weathering). Destruction products (rhodoites, calcarites, calcirudites) of the Late Badenian biogenic body fill cavities, cracks, funnel, pockets of reefs themselves, as well as found in the foot of reef structures, the number of which grows with distance from the sources of destruction (reefs) themselves. The Early Sarmatian reefs usually build up the eroded surface of Late Badenian, reaching large thickness on the southwestern slopes of the Medobory.

7. Bioherms (Toutras) are cone-shaped hills, 360–325 m high, the chain of which on separate sections forms ridges, which are located perpendicular to the direction of extension of the main range. They either build up or border the main range of Medobory Hills from the south-west slope and

formed in a back-reef (lagoon) basin (Early Sarmatian). Small biogermers are also common within the northeast slope of Medobory Hills.

8. The geological age of Toutras – is composed by one generation of the litho-facies of the Lower Sarmatian – serpulid-microbialite limestone, the main components of which are micrites forming microbialites and small serpulids (tube diameter about 1 mm, length up to several centimeters), possibly of the genus *Hydroides* Gunnerus (Koroluk, 1952; Pisera, 1978)⁶⁷. Other litho-facies play a subordinate role in Lower Sarmatian reefs. In biotic associations of Early Sarmatian there are two groups: the first – organisms of rifworkers (encrusting organisms – coralline algae, sessile foraminifers (nubecularids), multilamellar bryozoans of the genus *Schizoporella* Hincks) and the second – organisms of inhabitants (bivalves, several taxa of gastropods, bryozoans, foraminifers and ostracods), who do not take part in the construction of the reef framework. Cavities, cracks in reef deposits of the Lower Sarmatian are filled with other lithofacies – beds of marls and organogenically-detrital limestone. They gradually move into open marine clay layers (s-w Medobory) or into clay/sandstone and oolite facies of the back-reef (“lagoon”) zone.

9. Paleoenvironment conditions. The outstanding event of the Cenozoic, the Middle Miocene in particular, was the rapid development of reefs not only within the Mediterranean, but also in Paratethys, located in the north. Since coralline algae were the main reef framework, the shape of the bodies they formed was in the form of layers (sidewalks, cornice, crust, kayaks, rollers, etc.)⁶⁸.

⁶⁷ Королук И.К. Подольские Толтры и условия их образования. *Труды Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. геол.* 1952. Вып. 110. № 56. 120 с.

Маслов В.П. Ископаемые багряные водоросли СССР и их связь с фациями. Изд-во АН СССР. Москва, 1962. 221 с. (Тр. Геологич. ин-та. Вып. 53).

⁶⁸ Королук И.К. Подольские Толтры и условия их образования. *Труды Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. геол.* 1952. Вып. 110. № 56. 120 с.

Маслов В.П. Ископаемые багряные водоросли СССР и их связь с фациями. Изд-во АН СССР. Москва, 1962. 221 с. (Тр. Геологич. ин-та. Вып. 53).

Górka M., Studencka B., Jasionowski M., Hara U., Wysocka A., Poberezhskyy A. The Medobory Hills (Ukraine): Middle Miocene Reef Systems in the Paratethys, their biological diversity and lithofacies. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 147–174.

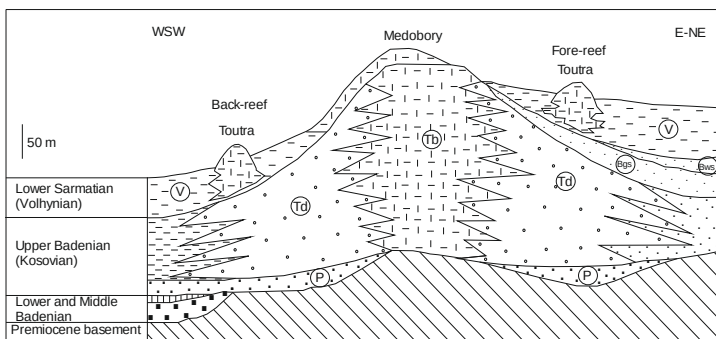


Fig. 22. Schematic geological (structural and age) model of Medobory core structure (cross section). Spatial ratio of biohermal facies of Medobory Hills and Toutras, details of their lithology and main structurally lithological units

Legend: P – Pidhirtsi Beds; Tb – Ternopil Beds (biohermic facies); Td – Ternopil Beds (detrital facies); Bgs – Buhliv Beds (glauconite sands); Bws – Buhliv Beds (white sands); V – Volhyn Beds (biohermic facies) by Górk M. et al., 2012⁶⁹ and Wysocka A. et al., 2016⁷⁰

Among all known reefs of Paratethys organogenic structures of Medobory Hills have the largest dimensions (Fig. 20, 21)⁷¹. The relatively small number of corals is probably due to the location of the region outside the tropical belt. Coral algae reefs of Medobory were formed in shallow water (lithorally, sublittoral areas) and relatively warm waters (warming of water masses may also have been carried out as a result of the activity of volcanoes (Late Badenian/Early Sarmatian) located nearby, and the entry into the atmosphere of a large amount of carbon dioxide (CO₂) and other compounds (Transcarpathian foredeep⁷²), normally salty conditions of the

⁶⁹ Górk M., Studencka B., Jasionowski M., Hara U., Wysocka A., Poberezhskyy A. The Medobory Hills (Ukraine): Middle Miocene Reef Systems in the Paratethys, their biological diversity and lithofacies. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 147–174.

⁷⁰ Wysocka A., Radwanski A., Gorka M., Babel M., Radwanska U., Zlotnik M. The Middle Miocene of the Fore-Carpathian Basin (Poland, Ukraine and Moldova). *Acta Geologica Polonica*. 2016. Vol. 66. No. 3. P. 351–401. DOI: 10.1515/agp-2016-0017

⁷¹ Górk M., Studencka B., Jasionowski M., Hara U., Wysocka A., Poberezhskyy A. The Medobory Hills (Ukraine): Middle Miocene Reef Systems in the Paratethys, their biological diversity and lithofacies. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 147–174.

Wysocka A., Radwanski A., Gorka M., Babel M., Radwanska U., Zlotnik M. The Middle Miocene of the Fore-Carpathian Basin (Poland, Ukraine and Moldova). *Acta Geologica Polonica*. 2016. Vol. 66. No. 3. P. 351–401. DOI: 10.1515/agp-2016-0017

⁷² Приходько М.Г., Пономарьова Л.Д. Гелогічна будова Закарпатського прогину. Монографія. Київ : УкрДГРІ, 2018. 84 с.

high sea and high energy hydrodynamics of the environment. The presence of corals and other heat-loving taxa in the Medobory reefs indicates that the waters in which they lived were warmer than those of the Roztocze (Poland, Ukraine). In contrast, in areas in the south (modern Hungary and Bulgaria), corals play an important role in the construction of reef structures (which proves the close localization of volcanoes and the accumulation of CO₂ reefs from the atmosphere⁷³). As a result of the termination/resumption of links between Paratethys and the Mediterranean at the end of Badenian at the beginning of Sarmatian, the Paratethys sea basin has become a mixo-mesohaline (half-marine) basin. The development of Early Sarmatian serpulid-microbialite reefs was due to specific environmental conditions during this time.

We also believe that the influence on the environment of formation of reefs Sarmatian had directly biogenic structure Medobory. Its appearance divided the Central Paratethys basin into two parts: the north-eastern, adjacent to the EEP and, accordingly, breckish (due to the mixing of residual sea waters with fresh continental (river) waters and atmospheric precipitation); and the south-west adjacent to the Precarpathian foredeep and possibly more salty, which led to the construction of Toutras organogenic serpulid-microbialite structures on the south-west side. Seawater inputs to the breckish (north-east) basin can be attributed to storm activity and transfusion due to low or destroyed reef peaks, and corridor-straits between reef bodies. Another feature of the impossibility of forming Lower Sarmatian Toutras structures on the north-east side is the withdrawal of the reef system to the day surface, under which it is impossible to grow further.

5.2. History of evolution of the reef system of Medobory-Toutras

So, based on the analysis of the above-described models Medobory is a Late Badenian–Sarmatian biogenic structure – a barrier reef of the edge type. It is laid down in the zone of tectonic immersion of the shore (immersion of the South-West edge of EEP under the Carpathian folded massif), with the subsequent structure of the superstructure in height and formation of additional elements (Early Sarmatian generation of reefs – Toutras). Tectonic movements in the Carpato-Balkan folded structure on the boundary of Badenian/Sarmatian led to the withdrawal to the day surface of the Medobors belt, which contributed to its destruction (eroded and karstified surface with numerous erosional fissures, cracks, cavities, cavern, laces, pockets, etc.⁷⁴). The following immersion caused the formation of lagoons in the middle and the appearance of bioherms (Toutras) – intra-lagoon reefs in

⁷³ Жирков И.А. Жизнь на дне. Биогеография и биоэкология бентоса. Москва, 2010. 453 с.

⁷⁴ Wysocka A., Radwanski A., Gorka M., Babel M., Radwanska U., Zlotnik M. The Middle Miocene of the Fore-Carpathian Basin (Poland, Ukraine and Moldova). *Acta Geologica Polonica*. 2016. Vol. 66. No. 3. P. 351–401. DOI: 10.1515/agp-2016-0017

the form of peaks and a hills with steep slopes 340–360 m in height, rising from the bottom of the lagoon (serpulid-microbialite generation of bioherms of Early Sarmatian). They encircle the south-west slope of the main range of Medobory, located perpendicular to its extension and formed in the back-reef (lagoon) basin. The reef hills served as a barrier to mixing waters. Given the localization of the reefs, it can be assumed that in the Sarmatian the south-west (lagoon) part of the sea basin was somewhat salty compared to the north-east (outer). The main source of the formation of the Buhliv beds was the destruction products of the reef structure and their accumulation in the deposition zones, which are the fore-reef platform located in the north-east and bordering the land of the EEP. On structure, the building and morphology the reef Medobory system is similar to Ishimbayevsky reefs of the Permian age of the Preuralian foredeep, chains the Upper Devonian of reefs Rimbi-Ledyuk-Clyde the Western-Canadian pool, etc.⁷⁵

Thus, in the history of the Carpathian folding system / Carpathian mobile belt (CFS/CMB), several periods (stages) of the existence of reefal systems can be distinguished.

The first of these began in Early Badenian and continued until Late Badenian. This series of reefal bodies is connected with the rifting of the edge of the East European Platform (EEP) and the formation in its south-west of the Main Carpathian Rift (MCR), and divided the two main structurally-tectonic elements – monolithic craton EEP and the diverse area of the CFS. Biogenic structures (BS) of the Middle Miocene are timed to the north-east board of the MCR. In the structure of the reef system there is an age zonal in longitudinal and transverse directions. Thus, according to the longitudinal extension, the oldest elements of the reef system are in the north-west (Roztocze) – Naraiv beds, and the younger – south-east (Medobory and Toutras) – Ternopil beds (Fig. 21, 22). Within the south-eastern extension there is a transverse zonal, with the oldest of them (the main core of Medobory) located in the north-east of the submerged part of the platform, and significantly younger generation of reefs (additional biogenic bodies of Toutras) markedly shifted to the south-west (towards the Precarpathian foredeep). Given the facial aspect of the laying of reefal systems, they occur at the boundary of coastal substantially carbonate facias and deeper water deposits (clay, silical involving pelitomorphitic limestone and volcanic rocks) of the rift zone. In our case, the Middle Miocene reefal structure was laid down and dismembered the deep-sea basin of the Precarpathian foredeep (modern external Bilche-Volytsya Zone) from the coastal (epicontinental) located on the south-western edge of the EEP. The boundaries of all facial zones of this period were oriented parallel to the Carpathians.

⁷⁵ Максимович Г.А., Быков В.Н. Карст карбонатных нефтегазоносных толщ. Пермский ун-т, 1978. 96 с.

Рифогенные формации и рифы в эволюции биосферы / Отв. ред. С.В. Рожнов. Серия «Гео-биологические процессы в прошлом». Москва, ПИН РАН, 2011. 228 с.

The second generation of BS is connected with Late Badenian and its emergence is defined tektono-magmatic activation in Carpathian-Balkan folded system (formation Precarpathian oil-and-gas province), migration of the sea pool on the south-east of EEP. At the end of the Late Badenian, a system of raises and deflections with different sedimentation settings emerged in this vast area. Within its raised parts carbonate layers were formed, in lowered zones – clay, marl formations. Organogenic constructions of various types are timed to edge zones of raises. It should be noted that in the Late Badenian facies were placed tiled⁷⁶, but their general orientation with respect to the CFS did not change – they continued to lie parallel to the Carpathians. The laying of BS was controlled by the tectonic regime, which contributed to their considerable variety – represented by various organogenic and organogenically detrital facies.

The third generation of BS originated during the orogenesis stage in CFS (Late Badenian – Early Sarmatian). Their laying takes place in two zones – within the main range (core) of Medobory, where they increase the reef sign in height, and the appearance of additional structures between the reef core and the Precarpathian foredeep, which contributes to the increase of the width of the reef system. They are oriented perpendicular to the main reefal hills. They are characterized by changes in the encrusting organisms and morphology of biohermic bodies. Manifestation of facial-ecological zonation with recognition of fore-reef, reef and back-reef facial areas is characteristic of this generation.

The initial and final stages of the reef formation are represented by structures such as biogerms and biostroms. The main phase of the reef formation covers Late Badenian – Early Sarmatian, during this period formed thickness (up to 300–350 m in each stage) subshirly oriented reefal massives, with clear facial ecological zonal. Reefs of this age segment are characterized by a considerable variety of facies of carbonate composition and rich taxonomic composition of fossils.

The study of reef systems is of important applied (economic) importance, because by analogy with other fossil reef systems⁷⁷ can be considered as an important reservoir of accumulation and localization of industrial hydrocarbon deposits, which gives this problem a relevant importance.

CONCLUSIONS

Preliminary studies of the Buhliv beds (on the example of the section of Vanzhuliv village) provided an opportunity to clarify the discussion questions concerning the geological age, volume and stratigraphic position in the RSS and ICC, to determine their genesis and paleoecological conditions of education.

⁷⁶ Маслов В.П. Ископаемые багряные водоросли СССР и их связь с фациями. Изд-во АН СССР. Москва, 1962. 221 с. (Тр. Геологич. ин-та. Вып. 53).

⁷⁷ Максимович Г.А., Быков В.Н. Карст карбонатных нефтегазоносных толщ. Пермский ун-т, 1978. 96 с.

1. Based on the identification and study of the systematic composition of microfossils (foraminifers, corals, molluscs, bryozoans, ostracods, polychaeta) and the degree of preservation of their remains, the characteristic of this straton has been significantly supplemented and the results previously obtained have been confirmed.

2. Stratigraphic, biostratigraphic, facial and paleoecological criteria of Buhliv beds are defined.

3. The microfaunistic complexes, like the macrofossils association, are composed of mixed remains (different age and heterofacial) type.

4. Buhliv beds can be considered in two aspects – as local stratigraphic unit (stratotype of beds) and regional – Badenian/Sarmatian boundary – Badenian-Sarmatian Extension Event (BSEE) of typical marine (stenohaline) representatives – planktic foraminifers, radiolarians, corals, sea urchins⁷⁸.

5. As a geomorphologic-geological structure – the reefs of Medobory-Toutras at the same time with the orogenic stage in the Carpathian folding system played an important role in the isolation of Central Paratethys from the adjacent Mediterranean / Indo-Pacific basins, their formation increased the sedimentary case of Neogene and became the source of formation of new geological bodies, in particular Buhliv beds. It has been explained that they were formed in the conditions of fore-reef facie as a result of the products of destruction of the biogenic structure.

6. The study of microfossils from the Buhliv beds and the analysis of the structure of the reef system contributed to the determination of transverse, longitudinal and vertical zonation. So, in the cross direction allocation of facial-ecological zones – fore-reef, reef and back-reef facias is traced. In the longitudinal direction (from north-west to south-east) – rejuvenation and complications of the structure of reef construction. In the vertical direction (evolution in time) – identification of three stages of reef systems development, which differ in shape and type of biogenic bodies, change of organisms of reef-builders and organisms-inhabitants and age limits of laying and development of corresponding stages of reefs – from simple to more complex. The evolution of reef systems is directly related to the development of reef zones.

⁷⁸ Бугловские слои миоцена. Материалы Всесоюзного симпозиума. Львов, 6–16 сентября 1966 г. Киев : Наук. думка, 1970. 279 с.

Ласкарев В.Д. О сарматских отложениях, некоторых мест Волынской губернии. *Зап. Новорос. о-ва естествоиспытателей*. 1897. № 21. Вып. 2. С. 89–115.

Ласкарев В.Д. Фауна бугловских слоев Волыни. Санкт-Петербург, 1903. 126 с. (Тр. Геол. ком. Нов. сер. Вып. 5).

Тузяк Я. Буглівські верстви (міоцен, неоген) Тернопільської області – комплексна геологічна пам'ятка природи: стан охорони і перспективи рекреаційного використання. *Мінерально-сировинні багатства України: шляхи оптимального використання*. Матеріали восьмої науково-практичної конференції, 4 жовтня 2019 р., смт Хорошів. Київ, 2019. С. 122–132.

The work was done as a result of cooperation with Polish Geological Institute PAN (Krakow, Poland). The author is grateful to the Doctor of Geological Sciences P. Gedl for his assistance in conducting research.

SUMMARY

Comments are given on paleontology, stratigraphy, paleoecology, paleogeography and conditions of Buhliv beds formation (Neogen, Miocene) Podillya (Western Ukraine), which long caused discussions in ukrainian and polish scientific environments regarding stratigraphic position, volume, spatial distribution and up to the use of them as a stratigraphic unit in practical stratigraphy for the construction of geological models. On the basis of microfossils analysis (foraminifers, corals, molluscs, ostracods, bryozoans, polychaeta), ways to solve problem issues are given. Stratigraphic (contain mixed Badenian-Sarmatian complexes, the main signs of diagnosis of which are systematic composition – appearance of Sarmatian elements among the prevailing Badenian; degree of preservation of fossils – substitution (primary – carbonate, secondary – phosphatised, limonitized), thickness (thin-walled – transparent, translucent, brittle; thick-walled) and sculpture (ornamentation) walls of skeletons, size of taxa, traces of mechanical damage of remains); biostratigraphic (allocation eco/biozones); paleoecological (appearance/disappearance of skeletons elements, presence of two generation species); paleogeographycal (formation of lithoral in the brackish-water basin) and facial (are the advanced fore-reef facie reef of Medobory Hills) criteria for the identification of Buhliv beds are defined.

REFERENCES

1. *Бугловские слои миоцена*. Материалы Всесоюзного симпозиума. Львов, 6–16 сентября 1966 г. Киев : Наук. думка, 1970. 279 с.
2. Венглинский И.В., Горещкий В.А. Стратотипы миоценовых отложений Волыно-Подольской плиты, Предкарпатского и Закарпатского прогибов. Киев : Наук. думка, 1979. 176 с.
3. Жирков И.А. Жизнь на дне. Биогеография и биоэкология бентоса. Москва, 2010. 453 с.
4. Кульчицкий Я.О., Кульчицкий А.Я. Двустворчатые и брюхоногие моллюски из сармата Предкарпатского и Закарпатского прогибов и их стратиграфическое значение. *Палеонтол. сборник*. 1983. № 20. С. 50–58.
5. Карпенко Н.І. Рельєф морських берегів : навч. посібник. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2009. 308 с.
6. Королюк И.К. Подольские Толтры и условия их образования. *Труды Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. геол.* 1952. Вып. 110. № 56. 120 с.
7. Ласкарев В.Д. О сарматских отложениях, некоторых мест Волынской губернии. *Зап. Новорос. о-ва естествоиспытателей*. 1897. № 21. Вып. 2. С. 89–115.
8. Ласкарев В.Д. Фауна бугловских слоев Волыни. Санкт-Петербург, 1903. 126 с. (Тр. Геол. ком. Нов. сер. Вып. 5).

9. Максимович Г.А., Быков В.Н. Карст карбонатных нефтегазоносных толщ. Пермский ун-т, 1978. 96 с.

10. Маслов В.П. Ископаемые багряные водоросли СССР и их связь с фациями. Изд-во АН СССР. Москва, 1962. 221 с. (Тр. Геологич. ин-та. Вып. 53).

11. Москалюк К.Л. Аналіз рельєфу Подільських Товтр для оптимізації природокористування : автореф. ... канд. географ. наук : 11.00.04 «Геоморфологія і палеогеографія». Львів, 2009. 23 с.

12. Присяжнюк В. О переходных слоях рр. Ушицы и Ушки В.Д. Ласкарева. *Materialele conferintei stiintifice nationale cu participare internationala „Mediul si Dezvoltarea durabila“*. Editia a III-a consacrata aniversarii a 80 ani de la nasterea prof. univ., dr. hab. Alexandru Lungu. 06–08 octombrie 2016. P. 53–56.

13. Приходько М.Г., Пономарьова Л.Д. Гелогічна будова Закарпатського прогину. Монографія. Київ : УкрДГРІ, 2018. 84 с.

14. Рифогенные формации и рифы в эволюции биосферы / Отв. ред. С.В. Рожнов. Серия «Гео-биологические процессы в прошлом». Москва, ПИН РАН, 2011. 228 с.

15. Стратиграфічний кодекс України / Відп. ред. П.Ф. Гожик. 2-е вид. Київ, 2012. 66 с.

16. Тузяк Я. Баденій-сарматська регіональна подія зникнення як критерій для проведення границі в межах Поділля. *Розвиток промисловості та суспільства*. Секція 5. Геологія та прикладна мінералогія. 22–24 травня 2019 р. Матеріали конференції. Кривий Ріг, 2019. С. 44–48.

17. Тузяк Я. Буглівські верстви (міocen, неоген) Тернопільської області – комплексна геологічна пам'ятка природи: стан охорони і перспективи рекреаційного використання. *Мінерально-сировинні багатства України: шляхи оптимального використання* : Матеріали восьмої науково-практичної конференції, 4 жовтня 2019 р. смт Хорошів. Київ, 2019. С. 122–132.

18. Тузяк Я. Границя баденію/сармату (неоген, міocen): проблеми і критерії проведення (на прикладі розрізу с. Ванжулів Тернопільської обл.). *Актуальні проблеми та перспективи розвитку геології: наука й виробництво*. Матеріали VI Міжнародного геологічного форуму, 17–22 червня 2019 р., м. Одеса, Україна. Київ : УкрДГРІ, 2019. С. 218–221.

19. Тузяк Я. Подія на границі баденій/сармат в межах Поділля: палеогеографічні та палеоекологічні зміни в Центральному Паратетисі. *Здобутки та перспективи розвитку геологічної науки в Україні* : збірник тез наукової конференції, присвяченої 50-річчю Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка, Київ, 14–16 травня 2019 р. У 2-х томах. НАН України, Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка. Київ, 2019. Т. 2. С. 229–231.

20. Тузяк Я. Теоретичні і прикладні аспекти виявлення і проведення геологічних меж в осадово-шаруватих системах. *Вісник Львівського університету*. Сер. геолог. 2018. Вип. 32. С. 63–83.

21. Шепард Ф.П. Морская геология 3-е изд. Ленинград : Недра, 1976. 488 с.

22. Bolli H.M., Saunders J.B. Oligocene to Holocene low latitude planktic foraminifera. *Bolli H.M., Saunders J.B., Perch-Nielsen K. (Eds.). Plankton Stratigraphy*. Cambridge University Press, Cambridge, 1985. P. 155–262.

23. Boudagher-Fadel M. Biostratigraphical and geological significance of planktonic foraminifera. Updated second edition. UCLPRESS. University College London, 2015. 298 p. DOI: 10.14324/111.9781910634257

24. BouDagher-Fadel M.K. Evolution and Geological Significance of Larger Benthic Foraminifera. Second edition. UCL Press. London, 2018. 693 p. DOI: <https://doi.org/10.14324/111.9781911576938>

25. Brănzilă M., Chirilă G., Jitaru M. Micropalaeontologic content of the Sarmatian from Southern Moldavian platform – a Backbulge depozone. *Acta Palaeontologica Romaniaae*. 2011. V. 7. P. 45–59.

26. Cicha I., Seneš J. Sur la position du Miocene de la Paratethys Central dans les cadre du Tertiaire de l'Europe. *Geologicky Sbornik*. 1968. № 19(1). P. 95–116.

27. De Leeuw A., Filipescu S., Matenco L., Krijgsman W., Kuiper K., Stoica M. Paleomagnetic and chronostratigraphic constraints on the middle to late Miocene evolution of the Transylvanian basin (Romania): Implications for central Paratethys stratigraphy and emplacement of the Tisza-Dacia plate. *Global and Planetary Change*. 2013. № 103(1). P. 82–98. DOI:10.1016/j.gloplacha.2012.04.008

28. Filipescu S., Silye L. New Paratethyan biozones of planktonic foraminifera described from the Middle Miocene of the Transylvanian Basin (Romania). *Geologica Carpathica*. December 2008. 59. 6. P. 537–544.

29. Fordinal K., Zágöršek K., Zlinská A. Early Sarmatian biota in the northern part of the Danube Basin (Slovakia). *Geologica Carpathica*. April 2006. 57. 2. P. 123–130.

30. Gebhardt H., Zorn I., Roetzel R. The initial phase of the early Sarmatian (Middle Miocene) transgression. Foraminiferal and ostracod assemblages from an incised valley fill in the Molasse Basin of Lower Austria. *Austrian Journal of Earth Sciences*. 2009. Vol. 102/2. P. 100–119.

31. Górka M., Studencka B., Jasionowski M., Hara U., Wysocka A., Poberezhskyy A. The Medobory Hills (Ukraine): Middle Miocene Reef Systems in the Paratethys, their biological diversity and lithofacies. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 147–174.

32. Hara U., Jasionowski M. The Early Sarmatian bryozoan *Celleporina medoborensis* sp. nov. from the Medobory reefs of west ern Ukraine (Central Paratethys). *Geological Quarterly*. 2012. №56 (4). P. 895–906.

33. Harzhauser M., Piller W.E. Integrated stratigraphy of the Sarmatian (Upper Middle Miocene) in the western Central Paratethys. *Stratigraphy*. 2004. № 1(1). 65–86.
34. Hayward B.W., Le Coze F., Vachard D., Gross O. World Foraminifera Database. 2019. URL: <http://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=113497> on 2019-11-10.
35. Hohenegger J., Rögl F., Coric S., Pervesler P., Lirer F., Roetzel R., Scholger R., Stingl K. The Styrian Basin: A key to the Middle Miocene (Badenian/Langhian) Central Paratethys transgressions. *Austrian Journal of Earth Sciences*. 2009. № 102(1). P. 102–132.
36. Hohenegger J., Coric S., Wagneich M. Timing of the Middle Miocene Badenian Stage of the Central Paratethys. *Geologica Carpathica*, February 2014. № 65. 1. P. 55–66. DOI: 10.2478/geoca-2014-0004
37. Lirer F. et al. Astronomically forced teleconnection between Paratethyan and Mediterranean sediments during the Middle and Late Miocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2009. № 275(1–4). P. 1–13. DOI:10.1016/j.palaeo.2009.01.006
38. Palcu D.V., Tulbure M., Bartol M., Kouwenhoven T.J., Krijgsman W. The Badenian-Sarmatian Extinction Event in the Carpathian foredeep basin of Romania: paleogeographic changes in the Paratethys domain. *Global and Planetary Change*. 2015. 36 p. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2015.08.01
39. Papp A. et al. Zur Nomenklatur des Neogens in Österreich. *Verh. Geol. Bundesanst.* 1968. P. 9–27.
40. Paulissen W., Luthi S., Grunert P., Coric S., Harzhauser M. Integrated high-resolution stratigraphy of a Middle to Late Miocene sedimentary sequence in the central part of the Vienna Basin. *Geologica Carpathica*. 2011. № 62(2). P. 155–169. DOI: 10.2478/v10096-011-0013-z
41. Peryt D., Jasionowski M. Sarmatian foraminiferal assemblages of cavern fillings in the Badenian reefs of Medobory (Polupaniwka, Western Ukraine). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012. № 449. P. 175–184.
42. Piller W.E., Harzhauser M. The myth of the brackish Sarmatian Sea. *Terra Nova*. 2005. № 17. P. 450–455. DOI: 10.1111/j.1365-3121.2005.00632.x
43. Popov S.V., Shcherba I., Ilyina L., Nevesskaya L., Paramonova N., Khondkarian S., Magyar I. Late Miocene to Pliocene palaeogeography of the Paratethys and its relation to the Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2006. № 238 (1-4). P. 91–106. DOI: 10.1016/j.palaeo.2006.03.020
44. Popov S.V. et al. Eastern Paratethys stratigraphic scale of Neogene: correlation possibilities. *Abstr. 14th RCMNS congress*. 8–12 September 2013, Istanbul (Turkey).
45. Rögl F., Spezzaferri S. Foraminiferal paleoecology and biostratigraphy of the Mühlbach section (Gaiandorf Formation, Lower

Badenian), Lower Austria. *Ann. Naturhist. Mus. Wien*. Mai. 2003. № 104. P. 23–75.

46. Rögl F., Steininger F.F. Vom Zerfall der Tethys zu Mediterran und Paratethys. Die Neogene Palaeogeographie und Palinspastik des zirkummediterranen Raumes. *Annales Naturhistorischen Museum Wien*. 1983. № 85. P. 135–163.

47. Selmečzi I., Lantos M., Bohn-Havas M., Nagymarosy A., Szegő E. Correlation of bio- and magnetostratigraphy of Badenian sequences from western and northern Hungary. *Geologica Carpathica*. 2012. № 63(3). P. 219–232. DOI: <https://doi.org/10.2478/v10096-012-0019-1>

48. Senes J. Paläogeographie des Westkarpatischen Raumes in Beziehung zur übrigen Paratethys im Miozän. *Geologické Práce*. 1961. № 60. P. 1–56.

49. Szczechura J. Palaeoenvironments of the Middle Miocene evaporite-bearing deposits from the Działoszyce Trough, Carpathian Foredeep, Poland, based on microfaunal studies. *Gcol. Quart.* 2000. № 44 (2). P. 119–135.

50. Wiens H.J. Atoll environment and ecology. L.: Yale University Press, 1962. 532 p.

51. Westerhold T., Torsten B., Röhl U. Middle to late Miocene oxygen isotope stratigraphy of ODP site 1085 (SE Atlantic): new constraints on Miocene climate variability and sea-level fluctuations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2005. № 217(3–4). P. 205–222. DOI: [org/10.1016/j.palaeo.2004.12.001](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.12.001)

52. Vrsaljko D., Pavelić D., Miknić M., Brkic M., Kovacic M., Hećimović I., Hajek-Tadesse V., Avanić R., Kurtanjek N. Middle Miocene (Upper Badenian/Sarmatian) Palaeoecology and Evolution of the Environments in the Area of Medvednica Mt. (North Croatia). *Geologia Croatica*. Zagreb. 2006. № 59/1. P. 51–63.

53. Wysocka A., Radwanski A., Gorka M., Babel M., Radwanska U., Zlotnik M. The Middle Miocene of the Fore-Carpathian Basin (Poland, Ukraine and Moldova). *Acta Geologica Polonica*. 2016. Vol. 66. No. 3. P. 351–401. DOI: [10.1515/agp-2016-0017](https://doi.org/10.1515/agp-2016-0017)

54. Chapter 15 Animals of the benthic environment. URL: <https://slideplayer.com/slide/4022004/>.

Information about author:

Tuzyak Ya. M.,

Candidate of Geological Sciences,
Senior Laboratory Assistant of the Department of General
and Historical Geology and Paleontology
Ivan Franko National University of Lviv
1, Universytetska str., Lviv, 79001, Ukraine

DEVELOPMENT OF BIOTHEOLOGICAL METHODS FOR USING PROOXIDANT-ANTIOXIDANT PROPERTIES OF MEDICINAL MUSHROOMS¹

Fedotov O. V., Usikova Z. L.

INTRODUCTION

Basidium mushrooms are a source of various natural biologically active substances with a wide range of practical applications. They're used as diets, food additives, medicinal mushrooms, bio-preparations for plant protection and cosmetics. The relevance of the study of basidium fungi due to the establishment of their useful properties, the search for new chemical compounds, the study of patterns and directional regulation of the metabolic pathways of biologically active substances, the determination of the biological role of active metabolites, in particular in the adaptation to a variety of substrates and adaptogens and adaptations, ecology and economy. Development of new intensive biotechnologies for cultivation of different types of basidium mushrooms with the purpose of obtaining both mycelium and biologically active compounds is becoming more relevant every year².

The development of new biotechnologies requires a deep study of the factors that regulate the biosynthetic functions of fungal cells and maximize their potential. Adaptation consist in changing the balance of the prooxidant-antioxidant system: activation of lipid peroxidation processes and enzyme systems, formation of prooxidant-antioxidant substances capable of actively responding to the action of certain factors. Functionally labile antioxidant substances include oxidative-reduction catolasis enzymes (EC number: EC

¹ We are grateful to the scientific staff of the Department of Mycology of the M.G. Kholodny of Institute of Botany of the National Academy of Sciences of Ukraine for cooperation, provided materials of the IBK Mushroom Culture Collection, which has the status of the National property of Ukraine (Федотов О.В., Чайка О.В., Волошко Т.Є., Велигодська А.К. Колекція культур шапинкових грибів – основа мікологічних досліджень та стратегії збереження біорізноманіття базидіоміцетів *Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки*. 2012. 1. С. 209–213. URL: <http://jvestnik-a.donnu.edu.ua/article/viewFile/4991/5024>).

² Федотов О.В., Чайка О.В., Волошко Т.Є., Велигодська А.К. Колекція культур шапинкових грибів – основа мікологічних досліджень та стратегії збереження біорізноманіття базидіоміцетів. *Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки*. 2012. 1. С. 209–213. URL: <http://jvestnik-a.donnu.edu.ua/article/viewFile/4991/5024>

1.11.1.6), superoxides (EC 1.15.1.1), peroxides (EC 1.11.1.7), polyphenols, pigments and others³.

Xylotrophic basidiomycotic mushrooms is capable of forming highly active oxygen radicals, which are involved in the destruction of macromolecular substances, primarily phenolic compounds, lignin, cellulose and etc. It is envisaged that studying the mechanisms of such destruction may open the way to the development of environmentally friendly energy-saving biotechnologies, biodegradation and bio-utilization of chemically stable industrial waste and processing of lignocellulosic raw materials. Of great importance in the process of degradation of lignin by xylotrophs are the reactions of free-radical oxidation, as well as the synthesis by these fungi of various oxidative substances and bioantioxidants. At the same time, the relationship between pigmentation and secondary metabolites formation, antioxidant and genoprotective properties of mushroom pigments – carotenoids and melanin, is researched.

Detailed researches of medicinal mushrooms show that their physiological effects can be largely due to the presence of antioxidant compounds and their balance in the system of prooxidant antioxidants. However, data on the prooxidant-antioxidant activity of basidium mushrooms are fragmentary and single, there is a lack of systematic research of the antioxidant properties of the biologically active compounds of these fungi. Research has just begun on the use of basidiomycotic in environmental mycotesting.

Thus, information on the physiological activity of medicinal mushrooms will make it possible to assess the biotechnological potential of these organisms and will open the prospects for their use in industry, ecology and medicine, will serve as a basis for production new generation drugs, various food additives and functional products of mushroom origin.

1. Antioxidant activity of enzymatic preparations of fungal origin

Research of the prooxidant-antioxidant activity of the basidium mushrooms strains showed that biologically active substances, including antioxidants (for example, a low-molecular compound – ergothionein), synthesized in mycelium cells, are transferred to the culture filtrate. We can assume that these substances also enter the mushroom preparations when they are obtained from the crop fluid or vegetative mycelium.

In order to test this hypothesis, we determined the antioxidant activity of the 21 enzyme preparations of mushroom origin (Table 1) obtained, different

³ Федотов О.В. Біотехнологічні засади регулювання і використання прооксидантно-антиоксидантної активності базидієвих грибів : дис. ... д-ра біол. наук : 03.00.20. Київ, 2018. 327 с.

types of activity: MCA – milk-clotting activity⁴, PA – peroxidase activity⁵ and CA – catalase activity^{6,7}, obtained for certain purposes^{8,9,10}. When AOA enzyme preparations were determined, their concentration in aqueous solution was 0.01 g/cm³.

The results of the research showed that enzyme preparations (EP) of mushroom differs significantly in the level of AOA, which is reliably unrelated to protein content in products. Also, the AOA of enzyme preparations do not correlate with such activity of the source mycological material. Probably, the AOA of the culture filtrates is due to the presence in their composition of various substances (eg. glutathione, proline, etc.; the interaction of proline with antioxidant enzymes is still not fully understood) and low molecular weight AO substances (eg. ergothionein and others), quickly get into mushroom preparations.

The highest AOA value is the enzyme preparation from strain M-250 of the fungus *Tyromyces undosus*, followed by the descending order of AOA values of strain B-046 *Mycoleptodon ochracens*, B-059 and M-253 *Irpex lacteus*.

For EP of strain B-004 *Sparassis crispa* and strain C-070 *Tyromyces undosus* recorded oxidative activity, this is opposite to AOA and is due to the advantage in their composition of oxidizing substances. Therefore, both maximum and minimum AOA values are recorded in EP of Polyporous mushrooms.

⁴ Fedotov O.V., Velygodska A.K. Milk-clotting and antioxidant activity of enzyme preparations of fungi strains of the order Polyporales s.l. The scientific heritage. *Biological Sciences*. 2016. V.1. № 2(2). P. 71–76.

⁵ Voloshko T.E., Fedotov O.V. Active producers of peroxidase Basidiomycetes strains screening. *Biotechnologia Acta*. 2013. № 6(5). P. 137–142. URL: <http://oaji.net/articles/2017/5931-1520253769.pdf>

⁶ Voloshko T.E., Fedotov O.V. Comparative characteristics of basidiomycetes – producers of catalase. *Biotechnologia Acta*. 2013. № 6(3). P. 89–94.

⁷ Федотов О.В., Волошко Т.Є. Розробка способів отримання і аналіз ферментних препаратів пероксидаз та каталаз деяких видів базидіоміцетів. *Біологічний вісник Мелітопольського державного педагогічного університету ім. Богдана Хмельницького*. 2013. № 1(7). С. 113–127. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/bvmgd_2013_1_12

⁸ Федотов О.В. Амінокислотний склад ферментних препаратів каталази їстівних лікарських грибів *Flammulina velutipes* і *Pleurotus ostreatus*. *Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки*. 2005. 2. С. 247–250.

⁹ Федотов О. В. Амінокислотний склад ферментних препаратів пероксидаз їстівних лікарських грибів *Lentinus edodes*, *Flammulina velutipes* і *Pleurotus ostreatus*. *Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки*. 2006. 2. С. 270–274.

¹⁰ Fedotov O. V., Velygodska A. K. Milk-clotting and antioxidant activity of enzyme preparations of fungi strains of the order Polyporales s. l. *The scientific heritage. Biological Sciences*. 2016. V. 1. 2(2). P. 71–76.

Table 1

Antioxidant activity of enzyme preparations derived from mycelium (MG) or culture filtrate (CF) of certain types of basidium fungi

Species	Strain	EP, activity type (origin)	Protein content, %	AOA, %
Order <i>Polyporales</i>				
<i>Amyloporia lenis</i>	A-004	MCA (CF)	43.63	56.08
<i>Chaetoporus ambiguus</i>	B-062	MCA (CF)	33.20	80.24
<i>Fibuloporia mollusca</i>	A-020	MCA (CF)	17.37	24.19
<i>Irpex lacteus</i>	B-059	MCA (CF)	39.11	90.80
	M-232	MCA (CF)	34.07	16.89
	M-253	MCA (CF)	33.76	86.73
<i>Laeticorticium roseum</i>	P-330	MCA (CF)	20.74	52.98
<i>Mycoleptodon ochraceus</i>	B-046	MCA (CF)	41.17	92.63
<i>Sparassis crispa</i>	B-004	MCA (CF)	32.50	-42.80
<i>Tyromyces lacteus</i>	A-027	MCA (CF)	37.12	46.30
<i>Tyromyces revolutus</i>	A-025	MCA (CF)	36.20	39.51
<i>Tyromyces undosus</i>	M-250	MCA (CF)	29.60	94.78
	C-070	MCA (CF)	31.05	-62.85
Order <i>Agaricales</i>				
<i>Flammulina velutipes</i>	F-vv	CA (CF)	55.83	19.10
	F-vv	PA (MG)	50.49	10.50
	F-vv	PA (CF)	39.63	11.00
<i>Lentinula edodes</i>	523	PA (MG)	39.72	5.45
	523	PA (CF)	20.06	14.00
<i>Pleurotus ostreatus</i>	P-01	CA (CF)	57.07	13.85
	P-01	PA (MG)	37.82	6.80
	P-01	PA (CF)	42.41	16.50

EP strains of agaric fungi *Flammulina velutipes*, *Lentinula edodes* and *Pleurotus ostreatus*, significantly – 5–7 times inferior to the level of AOA named strains M-250, B-046 and B-059 polypore mushrooms. The enzyme preparations derived from the mycelium have even less activity compared to EP obtained from the culture fluid.

Thus, the recorded data of AOA of enzyme preparations probably correspond to the not initial total content of bioantioxidants (enzymes, pigments, etc.) in the mycological material from which they were derived. They are directly dependent on the protein content of the antioxidants and the rate of diffusion of the low molecular weight antioxidants into the preparation. Obtained data from AOA of mushroom preparations indicate the need for such analysis of all mushroom products for a more complete evaluation of its properties^{11,12}.

¹¹ Федотов О.В. Загальна антиоксидантна активність деяких штамів базидіальних грибів в динаміці росту. *Біологічний вісник Мелітопольського державного педагогічного університету ім. Богдана Хмельницького*. 2016. № 2(6). С. 158–165.

2. Development of a method for bioindication of the state of the environment using indicators of prooxidant-antioxidant system of basidiomycetes

Environmental pollution is complex problem involves the introduction of new, non-specific physical, chemical or biological factors to the natural level. Such changes are, in the vast majority of cases, undesirable with negative effects on wildlife. The multifactorial pollution increases the task of improving existing and developing new methods of environmental testing. Such methods should capture not only the appearance and level of these or other factors, but also reveal in an integral form the degree and intensity of their complex impact on the biota. Biological methods for identifying and monitoring the state of the environment meet these requirements¹³.

Methods have been developed and the efficiency of using as bioindicators of organisms from different systematic groups is shown. Recently, representatives of the wild mushroom kingdom have been involved in these researches. In particular, high sensitivity to changes in environmental conditions of xylotrophic basidiomycotic was detected.

It is known that the indicator properties of biological objects can manifest themselves at different levels of biota organization – morphological, biocenotic, chemical, physiological, etc. For example, homeostasis, physiological state, and ability to adapt to aerobic organisms are determined by the steady development of a prooxidant-antioxidant balance – the interaction of active oxygen forms and antioxidants. Violation of this balance towards the activation of lipid peroxidation processes and reduction of antioxidant protection leads to the development of certain pathological conditions, the development of stress response to environmental factors and is the trigger of certain mechanisms of protection. The rate of formation and accumulation of prooxidants is balanced at a certain level by the synthesis and activity of endo- and exogenous antioxidants. The concept of antioxidant status is used to characterize organisms or their states. The practical use of indicators of the prooxidant-antioxidant system of organisms in many practical areas, in particular in the indication of biotechnological processes and the state of the environment, is interesting^{14,15}.

¹² Федотов О.В. Біотехнологічні засади регулювання і використання прооксидантно-антиоксидантної активності базидієвих грибів : дис. ... д-ра біол. наук : 03.00.20. Київ, 2018. 327 с.

¹³ Федотов О.В., Євсєєнкова А.М., Перцевой М.С. Активність ПОЛ і каталази макроміцетів – як можливі біоіндикаційні показники екологічного стану їх місця зростання. *Збірник наукових праць Луганського національного аграрного університету. Сер. «Сільськогосподарські науки»*. 2008, № 82. С. 73–81.

¹⁴ Федотов О.В. Фізико-хімічні показники мікологічних об'єктів у біоіндикації довкілля. *Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону*. 2011. № 1(11). С. 261–265.

To assess of the environment state, a test system based on the cultivation of a specific test object under clearly defined conditions, which differ in one factor only – a plant substrate with unpolluted and technogenically transformed media, with further determination and comparison of the antioxidant status of the antioxidant system test object. This avoids the influence of environmental factors and investigates the response of a test object to one or a complex effect of pollution factors.

Plants' ability to bioaccumulate ecotoxins such as heavy metals is well known and is the basis for phytoremediation of contaminated media. Unlike mushrooms, which accumulate toxins mainly from the substrate, and mosses and lichens – from the atmosphere, vascular plants are able to accumulate elements and respond to factors simultaneously from several media. Thus, plants are different from the above organisms and are special concentrators of ecotoxins. So the use of both plants and xylotrophs in the test system is justified. This combination makes it possible to select the effects of individual environmental factors in order to simplify the interpretation of the characteristics of the test object.

Based on the aforementioned, at this stage of the work we conducted a practical testing of the developed method of using indicators of the prooxidant-antioxidant system (PAS) of cultures of basidiomycetes in the bioindication of the state of the environment^{16,17}.

The test objects were used strains of xylotrophic basidium fungi 960 *A. cylindracea*, P-er *P. eryngii*, P-089 *P. ostreatus*, Fh-08 *F. hepatica* and Sc-10 *S. commune*. The P-089, Fh-08 and Sc-10 strains are selected according to the following requirements: first, these are typical species of xylotrophic species in the study area; second, species have different systematic positions; third, the strains are well studied in culture and are characterized by high intensity of PAS processes both in mycelium and in the culture filtrate. The test strains P-er and 960 are atypical in the study area, but they have already been used in similar trials and there are interesting results for comparing the results of the biotesting in terms of the K_C PAS.

The control strains were cultured periodically superficially in Erlenmeyer flasks with a capacity of 250 ml per glucose peptone medium (GPM), (pH₀ 6.5±0.2) in a volume of 50 ml. In the experiment, under the same

¹⁵ Чайка О.В., Федотов О.В. Оцінка екологічного стану довкілля з використанням прооксидантно-антиоксидантної активності культур базидіоміцетів. *Біоресурси і природокористування*. 2014. № 6(1-2). С. 5–11. URL: <http://journals.urau.ua/index.php/2078-9912/article/viewFile/114645/109117>

¹⁶ Федотов О.В. Інтенсивність процесів перекисного окиснення ліпідів штамів грибів порядків Agaricales і Polyporales. Вісник Дніпропетровського університету. *Біологія, екологія*. 2016. № 24(2). С. 314–323. DOI:10.15421/011641

¹⁷ Федотов О.В. Стан прооксидантно-антиоксидантної системи деяких штамів базидіомікозових грибів. Вісник Дніпропетровського університету. *Біологія, медицина*. 2017. № 8(1). С. 77–84. DOI: 10.15421/021714

conditions, the glucose of the GPM was replaced by a plant substrate in an amount equivalent to the carbon content of glucose. Inoculum ($0.5 \pm 0.01 \text{ g/dm}^3$) served 10-day mycelium cultures of strains on CA. The cultivation period at 27.5°C was 12 days. The fermentation parameters are due to the technological and economic impracticality of long-term cultivation and the duration of the exponential growth phase of the strains.

After the strains were cultivated, indicators of their growth and PAS were determined and calculated.

As a plant substrate, the leaves of *Tilia cordata* Mill., a typical species of woody plant in the study area and in Ukraine as a whole, were used. The leaves were collected in the second part of the vegetation, after the end of active growth and before the fall. Separate growing middle-aged trees in similar conditions in terms of light, humidity, relief, soil conditions, etc., were selected for the experiment. The material was collected in dry weather. The leaves were taken at $2 \pm 0,1 \text{ m}$ from the soil with the maximum number of branches available around the perimeter of the crown (from the southern, northern, eastern and western parts). For research selected 3–4 leaves of annual growth of lateral branches; one medium size; healthy, intact, without signs of chlorosis, etc. The material was collected from 8–10 trees at each location to obtain a medium-mixed sample. The freshly harvested plant substrate was washed with distilled water, dried at $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Then the substrate was fixed: kept for $15 \pm 2 \text{ min}$ at $93 \pm 2^\circ\text{C}$, while inactivating the vast majority of enzymes. The final removal of moisture was carried out in an oven at $45 \pm 5^\circ\text{C}$ to constant weight of raw materials. The dried substrate was ground without heating to a flour state, carbon content was determined and used as a GPM component in the experiment.

Indicators of the state of the prooxidant-antioxidant system of the studied cultures – PAS balance coefficients ($K_{C \text{ PAS}}$), calculated on the values of spontaneous and induced intensity of lipid peroxidation (LP) processes, general antioxidant activity, level of prooxidant activity and substrate peroxide oxidation, are presented in the table 2.

In the course of the study, bioindication areas were selected – equidistant collection sites of plant substrate (location) in Vinnytsia, are significantly different by environmental factors: location 1 was located at the intersection of Kotsyubynsky street and Zamostyanskaya street (locally close to industrial enterprises, one of the main transport interchanges); location 2 – Keletska street and Pirogova street (one of the main transport interchanges of the city); location 3 – Andriya Pervozvannogo street and Yunosti street (residential area of neighborhood of the city); location 4 – st. Chernyakhovsky and Pryuzhsky alley (environmental protection area, natural background – NB).

The results of the experiment showed that the test-objects accumulate biomass (absolutely dry biomass – ADB) equally well on all modifications

of the medium with plant substrates. No significant difference in the level of ADB accumulation within the strain was found between locations.

Table 2

Balance coefficients of prooxidant-antioxidant system of mycelium and CF of basidiomycete's strains in bioindication of the state of the environment of Vinnitsa

Location	ADB, g/dm ³	NB%	<i>K_{C PAS}</i>			
			Mycelium	NB %	CF	NB %
Strain 960 <i>A. cylindracea</i>						
1	11.82±0.61	99	48.09±2.03 *	65	15.64±1.50 *	64
2	12.14±0.49	102	56.10±2.05 *	76	15.73±1.13 *	65
3	11.97±0.36	102	74.00±1.81	100	17.03±1.09 *	70
4 (NB)	11.91±0.23	100	73.79±2.98	100	24.31±1.31	100
Strain P-er <i>P. eryngii</i>						
1	5.31±0.22	102	43.00±3.03 *	59	20.23±1.03 *	71
2	5.40±0.20	105	43.84±2.64 *	60	20.81±2.09 *	73
3	5.31±0.19	102	58.00±1.50 *	81	21.00±0.91 *	73
4 (NB)	5.25±0.25	100	72.48±2.19	100	28.69±0.89	100
Strain P-089 <i>P. ostreatus</i>						
1	3.45±0.56	105	41.09±1.26 *	82	18.64±1.27 *	80
2	3.46±0.67	105	40.62±2.97 *	76	18.73±1.08 *	80
3	3.31±0.12	101	55.12±1.63	102	25.13±0.97	107
4 (NB)	3.29±0.09	100	53.79±2.48	100	23.31±1.61	100
Strain Fh-08 <i>F. hepatica</i>						
1	3.30±0.19	102	10.99±3.03 *	34	12.23±0.57 *	59
2	3.40±0.20	105	11.84±2.64 *	37	12.81±0.09 *	62
3	3.31±0.09	102	30.57±1.50	94	16.34±0.68 *	79
4 (NB)	3.25±0.15	100	32.48±1.09	100	20.69±0.87	100
Strain Sc-10 <i>S. commune</i>						
1	3.55±0.25	102	64.08±0.98 *	84	31.65±0.05 *	94
2	3.71±0.18	106	66.67±1.24 *	88	31.01±0.11 *	92
3	3.67±0.21	105	72.56±1.34	95	32.45±0.05	96
4 (NB)	3.49±0.14	100	76.12±2.61	100	33.64±2.02	100

Note. «*» – difference is valid compared to location 4

Analysis of the indicators of the prooxidant-antioxidant system of selected xylotrophic strains proves the following.

The $K_{C\text{ PAS}}$ level of the selected test-objects showed a reliable dependence of fixed values on the place of collection of the plant substrate. When testing objects are cultivated on modifications of GPM containing plants substrates of Locations 1 and 2 (in our opinion, with high technogenic load), there is a reliable increase of spontaneous indicators of intensity of the processes of LP in the mycelium. This leads to an increase in POA of the mycelium and, corresponding decrease in inactive spontaneous peroxidation

(SP). As a result, the calculation of the $K_{C\text{ PAS}}$ indicators shows their decrease and the shift of the balance of the PAS towards oxidation as compared to location 4.

The compensatory increase in AOA of mycelium and CE was recorded for strain P-089 (location 3), which can be considered as an overcompensation phenomenon and indicates the stability of homeostasis of the test-object under these fermentation conditions. The decrease in $K_{C\text{ PAS}}$ in the vast majority of cases indicates the absence of a compensatory increase in AOA in the mycological material and the shift of $K_{C\text{ PAS}}$ indicators towards prooxidation.

Thus, the results of practical testing of the use of indicators of the prooxidant-antioxidant system of cultures of basidiomycetes in bioindication of the state of the environment make it possible to confirm the following.

Test-objects – strains of xylotrophic basidium fungi 960 *A. cylindracea*, P.-er *P. eryngii*, P-089 *P. ostreatus*, Fh-08 *F. hepatica* and Sc-10 *S. commune* equally well accumulate biomass on standard and modified GPM with plant substrate.

The cultivation of test-objects on modified GPM containing a plant substrate of locations with high technogenic load leads to a probable shift of the PAS balance toward prooxidation. In the proposed method of biotesting the environmental condition, both test species and species that do not grow in the test area and exhibit good growth rates on GPM with a plant substrate may be used as test objects.

For the P-089 strain, an adaptive compensatory increase of AOA mycelium and CF has been recorded, which may limit its use as a test object due to the high protective potential of this mycelial culture *Pleurotus ostreatus*. Cultures with compensatory potential and high biosynthetic properties are promising for use in biodegradation and biorecycling technologies for certain industrial and agricultural wastes.

3. Development of a method of bioconversion of lignocellulosic waste using basidium mushrooms carotenoids producers

To date, lignocellulose waste is not recycled, incinerated or disposed without recycling, and is an environmentally hazardous disposal method. Wood destroying basidiomycetes (xylotrophs) are characterized by wood substrate and various plant residues that contain lignocellulose.

Providing livestock with a prey base is an actual task for its development. The bioconversion of plant wastes through the enrichment of protein and other fungal substances by the development of xylotrophs on them allows an increase in the quantity of feed and an improvement in its quality. One way of bioconverting such waste into nutrient enriched by mushrooms feed – mikorm (MK) is through solid-phase fermentation (SPF) of basidiomycetes. The essence of solid-phase fermentation is the cultivation of somatic structures of micellar tree-destroying mushrooms on grounded lignocellulose substrates.

Research focuses on the mechanisms for splitting lignocellulose of tree-destroying mushrooms, as it is assumed knowledge of these mechanisms may open ways for the development of environmentally friendly energy-saving biotechnologies for wood processing and various plant wastes.

There are known methods of recycling of plant waste production of palm oil by processing them into lignocellulosic flour, and then using it to produce liquid and solid fuels. The methods are developed for another type of raw material and do not contain bioconversion technology^{18,19}.

The modern achievements in the field of recycling lignocellulosic raw materials are reviewed, the prospects of using this raw material as fertilizer are shown. The results of research on the development of composting method for hydrolysis of lignin and sawdust, the evaluation of the quality of the final product. The review does not include bioconversion technologies for lignocellulosic wastes using basidiomycetes strains.

The method of growing the oyster mushroom is the closest to the technical nature and the reach of the result. The method involves the preparation and heat treatment of lignocellulosic waste from agriculture and forestry, seeded mycelium in the substrate in perforated packages with slots. After sowing the mycelium in the substrate on the perforated package put on the second package with a micro perforation with a diameter of 0.1–0.3 cm at a distance of 10–15 cm during the incubation period and when the first germ of fruiting bodies, the second package is removed. The method is designed for other types of mushroom and raw materials.

Based on the above, at this stage of the work was carried out a practical test of the developed method of bioconversion of lignocellulosic waste oil processing oil (LORW: sunflower husk, rapeseed, etc.) by solid-phase fermentation (SPF) of the basidium mushroom *Laetiporus sulphureus* (Bull.) Murrill – which are the carotenoid producer^{20,21}.

The choice of SPF is explained by the fact that fermentation in fermenters is characterized by higher energy costs for nutrient preparation, aeration, mixing of crop fluid, separation and biomass dehydration, which are the determinants of the cost price of the final product, which limit its production. Another factor limiting production – the cost of raw materials, also explains the choice of lignocellulosic waste processing oilseeds.

We have justified the perspective of biotechnological use of xylotrophic *L. sulphureus*, which showed high biosynthetic properties: it has carotenoids

¹⁸ Fedotov O.V., Velygodskaya A.K. Search producers of polyphenols and some pigments among Basidiomycetes. *Biotechnologia Acta*. 2014. № 7(1). P. 110–116.

¹⁹ Велигодська А.К., Федотов О.В. Порівняльна характеристика загального вмісту каротиноїдів у деяких видів базидіальних грибів. *Мікробіологія і біотехнологія*. 2012. № 4(20). С. 84–101. URL: <http://dx.doi.org/10.7905/bbmspu.v4i1.788>

²⁰ Велигодська А.К., Федотов О.В. Порівняльна характеристика загального вмісту каротиноїдів у деяких видів базидіальних грибів. *Мікробіологія і біотехнологія*. 2012. № 4(20). С. 84–101. URL: <http://dx.doi.org/10.7905/bbmspu.v4i1.788>

²¹ Велигодська А.К., Федотов О.В. Отримання та аналіз препаратів каротиноїдів деяких штамів ксилотрофних базидіоміцетів. *Вісник Дніпропетровського університету. Біологія, екологія*. 2016. № 24(2). С. 290–294. DOI:10.15421/011637

content in mycelium – up to 5.13 mg/g and in crops filtrate – up to 0.13 mg/ml on the 12th day when cultured on glucose-peptone medium.

The developed method of bioconversion of lignocellulosic waste processing oilseeds consists of 5 stages.

Step 1 – obtaining a suspension of sowing mycelium. Mycelium of strain Ls-08 *L. sulphureus* was grown on wort agar (WA, 4 by Balling) and maintained by transplanting. To obtain the inoculum, 10 day WA mycelium crops in a volume of 5 mm³ were aseptically transferred and cultivated in 250 ml Erlenmeyer flasks per 100 ml standard composition GPS. Seed mycelium was grown for 12 days at 27.5°C and mixing. The optimal mode of cultivation was determined experimentally.

Step 2 – Grinding and wetting of lignocellulosic waste. The lignocellulosic waste from oilseed processing was mechanically shredded to the optimum particle sizes of the substrate 4±2 mm. The obtained substrate was moisturizing with tap water in a ratio of 1:4 weight parts in accordance with humidity of 65–75%. This treatment provides an increase in the surface of the substrate particles and better access to the growing mycelium and exoenzymes to the power sources: intensive destruction, digestion and conversion of lignocellulosic substrate to mycological feed – mikorm (MK).

Step 3 – substrate sterilization. The lignocellulosic substrate was transferred to the cultivation containers in an amount appropriate to the cultivation task. The containers or directly the raw material was placed in an autoclave and sterilized for 40-60 min. (directly proportional to the volume of the substrate) at 121±2°C. At large volumes pasteurization of wet raw materials at 100°C for 1–2 hours is possible. The substrate particles thus significantly increase due to changes in the internal structure.

Step 4 – inoculation and cultivation of the mycelium of the mushroom *L. sulphureus* on the substrate. After sterilization, the substrate was placed in a sterile box, passively cooled and inoculated at the rate of 3:1 mycelial suspension. The cultivation period (overgrowth of the mycelium substrate) was 7–10 days at 27.5±2°C. Due to the fact that the temperature of cultivation affects the cost of the product and increases by 1–2°C in the middle of the substrate layer. During the SPF, the substrate was penetrated through lush and felt mycelium without spoilage.

Step 5 – preparation of the final product. For further storage and use, the final product was crushed or granulated and dried dry heat cabinet at 70±5°C.

Analysis of the chemical composition of lignocellulosic waste oilseed processing and the obtained mykorm shows the following. In MK compared to the original substrate increased protein content by 1.8–2.0 times, including the content of digestible protein – 2.2–2.9 times. The content of gluten decreased by 1.5–1.9 times; the amount of nitrogen-free extractive substances increased by 1.2–1.5 times. Due to the presence in the GPM, the calcium content increased by 1.4–1.6 times and phosphorus by 1.1–1.3 times. The content of carotenoids in MK increased significantly – from traces to 3.5–4.1 mg/g. At the same time, the presence of plant oils in MK decreased by 1.8–2.1 times, which can be

explained by the consumption of mushroom culture and considerable volatility in heating the substrate.

For the characterization of biological quality, the method of chemical equivalent – comparison of composition of essential amino acids of experimental and ideal protein was applied. The scale recommended by the Joint (Food and Agriculture Organization, FAO) FAO/WHO Expert Committee was used. An amino acid having a minimal amino acid equivalent limits the biological value of the protein. The quantitative content of amino acids and protein in the substrate and mykorm was determined using an amino acid analyzer, hydrolysis was acidic. S – is the highest level of amino acid content of the ideal protein, C – is the amino acid content of the sample protein (Table 3).

According to the research, the biological value of the protein in the samples of lignocellulosic waste from oilseed crop and mykorm differs significantly.

Thus, the content of such essential amino acids as methionine, cysteine, phenylalanine and tyrosine significantly exceeds the required level of amino acid content in the ideal protein, and the content of isoleucine and threonine is close to it. The quantity of these amino acids in LORW is only 60–80% compliant with the requirements of the FAO/WHO standard. The total quantity of mykorm amino acids is 1.6 times greater than in lignocellulosic waste. The value of mykorm protein is limited by the leucine content of 55.7%, which is slightly higher than the wheat protein, whose value is in the range of 53–55%. The biological value of the LORW protein is limited by the lysine content and is at 51.8%. This protein is characterized by an imbalance in the amino acid composition, which also reduces the biological value²².

Table 3

**Amino acid equivalent to mykorm (MK) proteins
and lignocellulosic oilseed recycling waste (LORW)**

№	Amino acids	S, mg/g	MK		LORW	
			C ₁ , mg/g	C ₁ / S × 100%	C ₂ , mg/g	C ₂ / S × 100%
1.	Ile, I *	40	38.56±1.55	96.37	22.10±2.85	55.25
2.	Leu, L *	70	38.98±1.19	<u>55.70</u>	41.58±2.13	59.41
3.	Lys, K *	55	41.97±2.13	76.30	28.52±0.44	<u>51.80</u>
4.	Met, M * + Cys, C	35	76.33±2.18	218.0	30.60±1.34	87.42
5.	Phe, F * + (Tyr, Y	60	96.84±1.36	161.35	38.87±1.67	64.76
6.	Thr, T *	40	33.98±0.89	84.97	31.54±1.34	78.85
7.	Trp, W **	10	–	–	–	–
8.	Val, V *	50	33.57±1.49	67.16	27.59±1.09	55.16
Total:		360	360.23	–	220.80	–

Note: “*” – indispensable amino acids, (in parentheses) – abbreviation, “**” – amino acids, whose content was not determined; “Underlined” – the value of the minimum amino acid equivalent, which limits the biological value of the protein

²² Федотов О.В. Біотехнологічні засади регулювання і використання прооксидантно-антиоксидантної активності базидієвих грибів : дис. ... д-ра біол. наук : 03.00.20. Київ, 2018. 327 с.

Thus, the proposed method of bioconversion of lignocellulosic waste recycling oilseeds by growing on them strains of the tree-destroying basidium mushrooms *Laetiporus sulphureus* allows to convert various types of plant raw materials and its waste into feed additives with increased content of valuable proteins and biologically active substances, biologically active substances leading to simplification, greening and cheaper production²³.

4. Development of a method for biodegradation of organic compounds formed by oxidation of aniline using basidium mushroom – producers of peroxidases and prooxidant compounds

The presence of high concentrations of chemical pollutants in the wastewater from certain industrial and agricultural economics make difficulties in their purification. For example, micro-organisms of active sludge of biological sewage treatment plant are productive in the process purification of domestic wastewater and are ineffective in neutralization of xenobiotics. So the development of modern methods of destruction of chemically resistant compounds is relevant.

It is promising to find and use new organisms (including mycologic ones) that are resistant to xenobiotics.

Highly toxic aniline synthetic dyes used for colouring products, preparations and fabrics are one of the main types of contaminants in the textile and food industries and medicine. The toxic effect of these dyes complicates (or makes impossible at high concentrations) their microbiological degradation. However, studies have shown that aniline is a peroxidase substrate. The enzyme is able to oxidize it to nitrobenzene, which is easily subjected to further complete detoxification.

Basidium mushroom *Pleurotus ostreatus* has been extensively studied and is promising in biotechnology for the production of commercial fruiting bodies and physiologically active substances. Screening studies have shown the possibility of using strain P-01 *P. ostreatus* as a highly active producer of extra- and intracellular peroxidases in the biotechnology of mycological peroxidase enzyme production²⁴.

Recently patented developments on the use of biological agents for the purification of environmental objects and destruction of xenobiotics. There is a known method of biological purification of wastewater from phenol. Purification is carried out by the joint and simultaneous oxidation of phenols with activated sludge and hydrogen peroxide. The method of sewage

²³ Федотов О.В. Біотехнологічні засади регулювання і використання проокисантно-антиокисантної активності базидієвих грибів : дис. ... д-ра біол. наук : 03.00.20. Київ, 2018. 327 с.

²⁴ Fedotov O.V., Bisko N.A. Effect of Phenolic Substances and Hydrogen Peroxide on Antioxidant Activity of Some Strains of Basidiomycetes. *Innovative Biosystems and Bioengineering*. 2018. 1(2). P. 4–10. URL: <https://doi.org/10.20535/ibb.2018.2.1.124101>

treatment from dyes and/or organic substances containing sulphide groups was tested. Wastewater is treated at pH 9.5–11.5 with water-soluble salt of two or trivalent metal in a mass ratio of ingredients 4:1 – 15:1, neutralized to pH 6.5–8.5 and subjected to mechanical purification with subsequent ultrafiltration separation. A method of purification of environmental objects from petroleum products has been developed. New bacterial strains are being used – petroleum product destructors capable of growing over a wide range of temperatures and pH, as well as at elevated temperatures in environments containing n-paraffins of a broad fraction, diesel, crude oil, fuel oil, aromatic carbon as a carbon source. The strains can be used for purification from oil pollution of different container, water surfaces, soils, sewage of oil refining, metallurgical, machine building, food industry, in the production of soaps, paints, perfumes and cosmetics. The essence of the application: obtaining biological products based on strains of *Acinetobacter valentis subspecies paraffinicum*, growing at a temperature of 10–50°C, in a wide pH range of 5.5–8.5 at a flow rate of the medium $D = 0.25\text{--}0.33\text{ h}^{-1}$.

The basis of this step of research is the task of developing and testing in the laboratory conditions of the method of destruction of aniline dye (CI 27950) using the highly active strain P-01 *P. ostreatus*, which is new to the body-destructor, cheap and affordable in technology when used in treatment plants industrial enterprises whose waste contains this dye.

The developed method of biodegradation of organic compounds formed by aniline oxidation includes 3 steps.

Step 1 – Cultivation of the destructor strain on a standard medium. Strain P-01 of *P. ostreatus* was cultivate on GPM under standard conditions, where the ratio C:N is 13:1. As the inoculum used 10-day mycelial cultures of strain P-01 on agar wort.

Step 2 is the cultivation of a destructor strain on medium with different concentrations of aniline dye. It is known that the wastewater of the textile industry contains aniline dye (C.I. 27950) at a concentration of $0.2865 \pm 0.01\text{ g/dm}^3$. On this basis, aniline dye (C.I. 27950) was added to the standard GPM at concentrations of 0.2865; as well as 0.1433; 0.0573 and 0.0287 g/dm^3 , reaching a dilution of the basic concentration by 2, 5 and 10 times. Further, on the resulting modifications of the GPS was cultivated strain P-01 *P. ostreatus*. The 12-day period and the fermentation temperature of 27.5°C were selected based on the results of previous studies, which revealed that PA maxima accounted for the exponential growth period of strain P-01.

At the end of the cultivation period peroxidase activity was determined in the mycelium and culture filtrate, the accumulation of ADB and the rate of destruction of the aniline dye (Table 4). The concentration of pollutant, the accumulation of ADB, the initial (pH_0) and end (pH_{12}) fermentation of the pH of the culture fluid, the level of specific PA and the efficiency of dyeing of the dye.

Research has shown that aniline dye at all concentrations inhibits the rate of biomass accumulation by *P. ostreatus* strain P-01. An exception is the concentration of 0.0287 g/dm³, in which the ADB is not significantly different from the control.

Table 4

Peroxidase activity and decolorization efficiency of aniline dye (C.I. 27950) by strain P-01 of *P. ostreatus*

Aniline dye concentration, g/dm ³	pH ₀	pH ₁₂	ADB, g/dm ³	PA _s , a.u./mg 10 ⁻²		E, %
				Mycelium	CF	
0.2865	6.52	6.95*	2.68±0.07*	1.25±0.05*	1.06±0.12	38.35±1.02
0.1433	6.50	6.68*	3.20±0.09*	1.38±0.15*	1.85±0.30*	50.10±0.85
0.0573	6.50	6.35*	3.20±0.05*	1.00±0.11*	1.50±0.01*	60.78±1.04
0.0287	6.48	6.26	3.50±0.05	1.00±0.05*	1.27±0.03*	85.80±1.05
0 (control)	6.50	6.20	3.55±0.02	0.44±0.02	0.92±0.06	—

Note: "*" – difference is valid compared to controle

The peroxidase of the mycelium activity, when compared to the control, is probably increased by the action of the aniline dye at all concentrations. The maximum level of peroxidase activity specific (PA_s) mycelium and culture filtrate was fixed at a concentration of 0.1433 g/dm³.

The bleaching efficiency of aniline dye (C.I. 27950) is maximum at the lowest dye concentration in the medium. With increasing concentration there is a decrease in the efficiency of discoloration, which is consistent with the growth rates.

In step 3, the destruction of the aniline dye (C.I. 27950) in aqueous solution was studied by adding the mycelium of *P. ostreatus* strain P-01 (Table 5).

An aqueous solution of aniline dye (C.I. 27950) was prepared at a concentration of 0.0287 g/dm³ – the concentration corresponds to the highest level of bleaching efficiency. To the solution was made congenital mycelium of strain R-01 *P. ostreatus* in the amount of 1.0; 1.5; 2.0; 2.5 and 3.0 g/dm³ in terms of ADB. The mixture was incubated for 1, 2 and 3 days under standard conditions. At the end of cultivation was determined by the effectiveness of the dye discoloration.

The study of the bleaching efficiency of an aqueous solution of aniline dye (C.I. 27950) at a concentration of 0.0287 g/dm³ when applying the mycelium of strain *P. ostreatus* P-01, showed the following. There is a gradual increase in the E, with an increase in both the exposure time and the amount of mycelium introduced. The maximum bleaching efficiency – 75.9% – corresponds to the maximum effect of the factors.

Thus, the proposed method for the destruction of aniline dye (C.I. 27950) using strain P-01 *P. ostreatus* is new to the organism-destructor, cheap and affordable technology for use in sewage treatment works of industrial enterprises, the waste of which contains organic compounds – oxidized aniline. The type of basidium mushrooms used in the method is a typical, widespread edible, which makes it impossible for microbiological pollution.

Table 5

**The bleaching efficiency of aniline dye (C.I. 27950)
at a concentration of 0.0287 g/dm³ mycelium of strain P-01,
depending on the exposure time of the mycelium**

Exposition, hours	The quantity of mycelium (ADB), g/dm ³				
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
	E, %				
24	19.50±0.50	25.24±0.62	35.50±0.95	45.12±1.01	58.90±1.30
48	23.45±0.25	34.88±0.81	46.85±0.25	55.20±1.05	68.56±1.30
72	30.00±1.01	45.20±0.80	50.09±1.03	66.56±1.03	75.90±1.45

CONCLUSIONS

Therefore, semi-production and production tests of methods of practical use of the prooxidant-antioxidant system of introduced strains of medicinal basidium mushrooms in biotechnology: production of oxidoreductases, establishment of antioxidant activity of enzyme preparations, bioconversion of lignocellulosic wastewaters – effectiveness of the proposed methods and approaches that ensure the production of new products quality diagnosis and intensification of biotechnological production²⁵.

SUMMARY

Thus, the results of the development and testing of biotechnological methods of using the prooxidant-antioxidant properties of strains of medicinal mushrooms allow us to state the following. Methods for the practical use of prooxidant-antioxidant activity of basidium mushrooms in biotechnology were first developed and worked out: oxidoreductases produced and recommended producers of antioxidants, bioconversion of lignocellulosic wastes use the strains – carboninoids producers, biodestruction of organic compounds – aniline derivatives, etc.

REFERENCES

1. Велигодська А.К., Федотов О.В. Отримання та аналіз препаратів каротиноїдів деяких штамів ксилотрофних базидіоміцетів. *Вісник*

²⁵ Федотов О.В. Біотехнологічні засади регулювання і використання прооксидантно-антиоксидантної активності базидієвих грибів : дис. ... д-ра біол. наук : 03.00.20. Київ, 2018. 327 с.

Дніпропетровського університету. Біологія, екологія. 2016. № 24(2). С. 290–294. DOI:10.15421/011637

2. Велигодська А.К., Федотов О.В. Порівняльна характеристика загального вмісту каротиноїдів у деяких видів базидіальних грибів. *Мікробіологія і біотехнологія*. 2012. № 4(20). С. 84–101. URL: <http://dx.doi.org/10.7905/bbmssp.v4i1.788>

3. Федотов О.В. Амінокислотний склад ферментних препаратів каталази їстівних лікарських грибів *Flammulina velutipes* і *Pleurotus ostreatus*. *Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки*. 2005. № 2. С. 247–250.

4. Федотов О.В. Амінокислотний склад ферментних препаратів пероксидаз їстівних лікарських грибів *Lentinus edodes*, *Flammulina velutipes* і *Pleurotus ostreatus*. *Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки*. 2006. № 2. С. 270–274.

5. Федотов О.В. Біотехнологічні засади регулювання і використання прооксидантно-антиоксидантної активності базидієвих грибів : дис. ... д-ра біол. наук : 03.00.20. Київ, 2018. 327 с.

6. Федотов О.В. Інтенсивність процесів перекисного окиснення ліпідів штамів грибів порядків *Agaricales* і *Polyporales*. *Вісник Дніпропетровського університету. Біологія, екологія*. 2016. № 24(2). С. 314–323. DOI:10.15421/011641

7. Федотов О.В. Стан прооксидантно-антиоксидантної системи деяких штамів базидіомікозових грибів. *Вісник Дніпропетровського університету. Біологія, медицина*. 2017. № 8(1). С. 77–84. DOI: 10.15421/021714

8. Федотов О.В. Фізико-хімічні показники мікологічних об'єктів у біоіндикації довкілля. *Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону*. 2011. № 1(11). С. 261–265.

9. Федотов О.В., Волошко Т.С. Розробка способів отримання і аналіз ферментних препаратів пероксидаз та каталаз деяких видів базидіоміцетів. *Біологічний вісник Мелітопольського державного педагогічного університету ім. Богдана Хмельницького*. 2013. № 1(7). С. 113–127. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/bvmd_2013_1_12

10. Федотов О.В., Євсєєнкова А.М., Перцевой М.С. Активність ПОЛ і каталази макроміцетів – як можливі біоіндикаційні показники екологічного стану їх місця зростання. *Збірник наукових праць Луганського національного аграрного університету. Сер. «Сільськогосподарські науки»*. 2008. № 82. С. 73–81.

11. Федотов О.В., Чайка О.В., Волошко Т.С., Велигодська А.К. Колекція культур шапинкових грибів – основа мікологічних досліджень та стратегії збереження біорізноманіття базидіоміцетів. *Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки*. 2012. № 1. С. 209–213. URL: <http://jvestnik-a.donnu.edu.ua/article/viewFile/4991/5024>

12. Федотов О.В. Загальна антиоксидантна активність деяких штамів базидіальних грибів в динаміці росту. *Біологічний вісник Мелітопольського державного педагогічного університету ім. Богдана Хмельницького*. 2016. № 2(6). С. 158–165.

13. Чайка О.В., Федотов О.В. Оцінка екологічного стану довкілля з використанням прооксидантно-антиоксидантної активності культур базидіоміцетів. *Біоресурси і природокористування*. 2014. № 6(1-2). С. 5–11. URL: <http://journals.urau/index.php/2078-9912/article/viewFile/114645/109117>

14. Fedotov O.V., Velygodska A.K. Milk-clotting and antioxidant activity of enzyme preparations of fungi strains of the order Polyporales s.l. The scientific heritage. *Biological Sciences*. 2016. V. 1. 2(2). P. 71–76.

15. Fedotov O.V., Velygodska A.K. Search producers of polyphenols and some pigments among Basidiomycetes. *Biotechnologia Acta*. 2014. № 7(1). P. 110–116.

16. Fedotov O.V., Bisko N.A. Effect of Phenolic Substances and Hydrogen Peroxide on Antioxidant Activity of Some Strains of Basidiomycetes. *Innovative Biosystems and Bioengineering*. 2018. № 1(2). P. 4–10. URL: <https://doi.org/10.20535/ibb.2018.2.1.124101>

17. Voloshko T.E., Fedotov O.V. Comparative characteristics of basidiomycetes – producers of catalase. *Biotechnologia Acta*. 2013. № 6(3). P. 89–94.

18. Voloshko T.E., Fedotov O.V. Active producers of peroxidase Basidiomycetes strains screening. *Biotechnologia Acta*. 2013. № 6(5). P. 137–142. URL: <http://oaji.net/articles/2017/5931-1520253769.pdf>

Information about authors:

Fedotov O. V.,

Doctor of Biological Sciences, Senior Researcher, Associate Professor,
Head of the Department of Medical Biology
Donetsk National Medical University
27, Railway Station str., Lyman, Donetsk region, 84404, Ukraine

Usikova Z. L.,

Senior Lecturer of the Department of Medical Biology
Donetsk National Medical University
27, Railway Station str., Lyman, Donetsk region, 84404, Ukraine

MULTIPLE ENVIRONMENT ASSESSMENT OF ARTIFICIAL PROFILES OF RECLAIMED MINELANDS

Kharytonov M. M., Klimkina I. I., Wiche O.

INTRODUCTION

The land cover is subject to significant damage during mining operations in open pit operations. As a result, the territories that remain after the extraction of mineral raw materials are usually wastelands with areas of exposed land, loose piles of disturbed soil and large volumes of dumps brought to the surface of rocks^{1,2}. High-quality ores are drying up, the content of useful components is decreasing, the share of waste and waste rock is constantly growing. Most of the mining waste comes into active interaction with the environment (lithosphere, atmosphere, hydrosphere and biosphere). All mining wastes are subjects to changes in physical, chemical and biological properties³. New environmentally hazardous substances can form in the storage areas of these wastes and cause a greater threat to the environment⁴. Land reclamation is a complex of engineering, mining, land reclamation, biological, sanitary and other measures aimed at returning the territories violated by industry to various uses: forest, agricultural and recreational land reclamation. The complex of reclamation works takes place in several stages. The main stages are mining and biological reclamation. Mining reclamation is considered the most mass- and energy-intensive stages⁵. This is due to the movement and laying in a certain order of large masses of rocks and removed before the

¹ Sheoran V., Sheoran A.S., Poonia P. Soil reclamation of abandoned mine land by revegetation: a review. *International Journal of Soil, Sediment and Water*, 2010. 3(2), Art. 13. URL: <http://scholarworks.umass.edu/intljssw/vol3/iss2/13>

² Menéndez J., Loredó J. Reclamation of Degraded Landscape due to Open Pit Coal Mining: Biomass for Renewable Power Plants. *WSEAS Transactions on Environment and Development*. 2018. № 14. P. 251–255. URL: <http://www.wseas.org/multimedia/journals/environment/2018/a505915-aav.php>

³ Borůvka L., Vacek O., Jehlička J. Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils. *Geoderma*. 2005. № 128 (3–4). P. 289–300. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.04.010>

⁴ Navarro M.C., Pérez-Sirvent C., Martínez-Sánchez M.J., Vidal J., Tovar P.J. & Bech J. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi – arid zone. *Journal of Geochemical Exploration*. 2008. № 96(2–3), P. 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.04.011>

⁵ Kuter N. Reclamation of degraded landscapes due to opencast mining. *In Advances in Landscape Architecture*. Chapter 2013. № 33. P. 823–858. <http://dx.doi.org/10.5772/55796>

development of the humus layer of soil⁶. The most difficult work is related to increasing the fertility of the upper layer of dumps, improving its hydrophysical properties. The possibility of migration of acid solutions and toxic salts to the surface of the dump is not excluded if toxic rocks are removed to the daily surface. The ultimate goal of the mining stage of reclamation is to create an underlying layer, which consists of overburden rocks, to cover them a humus layer of soil or potentially fertile rocks suitable for biological reclamation to its surface. Mining rocks are brought to the surface during process of manganese ore mining. The soil mass is taken off, piled up and heaped onto the land after the rock has been replaced. Substrates formed in this way can be attributed to the category of technosol. Technosol are soils dominated or strongly influenced by human-made materials and correspond to soils whose properties and pedogenesis are dominated by technical origin. The biological stage of reclamation is carried out after the full completion of the mining stage. This stage involves the restoration and formation of the soil cover, the accumulation of humus and nutrients. Crops of perennial legumes and grasses or their mixtures contribute to this process. Favorable ecological and biochemical conditions are created for soil genesis due to the stage of biological reclamation^{7,8}. Phytostabilization and phytoextraction methods are successfully used for detoxification and removal of toxic metals from dumps⁹. The introduction of various meliorants and chelates contributes to a more intensive absorption of heavy metals by plants from technozems^{10,11}. The responses of living organisms are used to evaluate the parameters of the environment. Changes in physiological, biochemical, genetic, morphological, or immune systems occur in an organism that is

⁶ Vondráčková T., Voštová V. & Kraus M. Mechanization for Optimal Landscape Reclamation. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 95, Art. 022042. <http://doi.org/10.1088/1755-1315/95/2/022042>

Kharytonov M.M., Resio Espejo J.M. Prospects of the Nikopol manganese basin rocks using for land reclamation. *Gruntoznavstvo*, 2013. Vol. 14 (1–2). P. 78–86. URL: http://www.ussj.cv.ua/2013_t14_1-2/index.html

⁸ Gould A.B., Hendrix J. W., Ferriss R. S. Relationship of mycorrhizal activity to time following reclamation of surface mine land in western Kentucky. *I Propagule and spore population densities. Canadian Journal Botany*. 1996. # 74, P. 247–261. <https://doi.org/10.1139/b96-030>

Macci C., Doni S., Peruzzi E., Bardella S. Filippis, G., Ceccanti B., Masciandaro G. A real-scale soil phytoremediation. *Biodegradation*, 2013. #24(4). P. 521–538. <https://doi.org/10.1007/s10532-012-9608-z>

¹⁰ Wong M.H. (2003). Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere*. 2017. № 50(6). P. 775–780. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00232-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00232-1).

¹¹ Le S.H., Ji W., Yang H.J., Kang S.Y., Kang D.M. Reclamation of mine-degraded agricultural soils from metal mining: lessons from 4 years of monitoring activity in Korea. *Environ. Earth Sci*. 2017. № 76, Art. 720. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-7076-9>

contaminated. Different organisms can serve as test objects¹², simplest¹³, invertebrates¹⁴ and perennial grasses¹⁵. The main goal of the research was a comprehensive physical, chemical, and bioindicational assessment of rocks affected by weathering and soil formation processes.

1. Materials and methods

Several model field experiments were settled in Pokrov and Pavlograd land reclamation experimental stations of DSAEU situated in Dnipropetrovsk province.

There are 9,000 ha of mined land with soil replaced in the Nikopol manganese region, but most has had ineffective reclamation. Another 10,000 ha or more exists without soil replacement (mostly from mining operations more than 30 years ago), and an estimated additional 150,000 ha or more in Nikopol region suffers significant adverse effects from the non-restored mined land. There are thousands of smaller quarries where building materials are extracted in addition to mineral mines in various places of country. The objects of the first case study in Pokrov land reclamation station were different – age overburden rocks represented by loess – like loam (LLL), red – brown clay (RBC), gray-green clay (GGC), dark gray clay (DGC), as well as two black soil. These rocks of manganese ore basin are presented the holocene, postpliocene, neogen and paleogen deposits. These substrata were involved in long term plant melioration stage to transform them to “young soils”¹⁶. It allowed getting beneficial effects due to fertilizing activities of developing soil microbial communities. Several decades of previous work at DSAEU has demonstrated that the early stages of reclaiming abandoned mined lands require the use of legumes followed by legume-grass mixes. This use for hay/forage is the most appropriate transition to profitable field crop production from the bare, drastically

¹² Horvath B., Gruiz K., Sara B. Exotoxicological testing of soil by four bacterial biotests. *Toxicological and Environmental Chemistry*. 1997. № 58(1-4). P. 223–235. <https://doi.org/10.1080/02772249709358412>

¹³ Lugovaya Y.R., Orlova K.N., Litovkin S.V., Malchik A.G., Gaydamak M.A. Biotesting as a method of evaluating waste hazard in metallic mineral mining. *Materials Science and Engineering*, 2016. № 127. 1-7. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/127/1/012026>

¹⁴ Hanger M., Romantschuk M., Penttinen P-P., Egfors A., Marchand C., Augustsson A.. Assessing toxicity of metal contaminated soil from glassworks sites with a battery of biotests. *Science of the Total Environment*. 2018. P. 613–614, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.121>

¹⁵ Dubova L., Limane B., Muter O., Versilovskis A., Zarina Dz., Alsina I. Effect of nitroaromatic compounds on the growth of potted plants. *Current Research Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*. 2009. 24–28. https://doi.org/10.1142/9789812837554_0005

¹⁶ Tarika A.G., Zabaluev V.O. Mine land reclamation strategies in the Nikopol manganese ore basin (Central Steppe of Ukraine): Using replaced mining overburden in agriculture. 16th Int'l Conference, Society for Ecological Restoration, August 24–26, 2004, Victoria, Canada.

disturbed soil that remains after mining operations. After biological reclamation using forage production for a total of 18–30 years, field-crop production can be profitably sustained if reasonable amounts of fertilizer are applied. The rhizobium-legume association contributes substantial N to the current and future N requirements of the non-legumes in the system.

Our previous study showed that the content of heavy metals in cultivated in local rocks grasses does not exceed norms of maximum permissible concentration¹⁷ (Kharytonov, 2007). Six models of mineland biological reclamation have been developed and tested in several mining regions by the department of soil science of DSAEU. The worked out and tested land reclamation schemes encompass: a) growing the full range of typical crops of this zone (to obtain yields equal to those on lightly-eroded black soil); b) creation of young soils with 10–30 % higher yield than normal restoration; c) growing crops on restored soils with phytotoxic or otherwise undesirable subsoils; d) growing pasture grasses on restored soils without replacement of the chernozem topsoil; and e) creation of tree plantations. The long-term effects of melioration crops have dramatically improved bio-weathering of rocks, phytomeliorated rocks fertility growth, and other processes.

The land reclamation scheme in Pavlograd research station of DSAEU provided the second case study of the overlapping mine dumps creation with different soil mass layers of black soil with the absence and presence of a screening layer of loess like loam (Fig. 1).

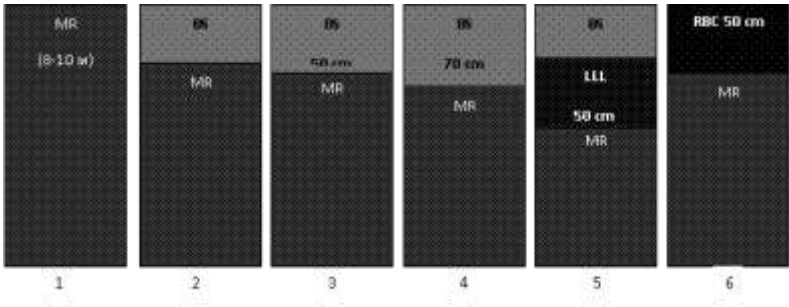


Fig. 1. Artificial profile of heaps land reclamation in coal mining region

The basis of the reclamation sites was formed by a mining rocks layer of (8–10 m) covered with various capacities of black soil or rock substrates. The artificial profiles of heaps land reclamation with the application of

¹⁷ Kharytonov M. Geochemical assessment of reclaimed lands in the mining regions of Ukraine. *NATO ARW Soil chemical pollution, risk assessment, remediation and security*. Springer. Printed in the Netherlands. 2007. P. 57–60.

30 cm, 50 cm, and 70 cm of black soil (no. 2, 3, and 4) and 50 cm of loess like loam (no. 5) and red-brown clay (no. 6) were studied.

Samples of plant material and soil substrates were dried, processed and prepared for physical and chemical analysis in accordance with standard methods for spectrophotometric and ICP-MS analyses. All analyses were performed in 5-fold repetition. Soil samples were brought to an air-dry condition. Soil water extracts – to the ratio of 1:10. pH and conductivity were measured using a pH meter and portable conductometer. The quantitative content of NO_3^- , NH_4^+ and PO_4^{3-} ions was determined by photometric method according to German standards DIN-Norm including DIN 38405-9, DIN 38406-5 and DIN EN ISO 6878. The gross and water-soluble content of trace elements was determined using the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method at the laboratory of the Institute of biological Sciences at the Technical University “Freiberg Mining Academy“. Preparation of samples for analysis of the gross content of trace and rare elements was carried out in accordance with ISO 11464: 1994 and ISO 14869-1:2005 by dissolving soil samples with acid melting^{18,19}. Excess of the norm for the content of heavy metals in the soil was determined using the pollution index^{20,21}. Statistical processing of the research results was performed using the Microsoft Excel 2010 software package.

Rocks from past geological eras are brought to the surface after open mining. The processes of intensive chemical weathering begin due to the interaction of the surface layers of the air, hydro, and atmosphere. During recent decades, land reclamation in mining regions has been carried out as a one technological cycle. Technological processes of open field development are accompanied by soil disturbance, changes in hydrological and hydrogeological regimes, the formation of new terrain, and other qualitative changes that worsen the state of the environment²².

¹⁸ Oliver Wiche, Balazs Szekely, Nicolai-Alexeji Kummer, Christin Moschner and Hermann Heilmeyer. Effects of intercropping of oat (*Avena sativa* L.) with white lupin (*Lupinus albus* L.) on the mobility of target elements for phytoremediation and phytomining in soil solution. *International Journal of Phytoremediation*. 2016. DOI: 10.1080/15226514.2016.1156635.

¹⁹ Oliver Wiche, Hermann Heilmeyer. Germanium (Ge) and rare earth element (REE) accumulation in selected energy crops cultivated on two different soils. *Minerals Engineering*. 2016. № 92: 208–215.

²⁰ Doležalová Weissmannová, H., Pavlovský, J. and Chovanec, P. Heavy metal Contaminations of Urban soils in Ostrava, Czech Republic: Assessment of Metal Pollution and using Principal Component Analysis. *Int. J. Environ. Res*. 2015. 9(2): 683–696. ISSN: 1735-6865

²¹ Lu S.G. and Bai S.Q. Contamination and potential mobility assessment of heavy metals in urban soils of Hangz, China: relationship with different land uses. *Environmental Earth Science*. 2010. 60: 1481–1490

²² Legwaila I.A., Lange E., Cripps J. Quarry reclamation in England: a review of techniques. *JASMR*, 2015. № 4(2), 55–79. <http://doi.org/10.21000/JASMR15020055>

2. Forecast of the duration of formation of the moisture reserve in reclamation options with artificial clay aquiclude

The forecast of the duration of the formation of the moisture reserve in the case of artificial water aquiclude was performed for the conditions of the Northern Steppe of Ukraine, taking into account the difference between precipitation and evaporation. The change in the groundwater level is indicated as Δh ²³ (Kharytonov, 2013).

$$\Delta h = \frac{\varepsilon \cdot t}{\mu}, \text{ m/year}, \quad (1)$$

where, ε – infiltration nutrition in natural conditions; t – time, days; μ – coefficient of lack of soil saturation in the aeration zone.

Moisture transpiration velocity (V) formula was applied for comparison of the components of rain precipitation and moisture losses due to evaporation and vegetation transpiration in agroecosystem:

$$V = \frac{P - (E + T)}{1000 \cdot D}, \quad (2)$$

where P is rain precipitation, mm , E is evaporation, mm , T is transpiration (moisture transfer with crops harvest), D is the amount of days in a year. Moisture transpiration with crops harvest was calculated by multiplying annual crops harvest to water absorption ratio. The results of calculations of the ground water rise time to the day surface for profiles with a water aquiclude at three land reclamation stations of DSAEU are shown in the table 1. It should be noted that the rock materials ability for using as a water aquiclude depends on the specific geological conditions of mineral deposit exploration in each case. Red-brown clay can be used in Volnogorsk and Pavlograd mining regions, gray-green and green free carbonated clay – in Pokrov city. It is necessary to provide the creation of artificial drainage in order to avoid any risk of swamping during reclamation profile forming with a water aquiclude. Restoration of disturbed land means the creation of a flat terrain with slopes of the earth's surface, from 0°30 seconds to 1.5°, the organization of runoff and removal of precipitation.

²³ Kharytonov M., Mitsik O., Stankevich S., Titarenko O. 2013. Geomining site environment assessment and reclamation along coastal line of the Kerch Peninsula NATO Science for Peace and Security. Series C: Environmental Security, A. Veziroglu and M. Tsitskishvili (eds.). Chapter 27. P. 325–336. URL: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-6152-0_27

Table 1

**Calculations of the time of formation of reserve moisture
in reclamation profiles with artificial clay aquiclude**

Station	Profile	Загальна потужність штучного профілю, см	t, year
Vynohyrsk	30 cm LLL	30	1.3
	10 cm Sand + 30 cm LLL	40	4.2
	30 sand + 40 LLL + 50 BS	120	13.4
	50 LLL + 50 BS	100	5.1
Pokrov	50 LLL + 50 BS	100	5.1
Pavlograd	50 LLL + 50 BS	100	6.6

Notes: LLL – loess-like loam; BS – black soil; t – time of formation of the reserve moisture, years

This is a guarantee of restoration of disturbed lands due to the process of forming a reclaimed layer with a capacity of 1.0–1.2 m, using the rocks most suitable for crops cultivation. Loess-like and red-brown loams with 34–44% silt content meet these conditions. Meanwhile, red-brown loams in natural conditions are water-containing rocks of the upper waters and lie above water-resistant red-brown clays. This is why they are often salted. Therefore, a more susceptible way is to use them in a mixture with loess like loam. The process of land reclamation in the conditions of the steppe zone of Ukraine makes sense if the special measures for drainage management to avoid runoff and precipitation removal were provided. The use of an artificial water barrier can be considered as a low-cost water saving technology. Incorporation of artificial drainage is a necessary measure to protect the mine workings from the rise of groundwater and drip irrigation application.

3. Forecast of ground water level dynamics taking into account natural lateral spreading for reclaimed dump without drainage with irrigation

The forecast of the dynamics of the ground water level (taking into account the natural lateral spreading) was carried out for a reclaimed dump with a width of 100 m and a length of 200 m. The hydrodynamic scheme “rectangular irrigation section in an unlimited reservoir” can be applied in this case²⁴ (Fig. 2).

²⁴ Rudakov V.K. Methods of forecast calculation of irrigation impact on ground water regime. Issues of hydrogeological forecasts in connection with land irrigation and water supply. *Issues of Scientific Research DSU*. Dnepropetrovsk, 1970. Vol. 3. P. 5–97 (in Russian)

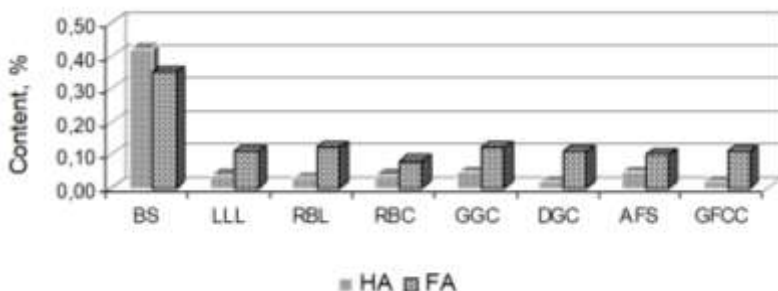


Fig. 2. Scheme “rectangular irrigation plot in an unlimited layer”

This scheme solution is as follows:

$$z = 0,25 \frac{\varepsilon \cdot t}{\mu} [I(\eta_x, m_1) - I(\eta_x, m_2) - I(\xi_x, m_3) + I(\xi_x, m_4)], \quad (3)$$

where z – increase in water level under the influence of infiltration.
Value of coefficient m according to formula (3), the following:

$$m_1 = \frac{y+c}{x+b} = 0.5; \quad m_2 = \frac{y-c}{x+b} = -0.5; \quad m_3 = \frac{y+c}{x-b} = -0.5; \quad m_4 = \frac{y-c}{x-b} = 0.5.$$

Value of coefficient η_x and ξ_x the following:

$$\eta_x = \frac{x+b}{2\sqrt{at}} = 0.64; \quad \xi_x = \frac{x-b}{2\sqrt{at}} = -0.64.$$

Initial data: $C = 50$ m, $b = 100$ m; $t = 365$ days.

Detailed function table I was compiled according to the calculated data.
We used the numerical values of the function when $m \leq 1$.

The calculation was performed for the maximum elevation point with coordinates: $x=0$, $y=0$. Calculation example:

$$\begin{aligned} I(\eta_x, m_1) &= I(0.64 : 0.5) = 0.461 \\ z &= 0.25 \frac{\varepsilon \cdot t}{\mu} [I(\eta_x, m_1) - I(\eta_x, m_2) - I(\xi_x, m_3) + I(\xi_x, m_4)] = \\ &= \frac{0.25 \cdot 1.64 \cdot 10^{-4} \cdot 365}{0.03} \cdot 0.461 \cdot 4 = 0.922 \text{ m.} \end{aligned}$$

So, the rise of groundwater will be 0.922 m.

Dynamics of ground water level in the presence of drainage taking into account natural lateral spreading

The level of underground outflow of irrigation water outside the zone of formation of the initial "hump" (Fig. 3) for time t can be represented by the equation:

$$z = 0.25 \frac{\varepsilon \cdot L^2}{T} [F(x_1^1, y_1, \tau) + F(x_1^{11}, y_1, \tau) - F(x_2^1, y_1, \tau) - F(x_2^{11}, y_1, \tau) - F(x_1^1, y_2, \tau) - F(x_1^{11}, y_2, \tau) + F(x_2^1, y_2, \tau) + F(x_2^{11}, y_2, \tau)] \quad (4)$$

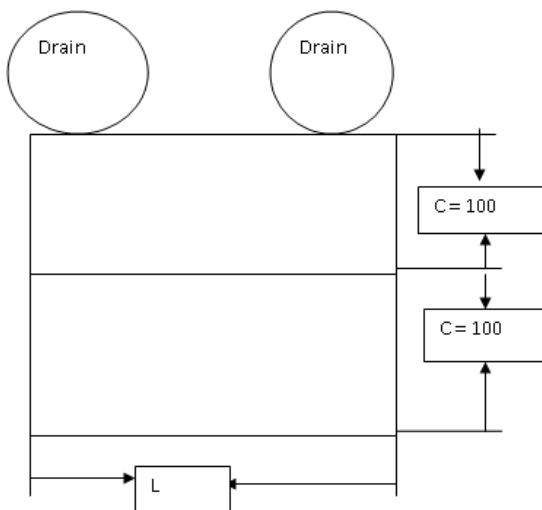


Fig. 3. Scheme of underground outflow of irrigation water outside the site

Initial data. Plot dimensions: width – 100 m, length – 200 m

$$b_1 = 0, \quad b_2 = L, \quad b_1 < x < b_2, \quad b_1 < x < L, \quad -c < y < c, \\ L=100; C=90; X=50; Y=0; b_2 = L, \quad b_1 = 0.$$

The solution (a rectangular section of infiltration in a formation-strip with boundaries of the 1st kind was used to assess the level of ground water, modified for the proposed scheme of reclamation of rock dumps with

irrigation against the background of horizontal drainage. The solution has the form:

$$z = 0,25 \frac{\varepsilon \cdot L^2}{T} [F(x_1^I, y_1, \tau) + F(x_1^{II}, y_1, \tau) - F(x_2^I, y_1, \tau) - F(x_2^{II}, y_1, \tau) - F(x_1^I, y_2, \tau) - F(x_1^{II}, y_2, \tau) + F(x_2^I, y_2, \tau) + F(x_2^{II}, y_2, \tau)], (5)$$

where $F(x, y, z)$ – the tabulated function.

Value of coefficient x_1^I, x_1^{II}, x_2^I and x_2^{II} according to formula (3), the following:

$$x_1^I = \frac{x + b_1}{L} = 0,5; \quad x_1^{II} = \frac{x - b_1}{L} = 0,5; \quad x_2^I = \frac{x + b_2}{L} = 1,5$$

$$\text{та } x_2^{II} = \frac{x - 100}{100} = -0,5.$$

The following sequence of calculations using the formula (5) is as follows:

$$\tau = \frac{a \cdot t}{L^2}; T=2,2; A = \frac{k_1 \cdot m_1}{\mu_1} + \frac{k_2 \cdot m_2}{\mu_2} = 16,7; t=1 \text{ year};$$

$$\tau = \frac{a \cdot t}{L^2} = \frac{16,7 \cdot 365}{10000} = 0,61; y_1 = \frac{0 + L}{100} = 1,0; y_2 = \frac{y - L}{L} = -1,0;$$

$$F(x_1^I, y_1, \tau) = F(0,5; 1,0; 0,61) = 0,0605; F(x_1^{II}, y_1, \tau) =$$

$$= F(0,5; 1,0; 0,61) = 0,0605,$$

$$F(x_2^I, y_1, \tau) = F(1,5; 1,0; 0,61) = 0,015; F(x_2^{II}, y_1, \tau) =$$

$$F(-0,5; 1,0; 0,61) = -0,06,$$

$$F(x_1^I, y_2, \tau) = F(0,5; -1,0; 0,61) = 0,06; F(x_1^{II}, y_2, \tau) =$$

$$F(0,5; -1,0; 0,61) = -0,06,$$

$$F(x_2^I, y_2, \tau) = F(1,5; -1,0; 0,61) = -0,015; F(x_2^{II}, y_2, \tau) =$$

$$F(-0,5; -1,0; 0,61) = 0,015,$$

So, the rise of ground water against the background of drainage according to the formula (5) is determined after the calculations as follows:

$$z = 0,25 \frac{\varepsilon \cdot L^2}{T} [F(x_1^I, y_1, \tau) + F(x_1^{II}, y_1, \tau) - F(x_2^I, y_1, \tau) - F(x_2^{II}, y_1, \tau) - F(x_1^I, y_2, \tau) - F(x_1^{II}, y_2, \tau) + F(x_2^I, y_2, \tau) + F(x_2^{II}, y_2, \tau)] =$$

$$0,25 \frac{1,64 \cdot 10^{-4} \cdot 10^4}{2,2} \cdot 0,286 = 0,05 \text{ м/рік.}$$

The calculation is made for a period of one and ten years. Thus, for one year, the rise against the background of drainage will be 0.05 m, and for 10 years (stabilization time) $z = 0.2\text{m}$.

Irrigation justification was performed for a site located on the territory of the reclaimed heap of Zaporyzhya quarry of the Nikopol manganese ore deposit. The planned area of 16 hectares was planted with alfalfa. The substrates brought to the surface of the day surface were represented by a mixture of overburden rocks with different degrees of predominance of loess like, red-brown loams and clays. Alfalfa irrigation at the experimental site was performed using a sprinkler. Water was supplied to the sprinkler by a pump through a pipeline. The irrigation rate was 400–500 m³/ha. The dynamics of the ground water level for the new reclamation station without drainage with irrigation of 16 ha (width – 200 m, length – 800 m) was quantitatively characterized by the hydrodynamic scheme (Fig. 4) “rectangular irrigation section in an unlimited layer”.

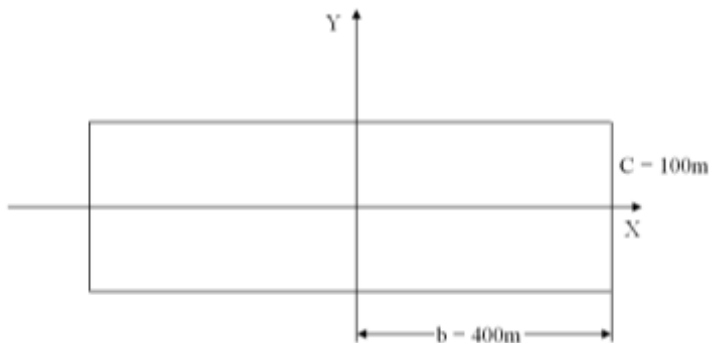


**Fig. 4. Hydrodynamic scheme
“rectangular irrigation section in an unlimited reservoir”**

Calculation for the point (maximum rising) 0.0 ($x=0$, $y=0$) conducted according to the formula (3). Initial data: $C = 100$ m, $b = 400$ m; $t = 365$ days. Calculation of coefficients m , η_x and ζ_x according to formula (3), the following:

$$m_1 = \frac{y+c}{x+b} = \frac{0+100}{0+400} = 0,25; m_2 = \frac{y-c}{x+b} = \frac{0-100}{0+400} = -0,25;$$

$$m_3 = \frac{y+c}{x-b} = \frac{0+100}{0-400} = -0,25;$$

$$m_4 = \frac{y-c}{x-b} = \frac{0-100}{0-400} = 0,25; \eta_x = \frac{x+b}{2\sqrt{at}} = \frac{0+400}{2\sqrt{16 \cdot 7 \cdot 365}} = \frac{400}{2 \cdot 78,07} = 2,56;$$

$$\zeta_x = \frac{x-b}{2\sqrt{at}} = -0,64 \frac{-400}{156,14} = -2,56.$$

Calculation example: $I(\eta_x, m_1) = I(2,56; 0,25) = 0,71;$

$$z = 0,25 \frac{\varepsilon \cdot t}{\mu} [I(\eta_x, m_1) - I(\eta_x, m_2) - I(\zeta_x, m_3) + I(\zeta_x, m_4)] =$$

$$= \frac{0,25 \cdot 1,64 \cdot 10^{-4} \cdot 365}{0,03} \cdot 0,71 \cdot 4 = 1,42 \text{ m.}$$

The results of determining the pH reaction, anionic-cationic composition of water from potential sources for irrigation (g / l) are shown in table 2.

Table 2

**Assessment of the water chemical composition
from potential irrigation sources**

Source	pH	Salinity, g/l	g/l					
			HC O ₃	Cl	SO ₄	Ca	Mg	Na
Quarry lake	8.0	5.17	0.32	1.14	2.44	0.46	0.75	0.06
“Chortomly k” lake	8.19	0.44	0.18 9	0.091	0.072	0.04	0.048	0.028
Well	8.10	1.26	0.70 8	0.161	0.134	0.06	0.159	0.066

All analyzed water samples are evaluated as neutral and slightly alkaline according to the pH value. The waters of the quarry lake have a high level of mineralization. Assessing the suitability of water from potential sources for irrigation by the SAR coefficient allowed us to assert that they belong to the first type (SAR=0–10). It is possible to dilute the waters of the quarry lake with another source with a low level of salinity taking into account the requirements for the quality of irrigation water $C \leq 3$ g/l. Dumping of dumps on quarries is carried out by a walking excavator with a volume 10–15 m³. Cones of deposited rocks have a non-uniform composition. Crushed rocks accumulate in the centre and at the top of the cone. More lumpy rocks are poured along the perimeters. Heterogeneity and randomness in the composition of dump rocks is observed with this method of dumping. This creates real prerequisites for uneven subsidence of the base on the surface of the dumps, as well as local subsidence in their body. In this regard,

topographic and geodetic studies of intensive subsidence on reclaimed land were conducted. It was determined by 10 years observations after dumping. The amount of subsidence for individual points on the surface of the dumps is uneven and ranges from 0.3 to 1.88 m. The area of subsidence reaches 16% of the total surface of the experimental site. It was obvious that the previously homogeneous land cover was deformed with depressions forming to provide situation for water accumulation. Analysis of heaps dumping with a walking excavator in places where studies of subsidence phenomena were conducted at the Zaporyzhya quarry showed that the technology of heaps forming causes the possibility of uneven subsidence. This technology heaps are cone-like ridge, where the rocks in the center of the cones are most densely spreaded (with a small coefficient friability), and on the periphery of cones – with the lowest density. The crumbling coefficient was 1.2, and the residual coefficient in the body of the dumps was about 1.05. At the same time, the compaction coefficient during the dumping period reached 10%. Calculations based on the established parameters showed that drawdowns can be about 5% of the capacity of dumps. This corresponds to the size of the drawdown of 3–3.5 m for the entire period of subsidence of dumps. In recent years, the Pokrovsky mining and processing plant has improved the technology of forming dumps in order to reduce subsidence and reduce the time of their occurrence. Extraction of manganese ore in the conditions of technogenic landscapes was carried out on three types of quarry, depending on the mining and geological conditions and the use of overburden and dump equipment. The first type – Zaporozhye, Shevchenko, North, Chkalovsky quarries. The second type – Bogdanovka pit, the third type – Alexandria and Pokrov quarry. Quarries of the first and second types had a depth up to 80 m, and the third type-with an opening capacity of up to 40 m. Heap reclamation after seven years of surface levelling was involved in studies of suitability for irrigation works. Geodetic survey of the surface of the new heap, intended for irrigation, was carried out one year after the beginning of the annual (for four years) irrigation of alfalfa. The average height of the planned heap was 64.3 m. The coefficient of variation, according to statistical processing of geodetic survey results (30 measurements of high-altitude marks of the dump surface) was 1.45%. A comparison of the survey results, which was conducted a year later, did not reveal significant subsidence of the heap surface. The average height of the planned heap was 64.07 m. The coefficient of variation was 1.6%. The heap surface was planned again and covered with a 50 cm of black soil after four years of alfalfa cultivation taken in account that 7 years period is sufficient for natural compaction of the soil stage and the end of the stage of stabilization of the dump surface. The use of drip irrigation technologies was made at the depth of wetting of the top and sub-top soil layer. These systems are promising for organizing irrigation on reclaimed heaps after the necessary stage of surface stabilization.

4. The artificial profiles salinization assessment in two land reclamation stations

The trend of slow salinization of the black soil layer indicates the need to ensure the wash mode of reclaimed lands irrigation in the conditions of the steppe zone of Ukraine. The field area of the Pokrovsky land reclamation station has a surface formed on deposits of less like loam (LLL), as well as red – brown and gray-green clays ((RBC and GGC). In addition, a 50 cm black soil (BS) was formed on a mixture of loess like loam (LLL) and red – brown clays (RBC). An assessment of the salts profile distribution in rocks exposed to the surface shows that the salinity of the meter layer of rocks is in the range of 0.05–0.35% (Fig. 5).

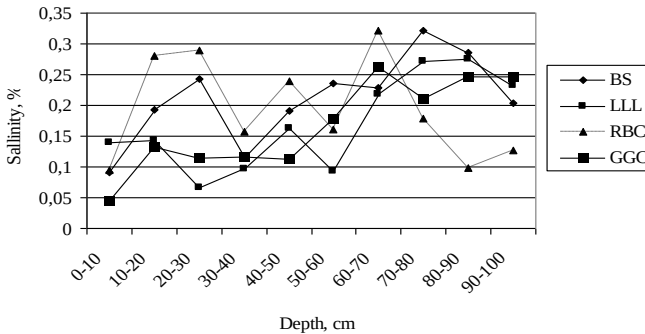


Fig. 5. Salts distribution in the black soil and rocks profile

The results of assessing of salts profile distribution in the site under long-term natural vegetation are shown in figure 6.

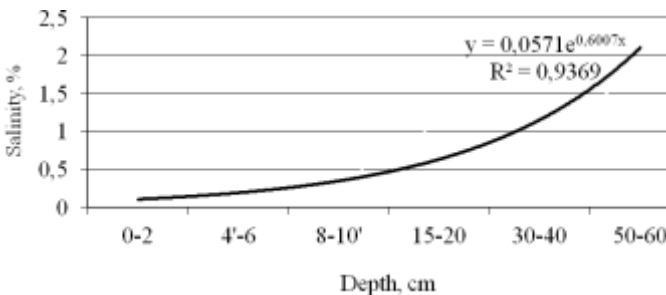


**Fig. 6. Salts profile distribution
in the site under long-term natural vegetation, %**

These results indicate a negative impact of salted red-brown clays on the upper layers of the plant meliorated mixture of rocks. The results of studying the effect of long-term phytomelioration of legum and cereal crops mix on the distribution of water-soluble salts in top and sub top layers of rocks after one and two stages (1 and 2 stages) are shown in figure 7.

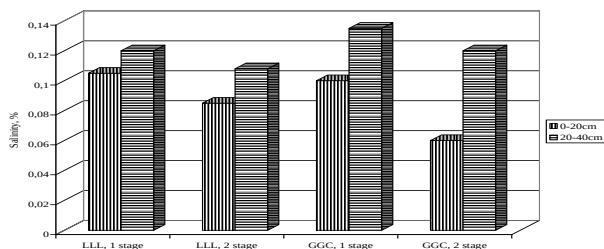


Fig. 7. Profile distribution of salts in top and sub top layers of rocks depending on the stage of rocks phytomelioration, %

Decreasing of the content of water-soluble salts in the top of young soil layer after biological development indicates in favour of crop rotation with two stages of plant melioration and subsequent cultivation of cereal-legume grass mixture. The shown effect can be taken for further use during plant melioration of the heap surface that is formed from salted red-brown clays.

5. Case study of salt migration in reclaimed land profiles in the coal-mining region of Western Donbass

Research in the Western Donbass coal region was related to providing a comprehensive geochemical assessment of the mine heap reclamation^{25,26}. Changes in soil pH along the reclaimed profile in profiles with different capacities of the black soil layer were studied (Fig. 8).

The obtained data confirm that the absence of a protective screen of loess like loam leads to rapid acidification of the soil solution of the soil layers due to the rapid passage of the rocks chemical weathering process on contact

²⁵ Kharytonov M.M. and Kroik A.A. Environmental Security of Solid Wastes in the Western Donbas Coal Mining Region, Ukraine. *Environmental Security and Ecoterrorism*, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, H. Alpas et al. (eds.). 2011. P. 129–138.

²⁶ Klimkina I., Kharytonov M., Zhukov M. Trend Analysis of Water-Soluble Salts Leaching Along Surfaces of Reclaimed Mine Dumps in Western Donbass (Ukraine). *Environmental Research, Engineering and Management*. 2018. Vol 74. No 2. P. 82–92

with the mine dump. The alkaline barrier is the main factor in changing the pH and profile salinization of reclaimed mine land²⁷.

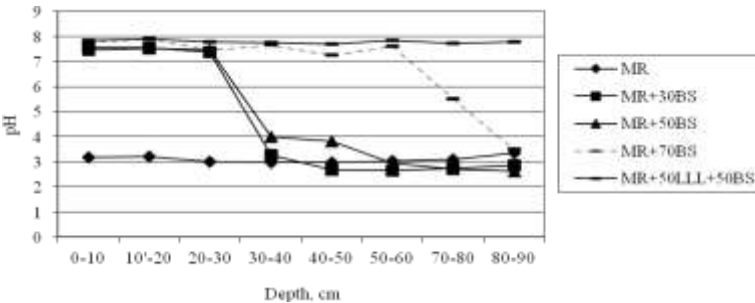


Fig. 8. Profile pH distribution with reclamation options

The introduction of a 50 cm layer of loess like loam in the MR+50BS trial led to a significant containment of the chemical weathering of the mine dump rocks (Fig. 9).

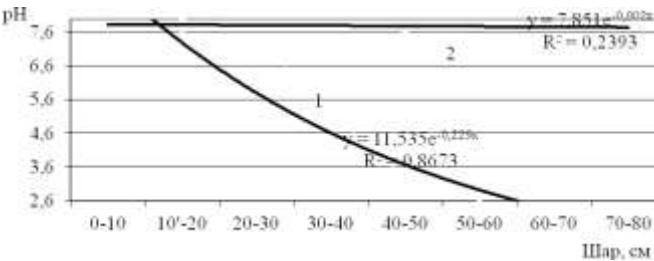


**Fig. 9. Stabilization of the profile pH distribution due to application 50 cm of loess like loam per mine dump in trials:
1– MR+50 BS; 2 – MR+50 LLL+50 BS**

Therefore, pH stabilization in the MR+50 LLL+50 BS trial is possible within 7.7–7.9. Comparison of the obtained data allowed us to draw the following conclusion: the variant with a layer of loess like loam with the capacity of a 50 cm black soil layer (MR+50 LLL+50 BS) is the most promising for reclamation at the disturbed Samara river floodplain. The

²⁷ Maiti S.K., Ghose M.K. Ecological restoration of acidic coal mine overburden dumps – on Indian case study. Land Contamination and Restoration. 2005. # 13(4): 361–369. [http:// dx.doi.org/10.2462/09670513.637](http://dx.doi.org/10.2462/09670513.637)

results of chemical analysis data on the salts distribution along reclamation profiles with a loess-like loam layer are shown in figure 10.

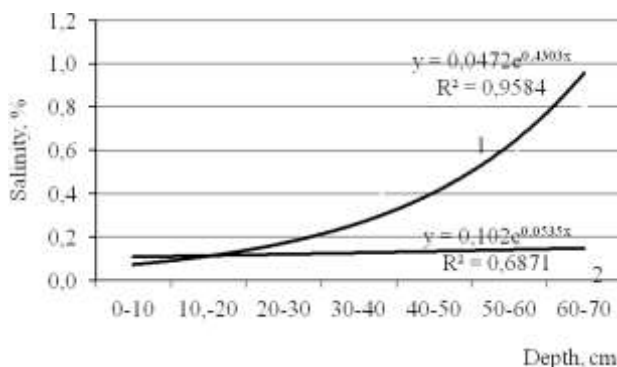


Fig. 10. Influence of the geochemical screen on the salts distribution along two model profiles in the trials MR+50 cm BS (1) and MR+50 LLL+50 BS (2)

The study of the salts distribution along two model profiles with a layer indicates a significant containment of the salinity rate in the trial MR+50 LLL+50 BS.

6. Assessment of the impact of profile salinization on the process of self-growth of reclaimed dumps

Anthropogenic edaphotopes, formed during this period are significantly different from zonal soils of the level of fertility, physical, physico-chemical, agrochemical and other environmentally important factors. Quite often, such rocks contain phytotoxic compounds or are formed during their oxidation on the surface during the weathering process²⁸.

One of the means of determining the suitability of technozems for growing crops is bioindication^{29,30}.

An assessment of the natural overgrowth of two options for land reclamation plots no. 4 and no. 6) in the conditions of the Western Donbass

²⁸ Baderna D., Lomazzi E., Pogliaghi A., Ciaccia G., Lodi M., Benfenati E. Acute phytotoxicity of seven metals alone and in mixture: Are Italian soil threshold concentrations suitable for plant protection? *Environmental Research*. 2015. № 140. P. 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.03.023>

²⁹ Nikolaeva O.V., Terekhova V.A. Improvement of laboratory phytotest for the ecological evaluation of soils. *Eurasian Soil Sc.*, 2017. № 50(9). P. 1105–1114. <https://doi.org/10.1134/S1064229317090058>

³⁰ Chaignon V., Hinsinger P. A Biotest for Evaluating Copper Bioavailability to Plants in a Contaminated Soil. *Journal of Environmental Quality*. 2003. № 32. P. 824–833. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.8240>

was provided. Two types of life forms (perennial herbaceous plants, biennials and annuals) were identified in the flora of the studied areas. The distribution of species composition by these types is shown in table 3.

Table 3

**The distribution of species according
to the types of life forms on the site no. 4**

Life forms	Species number	
	Value	%
Trees	0	—
Bushes	0	—
Semi-shrubs	0	—
Perennial herbaceous plants	16	57.1
Biennials and annuals plants	12	42.9

Vegetation of the reclamation area no. 4 is represented mainly by meadow and weed groups. Analysis of the cenomorphic spectrum shows an absolute predominance of weed (ruderal) species in the vegetation cover. Their share is 44% of the total number of species. The second place in the number of weed – steppe species – 20%. The proportion of plants introduced with the filling of floodplain meadow-boggy soil: aquants (4%), pratants-halophytes (12%), pratants (7%) is small. One of the main factors that determine both the floral composition and the structural organization of plant communities is moisture. The analysis of hygromorphs revealed the predominance of mesoxerophytes in the vegetation cover (60%), the share of mesophytes falls to 24%. Filling of red-brown clay layer with 50 cm thick on the site no. 6 was carried out on the mine rock. Vegetation of the first stage of self-growth is characterized as weed. The total projective coverage is about 5%. In total, 34 species of vascular plants belonging to 16 families were found in the studied territory. Two types of life forms were identified in the studied flora of the site: perennial herbaceous plants and biennials and annuals plants. The distribution of species composition by type of life forms is shown in table 4.

Table 4

**The distribution of species according
to the types of life forms on the site no. 6**

Life forms	Species number	
	Value	%
Trees	0	—
Bushes	0	—
Semi-shrubs	0	—
Perennial herbaceous plants	18	52.9
Biennials and annuals plants	16	47.1

According to the data obtained, the distribution of life forms is similar to the site of reclamation no. 4 and corresponds to the weed stage of self-growth succession. The vegetation of the reclamation area no. 6 is mainly represented by weeds and weeds-steppe groupings. In the vegetation cover, as in plot no.4, there is an absolute predominance of weed (ruderal) species – 40% of the total number. The second place in the number is occupied by weed-steppe species – 18%. Other categories of plants are brought from adjacent areas of the floodplain: aquanta, psammophyte, patanty. Mesoxerophytes (52%) predominate in the hygromorphic vegetation spectrum of the reclamation plot no. 6 of the Western Donbass, which includes most weeds (Fig. 11). Mesophytes are second (21%), and xerophytes take third place (15%). According to the data of the hygromorphic analysis, both studied areas are very close in terms of moisture level.

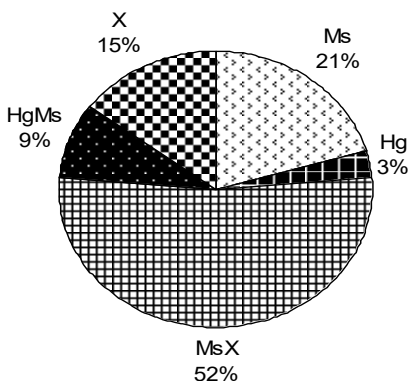


Fig. 11. Hygromorphic spectrum of the reclamation plot no. 6

The chosen direction of reclamation in both cases is the use of perennial for natural meadows and energy crops plantations^{31,32}. The results of the study physico-chemical parameters of ground substrates from the reclamation plots indicate fluctuations in the pH of the soil from 6.0 ± 0.58 for plot no. 2 (which was formed a bulk layer of topsoil 30 cm) to 8.4 ± 0.17 for the plot no. 6 (formed bulk layer of red-brown clay), increased conductivity from 13 $\mu\text{S}/\text{cm}$ for plot no. 4 (which was formed a bulk layer of

³¹ Baranov V.I., Knish I.B., Blaida I.A., Vaschuk S.P., Gavriljak M.J. Cane – phytoremediant of heavy metals in drainage ditch rock dump coal mines. *Biol. Stud.*: 2012, № 6(1). 93–100. <https://doi.org/10.30970/sbi.0601.18>

³² Boehmel C, Lewandowski I, Claupein W. Comparing annual and perennial energy cropping systems with different management intensities. *Agricultural Systems*. 2008. Vol. 96(1-3). P. 224–236. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2007.08.004>

topsoil 70 cm) to 104 $\mu\text{S}/\text{cm}$ plot no. 6. It should be noted that the specific electrical conductivity of water suspensions, such as black soil, ranges from 35 to 103 $\mu\text{S}/\text{cm}$, and the arable soil layer is 24–25 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Electrical conductivity is mainly related to the mineral composition of the soil, its humidity, cation exchange capacity, salinity and organic matter levels.

It is known that soils are considered secure if the average content of PO_4^{3-} is 500–1000 mg/kg. The results indicate an insufficient level of the available form of phosphorus for plants in all test points. It ranges from 6.5 ± 0.83 to 7.7 ± 0.94 mg/kg. Soil concentrations of NH_4^+ and NO_3^- depend on biological activity. Their level may vary depending on conditions such as temperature and humidity. Nitrates are easily leached from the soil by a large amount of precipitation. Typical concentrations of the cation NH_4^+ in the soil are considered to be 0.2–1.0 mg/kg, anion NO_3^- – concentrations that do not exceed 130 mg/kg. The content of the cation NH_4^+ in the soil of the experimental plots is within the range of 4.72 ± 0.42 to 6.2 ± 0.36 mg/kg, and the anion content NO_3^- – from 18.8 ± 4.91 to 41.3 ± 12.32 mg/kg. The results obtained indicate an insufficient amount of nitrogen and phosphorus forms available to plants.

The accumulation of trace metals in the soil over a period of time can lead to problems with excessive uptake of these elements by plants^{33,34,35,36}. The excess of the content of 6 heavy metals (in descending order) was found after analyzing the content of 11 elements in the soil layer of 0–20 cm, namely: $\text{As} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr}$.

7. Results of the study of biogeochemical indicators for heavy metals in wild crops at reclamation sites

In our research, samples of two spontaneously growing plant species were taken from reclamation sites: *Bromopsis inermis* (grows in all areas of reclamation), and *Lathyrus tuberosus* (found only on the 3rd plot with 70 cm black soil). Boneless rump (*Bromopsis inermis*) – perennial rootstock cereal species of winter-spring type of development. This is a valuable specie that is indispensable on slopes subject to water and wind erosion and can withstand flooding. The feed value of the grass is high. It is well eaten by all types of animals due to the high number of vegetative shoots. It grows well on different types of soil, acidic, saline and swampy soils are not suitable for

³³ Lațo A., Radulov I., Berbecea A., Lațo K., Crista F.. The transfer factor of metals in soil-plant system. *Research Journal of Agricultural Science*. 2012. № 44 (3). P. 67–72.

³⁴ Hector M. Conesa, Michael W. H. Evangelou, Brett H. Robinson and Rainer Schulino A Critical View of Current State of Phytotechnologies to Remediate Soils: Still a Promising Tool? *The Scientific World Journal*. Volume 2012, Article ID 173829, 10 pages. DOI:10.1100/2012/173829

³⁵ Timofeeva S.S., Ulrikh D.V., Timofeev S.S. Phytomining Perspectives in Rehabilitation of Mining and Industrial Areas of South Ural. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017. DOI:10.1088/1755-1315/66/1/012030.

³⁶ Ogoko E.C. Accumulation of Heavy Metal in Soil and Their Transfer to Leafy Vegetables with Phytoremediation Potential. *American Journal of Chemistry*. 2015. № 5(5): 125–131.

it. Quickly displaces other grasses from the grass stand. The crop has a high winter and cold resistance, is drought-resistant and shade-tolerant, but does not tolerate a high level of underground water standing.

Tuberous rank (*Lathyrus tuberosus*) – a perennial, cold-resistant plant with a thin stem, a forage plant rich in proteins, thickened roots contain reserves of nutrients, known as a honey and ornamental plant. Tuberous rank prefers sandy loam and loamy soils, moderate humidity and neutral soil acidity.

The analysis of the content of trace elements in soils and plant samples showed that 37 elements of 26 exceed the ratio of the biological accumulation coefficient in *B. inermis* over *L. tuberosus* in 2-3 times, Mn (6.9 times), Cd (7.7 times) and Ge to 20 times. *L. tuberosus* accumulates other 5 elements (Mg, Cu, Zn, Mo, Rh) more than *B. inermis*. It is 1-2 times more resistant to heavy metals and other toxic elements. *B. inermis* showed a greater ability to accumulate 32 elements out of 40 analyzed elements, while *L. tuberosus* actively accumulated only 8 elements. The ratio of concentrations of both useful and toxic elements, including heavy metals accumulated in the tissues of cereals and legumes are presented in the sequence: P> Mg > Cu> S> Zn> Mo> Rh> Re (excess in the range from 2.5 to 1.0 times); Ge> Si> Mn> Cd> Cr> Co> U> Gd> Tb> Er> Dy> Tm> Sm> Ho> Nd> Yb> Lu> Th> Pr> Ce> Y> Eu> As> Sc> Al> V> La> In> Ga> Fe> Ag> Pb (17.6-1.1 times).

The results of studies of biogeochemical indicators for rare elements in the reclaimed plots of mine heaps showed that most of the elements do not accumulate in plant tissues at concentrations higher than in soils. It was found that Ge accumulation in the root zone of *B. inermis* was 20 times greater than in *L. tuberosus*. At the same time, the *L. tuberosus* absorbed rhodium 1.04 times more than the *B. inermis*.

CONCLUSIONS

The ecohydrogeological background of reclaimed lands forming and exploration was worked out. It foresees an environment restoration of disturbed lands to manage flow down, atmospheric precipitations taking aside, the process of the reclaimed profile biogenetic horizons formation and promotion with total depth 1.0–1.2 m and involvement of more suitable rocks and artificial drainage building. The calculations of the groundwater table dynamics for reclaimed minelands (without and with horizontal drainage for irrigation) were conducted. The hydrochemical analyses of the potential sources of irrigation in the mining regions have approved prospects for some surface and underground waters using after soil alkalinity risk assessment.

The analysis showed a high reclamation potential of the studied plant species. The qualitative and quantitative composition of the mineral nutrition of plants affects the distribution and active growth of wild forms. The prospects for using the results of the case study are based on the possibility of *Bromopsis inermis* and *Lathyrus tuberosus* wild species using in

experimental sites for coal heaps reclamation for phytoremediation and phytomining technologies.

SUMMARY

Current mining operations remove and replace overburden by strata with careful attention to preservation of topsoil to forthcoming land biological restoration and conservation make last decades. Environmental and health consequences in the surrounding area are minimal in case of Nikopol manganese deposit exploration. However, earlier mining operations did not preserve the integrity of the topsoil and underlying soil horizons. Therefore, even after leveling, the resulting “soil” is actually mixed-overburden substrata. A certain similarity of the tasks set earlier was recorded during the study of natural self-growth of reclaimed dumps of mine rocks in the Western Donbass. Some attention has recently been paid to the option of reclamation of the mine heaps with incorporation carbonated loess like loam layer as geomembrane to limit the toxicants migration. Further plans for this area reclamation are related to the previously proposed strategy for overburden rocks transformation into “young” soil after their long-term plant melioration. The use of red-brown clay for covering mine dumps allows to use its water-resistant properties to develop low-cost technology for saving water.

REFERENCES

1. Sheoran V., Sheoran A.S., Poonia P. Soil reclamation of abandoned mine land by revegetation: a review. *International Journal of Soil, Sediment and Water*. 2010. № 3(2). Art. 13. URL: <http://scholarworks.umass.edu/intljssw/vol3/iss2/13>
2. Menéndez J., Loredó J. Reclamation of Degraded Landscape due to Open Pit Coal Mining: Biomass for Renewable Power Plants. *WSEAS Transactions on Environment and Development*. 2018. № 14. P. 251–255. URL: <http://www.wseas.org/multimedia/journals/environment/2018/a505915-aav.php>
3. Borůvka L., Vacek O., Jehlička J. Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils. *Geoderma*. 2005. № 128(3-4). P. 289–300. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.04.010>
4. Navarro M.C., Pérez-Sirvent C., Martínez-Sánchez M.J., Vidal J., Tovar P.J. & Bech J. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi – arid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, 2008. № 96(2-3). P. 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.04.011>
5. Kuter N. Reclamation of degraded landscapes due to opencast mining. *In Advances in Landscape Architecture*. Chapter 2013. № 33. P. 823–858. <http://dx.doi.org/10.5772/55796>

6. Vondráčková T., Voštová V. & Kraus M. Mechanization for Optimal Landscape Reclamation. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 95, Art. 022042. <http://doi.org/10.1088/1755-1315/95/2/022042>
7. Kharytonov M.M., Resio Espejo J.M. Prospects of the Nikopol manganese basin rocks using for land reclamation. *Gruntoznavstvo*. 2013. Vol. 14(1-2). P. 78–86. http://www.ussj.cv.ua/2013_t14_1-2/index.html
8. Gould A.B., Hendrix J.W., Ferriss R.S. Relationship of mycorrhizal activity to time following reclamation of surface mine land in western Kentucky. *I Propagule and spore population densities. Canadian Journal Botany*. 1996. № 74. P. 247–261. <https://doi.org/10.1139/b96-030>
9. Macci C., Doni S., Peruzzi E., Bardella S. Filippis, G., Ceccanti B., Masciandaro G. A real-scale soil phytoremediation. *Biodegradation*. 2013. № 24(4). P. 521–538. <https://doi.org/10.1007/s10532-012-9608-z>
10. Wong M.H. (2003). Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere*. 2017. № 50(6). P. 775–780. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00232-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00232-1).
11. Le S.H., Ji W., Yang H.J., Kang S.Y., Kang D.M. Reclamation of mine-degraded agricultural soils from metal mining: lessons from 4 years of monitoring activity in Korea. *Environ. Earth Sci*. 2017. № 76. Art. 720. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-7076-9>
12. Horvath B., Gruiz K., Sara B. Exotoxicological testing of soil by four bacterial biotests. *Toxicological and Environmental Chemistry*. 1997. № 58(1-4). P. 223–235. <https://doi.org/10.1080/02772249709358412>
13. Lugovaya Y.R., Orlova K.N., Litovkin S.V., Malchik A.G., Gaydamak M.A. Biotesting as a method of evaluating waste hazard in metallic mineral mining. *Materials Science and Engineering*, 2016. № 127. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/127/1/012026>
14. Hanger M., Romantschuk M., Penttinen P-P., Egfors A., Marchand C., Augustsson A.. Assessing toxicity of metal contaminated soil from glassworks sites with a battery of biotests. *Science of the Total Environment*. 2018. P. 613–614, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.121>
15. Dubova L., Limane B., Muter O., Versilovskis A., Zarina Dz., Alsina I. Effect of nitroaromatic compounds on the growth of potted plants. *Current Research Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*. 2009. 24–28. https://doi.org/10.1142/9789812837554_0005
16. Tarika A.G., Zabaluev V.O. Mine land reclamation strategies in the Nikopol manganese ore basin (Central Steppe of Ukraine): Using replaced mining overburden in agriculture. *16th Int'l Conference, Society for Ecological Restoration*, August 24–26, 2004, Victoria, Canada.
17. Kharytonov M. Geochemical assessment of reclaimed lands in the mining regions of Ukraine. *NATO ARW Soil chemical pollution, risk assessment, remediation and security*. Springer. Printed in the Netherlands. 2007. P. 57–60.
18. Wiche O., Szekely B., Kummer N.A., Moschner C., Heilmeier H. Effects of intercropping of oat (*Avena sativa* L.) with white lupin (*Lupinus albus* L.) on the mobility of target elements for phytoremediation and

phytomining in soil solution. *International Journal of Phytoremediation*. 2016. DOI: 10.1080/15226514.2016.1156635.

19. Wiche O., Heilmeyer H.. Germanium (Ge) and rare earth element (REE) accumulation in selected energy crops cultivated on two different soils. *Minerals Engineering*. 2016. № 92. P. 208–215.

20. Doležalová Weissmannová, H., Pavlovský, J. and Chovanec, P. Heavy metal Contaminations of Urban soils in Ostrava, Czech Republic: Assessment of Metal Pollution and using Principal Component Analysis. *Int. J. Environ. Res.* 2015. № 9(2). P. 683–696. ISSN: 1735-6865

21. Lu S.G. and Bai S.Q. Contamination and potential mobility assessment of heavy metals in urban soils of Hangz, China: relationship with different land uses. *Environmental Earth Science*. 2010. № 60. P. 1481–1490.

22. Legwaila I.A., Lange E., Cripps J. Quarry reclamation in England: a review of techniques. *JASMR*. 2015. № 4(2). P. 55–79. <http://doi.org/10.21000/JASMR15020055>

23. Kharytonov M., Mitsik O., Stankevich S., Titarenko O. 2013. Geomining site environment assessment and reclamation along coastal line of the Kerch Peninsula NATO Science for Peace and Security. Series C: Environmental Security, A. Veziroglu and M. Tsitskishvili (eds.). Chapter 27. P. 325–336. URL: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-6152-0_27

24. Rudakov V.K. Methods of forecast calculation of irrigation impact on ground water regime. Issues of hydrogeological forecasts in connection with land irrigation and water supply. Issues of Scientific Research DSU. Dnepropetrovsk, 1970. Vol. 3. P. 5–97 (in Russian)

25. Kharytonov M.M. and Kroik A.A. Environmental Security of Solid Wastes in the Western Donbas Coal Mining Region, Ukraine. *Environmental Security and Ecoterrorism, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*, H. Alpaset al. (eds.). 2011. P. 129–138.

26. Klimkina I., Kharytonov M., Zhukov M. Trend Analysis of Water-Soluble Salts Leaching Along Surfaces of Reclaimed Mine Dumps in Western Donbass (Ukraine). *Environmental Research, Engineering and Management*. 2018. Vol. 74. No 2. P. 82–92

27. Maiti S.K., Ghose M.K. Ecological restoration of acidic coal mine overburden dumps – on Indian case study. *Land Contamination and Restoration*. 2005. № 13(4). P. 361–369. <http://dx.doi.org/10.2462/09670513.637>

28. Baderna D., Lomazzi E., Pogliaghi A., Ciaccia G., Lodi M., Benfenati E. Acute phytotoxicity of seven metals alone and in mixture: Are Italian soil threshold concentrations suitable for plant protection? *Environmental Research*. 2015. № 140. P. 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.03.023>

29. Nikolaeva O.V., Terekhova V.A. Improvement of laboratory phytotest for the ecological evaluation of soils. *Eurasian Soil Sc.* 2017. № 50(9). P. 1105–1114. <https://doi.org/10.1134/S1064229317090058>

30. Chaignon V., Hinsinger P. A Biotest for Evaluating Copper Bioavailability to Plants in a Contaminated Soil. *Journal of Environmental Quality*, 2003. № 32. P. 824–833. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.8240>
31. Baranov V.I., Knish I.B., Blaida I.A., Vashchuk S.P., Gavriljak M.J. Cane – phytoremediant of heavy metals in drainage ditch rock dump coal mines. *Biol. Stud.* 2012. № 6(1). P. 93–100. <https://doi.org/10.30970/sbi.0601.18>
32. Boehmel C, Lewandowski I, Claupein W. Comparing annual and perennial energy cropping systems with different management intensities. *Agricultural Systems*. 2008. Vol. 96(1-3). P. 224–236. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2007.08.004>
33. Lațo A., Radulov I., Berbecea A., Lațo K., Crista F.. The transfer factor of metals in soil-plant system. *Research Journal of Agricultural Science*. 2012. № 44 (3). P. 67–72.
34. Hector M. Conesa, Michael W. H. Evangelou, Brett H. Robinson and Rainer Schulin A Critical View of Current State of Phytotechnologies to Remediate Soils: Still a Promising Tool? *The Scientific World Journal*. Volume 2012, Article ID 173829, 10 pages. DOI:10.1100/2012/173829
35. Timofeeva S.S., Ulrikh D.V., Timofeev S.S. Phytomining Perspectives in Rehabilitation of Mining and Industrial Areas of South Ural. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017. DOI:10.1088/1755-1315/66/1/012030.
36. Ogoko E.C. Accumulation of Heavy Metal in Soil and Their Transfer to Leafy Vegetables with Phytoremediation Potential. *American Journal of Chemistry*. 2015. № 5(5). P. 125–131.

Information about authors:

Kharytonov M. M.,

Doctor of Agricultural Sciences, Professor,
Professor Soil Science and Farming Department
Dnipro State Agrarian and Economics University
25, Yefremov str., Dnipro, 49000, Ukraine

Klimkina I. I.,

Associate Professor, Dr.,
Department of Ecology and Environmental Technologies,
Dnipro University of Technology
19, Dmytro Yavornytskiy Av., Dnipro, 49005, Ukraine

Wiche O.,

Dr., Institute of Life Sciences
TU Bergakademie Freiberg
29, Leipziger Straße, Zimmer 13, Freiberg, Germany

ENVIRONMENTALLY COMPATIBLE UTILIZATION OF RECLAIMED MINELANDS FOR SUSTAINABLE PRODUCTION FOOD AND BIOENERGY FEEDSTOCK

Kharytonov M. M., Martynova N. V., Babenko M. G., Rula I. V.

INTRODUCTION

The study of physical, chemical and biological properties of phytomeliorated rocks make it possible to determine the main parameters of lithozem fertility. All these parameters should reflect the passage of the main processes of soil formation in plant meliorated rocks. This also can be applied to the ratio of oxidation and reduction during weathering of overburden rocks and changes in the buffer capacity of lithozems. Assessing the prospects for using rocks for biological reclamation requires detailing the processes of formation of “young” soils on lithozems. Mining rocks uptaken to the day surface are represented by loess like loam, red-brown loam and clays, lime, marl clays, sand and other rocks.

Currently, there is also growing interest in converting marginal lands to bioenergy crop production instead of using high quality croplands which could jeopardize food security and soil quality¹. Perennial C₄-grasses such as Switchgrass and Miscanthus, are being actively developed as sources for bioenergy due to many positive features. These plants have characteristics that put them into the possible candidates for biomass production and remediation of soil. They are not an invasive species and are suitable bioenergy crops because of efficient use of available resources, retaining carbon in soil, have a high degree of efficiency of water use and have little requirements for nutrition^{2,3}. However, the biomass yield and carbon sequestration performance of Miscanthus and Switchgrass are varied by climate, soil type, management practices, and land-use history^{4,5}. Previous researches^{6,7,8} showed that in the

¹ Kharytonov M., Lyadska I., Kozechko V., Kalyna V., Babenko M., Babenko V., Garmash S.M. The nitrates nutrition status assessment and management of the horticultural crops in the steppe zone of Ukraine. *ANNALS of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering*. 2019, Tome XVII. P. 127–130.

² Scousen J., Brown C. Establishment and growth of switchgrass and other biomass crops on surface mines. *Journal American Society of Mining and Reclamation*. 2014. Vol. 3(1). P. 136–156. URL: <https://doi.org/10.21000/JASMR14010136>

³ Ussiri D.A.N., Guzman J.G., Lal R., Somireddy U. Bioenergy crop production on reclaimed mine land in the North Appalachian region, USA. *Biomass and Bioenergy*. 2019. Vol. 125. P. 188–195. URL: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.04.024>

⁴ Jakovljević M., Lilić N., Kolonja B., Knežević D., Petrić M., Tadić V., Nedić M. Biomass production as renewable energy resource at reclaimed Serbian lignite open-cast mines. *Thermal Science*. 2015. Vol. 19 (3). P. 823–835. URL: <https://doi.org/10.2298/TSCI140626014J>

regions with sufficient water supply, *Miscanthus* was more than twice as productive as Switchgrass. Both crops were similarly efficient in intercepting sunlight, but *Miscanthus* showed much higher rates of photosynthesis and was more efficient in its use of water and nitrogen. Although Switchgrass has lower yield potential than *Miscanthus*, it is very cheap to establish. This suggests that Switchgrass may have an advantage on low quality soils where productivity potential is limited and where the high establishment cost of *Miscanthus* cannot be recovered. Also under high capital cost conditions and when the price of biomass is low, Switchgrass can have an advantage^{9,10}. Marginal land such as idle, degraded, underutilized, reclaimed stripe- or abandoned mine-lands, low quality pasture fields, and brushy, and underutilized lands are still relatively low priced and can be the “solution” to growing crops as feedstock for biofuel and high-value bio-based products. Growing perennial grasses on marginal lands makes sense to investigate the use “waste nutrients” that are locally or regionally available to promote high yields of bio-feedstock crops¹¹. The high productivity of energetic plant plantations can be provided through the use of sewage sludge. The use of sewage sludge could not only increase yield but also positively affect biological and physicochemical properties of soil profile^{12,13}. Additionally, together with the reduction and mitigation of

⁵ Nakajima T., Yamada T., Anzoua K., Kokubo R., Noborio K. Carbon sequestration and yield performances of *Miscanthus × giganteus* and *Miscanthus sinensis*. *Carbon Management*. 2018. Vol. 9(4). P. 415–423. URL: <https://doi.org/10.1080/17583004.2018.1518106>

⁶ Heaton, E.A., Dohleman F.G., Long S.P. Meeting US Biofuel goals with less land: the potential of *Miscanthus*. *Global Change Biology*. 2008. Vol.14. P. 2000–2014. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2486.2008.01662.x>.

Boehmel C, Lewandowski I, Claupein W. Comparing annual and perennial energy cropping systems with different management intensities. *Agricultural Systems*. 2008. Vol. 96(1-3). P. 224–236. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jagsy.2007.08.004>

⁸ Dohleman F.G., Heaton E.A., Leakey A.D.B., Long S.P. Does greater leaf-level photosynthesis contribute to greater solar energy conversion efficiency in *Miscanthus* when compared to switchgrass? *Plant. Cell and Environmetal*. 2009. Vol. 32(11). P. 1525–1537. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2009.02017.x>

⁹ Khanna M., Dhengana B., Clifton-Brown J. Costs of producing miscanthus and switchgrass for bioenergy in Illinois. *Biomass and Bioenergy*. 2008. Vol. 32(6). P. 482–493. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.11.003>

¹⁰ Sadeghpour A., Hashemi M., DaCosta M., Jahanzad E., Herbert S. Switchgrass establishment influenced by cover cron. tillage system. and weed control. *Bioenergy Research*. Vol. 7. P. 1402–1410. URL: <https://doi.org/10.1007/s12155-014-9485-x>

¹¹ Xiaohan Yang, Ting Li, David Weston, Abhijit Karve, Jessy L. Labbe, Lee E. Gunter, Poornima Sukumar, Anne Borland, Jin-Gui Chen, Stan D. Wulfschleger, Timothy J. Tschaplinski, Gerald A. Tuskan (2011) Innovative Biological Solutions to Challenges in Sustainable Biofuels Production. In book: *Biofuel Production-Recent Developments and Prospects*. Edited by Dr. Marco Aurelio Dos Santos Bernardes. p. 375-414. URL: <https://doi.org/10.5772/17473>

¹² Stietiya M.H., Wang J.J.(2011) Effect of Organic Matter Oxidation on the Fractionation of Copper, Zinc, Lead, and Arsenic in Sewage Sludge and Amended Soils. *J. Environ. Qual*. 2011. Vol. 40. P. 1162–117. URL: <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0008>

the risks posed by heavy metals for humans and ecosystems, new waste management of the restored land as well as markets for their products might be created in the region^{14,15}. According to the state standard of Ukraine it is allowed to introduce MSS for growing crops at arable lands a dose of not more than 10 tons/ha for three years. Large doses are possible in the case of mineland reclamation after three years monitoring, calculation of heavy metals uptake with energy crops yield and forthcoming life cycle assessment availability of MSS and other soil amendments application. Besides, application of various soil amendments (sewage sludge, ash, biochar etc.) can affect the bioavailability of metals and the biomass quality^{16,17,18}. There is still a significant lack of information on the long-term consequences of using soil amendments related to the growth and absorption capacity of plants, the quality of biomass and its thermal characteristics.

1. Materials and methods

A series of physico-chemical and biological analyses were performed during long-term pot and field experiments to answer the above questions about the parameters of stabilization of the nutrient regimes of plant meliorated rocks. Phosphate buffer capacity relative to phosphates was determined follow formula: $PBC = Q/I$, where Q is the total stock of mobile soil phosphates (“capacity factor”); I is the equilibrium activity of $H_2PO_4^-$, or the equilibrium phosphate potential of soils (“intensity” factor). The Q/I ratio shows how much mobile phosphates must pass from their total stock in the solid phase to the soil solution, or must be introduced into the soil to change the activity of $H_2PO_4^-$ per unit.

¹³ Soudani L., Heilmeyer H., Kharytonov M., Wiche O., Moschner C., Onyshchenko E., Bouchena N. (2017) Fertilization value of municipal sewage sludge for *Eucalyptus camaldulensis* plants. *Biotechnology Reports*. Vol. 13. P. 8–12. URL: <https://doi.org/10.1016/j.btre.2016.12.001>¹³

¹⁴ Dauber J., Brown C., Fernando A.L., Finnan J., Krasuska E., Ponitka J., Styles D., Thrän D., Van Groenigen K.J., Weih M., Zah R. Bioenergy from “surplus” land: environmental and socio-economic implications. *BioRisk*. 2012. Vol. 7. P. 5–50. URL: <https://doi.org/10.3897/biorisk.7.3036>

¹⁵ Brian J.A., Jackson A.P. The behavior of heavy metals in sewage sludge-amended soil. *Science of the Total Environment*. 1991. Vol. 100. P. 151–176. URL: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90377-O](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90377-O)

¹⁶ Xiao. R., Awasthi M.K., Li R., Park J., S. Penskv O. Wang J.J., Zhang Z., (2017). Recent developments in biochar utilization as an additive in organic solid waste composting: a review. *Bioresour. Technol.* Vol. 246. P. 203–213. URL: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.090>

¹⁷ Xiao, R., Wang J.J., Gaston L.A., Zhou B., Park J.H., Li R., Dodla S. K., Zhang Z. Biochar produced from mineral salt-impregnated chicken manure: fertility properties and potential for carbon sequestration. *Waste Management*. 2018. Vol. 78. P. 802–810. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.047>

¹⁸ Singh R.P., Agrawal M. Potential benefits and risk of land application of sewage sludge. *Waste Management*. 2008. Vol. 28(2). P. 347–358. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.010>

Long-term pot experiment was conducted follow the principle of crop rotation (the first two years – alfalfa, fallow, barley, peas, barley, corn). This crop rotation cycle was repeated four times. Three options for starting fertilization (control, PK, manure) were taken into account when calculating the uptake of macroelements.

Long-term field experiments with horticultural crops on the reclaimed minelands lands were settled in the Pokrov land reclamation station in the mid-70s of the last century. The first task was to assess the suitability of rocks for growing horticultural crops on reclaimed land. The next step was to develop a technology for growing long-term orchard plantations on reclaimed land. The obtained data allowed us to clarify the biological properties and requirements for the location of horticultural crops. Several model versions of reclaimed mineland were laid 40 years ago. In the test options provided for the apple trees planting without the local and with local application of topsoil. Two types of pits were settled. The volume of pits regarding the first type (type A) was 1 m³. Their dimensions: length 1.4 m, width 1.0 m, depth 0.7 m. The pits were filled with a mass of loess like loam and black soil depending on the scheme of the experiment. In the first trial (type A), the pits were filled depending on the scheme of the experiment: completely – a mass of loess like loam. Next options: a mixture of black soil (50%) and 50% of loess like loam (II option); black soil (III option); black soil mass and mineral fertilizers (IV option); black soil, mineral fertilizers and manure (V option). Pits of the second type (type B) had a diameter of 0.8 m and a depth of 1 m. They were filled with black soil mass and manure (VI option), black soil mass, manure and mineral fertilizers (VII option). The amount of fertilizers applied per pit was appropriate: ammonium nitrate 300 g, superphosphate 500 g, potassium salt 200 g, manure 20 kg. Giant Miscanthus (*Miscanthus × giganteus* J.M.Greef et Deuter ex Hodk. et Renvoize) and Switchgrass (*Panicum virgatum* L.) were studied. The research was conducted over three years (2016–2018) at Pokrov land reclamation station of Dnipro State Agrarian and Economic University, standing at 47°39'N, 34°08'E, with an elevation of 60 m. The station is located in the Dnipropetrovsk region at the Nikopol manganese ore deposit. This is the steppe zone of Ukraine with moderately continental climate: dry and hot summer and moderate winter. The hottest month is July with the average temperature +22.0°C, the coldest is January with the average temperature -4.1°C. The region is characterized by an unstable water supply with often prolonged droughts in the summer. The annual rainfall is 465 mm, 274 mm of which belongs to the warm period (April-October) and 191 mm refers to the cold period (November-March). Seedlings were planted in the experimental plots into a mixture of loess-like loam and red-brown clay passed through a long-term phytomelioration stage. The humus content in the substrate was not exceeded 1.5%. The ratio of humic and fulvic acids was in the range 0.2–0.5, which indicates a low level of humus

accumulation and active destruction of the soil mineral part. The following five amendments were used to determine the effect of various additional fertilizers: ash of sunflower husk in amount 10 t ha^{-1} , municipal sewage sludge (10 t ha^{-1}), mixture of ash and sewage sludge (10 t ha^{-1}), a double dose of sludge (20 t ha^{-1}) and mineral fertilizer with a balance of nutrients $\text{N}_{60}:\text{P}_{60}:\text{K}_{60} \text{ kg ha}^{-1}$. All amendments were put into the soil in dry form annually once in spring. The biometric parameters and biomass productivity were defined at the end of vegetation season (second part of September). Plant height was measured with a measuring ruler. The stem diameter was determined by caliper at 15 cm height above the ground surface by clamping the caliper on to a random plant tiller. The number of stems per m^2 was counted as well. Then the above-ground biomass was cut to a height 10 cm from the land surface and weighed in a wet state. The wet biomass was dried until a constant weight in order to estimate the above-ground dry matter yield. The content of mineral elements in biomass was determined. For analysis, biomass samples weighing 2 g each were combusted in a muffle furnace at 450°C by means of drying method and then dissolved in 5 ml of 6N spectral purity hydrochloric acid. The content of mineral elements in obtained mineralizes was measured using atomic absorption spectrophotometry method. The received data represented the arithmetic means of three replicates of each sample, their ranges and standard deviations values. The thermal characteristics of energy crops (*Miscanthus* and *Switchgrass*) and trees (*Elaeagnus*, *Populus*, *Salix* and *Paulownia*) were measured using thermogravimetric analysis. It was performed at derivatograph Q-1500D of the “F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey” system. The weight of sample used for analysis was 100 mg. The differential mass loss and heating effects were recorded, and the results of the measurements were processed using software package supplied with the device. The samples of biomass were analyzed dynamically at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in an air atmosphere. The reference substance was aluminum oxide. As a criterion for assessing the thermal stability of biomass, the activation energy of thermal oxidative destruction was determined using the double logarithm method of Broido¹⁹. Data received in experiments accomplished were processed by statistical methods using the software package StatGraphics Plus at significance level of 0.95%.

2. Results and discussion

The study of the main water-physical properties of the soil mass of the black soil and rocks of the Nikopol manganese deposit was associated with the assessment of the soil texture (in particular, the content of silt and

¹⁹ Broido A. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *J. Polymer of Science*. 1969. Vol. 7(3). P. 1761–1763. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.160071012>

physical clay), the maximum hygroscopicity, and the content of clay minerals of rocks.

The content of silt and physical clay in the soil and rocks of the Nikopol manganese deposit is shown in figure 1. The studied sedimentary deposits of the rock, with the exception of loess-like and red-brown loam (medium loam), ancient alluvial sand (sandy loam) and dark gray clay (heavy loam) are medium-loam. For the content of “physical clay”, the soil mass of the black soil is light clay, and the loams and clays studied are medium and heavy clay. The stratum of ancient alluvial sand is characterized as sandy loam, while sand-clay deposits and iron ore slime are light clay (Table 1).

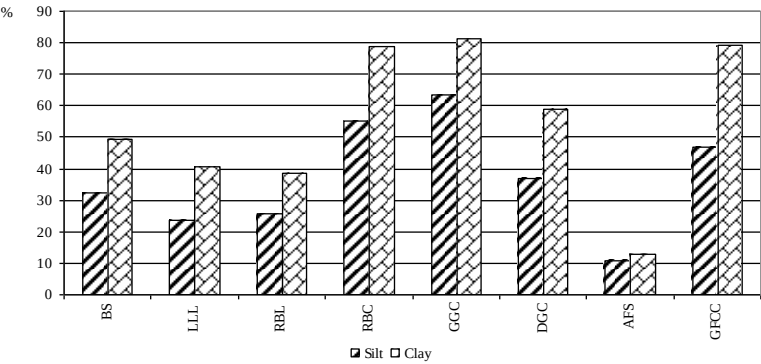


Fig. 1. The content of silt and physical clay in the soil and rocks of the Nikopol manganese deposit, %

Table 1

Content of clay minerals in soil and rock substrates, %

Substrate	Clay mineral		
	montmorillonite	hydromica	kaolinite
Black soil southern	9.1	14.2	9.1
Loess like loam	6.6	9.0	7.9
Red-brown clay	4.3	36.5	14.4
Gray-green clay	0.7	47.2	15.6
Dark-gray clay	1.6	30.8	4.7
Ancient alluvial sand	1.7	2.5	6.7
Green carbonate-free clay	31.4	11.8	3.9

X-ray phase analysis of oriented preparations of clay minerals before and after treatment with ethylene glycol, as well as after firing at a temperature of 550°C, allowed us to determine the qualitative and quantitative composition of clay minerals of the soil and rocks of the Nikopol manganese deposit. It was determined that the predominant minerals in clay fraction of

soil and rocks are hydromica, montmorillonite and kaolinite. Gray-green, green carbonate-free, red-brown and dark-grey clay are the most affluent with hydromica and montmorillonite. The redox state of the soil-plant system largely determines the growth and development of plants. It is an integral characteristic of the microbiological, biochemical, and physicochemical processes that take place. The results of studies of the redox potential (Eh), ion activity in the pot experiment, and data obtained after thermodynamic potentials calculations are shown in table 2.

Table 2

**Ion activity and calculations of thermodynamic parameters
of black soil and rocks**

Substrate	pH	Eh, <i>mv</i>	rH ₂	pCa	pK	pNO ₃	pH- 0,5pCa	pK- 0,5pCa	pH- pK
Black soil	7.12	523	32.2	2.8	2.35	3.0	5.72	0.95	4.77
Loess like loam	8.2	475	32.8	2.7	4.3	2.95	6.85	2.95	3.9
Red- brown clay	7.7	507	32.9	2.5	3.2	2.9	6.45	1.95	4.5
Gray- green clay	8.4	499	34.0	2.9	3.4	2.5	6.95	1.95	5.0

The black soil was characterized by highest value of Eh, and the lowest index has got loess like loam. The loess like loam has a more alkaline reaction of the water phase (by 1.08 pH units) in comparison with the black soil. The Eh fluctuations in the studied soil and rocks were in the range of 475–523 *mv*. The rH₂ indicates the predominance of oxidative or reducing processes in the greater or lesser side of the number 27. The rH₂ value for all soil and rock samples is greater than 27. Oxidative processes in rocks brought to the surface were predominant. The best conditions for potash nutrition are marked by black soil, red-brown and gray-green clay in accordance with the calculations of potash potential for pH-pK index. Gray-green clay is also determined to be a more favorable substrate for passing the processes of mineralization of organic matter of root residues, since the activity of pNO₃ ions here was 2.5. The study of the distribution of Eh in the profiles of pre-formed rocks revealed its highest value at a depth of 20 cm in red-brown and gray-green clay, and for loess like loam at a depth of 30 cm (Table 3).

Table 3

The activity of the ions along the profile of plant meliorated rocks

Substrate	H, cm	Eh, mv	pCa	pK	pK-0.5 pCa
Loess like loam	10	487	2.15	3.0	2.5
	20	501	2.7	5.05	3.7
	30	512	3.0	4.45	2.95
Red-brown clay	10	485	0.77	4.15	3.77
	20	508	1.7	3.85	3.0
	30	502	1.5	4.5	3.75
Gray-green clay	10	526	0.8	2.35	1.95
	20	540	0.83	3.8	3.39
	30	520	1.25	4.0	3.39

The highest activity of calcium and potassium is distinguished by the upper 20-centimeter layer of all three studied rocks. Thus, data on *Eh* and ion activity can be used to assess the redox state of rocks. Studies of the redox state of reclaimed land at the Pokrov land reclamation station revealed the advantage of oxidative processes, which was reflected in the change in ion mobility. Parameters of soil substrates and plant meliorated for 5 years rocks in the pot experiments on the level of potential nitrogen fixation are shown in table 4. All rocks had a low level of potential nitrogen fixation (20–100 times less than in black soil) even after five years of their phytomelioration.

Table 4

Potential nitrogen fixation of black soil and rocks after five years of plant melioration (nm C₂H₄ / day)

Soil and rocks	Potential nitrogen fixation
Black soil	68.8 ± 17.5
Loess like loam	3.2 ± 0.77
Red-brown loam	2.5 ± 0.84
Red-brown clay	1.2 ± 0.15
Gray-green clay	1.1 ± 0.001
Green carbonate-free clay	0.7 ± 0.13

Studies to determine the nitrogen content in the vegetative mass of barley, peas and corn grown during the application of “artificial” crop rotation on black soil and rocks in a five-year pot experiment were conducted to assess the adaptive potential of crops (Table. 5).

Table 5

**The nitrogen content in the vegetative mass of barley,
peas and maize grown on plant meliorated substrata, g/kg**

Substrata	Barley	Pea	Maize
Black soil	9.0 ± 0.1	25.4 ± 0.55	5.1 ± 0.2
Loess like loam	8.98 ± 0.1	23.1 ± 0.7	5.1 ± 0.3
Red-brown loam	9.3 ± 0.17	22.37 ± 1.5	4.9 ± 0.06
Red-brown clay	9.2 ± 0.19	28.0 ± 1.0	4.9 ± 0.05
Gray-green clay	9.6 ± 0.36	24.0 ± 0.49	5.3 ± 0.09
Dark-cgray clay	10.8 ± 0.17	23.8 ± 0.72	5.2 ± 0.09
Ancient alluvial sand	9.4 ± 0.18	25.5 ± 1.4	5.3 ± 0.17
Green carbonate-free clay	9.8 ± 0.37	26.2 ± 1.3	4.9 ± 0.03

The calculated data on the removal of mineral elements with plants that were grown in three variants of the initial application of fertilizers (control, RC, manure) in the first five years of the experiment are shown in table 6.

The macronutrients uptake with alfalfa, barley, peas and corn biomass on gray-green and green carbonate-free clays was equal or even higher than the corresponding indicators at the black soil. The highest degree of ecological and biological compliance during two years alfalfa and peas growing in pot experiment is distinguished for green carbonate-free and gray-green clay. Plant meliorated rock substrates were analyzed for the content of humic acids and fulvic acids after five years of crops growing in a long-term pot experiment (Fig. 2).

The obtained data allowed us to estimate the potential reserves of organic matter in plant meliorated substrates. Differences in the humus composition of plant meliorated rocks are marked by 4–6 times lower content of fulvic acids compared to black soil. The level of humic acids in rocks differs from that of black soil at least to 10 times. The advantage of fulvate humus in the analyzed substrates is associated with a low ratio of humic and fulvic acids (0.2–0.5), which is 2.5–6 times less than black soil.

Table 6

Nutrition elements uptake from plant biomass for 5 years (g)

Substrata	Control		P + K		Manure	
	Ca/Mg	P/K	Ca/Mg	P/K	Ca/Mg	P/K
Black soil	0.91	0.35	1.68	0.60	2.4	0.64
	0.19	1.11	0.38	1.72	0.46	1.85
Loess like loam	0.23	0.10	0.61	0.15	0.92	0.27
	0.06	0.35	0.12	0.64	0.22	0.82
Red-brown clay	0.18	0.10	1.68	0.32	1.45	0.28
	0.05	0.31	0.73	1.71	0.68	1.75
Gray-green clay	1.03	0.28	1.05	0.38	1.13	0.42
	0.66	1.62	0.76	2.39	0.89	2.83
Green carbonate-free clay	0.63	0.19	0.80	0.37	0.84	0.44
	0.23	1.61	0.63	2.64	0.52	2.73

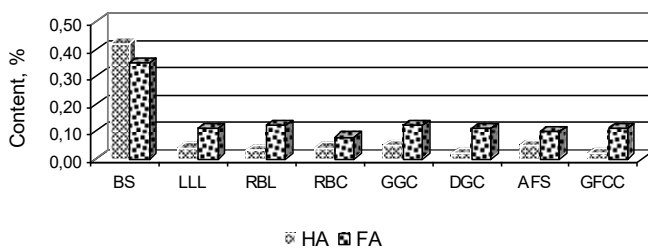


Fig. 2. Concentration of humic and fulvic acids in black soil and rocks after five years of plant melioration, %

After a long 20-year phytomelioration, the rocks were analyzed again for humus, organic carbon, nitrogen, and phosphorus. The data obtained allow us to estimate the growth rate of the amount of humus and nutrients in the plant meliorated substrates of soil and rocks (Fig. 3 and 4). As shown in figure 3, the 20-year presence of rocks under the influence of plants contributed to an increase in the amount of humus (5–8 times).

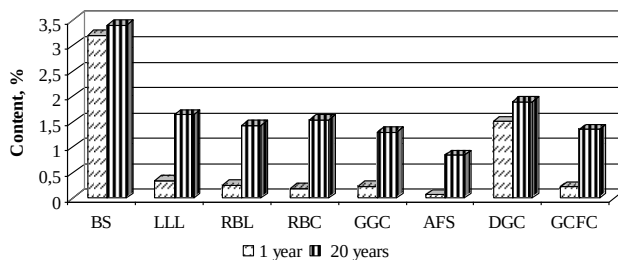


Fig. 3. Changes in humus content in soil and rocks after 20 years of plant melioration

The results of analytical studies of soil and rock samples selected in four typical profiles at the Pokrovsky hospital for reclamation of disturbed lands 20 years after the start of stationary studies made it possible to confirm the leading role of plant melioration (Fig. 4).

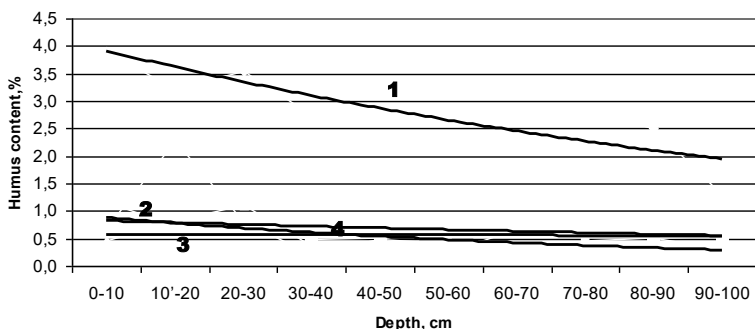


Fig. 4. The humus profile distribution in the soil and plant meliorated rocks (1 – black soil; 2 – loess like loam; 3 – red brown clay; 4 – grey green clay)

In particular, analyses of the humus content showed that the upper layer of plant meliorated rocks, and especially loess like loam, took more influence during the soil formation process. Rock samples that have been under the natural long-growing pioneer phytocenosis for more than 25 years, were selected in layers (0–5, 5–10, 10–20, 20–40 cm) to study the organic matter formation along profile of reclaimed land. The results of the “active” and “passive” humus determination are shown in figure 5.

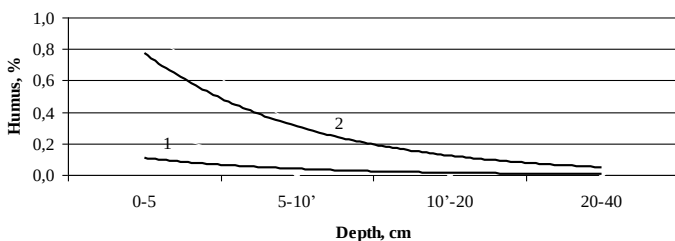


Fig. 5. Layer-by-layer distribution of “active” (1) and “passive” (2) humus fractions in a mixture of plant meliorated rocks

Calculations show that the content of “active” humus in the layer of 0-5 cm of plant meliorated rocks is at the level of 25% of the total. However, its level is reduced to traces in the lower layers.

It is known that at the first stages of reclaimed land development, newly taken to the day surface rocks have low microbiological activity, which results in slow mineralization rates. Therefore, the value of “active” humus

can be included in the list of parameters for the formation of fertility of plant meliorated rocks.

The results of long-term of pot experiment also confirmed that the rocks phytomelioration over two decades significantly increased the total content of nitrogen and phosphorus in the substrates (Fig. 6).

The nitrogen content increased almost on all rocks, and on ancient alluvial sand by 14 times. The increase in the level of total phosphorus ranged from 28–68%. The study of the phosphates fractional composition in top and subtop soil and plant meliorated rocks can help to clarify the results obtained regarding changes in phosphorus (Fig. 7).

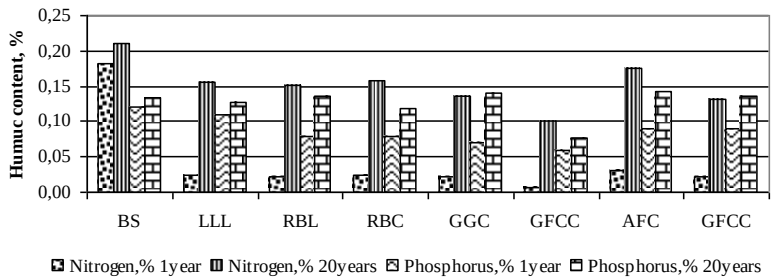


Fig. 6. Changes in total nitrogen and phosphorus in soil and rocks after 20 years of phytomelioration

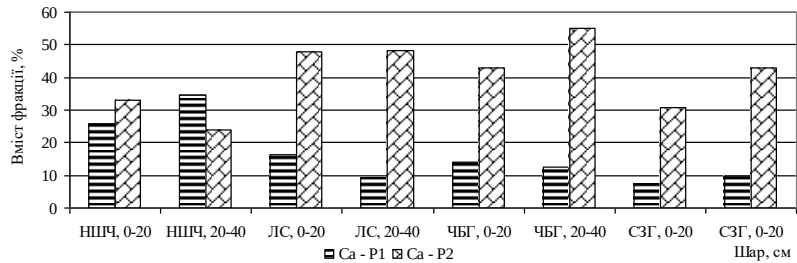


Fig. 7. Ca-P₁ and Ca-P₂ fractions composition in top and subtop of soil and plant meliorated rocks

This research has shown that different forms of phosphates are present in the soil mass and rock substrates: dissimilar calcium phosphates, aluminum and iron phosphates. The largest numbers of water-soluble and fragile related calcium phosphates (CA-P₁ fraction) are found in the black soil.

The content of available forms of phosphorus in rocks is 2–5 times less. However, the percentage of the near-term phosphate reserve (CA-P₂ fraction) is more pronounced in rock substrates.

Therefore, it is possible to count on the transition of phosphorus compounds from a brittle to an easily accessible form due to the processes of weathering of rocks and, in particular, the action of a biological factor (phytomelioration, etc.).

The results of estimation of the phosphorus potential buffer capacity changes in soil and rocks are shown in table 7.

Table 7

Potential buffer capacity of soil and rocks in relation to phosphorus

Substrate	Plant melioration stage (1pms)	Q/I
Black soil	One plant melioration stage	0.025
Loess like loam	Quarry board	0.06
Loess like loam	One plant melioration stage	0.04
Red brown clay	Two plant melioration stages	0.04
Gray green clay	One plant melioration stage	0.04

The results confirmed the effect of phytomelioration on the ability of rocks to absorb phosphorus compounds. Loess like loam plant melioration led to a decrease in the Q/I ratio to 0.04 even after one stage of plant melioration. The study of the rocks ability to absorb phosphorus allowed us to find that their biotic capacity increases under the influence of plant melioration.

Differences in the buffer capacity of plant meliorated rocks to the absorption of phosphorus to a certain extent associated with the pH level of the soil solution and the ratio of clay minerals. The results of estimating the direct potash reserve in soil and rocks are shown in figures 8 and 9.

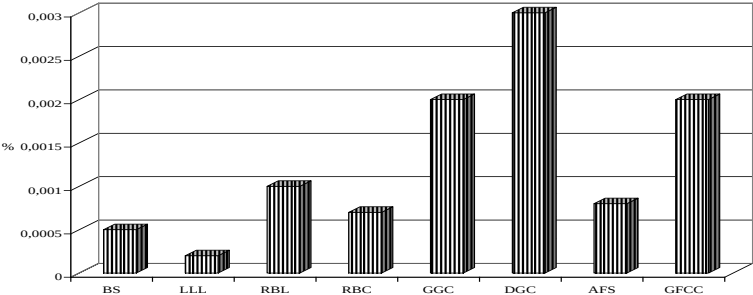


Fig. 8. The potassium content in aqueous extract of black soil and rocks, %

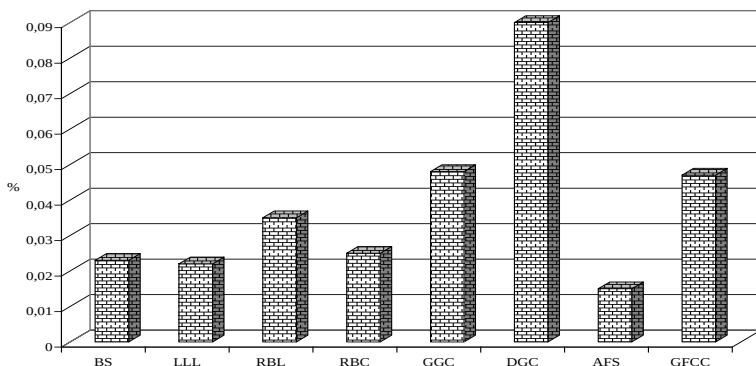


Fig. 9. Potassium content in buffer extract of black soil and rocks, %

The concentration of potassium in the water extract is almost ten times less than in the ammonium-acetate extract. A comparative assessment showed that the potassium content in extracts from gray-green and dark-gray clays is 3–10 times higher than in other substrates.

Analysis of the initial information on the content of nutrients allowed us to draw some conclusions. The studied substrates have a low supply of nutrients, especially nitrogen, and partly phosphorus. Due to the fact that in loamy and clay soils, compared with sandy and sandy loam, the humification processes are more intensive, the studied rocks are more suitable as substrates for the accumulation of organic matter due to the thawing of the root remains of plants. Thus, the physical, chemical and biological properties of rock substrates determine both the potential and effective fertility of plant meliorated rocks.

3. Assessment of the suitability of reclaimed land for production of apple fruits

Heavy metals distribution along two main soil profiles filled with the black soil and loess like loam shown in the fig. 10 and fig. 11.

Comparison of the results revealed some differences in the distribution of heavy metals. The content of manganese in the profile of the loess like loam ranged from 60 to 160 mg/kg and was 2–4 times less than the data for the black soil. The distribution of the other elements in the profile was almost identical.

The results of long-term field experiment with apple trees grafted on a low-growth M9 rootstock were analyzed both on growth and productivity indicators over four decades. Long-term observations allowed us to establish the duration of age periods: the period of growth and fruiting bearing is 3 years; fruiting is 6 years; fruiting and desiccation is 9 years; desiccation,

fruiting and growth is 7 years; desiccation, growth and fruiting is 18 years. Apple trees began to bear fruit after four years of growth (Fig. 12).

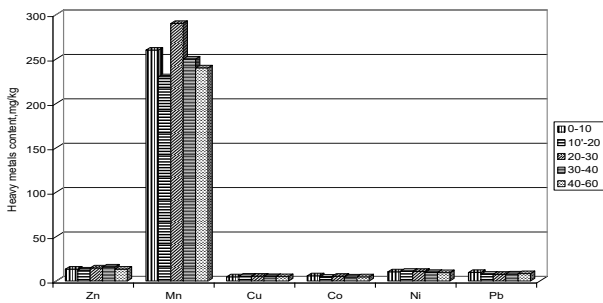


Fig. 10. Heavy metals distribution in the black soil profile

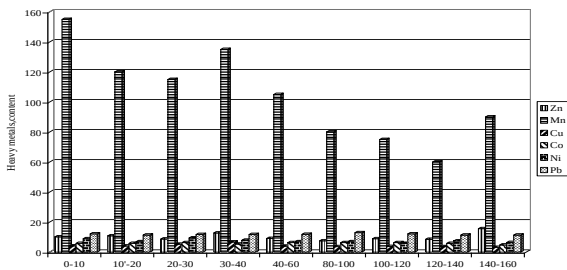


Fig. 11. Heavy metals distribution in the loess like loam profile

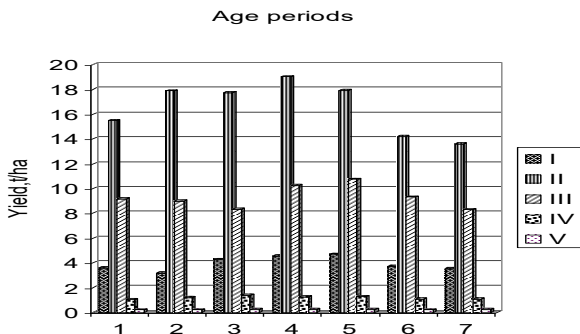


Fig. 12. Long-term dynamic of apple tree yield depending on the age period, t ha⁻¹

The maximum yield was obtained from 12-year-old trees and ranged from 20.35 to 28.2 t ha⁻¹. Average yield of apple fruits in the first three periods ranged from 7.68 (and the variant with a forest-like loam) to 9.1 t ha⁻¹ (the third trial is black soil mass). High productivity of apple trees was observed for first two decades, and then sharply decreased.

The results of assessing the content of heavy metals in apple fruits in different trials of the experiment are shown in table 8.

Comparative analysis of the data shows that the content of heavy metals in apples does not exceed maximum permissible concentrations (MPC) regarding Ukrainian standards. The increased content of biological forms of iron in fruits was found in the trials BS, BS+NPK and BS+NPK+manure. Meanwhile, this is half the maximum permissible concentrations (50 mg / kg). The concentration of copper in the fruit varied from 2.18 to 2.71 mg / kg and did not exceed MPC 5.0 mg/kg. The amount of zinc in the apple fruit was in the range of 2.06–2.92 mg/kg.

The highest content of manganese was fixed in the fruit samples in the BS+NPK+manure trial.

Table 8

Heavy metal content in apple fruit, mg/kg							
Trial	Co	Ni	Pb	Mn	Zn	Cu	Fe
Pit: length – 1.4 m; width – 1 m; depth – 0.7 m							
LLL	trace	trace	trace	3.18	2.06	2.71	15.0
BS(50%)+LLL(50%)	trace	trace	trace	3.10	2.33	2.47	15.0
BS	trace	trace	trace	3.18	2.08	2.47	21.25
BS+NPK	trace	trace	trace	3.41	2.62	2.18	22.75
BS+NPK+manure	trace	trace	trace	3.18	2.50	2.24	18.75
Pit: diameter-0.8 m; depth-1.0 m							
BS+ manure	trace	trace	trace	2.83	1.67	2.59	15.0
BS+NPK+manure	trace	trace	trace	4.10	2.92	2.71	12.5

Note: * – loess like loam (LLL); the black soil (BS)

The amount of lead, nickel, and cobalt was found in trace amounts. The possibility of organic production of apple fruits on the studied trials with black soil enriched with manure was established. It is known that depending on the type of rootstock, fruit trees with weak, medium and strong growth rates are distinguished. The speed of growth determines the age of the garden. Fruit trees on dwarf rootstocks produce fruits up to 15–20 years. The life cycle of apple tree on MM106 rootstock is from 30 to 35 years. The garden was lauded on strong-growing rootstock can produce fruits up to 80–100 years. It is obvious that the age of the laid garden needs to be uprooted. A comparative assessment of the wood energetic value was conducted to see the prospects to use it as fuel briquettes. Wood samples were taken from two orchards planted on rootstocks with a weak (M9) and medium (MM106) growth rate. The wood age from the orchard laid on the

M9 rootstock was 15 years. The age of wood from the garden laid on the rootstock MM106 was 40 years. The results of thermogravimetric assessment of biomass of wood samples of apple trees from two orchards with different types of rootstock are shown in figures 13–15.

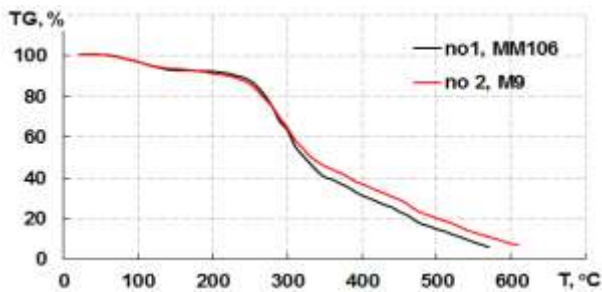


Fig. 13. Estimation of mass loss during heating

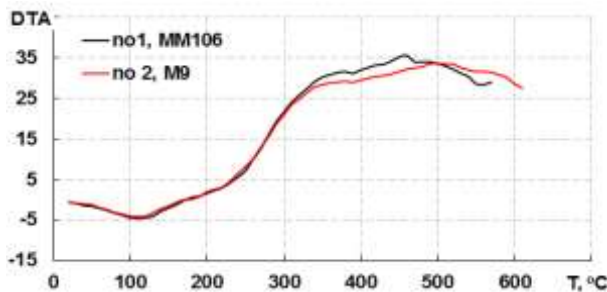


Fig. 14. Differential thermal analysis of biomass

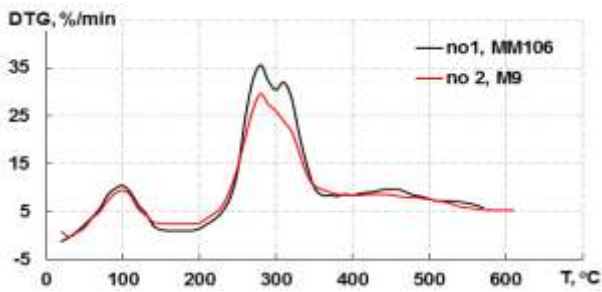


Fig. 15. Estimation of the rate of combustion of biomass during heating

Three stages of wood combustion for samples at the age of 15 and 40 years can be distinguished according to the thermogravimetric analysis (Fig. 6–8). The first stage takes place within the temperature range of 40–150°C. The second stage continues in the temperature range of 200–370°C. This stage is characterized by the highest speed of combustion. The third stage takes place within the temperature range of 375–550°C. A higher DTG value was observed in the biomass sample no. 1 at the age of 40 years. So, the wood of apple fruit trees with an average growth rate (rootstock MM106) at the age of 40 years can be used with the best energy effect on fuel briquettes after uprooting the orchard.

4. Soil amendments effect on *Miscanthus* and *Switchgrass* growth, heavy metals uptake and thermal parameters of biomass

In the first year after planting, *Miscanthus* and *Switchgrass* were actively growing, increasing aboveground and underground biomass. At the end of the growth season, the height of the plants reached about 1 m, and the average shoot density was 72.5 (*Switchgrass*) and 18.1 pieces per m² (*Miscanthus*). The prolonged drought of 2017 did not allow plants to grow well enough (Fig. 16). As a result, in the second vegetation season, their height has not changed much. Nevertheless, the formation of new orthotropic shoots continued, which made it possible to achieve a yield of aboveground biomass at the level of 4.3 (*Switchgrass*) and 5.04 tons per hectare (*Miscanthus*), respectively.

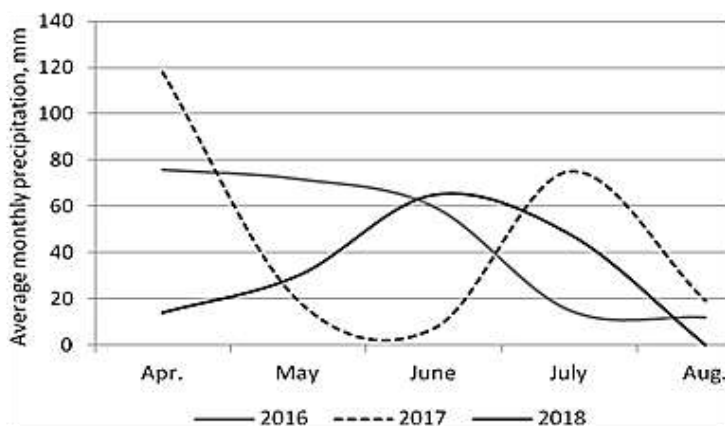


Fig. 16. Average monthly precipitation during the growing period for years of research

The data from the two-year studies presented in our previous publications^{20,21} showed that addition of the amendments to the substrate positively affected morphometric parameters and biomass productivity. So, for Switchgrass, in the first year of cultivation the plant height increased by 5 % through the applying mineral fertilizers and by 9.5% in the case of sewage sludge addition. The greatest effect was observed from addition ash and a double dose of sludge when the growth rate increased by 14.3%. In the second year, additional fertilizing has improved studied parameter from 10% (ash) to 25.6% (sewage sludge). The greatest influence (41.3%) was observed through the double dose of sewage sludge application. At the same time, biomass productivity has increased from 8.2% (ash) to 99.3% (double dose of sludge).

According to the data obtained in the experiment with *Miscanthus*, the greatest effect was observed for plants grown on the soil with the mineral fertilizers addition, while the application of ash showed the minimal increasing of the growth parameters. As result, when ash was added, the biomass yield increased only by 6.5% compared to the control, while the addition of mineral fertilizer and sewage sludge increased the biomass yield by 2–2.3 times. Thus, the *Miscanthus* productivity in the second year of vegetation on these plots was 11.6 t DM ha⁻¹ and 11.9 t DM ha⁻¹, respectively. It is known that both *Miscanthus* and Switchgrass generally reach full productivity by the end of the third year of cultivation^{22,23}. Depending on the conditions, the average biomass yield in this period is 8–14 t DM ha⁻¹ for Switchgrass and 10–30 t DM ha⁻¹ for *Miscanthus*^{24,25,26,27,28}. Usually, on the reclaimed lands productivity is lower

²⁰ Kharytonov M.M., Babenko M.G., Martynova N.V., Rula I.V., Klimkina I.I. 2018. Bioenergetic potential of switchgrass and sweet sorghum on the reclaimed lands. *Development of natural sciences in countries of the European Union taking into account the challenges of XXI century*: Collective monograph. Lublin : Izbeveciba “Baltija Publishing”. 2018. P. 453–474.

²¹ Kharytonov M., Pidlisnyuk V., Stefanovska T., Babenko M., Martynova N., Rula I. The estimation of *Miscanthus × giganteus* adaptive potential for cultivation on the mining and post-mining lands in Ukraine. *Environment Science and Pollution Research*. 2019. Vol. 26 (3). P. 2974–2986. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3741-0>

²² Clifton-Brown J.C, Lewandowski I. Water-use efficiency and biomass partitioning of three different *Miscanthus* genotypes with limited and unlimited water supply. *Ann. Bot.* 2000. Vol. 86(1). P. 191–200. <https://doi.org/10.1006/anbo.2000.1183>

²³ Burli P. Forgoston E., Lal P., Billings L., Wolde B. Adoption of switchgrass cultivation for biofuel under uncertainty: A discrete-time modeling approach. *Biomass and Bioenergy*. 2017. Vol. 105. P. 107–115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.012>

²⁴ Fike J.H., Parrish D.J., Wolf D.D., Balasko J.A., Green J.T., Rasnake M., Reynolds J.H. Long-term yield potential of switchgrass-for-biofuel systems. *Biomass and Bioenergy*. 2006. Vol. 30(3). P. 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.10.006>

²⁵ Wullschlegel S.D., Davis E.B., Borsuk M.E., Gunderson C.A., Lynd L.R. Biomass Production in Switchgrass across the United States: Database Description and Determinants of Yield. *Agronomy Journal*. 2010. Vol. 102(4). P. 1158–1168. <https://doi.org/10.2134/agronj2010.0087>

and, as a rule, does not exceed 5–6.5 t DM ha⁻¹ for Switchgrass and 7–11 t DM ha⁻¹ for Giant Miscanthus^{29,30,31}. As a rule, Miscanthus has more growth power than Switchgrass.

However, under conditions of poor fertility and insufficient water supply, it could not provide decent competition. As a result, the canopy height of both plant species in the control plots was almost the same, 131.1–131.5 cm. The application of amendments led to an increase in the parameters of vertical and horizontal growth from 2% to 40% (Fig. 14). The use of ash had the least effect, and the influence of double dose of sewage sludge was the strongest. The thickness of the shoots has also increased. In Switchgrass, the stem diameter under the influence of ash and a mixture of ash and sludge changed slightly, up to 5%. The application of sewage sludge and mineral fertilizer increased this indicator by 11–18%. In Miscanthus, only a double dose of sludge had an improving effect (13.9%), other amendments did not have a significant impact (1–1.6%). In this way, the response of Switchgrass plants to amendment application was better than Miscanthus, which contributed to an increase in biomass yield from 7 t DM ha⁻¹ (control) to 15–17 t DM ha⁻¹ (sewage sludge). In Miscanthus, the maximum yield (12.4–13.3 t DM ha⁻¹) was achieved using mineral fertilizer and double dose of sludge (Fig. 17). Thus, for Switchgrass, the most promising amendment is only sewage sludge. For Miscanthus, the use of sewage sludge in amount of 10–20 t ha⁻¹ and mineral fertilizers is optimal.

²⁶ Anderson E. Arundale R., Maughan M., Olandeinde A., Wycislo A., Voigt T. Growth and agronomy of *Miscanthus × giganteus* for biomass production. *Biofuels*. 2011. Vol. 2(1). P. 71–87. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.80>

²⁷ Mitchell R., Vogel K., Kenneth P., Uden D.R. The feasibility of switchgrass for biofuel production. *Biofuels*. 2012. Vol. 3(2). P. 47–59. <http://digitalcommons.unl.edu/ncfwrustaff/169>

²⁸ Kalinina O., Nunn Ch., Sanderson R., Hastings A.F.S., Weijde T., Özgüven M., Tarakanov I., Schüle H., Trinidad L.M., Dolstra O., Schwarz K., Iqbal Y., Kiesel A., Mos M., Lewandowski I., Clifton-Brown J.C. Extending *Miscanthus* cultivation with Novel Germplasm at six contrasting sites. *Frontiers in Plant Science*. 2017. Vol. 8. P. 1–15. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.00563>

²⁹ Marra M., Keene T., Skousen J., Griggs T. Switchgrass yield on reclaimed surface mines for bioenergy production. *J. Environ. Qual.* 2013. Vol. 42(3). P. 696–703. doi:10.2134/jeq2012.0453

³⁰ Scagline S., Skousen J., Griggs T. Switchgrass and miscanthus yields on reclaimed surface mines for bioenergy production. *Journal American Society of Mining and Reclamation*. 2015. Vol. 4(2). P. 80–90. <http://doi.org/10.21000/JASMR15020080>

³¹ Cherney J.H., Cherney D.J.R., Paddock K.M. Biomass Yield and Composition of Switchgrass Bales on Marginal Land as Influenced by Harvest Management Scheme. *Bioenergy Research*. 2018. Vol. 11(1). P. 34–43. <https://doi.org/10.1007/s12155-017-9875-y>

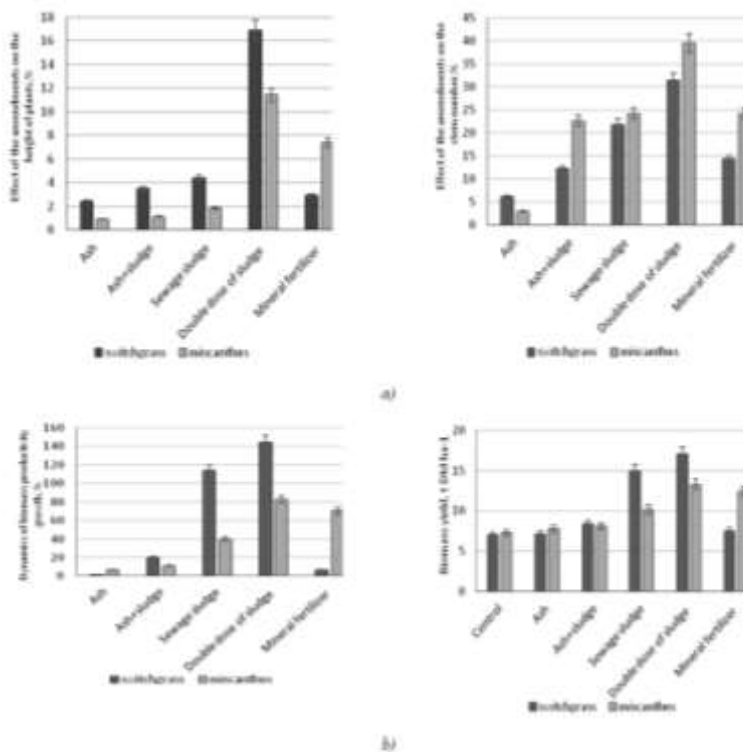


Fig. 17. Effect of the amendments on the growth parameters of 3-year-old plants of Switchgrass and Miscanthus, % (a) and effect of the amendments on the biomass yield of 3-year-old plants of Switchgrass and Miscanthus grown on reclaimed lands (b)

Switchgrass and Miscanthus are promising potential agents for long-term remediation of soils contaminated with heavy metals^{32,33}. In turn, various

³² Zhang Ch., Guo J., Lee D.K., Anderson E., Huang H. Growth responses and accumulation of cadmium in switchgrass (*Panicumvirgatum* L.) and prairie cordgrass (*Spartinapectinata* Link). *RSC Advances*. 2015. Vol. 102 (5). P. 83700–83706. <https://doi.org/10.1039/C5RA13073E>

³³ Korzeniowska J., Stanislawski-Glubiak E. Phytoremediation potential of *Miscanthus × giganteus* and *Spartina pectinata* in soil contaminated with heavy metals. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. Vol. 22(15). P. 11648–11657. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4439-1>

amendments can affect the absorption capacity of plants, increasing or decreasing the heavy metals uptake^{34,35,36,37,38}.

In our experiment, the content of Mn and Fe was the highest in plant biomass (Table 9). In the control plot, the content of heavy metals in the biomass of *Miscanthus* was higher than in *Switchgrass* by 20–30%. On the plots with amendments, the content of Mn and Zn was also higher in *Miscanthus*. At the same time, Cu and Pb accumulated more intensively in *Switchgrass* biomass. It was detected that the amendment application modified the physicochemical properties of soil, thereby enhancing the availability of heavy metals in the soil and increasing their accumulation in biomass (Fig. 18).

The mineral fertilizer use had the least effect (from 0.1% to 90% for *Miscanthus* and from 32% to 48% for *Switchgrass*). The addition of double dose of sewage sludge had the most significant effect and caused an increase in content of heavy metals by 90–165% for *Miscanthus* and by 124–333% for *Switchgrass* compared to the control. It was detected during analyzing heavy metals content in the *Miscanthus* biomass that amendments affect Mn accumulation most intensively. Greatest effect was noted for Cu in the *Switchgrass* biomass.

The application of the amendments led to an increase in heavy metal uptake by the *Miscanthus* and *Switchgrass* biomass (Fig. 19).

In control, the level of heavy metals uptake was higher in *Miscanthus* compared to *Switchgrass*. The introduction of amendments has changed this ratio. The introduction of mineral fertilizers, ash and mixture of ash and sewage sludge contributed to an increase in the uptake of Zn, Cu and Pb by the biomass of both plant species on average 1.5–2.6 times.

³⁴ Castaldi P., Santona L., Melis P. 2005. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere*. Vol. 60(3). P. 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.098>

³⁵ Singh R.P., Agrawal M. Variations in heavy metal accumulation, growth and yield of rice plants grown at different sewage sludge amendment rates. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2010. Vol. 73 (4). P. 632–641. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.01.020>

³⁶ Pavel P.B., Puschenreiter M., Wenzel W.W., Diacu E., Barbu C.H. Aided phytostabilization using *Miscanthus sinensis* × *giganteus* on heavy metal-contaminated soils. *Science of The Total Environment*. 2014. Vol. 479–480. P. 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.097>

³⁷ Zhou H., Zhou X., Zeng M., Liao B.H., Liu L., Yang W.T., Wu Y.M., Qiu Y., Wang Y.J. Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2014. Vol. 101. P. 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.01.001>

³⁸ Antonkiewicz J., Pelka R., Bik-Małodzińska M., Żukowska G., Gleń-Karolczyk K. The effect of cellulose production waste and municipal sewage sludge on biomass and heavy metal uptake by a plant mixture. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. Vol. 25. P. 31101–31112. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3109-5>

Table 9

**Heavy metals content in the biomass
of Miscanthus and Switchgrass, mg kg⁻¹**

Metal	Control	Ash	Ash + sludge	Sewage sludge	Double dose of sludge	Mineral fertilizer
Miscanthus						
Fe	159.9±1.22	246.7±0.92	250.7±1.04	242.5±0.87	262.7±1.19	179.6±0.85
Mn	62.0±0.36	142.5±0.91	151.3±1.12	138.6±1.53	163.5±1.71	118.1±0.98
Zn	14.6±0.26	26.0±0.25	27.4±0.23	24.0±0.26	29.3±0.22	18.0±0.26
Cu	5.4±0.11	7.8±0.15	8.8±0.17	8.6±0.21	14.3±0.23	6.3±0.11
Pb	6.4±0.18	8.4±0.12	9.2±0.15	10.4±0.26	12.1±0.11	6.4±0.11
Switchgrass						
Fe	129.5±0.74	181.0±0.93	211.0±1.20	205.1±1.25	250.0±1.51	195.0±0.64
Mn	49.5±0.56	78.3±0.59	83.5±0.71	84.8±0.91	112.0±1.28	67.6±0.78
Zn	11.0±0.17	16.0±0.26	17.3±0.20	19.0±0.26	24.6±0.32	14.5±0.21
Cu	4.2±0.11	8.4±0.23	9.1±0.15	7.8±0.15	18.2±0.15	6.2±0.06
Pb	4.5±0.11	8.6±0.17	8.3±0.11	11.0±0.17	14.2±0.21	6.4±0.10

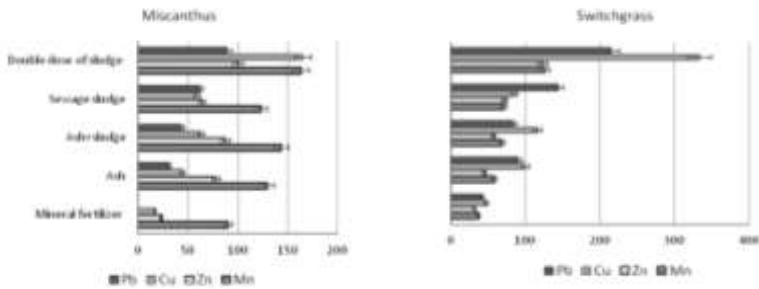


Fig. 18. The effect of the amendments applying on the content of heavy metals in plant biomass, %

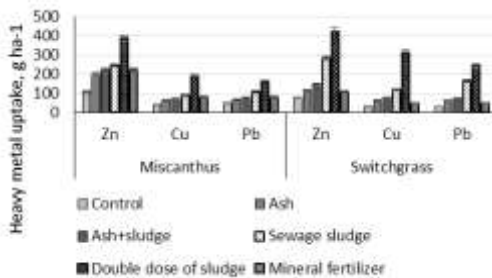


Fig. 19. Heavy metal uptake (Cu, Zn and Pb) by the 3-year-old plants of Miscanthus and Switchgrass

The application of single dose of sewage sludge enhanced the uptake of these metals by the *Miscanthus* 2.2-2.7 times, whereas for *Switchgrass* the uptake level increased 3.7-5.2 times. The applying of double dose of sewage sludge had the greatest effect. However, while in *Miscanthus* the uptake capacity was increased by 3.4–4.8 times, in *Switchgrass* it was augmented by 5.5 (Zn), 7.7 (Pb) and 10.6 (Cu) times.

It was also found that sewage sludge significantly influences the Fe accumulation in *Switchgrass* biomass. As a result, Fe uptake by the 3-year-old *Switchgrass* plants amounted to 3068.8–4280.0 g ha⁻¹, which is 23–24% more compared to *Miscanthus* (Fig. 20).

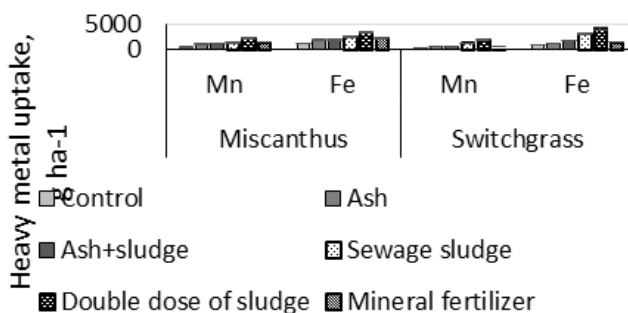


Fig. 20. Heavy metal uptake (Mn and Fe) by the 3-year-old plants of *Miscanthus* and *Switchgrass*

Thermogravimetric analysis showed that the decomposition of the biomass of both studied species occurs in two periods (Table 10). The first period consists of one stage of decomposition of volatile components and evaporation of water. The second period consists of three stages: the disruption of hemicellulose, the destruction of cellulose and lignin, and the completion of the lignin decomposition and carbonate residue burning. It was noted that the first stage of the *Switchgrass* biomass destruction was longer and the percent of weight loss was greater (by 7.4% in stems and by 30.9% in leaf biomass).

A lower content of volatile components and water was characteristic of stem biomass of both species. The stage of hemicellulose decomposition in the *Switchgrass* biomass was more active. The reaction rates in the leaves and stems were higher by 22.8% and 15.7%, respectively. At the same time, the destruction of cellulose and lignin was more intense in the *Miscanthus* biomass. More complete biomass combustion was observed in *Switchgrass*. The share of residual mass in *Switchgrass* was 7.6% (leaves) and 4.8% (stems), and in *Miscanthus* 9.55% (leaves) and 5.67% (stems). The application of soil amendments has led to changes in the thermal

characteristics of plant biomass. So, in the leaf *Miscanthus* biomass, the amount of volatile components decreased from 14.6% (variant with a double dose of sludge) to 22.8% (variant with ash). In addition, the first stage of thermolysis took place at higher temperatures.

Table 10

Thermal decomposition of *Miscanthus* and *Switchgrass* biomass

Leaves								
Stage	Miscanthus				Switchgrass			
	Interval, °C	Extremum point, °C	Maximum rate, %/min	Weight loss, %	Interval, °C	Extremum point, °C	Maximum rate, %/min	Weight loss, %
I	50–160	90	8.8	7.03	30–170	80	8.6	9.2
II	160–280	260	24.6	22.72	170–290	270	30.2	28.8
III	280–380	300	32.4	33.36	290–370	300	31.6	25.8
IV	380–540	420	10.6	27.34	370–550	420	9.4	28.6
Stems								
Stage	Miscanthus				Switchgrass			
	Interval, °C	Extremum point, °C	Maximum rate, %/min	Weight loss, %	Interval, °C	Extremum point, °C	Maximum rate, %/min	Weight loss, %
I	60–150	100	8.0	5.66	50–170	100	7.4	6.08
II	150–280	270	26.8	26.66	170–290	270	31.0	33.92
III	280–400	300	29.0	37.57	290–350	300	25.6	22.0
IV	400–580	430	9.2	24.44	350–570	420	7.0	33.2

The hemicellulose degradation interval has also shifted to higher temperatures region. As a result, the peak of this component decomposition was almost veiled by the peak of destruction of cellulose, which can be clearly seen on the DTG curves (Fig. 21).

The rate of passage of the fourth stage was 2–4 times lower compared to the control, and the share of unburned residue increased by 21–65%. Moreover in variants with amendments, the magnitude of the thermal effect was lower at almost all stages of decomposition (Fig. 22).

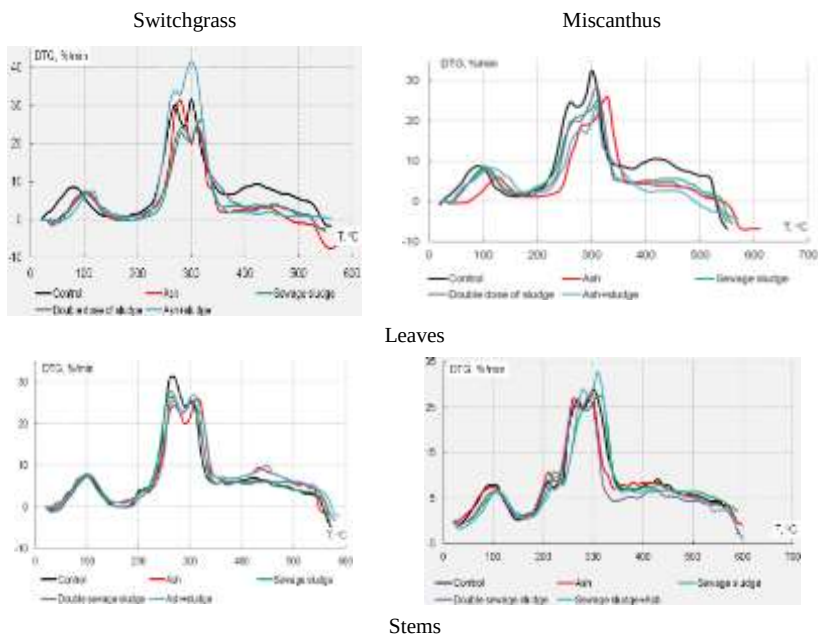


Fig. 21. DTG curves of the thermal decomposition of Switchgrass and Miscanthus biomass

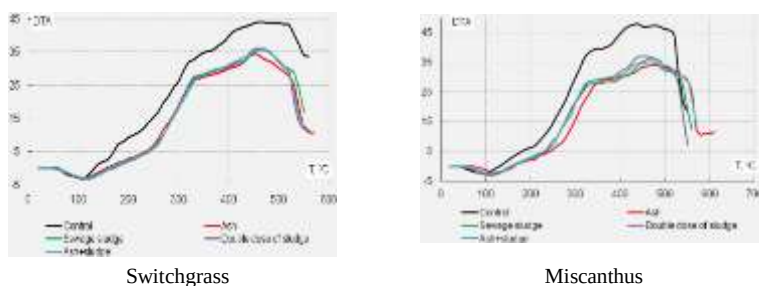


Fig. 22. DTA curves of the thermal decomposition of Switchgrass and Miscanthus leaf biomass

The destruction of hemicellulose and cellulose passed more active by 8-13% only in the ash + sludge variant. As in the case of leaf biomass, a tendency to increase the amount of unburned residue also took place.

However, the increase in ash content was small, in the range of 2.3–14.1%. The application of sunflower husk ash increased the value of this parameter by 32.9%. Under the influence of soil amendments, the content of water and volatile components decreased by 17.4–37.0% in the leaf biomass of Switchgrass. The process rates of the first stage were lower. The decomposition of hemicellulose proceeded slower by 22.5–24.5% in variants with sewage sludge. The variants “ash” and “ash + sludge”, on the contrary, was faster by 4.0–12.6%. The destruction of cellulose by the simultaneous addition of ash and sewage sludge also occurred much faster (by 31.6–70.5%) than in the control and other variants of the experiment. In all experimental variants, the lignin decomposition process was 2.2–4.7 times slower than in the control, and share of residual mass increased by 50.0–73.7%. Similarly to Miscanthus, the magnitude of the thermal effect of the control samples was higher. The first stage of thermolysis in stem Switchgrass biomass took place in a similar way in all experiment variants, and the content of volatile components decreased by 7.2–20.0%. The destruction of hemicellulose slowed down in biomass grown on plots with amendments. There were no particular differences in the stages of cellulose and lignin decomposition among the experimental and control options. The amount of unburned residue considerably increased (by 50–60%) only in the variants of “ash” and “ash + sludge”. According to the activation energy data, the biomass of Switchgrass grown without amendments (control) has greater thermal stability than Miscanthus biomass (Table 11). The addition of ash led to an increase in the thermal stability of the Miscanthus leaf biomass at the initial stage of destruction by 39.5% and at the stage of main components decomposition by 18.7%.

The effect of other amendments was insignificant. In stem biomass, thermal stability at the initial stage increased by 25% with a single dose of sewage sludge and decreased by 20% with ash. In other variants, the changes were within 14%. The influence of amendments on the thermal stability of stem biomass during the decomposition of the main components was not detected. The adding of a single, double dose of sewage sludge and a combination of sludge and ash increased the thermal stability of Switchgrass leaf biomass at the initial stage of thermolysis by 28.4%, 40.2% and 31.9%.

The values of activation energy at the stage of decomposition of the main components have not changed significantly. The use of amendments (except for a double dose of sludge) led to a significant decrease in the thermal stability of stem biomass at the initial stage of decomposition. The difference was 33.4–41.0%. Changes in this parameter during the destruction of the main components did not exceed 8%.

Table 11

**Activation energy of *Miscanthus*
and *Switchgrass* biomass thermal decomposition**

Experiment variant	Leaves		Stems	
	Activation energy, kJ/mol		Activation energy, kJ/mol	
	Initial	Main components	Initial	Main components
Miscanthus:				
Control	49.56	48.43	54.03	46.81
Ash	69.13	57.49	43.34	42.78
Sewage sludge	43.78	49.40	67.46	46.74
Double dose of sludge	47.29	50.77	46.73	46.74
Ash+sludge	51.93	53.01	61.87	52.50
Switchgrass:				
Control	55.28	51.23	78.39	52.90
Ash	56.92	54.94	49.82	54.95
Sewage sludge	71.00	58.04	46.23	48.45
Double dose of sludge	77.52	45.50	64.41	59.31
Ash+sludge	72.94	55.40	52.23	49.89

CONCLUSIONS

Natural processes of soil formation affect the fate of chemical elements in different migration chains. It was established that red-brown clay depresses the vegetation of fruit and berry plants because of low level salinization. Limestones and marl clays are characterized with unsatisfactory conditions for the spread of root systems. The sands practically do not contain elements of nutrition for plants and do not have a moisture-retaining ability. The steady decline in mineral reserves brings up the question of the search for renewable energy sources. Introduction of resource-saving and waste-free production technologies in some environmentally safe rocks will improve the efficiency some of orchard life cycles and provide reliable ways to provide stable production. On reclaimed lands, the biomass productivity of *Miscanthus* and *Switchgrass* can reach 7.0–7.3 t DM ha⁻¹. The application of various amendments leads to an increase in the parameters of vertical and horizontal growth from 2% to 40%. Thus, the yield increases to 13.3-17 t DM ha⁻¹. The greatest effect is the use of sewage sludge. Despite the fact that both *Switchgrass* and *Miscanthus* have the C₄ photosynthesis system, making them very effective in biomass production, *Switchgrass* is more drought resistant compared to *Miscanthus*. Therefore, it is able to produce above-ground biomass more efficiently under condition of insufficient water supply. The content of heavy metals in the above-ground biomass of plants grown on reclaimed lands is quite low and varies from 4.2–4.5 to 129.5–159.9 mg/kg. Heavy metals by the intensity of their

absorption by studied plants can be arranged in increasing order: Cu>Pb>Zn>Mn>Fe. The content of heavy metals in the biomass of *Miscanthus* was higher than in *Switchgrass* by 20–30%. The amendment application modified the physicochemical properties of soil, thereby enhancing the availability of heavy metals in the soil and increasing their accumulation in biomass. The addition of double dose of sewage sludge had the most significant effect and caused an increase in content of heavy metals by 90–165% for *Miscanthus* and by 124–333% for *Switchgrass*. The application of the amendments led to an increase in heavy metal uptake by the *Miscanthus* and *Switchgrass* biomass. The introduction of mineral fertilizers, ash and mixture of ash and sewage sludge contributed to an increase in the uptake of heavy metals by the biomass of both plant species on average 1.5–2.6 times. The application of a single dose of sewage sludge enhanced the uptake of metals by 2.2–5.2 times. The applying of a double dose of sewage sludge led to an increase in the uptake capacity by 3.4–4.8 times for *Miscanthus*, and by 5.5–10.6 times for *Switchgrass*. By changing soil characteristics, amendments indirectly affect the thermal behavior of *Miscanthus* and *Switchgrass* biomass. The greatest modifications are characteristic for leaf biomass and are associated mainly with the decomposition of volatile components and hemicellulose, as well as with the formation of an unburned residue. Amendments significantly affect the thermal stability of biomass at the initial stage of thermolysis. As regards the destruction of the main components (hemicellulose, cellulose and lignin), the effect of soil amendments is minimal. The substrata properties affect the thermal characteristics of the wood. Changes are manifested in the speed of reactions, the content of volatile components and changes in the ash content of wood.

SUMMARY

Profile differentiation of nutrients depends on the substrata texture, the type of water regime, redox conditions and humus state of the soil. It was very important to find out the features in changing the physical and chemical properties of rocks after they are on the earth's surface due to mining. The advantage for further use was given not only to the rock that has the best physical, mineralogical and chemical characteristics, but is suitable for growing different crops. The set of optimal options can be expanded with the improvement of apple tree plantations creation in reclaimed minelands in combination with measures of adaptive orchard husbandry development. Giant *Miscanthus* and *Switchgrass* grown on the mixture of loess-like loam and red-brown clay were studied. Five amendments were used to determine the effect of various additional fertilizers: ash of sunflower husk in amount 10 t ha^{-1} , municipal sewage sludge (10 t ha^{-1}), mixture of ash and sewage sludge (10 t ha^{-1}), a double dose of sludge (20 t ha^{-1}) and mineral fertilizer

with a balance of nutrients $N_{60}:P_{60}:K_{60}$ kg ha⁻¹. It was detected that on reclaimed lands, the biomass productivity of *Miscanthus* and *Switchgrass* can reach 7.0–7.3 t DM ha⁻¹. The application of various amendments leads to an increase in the parameters of vertical and horizontal growth from 2% to 40%. The greatest effect is the use of sewage sludge. The content of heavy metals in the above-ground biomass is quite low and varies from 4.2–4.5 to 129.5–159.9 mg kg⁻¹. The content of heavy metals in the biomass of *Miscanthus* was higher than in *Switchgrass* by 20–30%. The amendment application modified the physicochemical properties of soil, thereby enhancing the availability of heavy metals in the soil and increasing their accumulation in biomass. By changing soil characteristics, amendments indirectly affect the thermal behavior of *Miscanthus* and *Switchgrass* biomass. The greatest modifications are characteristic for leaf biomass and are associated mainly with the decomposition of volatile components and hemicellulose, as well as with the formation of an unburned residue. Moreover, amendments significantly affect the thermal stability of biomass at the initial stage of thermolysis.

REFERENCES

1. Kharytonov M., Lyadska I., Kozechko V., Kalyna V., Babenko M., Babenko V., Garmash S.M. The nitrates nutrition status assessment and management of the horticultural crops in the steppe zone of Ukraine. *ANNALS of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering*. 2019, Tome XVII. P. 127–130.
2. Scousen J., Brown C. Establishment and growth of switchgrass and other biomass crops on surface mines. *Journal American Society of Mining and Reclamation*. 2014. Vol. 3(1). P. 136–156. <https://doi.org/10.21000/JASMR14010136>
3. Ussiri D.A.N., Guzman J.G., Lal R., Somireddy U. Bioenergy crop production on reclaimed mine land in the North Appalachian region, USA. *Biomass and Bioenergy*. 2019. Vol. 125. P. 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.04.024>
4. Jakovljević M., Lilić N., Kolonja B., Knežević D., Petrić M., Tadić V., Nedić M. Biomass production as renewable energy resource at reclaimed Serbian lignite open-cast mines. *Thermal Science*. 2015. Vol. 19 (3). P. 823–835. <https://doi.org/10.2298/TSCI140626014J>
5. Nakajima T., Yamada T., Anzoua K., Kokubo R., Noborio K. Carbon sequestration and yield performances of *Miscanthus×giganteus* and *Miscanthus sinensis*. *Carbon Management*. 2018. Vol. 9(4). P. 415–423. <https://doi.org/10.1080/17583004.2018.1518106>
6. Heaton, E.A., Dohleman F.G., Long S.P. Meeting US Biofuel goals with less land: the potential of *Miscanthus*. *Global Change Biology*. 2008. Vol. 14. P. 2000–2014. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2486.2008.01662.x>

7. Boehmel C., Lewandowski I, Claupein W. *Comparing annual and perennial energy cropping systems with different management intensities. Agricultural Systems.* 2008. Vol. 96(1-3). P. 224–236. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2007.08.004>
8. Dohleman F.G., Heaton E.A., Leahey A.D.B., Long S.P. *Does greater leaf-level photosynthesis contribute to greater solar energy conversion efficiency in Miscanthus when compared to switchgrass? Plant, Cell and Environmetal.* 2009. Vol. 32(11). P. 1525–1537. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2009.02017.x>
9. Khanna M., Dhengana B., Clifton-Brown J. Costs of producing miscanthus and switchgrass for bioenergy in Illinois. *Biomass and Bioenergy.* 2008. Vol. 32(6). P. 482–493. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.11.003>
10. Sadeghpour A., Hashemi M., DaCosta M., Jahanzad E., Herbert S. Switchgrass establishment influenced by cover crop, tillage system, and weed control. *Bioenergy Research.* 2014. Vol. 7. P. 1402–1410. <https://doi.org/10.1007/s12155-014-9485-x>
11. Xiaohan Yang, Ting Li, David Weston, Abhijit Karve, Jessy L. Labbe, Lee E. Gunter, Poornima Sukumar, Anne Borland, Jin-Gui Chen, Stan D. Wulschleger, Timothy J. Tschaplinski, Gerald A. Tuskan. Innovative Biological Solutions to Challenges in Sustainable Biofuels Production. In book: *Biofuel Production-Recent Developments and Prospects*. Edited by Dr. Marco Aurelio Dos Santos Bernardes. 2011. P. 375–414. <https://doi.org/10.5772/17473>
12. Stietiya M.H., Wang J.J. Effect of Organic Matter Oxidation on the Fractionation of Copper, Zinc, Lead, and Arsenic in Sewage Sludge and Amended Soils. *J. Environ. Qual.* 2011. Vol. 40. P. 1162–1171. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0008>
13. Soudani L., Heilmeier H., Kharytonov M., Wiche O., Moschner C., Onyshchenko E., Bouchena N. (2017) Fertilization value of municipal sewage sludge for Eucalyptus camaldulensis plants. *Biotechnology Reports.* Vol. 13. P. 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2016.12.001>
14. Dauber J., Brown C., Fernando A.L., Finnan J., Krasuska E., Ponitka J., Styles D., Thrän D., Van Groenigen K.J., Weih M., Zah R. Bioenergy from “surplus” land: environmental and socio-economic implications. *BioRisk.* 2012. Vol. 7. P. 5–50. <https://doi.org/10.3897/biorisk.7.3036>
15. Brian J.A., Jackson A.P. The behavior of heavy metals in sewage sludge-amended soil. *Science of the Total Environment.* 1991. Vol. 100. P. 151–176. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90377-Q](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90377-Q)
16. Xiao R., Wang J.J., Gaston L.A., Zhou B., Park J.H., Li R., Dodla S. K., Zhang Z. Biochar produced from mineral salt-impregnated chicken manure: fertility properties and potential for carbon sequestration.

Waste Management. 2018. Vol. 78. P. 802–810. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.047>

17. Xiao R., Awasthi M.K., Li R., Park J.S., Pensky Q., Wang J.J., Zhang Z. Recent developments in biochar utilization as an additive in organic solid waste composting: a review. *Bioresour. Technol.* 2017. Vol.246. P.203–213. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.090>

18. Singh R.P., Agrawal M. Potential benefits and risk of land application of sewage sludge. *Waste Management*. 2008. Vol. 28(2). P. 347–358. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.010>

19. Broido A. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *J. Polymer of Science*. 1969. Vol. 7(3). P. 1761–1763. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.160071012>

20. Kharytonov M.M., Babenko M.G., Martynova N.V., Rula I.V., Klimkina I.I. 2018. Bioenergetic potential of switchgrass and sweet sorghum on the reclaimed lands. Development of natural sciences in countries of the European Union taking into account the challenges of XXI century: Collective monograph. Lublin : Izbeveciba “Baltija Publishing”. 2018. P. 453–474.

21. Kharytonov M., Pidlisnyuk V., Stefanovska T., Babenko M., Martynova N., Rula I. The estimation of *Miscanthus × giganteus* adaptive potential for cultivation on the mining and post-mining lands in Ukraine. *Environment Science and Pollution Research*. 2019. Vol. 26 (3). P. 2974–2986. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3741-0>

22. Clifton-Brown J.C., Lewandowski I. Water-use efficiency and biomass partitioning of three different *Miscanthus* genotypes with limited and unlimited water supply. *Ann. Bot.* 2000. Vol. 86(1). P. 191–200. <https://doi.org/10.1006/anbo.2000.1183>

23. Burli P. Forgeston E., Lal P., Billings L., Wolde B. Adoption of switchgrass cultivation for biofuel under uncertainty: A discrete-time modeling approach. *Biomass and Bioenergy*. 2017. Vol. 105. P. 107–115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.012>

24. Fike J.H., Parrish D.J., Wolf D.D., Balasko J.A., Green J.T., Rasnake M., Reynolds J.H. Long-term yield potential of switchgrass-for-biofuel systems. *Biomass and Bioenergy*. 2006. Vol. 30(3). P. 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.10.006>

25. Wulschleger S.D., Davis E.B., Borsuk M.E., Gunderson C.A., Lynd L.R. Biomass Production in Switchgrass across the United States: Database Description and Determinants of Yield. *Agronomy Journal*. 2010. Vol. 102(4). P. 1158–1168. <https://doi.org/10.2134/agronj2010.0087>

26. Anderson E. Arundale R., Maughan M., Olandeinde A., Wycislo A., Voigt T. Growth and agronomy of *Miscanthus × giganteus* for biomass production. *Biofuels*. 2011. Vol. 2(1). P. 71–87. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.80>

27. Mitchell R., Vogel K., Kenneth P., Uden D.R. The feasibility of switchgrass for biofuel production. *Biofuels*. 2012. Vol. 3(2). P. 47–59. <http://digitalcommons.unl.edu/ncfwrustaff/169>

28. Kalinina O., Nunn Ch., Sanderson R., Hastings A.F.S., Weijde T., Özgüven M., Tarakanov I., Schüle H., Trinidad L.M., Dolstra O., Schwarz K., Iqbal Y., Kiesel A., Mos M., Lewandowski I., Clifton-Brown J.C. Extending *Miscanthus* cultivation with Novel Germaplasm at six contrasting sites. *Frontiers in Plant Science*. 2017. Vol. 8. P. 1–15. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.00563>

29. Marra M., Keene T., Skousen J., Griggs T. Switchgrass yield on reclaimed surface mines for bioenergy production. *J. Environ. Qual.* 2013. Vol. 42(3). P. 696–703. <http://doi.org/10.2134/jeq2012.0453>

30. Scagline S., Skousen J., Griggs T. Switchgrass and miscanthus yields on reclaimed surface mines for bioenergy production. *Journal American Society of Mining and Reclamation*. 2015. Vol. 4(2). P. 80–90. <http://doi.org/10.21000/JASMR15020080>

31. Cherney J.H., Cherney D.J.R., Paddock K.M. Biomass Yield and Composition of Switchgrass Bales on Marginal Land as Influenced by Harvest Management Scheme. *Bioenergy Research*. 2018. Vol. 11(1). P. 34–43. <https://doi.org/10.1007/s12155-017-9875-y>

32. Zhang Ch., Guo J., Lee D.K., Anderson E., Huang H. Growth responses and accumulation of cadmium in switchgrass (*Panicum virgatum* L.) and prairie cordgrass (*Spartina pectinata* Link). *RSC Advances*. 2015. Vol. 102 (5). P. 83700–83706. <https://doi.org/10.1039/C5RA13073E>

33. Korzeniowska J., Stanislawska-Glubiak E. Phytoremediation potential of *Miscanthus × giganteus* and *Spartina pectinata* in soil contaminated with heavy metals. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. Vol. 22(15). P. 11648–11657. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4439-1>

34. Castaldi P., Santona L., Melis P. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere*. 2005. Vol. 60(3). P. 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.098>

35. Singh R.P., Agrawal M. Variations in heavy metal accumulation, growth and yield of rice plants grown at different sewage sludge amendment rates. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2010. Vol. 73(4). P. 632–641. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.01.020>

36. Pavel P.B., Puschenreiter M., Wenzel W.W., Diacu E., Barbu C.H. Aided phytostabilization using *Miscanthus sinensis × giganteus* on heavy metal-contaminated soils. *Science of The Total Environment*. 2014. Vol. 479–480. P.125–131. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.097>

37. Zhou H., Zhou X., Zeng M., Liao B.H., Liu L., Yang W.T., Wu Y.M., Qiu .Y., Wang Y.J. Effects of combined amendments on heavy metal

accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2014. Vol. 101. P. 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.01.001>

38. Antonkiewicz J., Pełka R., Bik-Małodzińska M., Żukowska G., Gleń-Karolczyk K. The effect of cellulose production waste and municipal sewage sludge on biomass and heavy metal uptake by a plant mixture. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. Vol. 25. P. 31101–31112. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3109-5>

Information about authors:

Kharytonov M. M.,

Doctor of Agricultural Sciences, Professor,
Professor Soil Science and Farming Department
Dnipro State Agrarian and Economics University
25, Yefremov str., Dnipro, 49000, Ukraine

Martynova N. V.,

Dr., Candidate of Biological Sciences,
Head of the Natural Flora Laboratory of the Botanical Garden
Oles Honchar Dnipro National University
72, Gagarin av., Dnipro, 49000, Ukraine

Babenko M. G.,

Dr., Candidate of Agricultural Sciences,
Chief of Land Reclamation Station
Dnipro State Agrarian and Economics University
25, Yefremov str., Dnipro, 49000, Ukraine

Rula I. V.,

Dr., Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor of Chemistry Department
Dnipro State Agrarian and Economics University
25, Yefremov str., Dnipro, 49000, Ukraine

BIOCHAR FROM PLANT MATERIALS WITH A HIGH ABILITY TO DEGRADE OIL PRODUCTS

Khokhlov A. V.

INTRODUCTION

Today, of particular interest is the development of biosorption complexes based on plant materials biomodified by the natural complex of microorganisms-destroyers of various pollutants. The natural complex of microorganisms has a wide spectrum of action. The development of a technology for producing a biologically active environmentally friendly sorbent based on plant materials is a promising direction for eliminating oil pollution of water and soil. A study of the adsorption, physico-chemical conditions for the interaction of the sorption matrix with the immobilization of destructive destructive microorganisms has confirmed the advantages of using such biosorption complexes. Moreover, sorption methods are widely used to isolate and concentrate microbial cells of a certain direction. The use of sorbents that absorb biomolecules well and easily precipitate from solutions accelerates the extraction of promising natural microbial cultures capable of using one or another pollutant.

At the development of bioactive oil sorbents it is necessary to take into account both physico-chemical sorbent properties and specificity of oil-oxidative microflora. It is known that in the processes of self-purification of natural environment from the oil pollution the leading part belongs to the natural microorganisms. They own high plasticity and have powerful ferment systems, owing to which the pollutants are mineralized and destructed. Immobilization of the oil absorbing sorbent of oil-oxidative microorganisms (OOM) on the surface allows obtaining of the sorption materials of biodestructive type. The sorbent represents the carrying microorganism matrix. The nature of matrix, on which OOM immobilization is executed, effects on the process of destruction of oil products. An effective sorbent – a carrier of microorganisms-destroyers should have directed adsorption ability with respect to a pollutant, meet the requirements for absorbents of a certain type, and also be biocompatible.

1. Bioactive oil sorbents based on plant materials

Carbon sorbents based on pyrolyzate of cellulose-containing raw materials (wood) among powdered sorbents of natural origin have satisfactory absorption capacity with respect to oil and oil products of various compositions, and most importantly are biocompatible. The surface

properties of the carbon material were evaluated by indicators determined according to standard methods: specific surface area; the content of acid and carbonyl groups; restoring ability. The concentrations of the adsorbed substance were determined by the gravimetric method and from the calibration graphs by the methods of photometry, UV spectrometry. Based on the results obtained, the physicochemical parameters of the wood pyrolysis process were calculated and the optimal conditions for the production of carbon material were determined. Investigations of some of them have revealed a sufficiently strong intermolecular interaction with the adsorbed substance, which indicates the possibility of regulating the adsorption properties of the carbon material at the production stage. The most important advantages of carbon materials are their resistance and stability in aggressive environments, the ability to adjust the parameters of the porous structure over a wide range. Another advantage is surface inertness, which eliminates the occurrence of unwanted adverse reactions. The biocompatibility of the matrix and microorganisms allows the use of biochar in environmental technologies. It has been established that a biochar based on a pyrolyzate of conifers (pine, fir, spruce) has the best sorption characteristics for oil. The increased content of resinous substances of pine wood during pyrolysis (thermal oxidation) contributes to better hydrophobization of the surface of the formed biochar and the formation of an oleophilic surface. Studies^{1,2}, showed that the immobilization of oil-oxidizing microorganisms on such a carbon matrix several times increases the destructive ability of microorganisms (Fig. 1) in comparison with other sorbents that are carriers of microorganisms of oil destructors. Sorption properties of sorbents directly depend on the characteristics of raw materials and type of post-processing.

The prospects for using corn-cobs for biochar are due to the fact that its main chemical components are: cellulose, lignin and polysaccharides (pentosans and hectosans).

¹ Chernykh M.S., Sadchikov A.V. Oil destruction and bio-remediation. *Modern problems of science and education*. 2016. No 5. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=25214>

² Ivasishin P. Liquidation of oil spillage consequences by bio-decomposing sorbents. *Ekologiya proizvodstva*. 2009. № 5. P. 67–69.

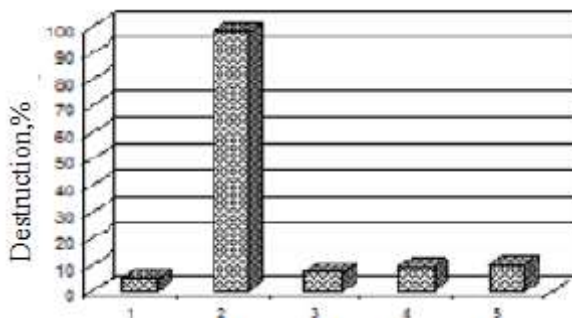


Fig. 1 Efficacy of petroleum products degradation: 1 – complex of oil-oxidative microorganisms (OOM) (the filtrate of culture fluid); 2 – OOM on the carbon matrix; 3 – OOM on the perlite; 4 – OOM on the peat; 5 – OOM on the hydrophobic aerosol

Table 1

The comparative chemical content of wood and corn cobs

Components	The percentages of the components			Note
	Pine	Oak	Corn cobs	
Cellulose	41,93	44,17	30-34	Data from Kenig and Becker as a percentage of dry wood
Lignin	29,52	23,93	15-17	
Hexosans	12,78	4,06	12-15	
Pentosans	10,80	24,60	17-20	
Resin and wax	3,17	0,68	-	
Proteins	1,27	1,62	1,58	
Ash	0,53	0,94	0,96	

The high content of cellulose and lignin in the structure of corn cobs is similar to the wood in content (Table 1) that allows considering the obtainment of similar carbon material in the process of pyrolysis possible. The data stated in Table 1 evidences about difference between coniferous and broad-leaved types of wood. The coniferous types contain a little more lignin, hextozans and tar. The corn cobs doesn't contain tarry matters. So the obtainment of hydrophobic oil absorbing carbon sorbent requires special approach to preparation of the source raw material and introduction of pyrolysis process. At studying of the properties of corn cobs three its parts, which are distinguished according to the morphological properties: wood ring, cells with scaly crust and core were introduced (Fig. 2).

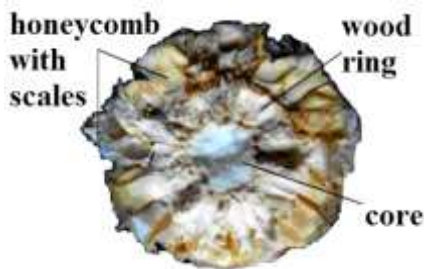


Fig. 2. Structure of corn cobs

The study of peculiarities of wood ring structure showed the presence of developed system of equally distributed hollow pivotal canal (capillaries) with diameter 11.00 – 64.28 μm , considerably exceeding the thickness of wall sized³ from 1.5 – 4.5 μm . The capillaries have the round form and frequently characterize the expressed spiral or ring structure of walls. Based upon this data it is able to suggest the possibility of effective weight transfer in the structures of studied objects that tells about prospect of sorbent obtainment on their basis. The sorption properties of corn cobs and its separate parts were evaluated according to such criteria as floatability, hydrophoby, oil-receptivity and range of working temperatures⁴. The study of different parts of corn cobs showed that the biggest floatability belongs to cob core and cell with scaly crust (more than 70 hours), the smallest – to wood ring. At study of interaction of corn cobs and oil products it was determined that all parts are oil-receptive. For experiment such oil products as oil, diesel oil and processed motor oil were taken. Owing to the structure of closed pores, filled with air, the corn cobs owns high floatability that allows keeping itself on the water surface more than 50 hours.

The results of study showed that the biggest sorption ability belongs to cells with scaly crust and core, but the whole corn cobs owns the sufficient sorption capacity in relation to oil and oil products (Fig. 3, a). The studies on temperature treatment effect of the different corn cobs on sorption properties in relation to oil were studied. In the process of experiment it was established that pyrolyzed primary raw material (corncoobs) has the considerable better indicators of oil-receptivity of surface and sorption properties (Fig. 3, b) in relation to oil. The measurements of statistical angle of material moistening confirmed the change of hydrophoby and

³ Abdel Nasser A., Hendavv El., Samra S.E., Girgis B.S. Adsorption Characteristics of activated carbons obtained from corncoobs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. In addition, Eng. Aspects*. 2001. P. 180–209.

⁴ Tsai W.T., Chang C.Y., Lee S.L. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Corn Cob. *Ibid.* 1997. № 35. P. 1198–1200.

oil-receptivity degree of the surface of primary corn cobs after treatment (pyrolysis).

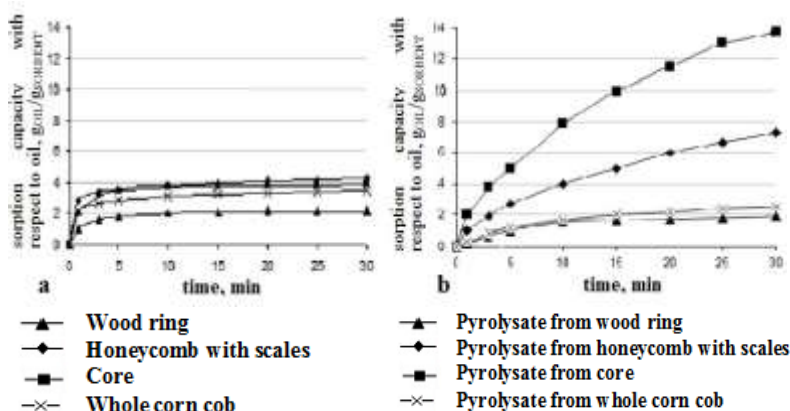


Fig. 3. Oil capacity of separate parts of corn cobs of the primary raw material (a) and pyrolyzed (b) one

The different parts of the ears of corn are either hydrophilic or (ring part) hydrophobic. However, the creation of sorbents based on individual parts of the ears of corn does not seem appropriate; the use of whole ears of corn is real. Pyrolysis of corn cobs increases the degree of hydrophobicity of the material. Upon receipt of the oil-absorbing biochar taking into account further bioactivation, whole corn cobs were used. Obtaining a carbon sorbent from ears of corn has a number of technological features. The sorption capacity of the obtained biochar in relation to oil depends on the parameters of the pyrolysis process of corn cobs and the conditions for the preparation of raw materials. The thermal treatment (pyrolysis) of cellulose-containing raw materials allows the porous structure of the obtained carbon material to be formed and stabilized, as well as to obtain a large volume and a large total proportion of meso and macropores responsible for the absorption of oil. The temperature and duration of pyrolysis affect the sorption properties of pyrolyzate. Pyrolysis of corn cobs in a strictly functional mode allows to obtain a carbon sorbent with properties based on it in relation to oil and oil products. The pyrolysis of cellulose-containing raw materials is the decomposition of the source material (wood, plant residues) when heated to a certain temperature without air access with the formation of gaseous (liquid) products, as well as solid residues – coal. The final product of complete raw material pyrolysis is almost clean carbon, contained a few potassium, sodium, calcium magnesium and ferric oxides in the form of

impurities. The free radical reaction of thermal destruction of hemicelluloses, cellulose and lignin, taking place in accordance with 200–260, 240–350 and 250–400 °C lies in the basis of pyrolysis. The thermal treatment at temperature lower than 250°C doesn't allow obtaining the stable porous structure. For such material heating at the next usage can lead to change of parameters of porous structure. The thermal treatment at temperature over 400°C leads to some reduction of total volume and change of part of meso- and macropores from the total volume of pores. The structural and chemical transformations in the process of pyrolysis of cellulose containing primary raw material conditions the properties of the obtained carbon material. At thermal oxidation of the primary material in the oxygen-free atmosphere the amorphous carbon is formed. The amorphous modification of carbon in the coal from such raw material was proved before^{5,6}. If the time of pyrolysis is not enough, the X-ray (Fig. 4) two wide gallos, typical for cellulose with max 5, 52 and 3, 97 Å⁰, are detected amorphous coal structure, ashes formation, crystallization of inorganic. The increase of pyrolysis time and temperature over 400°C leads to destruction of compounds properties of carbon material from the corn cobs at the different conditions.

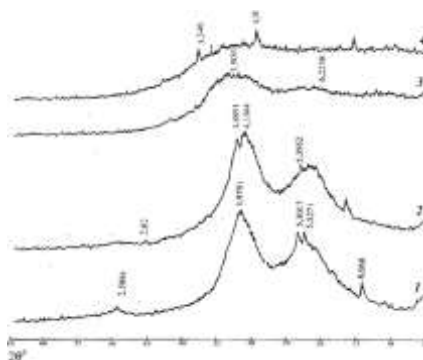


Fig. 4 Diffraction patterns of pyrolysate from corn cobs: 1 – feedstock; 2 – 250°C, 30 min.; 3 – 350°C, 30 min.; 4 – 400°C, 30 min.

The optimal conditions of pyrolyzate of the raw material were established in the laboratory conditions for obtainment of the qualitative oil

⁵ Lehmann J., Joseph S. Biochar for Environmental Management: An Introduction / ed. by. Biochar for Environmental Management: Science and Technology. London : Routledge 2009. P. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.4324/9781849770552>

⁶ Khokhlov A.V. et al Vydalennya naftovykh plivok iz poverkhni vody bioaktivnyymi vuhletsevyymi sorbentamy v prysutnosti BIOPAR. *Dopovidi NANU*. 2005. No. 3. P. 189–192.

absorbing carbon material, used as matrix for immobilization of oil oxidative microorganisms.

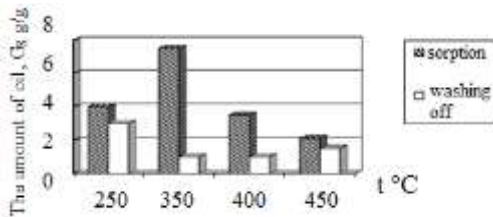


Fig. 5. Influence of pyrolysis temperature on the sorption properties of carbon sorbent from corn cobs

The optic temperature of pyrolyzate – 300–350 °C, and the pyrolysis is 25–30 min. The oil capacity has the extreme dependence on the pyrolysis time and temperature and achieves the values 5–7,5g/g.

The fraction pyrolyzate content also effects on sorption characteristics of carbon sorption matrix. The study of absorption kinetics and washing the absorbed oil from the surface of carbon material from the corn cobs of different disperse content confirmed this dependence. If the fraction with diameter of particles less than 0.25 mm (to 30–40%) prevails in the pyrolyzate, and the sorbent with diameter 0.25–0.5 mm to 25–30% has the retaining capacity in comparison to pyrolyzate, where small fractions (less 0.25 mm) amount to 15%. At that the primary oil capacity of pyrolyzate has equally valuable meanings.

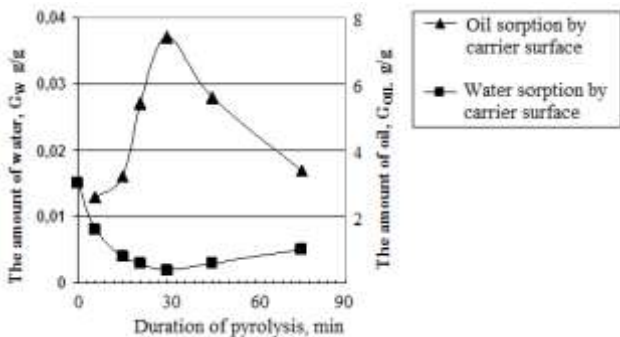


Fig. 6. Influence of duration pyrolysis on the absorption capacity of the carbon material from corn cobs (tp = 350°C)

The adsorption properties of carbon material are determined by porous structure and chemical nature of surface. The basic characteristics of porous structure of carbon materials are the volume of pores and their distribution according to the sizes. These materials own the high solidity, and developed transitive porosity.

The carbon sorbents on the pyrolyzate of cellulose raw material are characterized with polydisperse porous structure, which have different pores with certain interval of size. At the study of carbon sorbent programmes, the insignificant reduction of the volume and specific surface of mesopores (2–50 nm) and macropores (> 50 nm) in the carbon sorbent from corn cobs was detected according to the data of mercury porosimetry.

The distribution of pores according to equivalent radiuses of pores of carbon material, obtained from the wood raw material and corn cobs (curves 1 and 2) are almost similar (Fig. 7). The parameters of raw material pyrolysis process from the corn cobs and wood are almost identical.

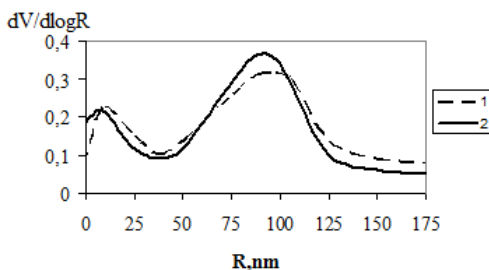


Fig. 7. View of pores of carbon sorptive material-based on pyrolyzate corn cobs -1 and -2 pyrolyzate from wood

The general porosity of carbon material and distribution of pores according to sizes depends on the pyrolysis temperature and way of previous preparation of raw material – corn cobs. The exit of solid carbon product also depends on these conditions. The maximal exit of carbon material with optimal values of oil capacity is observed at the pyrolysis temperature values 300–350°C.

The nature of carbon sorbent surface affects both on sorption properties, and on the possibility and character of immobilization of microorganisms – oil destructors on the surface of sorption material. The reactive capable groups are created in the process of formation of carbon material at pyrolysis of cellulose containing material on the coal surface. The concentration of the functional (carboxyl and phenol) groups on the carbon material surface

conditions the ability to retain biomolecules on the surface owing to covalent connection or due to $-\text{COOH}$ -, $-\text{COCl}$ -, $-\text{NH}_2$ -, $-\text{N}_2^+$ и $-\text{NCO}$ – groups⁷.

IR-spectroscopic studies of carbon sorbent from the corn cobs showed the reduction of band intensity ($1200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$), responsible for fluctuations of phenol groups and band intensity ($1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$), typical for carboxyl groups at bioactivation of primary sorption matrix⁸. The surface interaction of sorption matrix with oil destructing biocomplex takes place. This fact confirms the possibility of using carbon material from corn cobs to obtain a bioactive oil-absorbing sorbent of a destructive type, similar to a biosorbent from wood.

The study of structural characteristics of primary carbon sorption matrix and bioactivated one from the corn and wood raw material showed the similar changes of specific surface and quantity of protogene oxygen containing functional groups (Table 2). The absorbed biomolecules are retained on the carrier surface owing to Van der Waals forces, hydrogen connections and hydrophobic interaction.

The peculiarities of obtainment of carbon sorbent from the corn cobs, as it was stated above, were also conditioned by the content of this raw material. The studies conducted earlier showed that at pyrolysis of coniferous wood the tarry matters are separated. Thermal oxidation of the pine-tree allows obtaining the charcoal in the functional regime, where the framework is saturated with tar. Unsaturated carbon atoms are connected with molecules of tarry matters. At that the surface of carbon, obtain at pyrolysis of coniferous wood, become hydrophobic and shows oil-receptive properties⁸. So, pyrolyzate has better sorption characteristics in relation to oil.

As the corn cobs in the pyrolysis process doesn't separate tarry matters, the additional material treatment with water-repellent agent was conducted at preparation of raw material from the corn cobs. Hydrophobization adds hydrophoby and humidity resistance to the material. Water-repellent agent must: have high chemical and atmospheric stability; be cost-effective and sage for a human. Application of synthetic tars, paraffins, and oil chemistry products doesn't satisfy the above listed characteristics.

Hydrophobization is applied on porous materials for enhancement of their hydrophoby and provision with oil-receptive properties. The contents on the basis of silicon compounds form the thinnest unwashed film adding the oil-receptive properties to the surface in the pores and on the material surface.

⁷ Ostrovidova G.U., OV Denisova O.V., Fadeeva I.I. Investigation of Properties of dispersed carbon carriers of biologically active substances. *J. Fiz.Chemistry*. 1990. № 8. P. 2157–2161

⁸ Khokhlov A., Khokhlova L. Carbon Sorbent of Destructive Type Based on Wood Biochar for Removal of Oil Pollution. *J. Environ Anal Toxicol*. 2018. T. 8 (4): 576. DOI: 10.4172 / 2161-0525.1000576

Table 2

**Structural characteristics of the original carbon matrix
and bioactivated matrix from wood and corn cobs**

The indicator	Carbon sorptive matrix		Bioactivated carbon sorbent	
	From wood	From corn cobs	From wood	From corn cobs
Specific surface, m ² /g	60-80	55-70	45-55	40-52
Static exchange capacity for NaOH, mg-equ/g	5,1	4,8	3,5	3,1
Vs(C ₆ H ₆), sm ³ /g	0,12	0,11	0,08	0,07
Vs(H ₂ O), sm ³ /g	0,08	0,08	0,05	0,04

Notes: Vs (C₆H₆) – porosity, pore volume expressed as sorption on benzol; Vs (H₂O) – porosity, expressed as sorption water pore volume; SEC – static exchange capacity

Polyhydroxyloxane-type organic silica compounds in various dilutions were used as a surface hydrophobizing agent to obtain a hydrophobic carbon material from corn cobs. When the surface is hydrophobized with solutions of organic silica compounds, which have a sufficiently low viscosity and surface tension, they penetrate deeply into very small pores of the material. The penetration depth is much higher since the surface tension and viscosity of the water-repellent agent are lower and the porosity of the material is higher.

Table 3

**Comparative structural and sorption characteristics of a biochar based
on wood and corn cobs under hydrophobization conditions
(pyrolysis temperature – 350⁰C, pyrolysis time – 30 min.)**

The indicator	The type of pyrolysate		
	Pine	Corn cobs without liquid for hydrophobisation	Corn cobs processed by liquid for hydrophobisation
Hydrophobicity, %	98–95	20–30	80–90
Sorption capacity with respect to oil, g oil/ g sorbent	8,0–10,0	2,0–3,0	6–7,5
Static exchange capacity, mg-equ/g (SEC)	3,2–5,1	2,1–2,5	2,2–2,9
Specific surface, m ² /g	60–80	50–60	45–65
Vs(H ₂ O), sm ³ /g	0,08–0,10	0,11–0,13	0,07–0,09
Vs(C ₆ H ₆), sm ³ /g	0,09–0,12	0,08–0,12	0,07–0,11

The optimal conditions for the pyrolysis of raw materials based on corn cobs to establish a high-quality oil-absorbing biochar used as a matrix for immobilizing oil-oxidizing microorganisms are established. The optimal pyrolysis temperature is 300–350°C, and the pyrolysis time is 25–30 minutes with the obligatory treatment of primary corn cobs with a water-repellent composition (Table 3).

The biochar based on pine pyrolyzate has a number of improved structural characteristics (COE, BC (C₆H₆), BC (H₂O)) and oil absorption capacity. Determining the suitability of sorption material for a specific purpose, namely, to obtain an oil-absorbing bioactive sorbent, requires a study of their physicochemical characteristics. Establishing a relationship between the structural features and sorption properties of the material determines its use both as an oil-absorbing sorbent and as a carrier for immobilizing oil-oxidizing microorganisms in the creation of biodestructive oil sorbents. The biochar quality criteria are sorption properties, which were evaluated by oil conductivity (the number of grams of oil absorbed by one gram of sorbent) and which retains the ability of absorbed oil on the surface.

The porous structure and chemical nature of the surface of the biochar matrix based on the pyrolyzate of cellulose-containing raw materials of both wood and corn cobs determines its sorption properties with respect to petroleum hydrocarbons. However, the dominant factors in the relationship between the carbon material and oil are hydrophobic interactions. According to, intermolecular interaction plays a significant role in adsorption phenomena, where the main role belongs to nonpolar hydrophobic groups⁹. The specific features of hydrophobic interaction are explained by the physical nature of the surface. The physical nature of the hydrophobic interaction has three main detection criteria. The first criterion is the weakening (or intensification) of hydrophobic interaction by introducing appropriate electrolytes into the system. The second is the weakening of hydrophobic interaction with organic solvents. Third, increased hydrophobic interaction with increasing temperature.

Water – oil – biochar is a heterogeneous system. The hydrophobic interaction in such a system depends on the nature of the sorbent particles and the degree of their hydrophobicity. Pine pyrolyzate is characterized by 98% hydrophobicity, and corn cobs pyrolyzate without hydrophobizator has a hydrophobicity of up to 30%, but when using a hydrophobicizer, hydrophobicity reaches 90%. The behavior and properties of the system in which hydrophobic particles are present are determined by the complete hydrophobic interaction between the hydrophobic particles of the carbon sorption material and oil hydrocarbons.

On fig. 8 shows the oil resistance biochar matrix with increasing ambient temperature from normal conditions 20°C to 50°C. An increase in temperature leads to an increase in the sorption capacity of the material (third criterion) due to an increase in hydrophobic interaction. The introduction of an organic solvent into the system (CCl₄) reduces the sorption capacity of the biochar absorbent (second criterion). These studies confirm the presence of hydrophobic interaction of biochar-sorbent-oil, as the main factor in the oil absorption capacity of the sorption material.

⁹ Khokhlov A., Strelko V., Khokhlova L. Physico-chemical features of bioactive carbon sorbents for oil. *Chemistry and Chemical Technology*. 2018. Vol. 12. No. 3. P. 337340 DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.337>

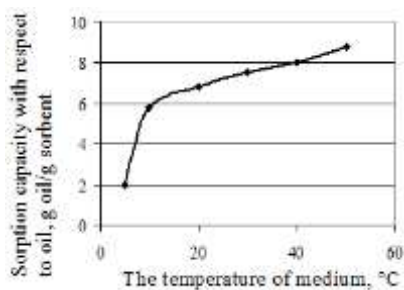


Fig. 8. Influence of environmental temperature on the ability to absorb oil by carbon material made from corn cobs

Studies of the structural and sorption properties of biochar obtained by pyrolysis of corn cobs, compared with biochar, obtained from coniferous wood for biosorbent, indicate the possibility of using such a material as a matrix for immobilization of oil destructive microorganisms in the production of bioactive oil bio sorbents.

In fig. 9 presents the results of electron microscopic studies of a primary sorption matrix based on pyrolyzate of corn cobs and during the immobilization of oil destructive microorganisms. The images show an active process of oxidative microflora growth in the presence of oil (photo 3). This fact indicates the possibility of using corn cobs in obtaining a biosorbent of a destructive type for oil.

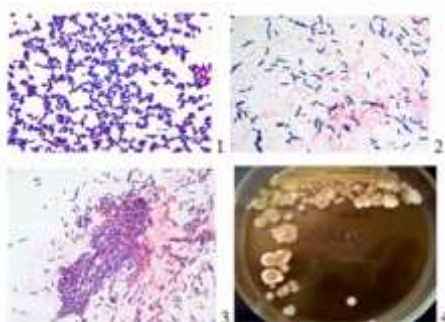


Fig. 9. The growth of oil-destroying microorganisms during immobilization on a carbon carrier from ears of corn: 1) biochar; 2) biochar with immobilized MO without oil; 3) biochar with immobilized MO in oil; 4) the growth of isolated MO-destructors on petroleum jelly in the environment of meat-peptone agar

A biochar based on corn cobs pyrolyzate absorbs oil and oil products and exhibits biocompatibility with oxidizing microorganisms. Moreover, in all measures related to eliminating the effects of oil pollution and restoring oil-polluted ecosystems, it is necessary to rely on the main principle: not to damage the ecosystem to a greater extent than damage already done to it. pollution. An oil sorbent based on the pyrolyzate of corn cobs and microorganisms immobilized (fixed) on its surface (oil destructors extracted from natural objects) ensures the environmental safety of using such a biosorption complex. An integrated approach to solving the problem of eliminating oil pollution – sorption + oil destructors can increase the efficiency and environmental friendliness of work.

2. Features of the immobilization of microorganisms – destructors of oil on biochar surface

A biochar from gastronomic raw materials is sorption active both for oil and for microorganisms-destructors of oil. These properties determine the possibility of its use as a matrix for immobilization of a microbial oil-oxidizing complex. The quality and destructive activity of bioactive sorbents depends not only on the choice of carrier type, but also largely on the type that destroys the ability of microorganisms, as well as on the method of their immobilization. A natural consortium of effective oil-oxidizing microorganisms includes aerobic and microaerophilic species with similar dynamic relationships. Under natural conditions, the positive properties of combined microorganisms accumulate. If there is an organic nutrient (oil), there is a continuous reproduction of bioculture, generating the useful power of the biocomplex for cleaning the environment from oil products. The development of microorganisms and the intensity of their activity are determined by environmental conditions^{10,11}. The leading factors are the composition of hydrocarbons, temperature and the rate of water exchange in the environment. To obtain a microbial complex of natural origin, studies were conducted on the isolation, selection of oil-oxidizing microbiota from samples of oil-contaminated soils, wastewater, oil traps of sewage treatment plants, silt deposits of oil sludge collectors, sediments from sedimentation tanks of used drilling fluids of industrial oil facilities. Our studies of the presence of oil-oxidizing groups of microorganisms in various objects of pollution showed that wastewater samples were populated by OOM in the amount of 440-780 thousand cells per 1 ml. The number of hydrocarbon-oxidizing microorganisms in soil samples did not differ significantly – 120–670 thousand cells per 1 g of soil. Microorganisms are also widespread in oil-contaminated

¹⁰ Volde M.I. The ecological mechanism of the action of glucose on the activity of hydrocarbon-oxidizing microorganisms in the soil / Abstract. diss. Moscow State University. 2002. 25 p.

¹¹ Patent No. 43965A UA.. A consortium of microorganisms for the purification of surface water environments and soils from oil and oil products. Khokhlova L.I., Shvets D.I., Khokhlov A.V. Publ. 01/15/2002. Bull. № 1

drilling fluids, their number is 400–460 thousand cells per 1 g, in the sediment of oil sludge collectors – 440–610 thousand cells per 1 g. Wastewater, oil-contaminated soil, spent drilling fluids, sedimentation reservoir sludge is a constant component of microbial cenosis and a source of supply for OOM. OOM accumulative cultures were grown on ordinary elective media at temperatures of 32–35⁰ C and 20–25⁰C, taking into account the optimum of their development. The ability of microorganisms to assimilate hydrocarbons of aliphatic and aromatic series was determined on an agarized mineral medium in the presence of one or another hydrocarbon oil. Adaptation of the microbial natural mixture to various conditions (temperature, chemical composition of oil and others) generates biodestructive effectiveness of the entire group of oil-oxidizing microorganisms with a wide spectrum of action. For the bioactivation of the carbon carrier, the most active component of the native culture was selected. Microbial colonies were obtained from the inoculum by enrichment and selection on a nutrient medium of a certain composition. The enrichment was carried out over a wide temperature range from 4 to 30⁰C for various types of oil and oil waste. The resulting microbial suspension was adapted to aerobic and microaerophilic conditions, to low temperatures. The rate of bacterial action depends on the size of the total surface of hydrocarbons that are decomposed by microorganisms. The greatest activity activity is manifested in the dispersion of hydrocarbons, when the largest plane of contact surface is provided per unit mass, because bacteria exist and feed mainly in the aquatic environment and act only when water and hydrocarbons come into contact. Dispersion or emulsification of hydrocarbons contributes to the active development of biocenosis. Thus, the immobilization of OOM on the surface of the sorbent provides the elective conditions for the biodegradation of oil in the sorbed state.

Cells located on the interface between solid and liquid phases have the necessary power source (sorbed oil) and better energy development conditions than in the case of a homogeneous state of oil. In order for oil to undergo biodegradation actively, it must be dispersed or emulsified. Sorbent acts as a dispersant in the system. The cultivation of microorganisms in pores on the surface of the carrier imitates their natural existence. Cellular immobilization is a process in which cells attach to a surface where the hydrodynamic characteristics differ from the characteristics of the environment. Immobilization of cells can be a natural process or can be realized by chemical or physical methods. Cellular immobilization allows you to create bioparticles of different sizes, volumes and densities and allows you to achieve a significant concentration of cells. The nature of the surface of the carrier affects both the nature of the immobilization of biomolecules and the sorption, catalytic properties of the bioactivated sorption material. In the process of biochar formation during pyrolysis on the surface of coal, as mentioned above, reactive groups are created. The concentration of functional (carboxyl and phenolic) groups on the surface of the carbon material determines the ability to hold biological molecules on the surface.

The ability to use hydrocarbons as the only energy source allows the microorganisms-destroyers that attach to the surface to directly carry out biodegradation of oil and oil products localized on biosorbent. The possibility of using a bioactivated carbon sorbent to remove oil and oil products from surface water, soil and other surfaces has been studied. The study of sorption and biodegradation of oil and oil products of various compositions, including highly oxidized products. We studied the hydrocarbon composition of crude oil, diesel fuel, oil sludge (oil residue), resin before and after treatment with biosorbent. The hydrocarbon composition of petroleum products was studied by column and gas-liquid chromatography. The main components of crude oil are n-saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons. In partially oxidized oil, n-saturated hydrocarbons are practically absent, but there are more asphaltene fractions. Oil sludge is a stable oil emulsion. The bulk of oil sludge hydrocarbons are heavy aromatic and paraffin-naphthenic hydrocarbons (31–83%), resins (10–44%) and asphaltenes (4–14%). A wide range of physico-chemical properties of oil sludge, various conditions for the receipt and storage determine the methods for their disposal.

A comparative determination of the residual amount of oil (extraction and photocolometric measurements) and bacterial turbidity (measurements of turbidity or dry biomass weight after centrifugation) make it possible to characterize the development of microbial substance and the degree of biodegradation of oil. The rate of microbial decomposition of oil localized on the surface of the sorbent was much higher than the biodegradation of a continuous layer of oil on the water surface (Fig. 10) with the same amount of inoculum oil oxidizing cultures of $120\text{--}200 \times 10^4$ cells / g and oil (8 g) in the system.

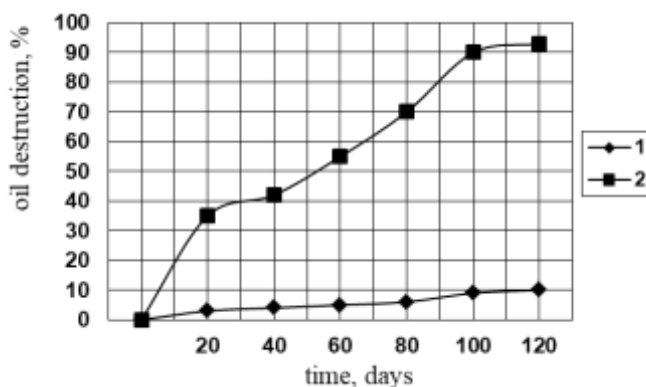


Fig. 10. Kinetics of oil destruction on the surface of water (1) and adsorbed on biosorbent (2)

The most important conditions for the development of biocenosis are the amount of OOM on the sorbent and the ambient temperature. The amount of bacterial culture, as noted earlier, affects the quality of sorption of the biosorbent. The optimal concentration of the microbial component on the carbon matrix is $120\text{--}200 \times 10^4$ cells / g with a maximum oil sorption of 8 g/g. The temperature of the medium affects the rate of decomposition of petroleum hydrocarbons and the nature of the products that form during biodegradation. The metabolic process is regulated by enzymes that have a different temperature optimum. For most oil-oxidizing microorganisms, the optimum development temperature is 25–30°C. When creating a biosorbent, a complex of oil-oxidizing microorganisms is necessary, which was immobilized on a carbon carrier and was adapted to temperature fluctuations. Chromatographic studies of oil products sorbed by the biosorbent, their concentration and group composition before and after biodegradation confirmed the course of the biodegradation of oil products localized on the biosorbent and changes in the group composition of residual oil products. Using a consortium of oil-oxidizing microorganisms from the environment has several advantages: firstly, the original natural population is well adapted to environmental conditions; secondly, having high stability and synergism, it is able to provide a more complete use of the target substance as the sole source of nutrition; thirdly, the return of the microorganism to its original environment gives this organism a selective advantage.

CONCLUSIONS

The possibility of using a biochar as a matrix – a carrier of OOM upon receipt of a biosorbent is substantiated. Firstly, the carbon material meets the requirements for oil sorbents – environmental friendliness, oil intensity (8–12 g of oil per 1 g of sorbent), manufacturability. Secondly, this material is biocompatible.

It is shown that under optimal pyrolysis conditions of coniferous wood raw materials a biochar is formed, the skeleton of which is impregnated with resin. In this case, the surface of the carbon material becomes hydrophobic, exhibits oleophilic properties. Biochar corn cobs requires additional hydrophobization. The porous structure and chemical nature of the surface partially determine the oil-absorbing ability of the material, but the dominant factor is the interaction of the hydrophobic surface with petroleum hydrocarbons.

It was shown that a universal oil-oxidizing microbial complex, isolated from natural oil-contaminated objects, is able, together with a biochar, to neutralize oil pollution of various types and concentrations. The degree of destruction of more than 95%. The special and adapted OOM complex is resistant to temperature fluctuations.

Assessment of the destructive activity of the developed biosorbent in relation to petroleum products of various chemical composition. It was found that microorganisms – oil destructors, immobilized on the surface of the biosorbent,

are able to decompose almost all oil hydrocarbons. The biooxidation rate decreases in a row: diesel fuel – crude oil – oil – oil sludge – tar.

The features of the removal and disposal of oil pollution for various objects: the surface of reservoirs, soil, solid surfaces. On water surfaces, biosorbent is used in quantities based on the calculation of the volume of oil. Sophisticated technology is used to neutralize petroleum products fixed on soil particles or on a solid surface (concrete, coatings). The use of a demulsifier in this case makes it possible to extract oil products fixed on soil particles or on any surface and create conditions for biodegradation. The composition based on the biosorbent has adsorption, physico-chemical and biological activity with respect to heavy non-volatile hydrocarbon oils fixed on a solid surface.

The use of an environmentally friendly bioactive carbon sorbent of complex action based on pyrolyzate of wood raw materials and immobilized natural varieties of oil-oxidizing microorganisms with a wide spectrum of action allows to localize oil pollution and neutralize it as a result of biodegradation. Biosorbent does not require removal from places of use and disposal; independently used for 3–6 months.

SUMMARY

The expediency of using a biochar from wood and corn cobs as a matrix – a carrier of microorganisms of oil destructors in the preparation of a biosorbent is substantiated. The biochar meets the requirements for oil sorbents – environmental friendliness, oil consumption (8–12 g of oil per 1 g of sorbent), manufacturability and biocompatibility. The porous structure and chemical nature of the surface partially determine the oil-absorbing ability of the material, but the dominant factor is the interaction of the hydrophobic surface with petroleum hydrocarbons. A universal oil-oxidizing microbial complex isolated from natural oil-contaminated objects is able to neutralize oil pollution of various types and concentrations together with a carbon carrier. It was found that microorganisms – oil destructors, immobilized on the surface of the biosorbent, are able to decompose almost all oil hydrocarbons. The use of a bioactive carbon sorbent based on a biochar and immobilized natural oil-oxidizing microorganisms with a wide spectrum of action allows localizing oil pollution and neutralizing it due to biodegradation. Biosorbent does not require removal from places of use and disposal; it is independently utilized.

REFERENCES

1. Chernykh M.S., Sadchikov A.V. Oil destruction and bio-remediation. *Modern problems of science and education*. 2016. No. 5. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=25214>
2. Ivasishin P. Liquidation of oil spillage consequences by bio-decomposing sorbents. *Ekologiya proizvodstva*. 2009. No. 5. P. 67–69.

3. Abdel Nasser A., Hendavy El., Samra S.E., Girgis B.S. Adsorption Characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. In addition, Eng. Aspects*. 2001. P. 180–209.
4. Tsai W.T., Chang C.Y., Lee S.L. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Corn Cob. *Ibid*. 1997. 35. P. 1198–1200.
5. Lehmann J., Joseph S Biochar for Environmental Management: An Introduction / ed. by. Biochar for Environmental Management: Science and Technology. London : Routledge 2009. P. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.4324/9781849770552>
6. Khokhlov A.V. et al Vydalennya naftovykh plivok iz poverkhni vody bioaktyvnymy vuhletsevyymi sorbentamy v prysutnosti BIOPAR. *Dopovidi NANU*. 2005. No. 3. P. 189–192.
7. Ostrovidova G.U., OV Denisova O.V., Fadeeva I.I. Investigation of Properties of dispersed carbon carriers of biologically active substances. *J. Fiz. Chemistry*. 1990. № 8. P. 2157–2161.
8. Khokhlov A., Khokhlova L. Carbon Sorbent of Destructive Type Based on Wood Biochar for Removal of Oil Pollution. *J Environ Anal Toxicol*. 2018. Vol. 8 (4): 576. DOI: 10.4172 / 2161-0525.1000576
9. Khokhlov A., Strelko V., Khokhlova L. Physico-chemical features of bioactive carbon sorbents for oil. *Chemistry and Chemical Technology*. 2018. Vol. 12. No. 3. P. 337–340. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.337>
10. Volde M.I. The ecological mechanism of the action of glucose on the activity of hydrocarbon-oxidizing microorganisms in the soil / Abstract. diss. Moscow State University. 2002. 25 p.
11. Patent No. 43965A UA. A consortium of microorganisms for the purification of surface water environments and soils from oil and oil products. Khokhlova L.I., Shvets D.I., Khokhlov A.V. Publ. 01/15/2002. Bull. № 1.

Information about author:

Khokhlov A. V.,

Candidate of Technical Sciences,

Senior Researcher of the Department of Ecological Chemistry

Institute for Sorption and Problems of Endoecology

of the National Academy of Sciences of Ukraine

13, Generala Naumova str., Kyiv, 03164, Ukraine

The project was implemented with the support of



The Center for Ukrainian and European Scientific Cooperation is a non-governmental organization, which was established in 2010 with a view to ensuring the development of international science and education in Ukraine by organizing different scientific events for Ukrainian academic community.

The priority guidelines of the Centre for Ukrainian and European Scientific Cooperation

1. International scientific events in the EU

Assistance to Ukrainian scientists in participating in international scientific events that take place within the territory of the EU countries, in particular, participation in academic conferences and internships, elaboration of collective monographs.

2. Scientific analytical research

Implementation of scientific analytical research aimed at studying best practices of higher education establishments, research institutions, and subjects of public administration in the sphere of education and science of the EU countries towards the organization of educational process and scientific activities, as well as the state certification of academic staff.

3. International institutions study visits

The organisation of institutional visits for domestic students, postgraduates, young lecturers and scientists to international and European institutes, government authorities of the European Union countries.

4. International scientific events in Ukraine with the involvement of EU speakers

The organisation of academic conferences, trainings, workshops, and round tables in picturesque Ukrainian cities for domestic scholars with the involvement of leading scholars, coaches, government leaders of domestic and neighbouring EU countries as main speakers.

Contacts:

Head Office of the Center for Ukrainian and European Scientific Cooperation:
88017, Uzhhorod, 7, Malovnycha Str., Office 2
+38 (099) 733 42 54
info@cuesc.org.ua

www.cuesc.org.ua

**ACTUAL PROBLEMS OF NATURAL SCIENCES:
MODERN SCIENTIFIC DISCUSSIONS**

Collective monograph

Izdevniecība “Baltija Publishing”
Valdeķu iela 62 – 156, Rīga, LV-1058

Iespiests tipogrāfijā SIA “Izdevniecība “Baltija Publishing”
Parakstīts iespiešanai: 2020. gada 27. aprīlis
Tirāža 150 eks.