



2018

<http://envjournal.ru>

*Теоретическая
и прикладная*

ЭКОЛОГИЯ

ISSN 1995-4301

№ 2



**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ЭКОЛОГИИ**

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

**МОНИТОРИНГ
АНТРОПОГЕННО
НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ**

**ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА**

ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ

**ПРОБЛЕМЫ
ОХРАНЫ
ОКРУЖАЮЩЕЙ
СРЕДЫ**

**ПОПУЛЯЦИОННАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

**ХРОНИКА
СОБЫТИЙ
И МЕРОПРИЯТИЙ**

ОБЩЕСТВЕННО-НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ



И. М. Гизатуллин,
руководитель Управления
Росприроднадзора по Кировской области

Основные задачи, стоящие перед Управлением Росприроднадзора по Кировской области на ближайшую перспективу – это безусловное исполнение возложенных на Управление обязанностей и функций, применение риск-ориентированного подхода при осуществлении контрольно-надзорных полномочий, переход к предупредительным мерам надзорного реагирования.

Действующая государственная система экологического регулирования постепенно трансформируется, Государственной Думой принят соответствующий федеральный закон, которым установлен период поэтапного перехода к принципиально новым механизмам регулирования, основанным на принципах наилучших доступных технологий.

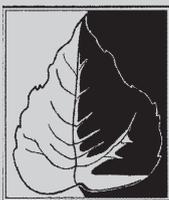
Изменения затрагивают весь реальный спектр экономики, мера экологической ответственности ставится в зависимость от степени негативного воздействия на окружающую среду.

В частности, с 1 января 2019 года к объектам, использующим наилучшие доступные технологии, будут применяться нулевые ставки платы за негативное воздействие.

Со своей стороны Росприроднадзором и его территориальными органами сформирована необходимая инфраструктура, которая обеспечивает «прозрачность» новых правил, а именно:

- создана информационная система учёта объектов негативного воздействия в режиме «одного» окна;
- выстраивается необходимое взаимодействие с природоохранными органами;
- на системной основе оказывается консультативная поддержка предпринимательского сообщества региона.

В рамках перехода к новой системе экологического регулирования изменился порядок взимания платы за негативное воздействие на окружающую среду.



**Теоретическая
и прикладная
ЭКОЛОГИЯ**
№ 2, 2018
<http://envjournal.ru>

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёных степеней доктора и кандидата наук

Журнал включён в каталог периодических изданий Ульрих (Ulrich's Periodicals Directory), в библиографические базы Scopus, Google Scholar и Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Журнал включён в 100 научных журналов, отобранных для реализации программ развития в 2018 г. (государственный контракт от 28.08.2017 № 14.597.11.0035)

Учредители журнала: ООО Издательский дом «Камертон», ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» и ФГБУН Институт биологии Коми НЦ УрО РАН.

Главный редактор Т.Я. Ашихмина, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Вятского государственного университета, зав. лабораторией Института биологии Коми НЦ УрО РАН

Зам. главного редактора Л.И. Домрачева, д.б.н., профессор Вятской государственной сельскохозяйственной академии

Зам. главного редактора С.В. Дёгтева, д.б.н., директор Института биологии Коми НЦ УрО РАН

Зам. главного редактора И.Г. Широких, д.б.н., зав. лабораторией Федерального аграрного научного центра Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого

Зам. главного редактора Б.И. Кочуров, д.г.н., профессор, ведущий научный сотрудник Института географии РАН

Ответственный секретарь С.Г. Скугорева, к.б.н., научный сотрудник Института биологии Коми НЦ УрО РАН

По вопросам публикации статей обращаться: 610000, г. Киров, ул. Московская, 36. Тел. (8332) 37-02-77. E-mail: envjournal2017@gmail.com

Статьи рецензируются. Перепечатка без разрешения редакции запрещена, ссылки на журнал при цитировании обязательны. Редакция не несёт ответственности за достоверность информации, содержащейся в рекламных объявлениях.

Издание зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации ПФ № ФС 77-29059. Подписные индексы 82027, 48482 в каталоге Агентства «Роспечать».

Зарубежная подписка оформляется через фирмы-партнёры ЗАО «МК-ПЕРИОДИКА» по адресу: 129110, г. Москва, ул. Гиляровского, 39, Тел.: (495) 281-91-37, 281-97-63. E-mail: info@periodicals.ru; <http://www.periodicals.ru>

Подготовлен к печати в издательстве ООО «О-Краткое» 610000, г. Киров, Динамовский проезд, 4, оф. 101. Оригинал-макет – Татьяна Коршунова, фото на обложке – Александр Широких, перевод – Григорий Кантор, выпускающий редактор – Мария Зелаева. Директор издательства «О-Краткое» Евгений Дрогов © Оформление. Издательство «О-Краткое»

Подписано в печать 20.06.2018. Тираж 1150 экз. Заказ № 569.

Отпечатано в ООО «Кировская цифровая типография» 610017, г. Киров, ул. Молодой Гвардии, 57 а

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

- В.А. Алексеев** д.т.н., профессор Ижевского государственного университета
- А.М. Асхабов** д.г.-м.н., академик РАН, научный руководитель Президиума Коми НЦ УрО РАН
- В.В. Гутенёв** д.т.н., профессор, первый зам. председателя Комитета Государственной Думы РФ по промышленнос
- М.В. Дородников** к. с.-х. н., научный сотрудник Университета Гёттингена им. Георга Августа (Германия)
- И.Е. Дубовик** д.б.н., профессор Башкирского государственного университета
- Г.П. Дудин** д.б.н., профессор, зав. кафедрой Вятской государственной сельскохозяйственной академии
- Г.А. Евдокимова** д.б.н., профессор, заместитель директора Института проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН
- Г.М. Зенова** д.б.н., профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- Г.Я. Кантор** к.т.н., научный сотрудник Института биологии Коми НЦ УрО РАН
- В.Л. Коваленко** к.т.н., доцент Украинского государственного химико-технологического университета
- Е.Ю. Колбовский** д.г.н., профессор, ведущий научный сотрудник Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- Э.И. Коломиец** д.б.н., академик НАН Беларуси, директор Института микробиологии НАН Беларуси
- Л.В. Кондакова** д.б.н., профессор Вятского государственного университета
- В.А. Коток** к.т.н., доцент Украинского государственного химико-технологического университета
- А.В. Кучин** д.х.н, член-корр. РАН, профессор, зав. отделом и зав. лабораторией Института химии Коми НЦ УрО РАН
- В.Н. Лаженцев** д.г.н., академик РАН, профессор, советник РАН
- В.З. Латыпова** д.х.н., член-корр. Академии наук Республики Татарстан, профессор Казанского федерального университета
- Ли Юй** профессор, директор Института микологии Цзилиньского аграрного университета, иностранный член РАН (КНР)
- С.Г. Литвинец** к.с.-х.н., проректор ВятГУ
- В.А. Малинников** д.т.н., профессор Московского государственного университета геодезии и картографии
- Н.В. Мищенко** д.б.н., доцент Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
- А.А. Москалёв** д.б.н, член-корр. РАН, зав. лабораторией Института биологии Коми НЦ УрО РАН
- С.В. Пестов** к.б.н., доцент Вятского государственного университета
- С.А. Рубцова** д.х.н., директор Института химии Коми НЦ УрО РАН
- В.П. Савиных** д.т.н., член-корр. РАН, профессор, президент Московского государственного университета геодезии и картографии, лётчик-космонавт, дважды Герой СССР
- Ф. Скапини** д.б.н., профессор Университета Флоренции (Италия)
- В.А. Сысуев** д.т.н., академик РАН, научный руководитель Федерального аграрного научного центра Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого
- В.И. Холстов** д.х.н., руководитель центра аналитических исследований по Конвенциям о запрещении химического оружия ФГУП «ГосНИИОХТ»
- Т.А. Трифонова** д.б.н., профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- М.Х. Хусейн** д.б.н., профессор Университета Ассиут (Египет)



*Theoretical
and applied*
ECOLOGY
№ 2, 2018

The journal is included in the list of the leading peer-reviewed journals and issues for publishing the main results of research for PhD and doctoral dissertations

The journal is included into Ulrich's Periodicals Directory, bibliographic databases Scopus, Google Scholar and Russian Science Citation Index (RSCI).

The journal is included in the list of 100 scientific journals selected for the implementation of development programs in 2018 (the state contract No. 14.597.11.0035 of August 28, 2017)

The founders of the journal: Publishing house "Kamerton", Vyatka State University, Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Division RAS

Editor-in-Chief T.Ya. Ashikhmina,

Doctor in Technical Sciences, Professor, Vyatka State University, Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS

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

Doctor in Biology, Professor of Vyatka State Agricultural Academy

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

Doctor in Biology, Director of Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS

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

Doctor in Biology, Federal agricultural research center of North-East named after N.V. Rudnitsky

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

Doctor in Geography, Professor, the leading researcher of the Institute of Geography RAS

Executive Secretary S.G. Skugoreva,

PhD in Biology, researcher of Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS

The articles are reviewed. Reprint without permission of the publisher is prohibited, links to the journal are obligatory when citing.

The editorial Board is not responsible for the accuracy of the information contained in advertisements.

Address: 36 Moskovskaya St., Kirov, 610000
phone/fax: (8332) 37-02-77, e-mail: envjournal2017@gmail.com

The edition is registered by Federal service for supervision in the sphere of communication, information technology and mass communications. Certificate of PF registration № FS 77-29059

Subscription index 82027, 48482
in the catalogue of Agency «Rospechat»

To effect subscription it is necessary to address to one of the partners of JSC «MK-Periodica» in your country or to JSC «MK-Periodica» directly.

Address: 39 Gilyarovskiy St., Moscow, Russia, 129110.
Tel: (495) 281-91-37, 281-97-63, Fax: (495) 281-37-98
E-mail address: info@periodicals.ru. <http://www.periodicals.ru>

Prepared for publication by the publishing house of «O-Kratkoe» of. 101, 4 Dnyamoskiy proezd, Kirov, 610000
Tel. +7 (8332) 32-28-39. E-mail: okrat@okrat.ru.

Designer – Tatiana Korshunova. Cover photo – Aleksandr Shirokikh. Translation – Grigoriy Kantor.

Managing editor – Mariya Zelayeva
Director of the publishing house «O-Kratkoe» Evgeniy Drogov
© Publishing house «O-Kratkoe»

Printed in «Kirov digital printing house»
57 a Molodoy Gvardii St., Kirov, 610017

**THE EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«THEORETICAL AND APPLIED ECOLOGY»**

- V.A. Alexeev** Doctor in Technical Sciences, Professor of Udmurt State University
- A. M. Askhabov** Doctor in Geology and Mineralogy, Academician of RAS, scientific director of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS
- V.V. Gutenev** Doctor in Technical Sciences, Professor, First Deputy Chairman of the State Duma Committee on Industry
- M.V. Dorodnikov** PhD in Agricultural Sciences, Georg August University of Göttingen (Germany)
- I.E. Dubovik** Doctor in Biology, Professor of Bashkir State University
- G.P. Dudin** Doctor in Biology, Professor of Vyatka State Agricultural Academy
- G.A. Evdokimova** Doctor in Biology, Professor, Vice-Director of Research Institute of the North Industrial Ecology, Kola SC of RAS
- G.M. Zenova** Doctor in Biology, Professor of Lomonosov Moscow State University
- G.Ya. Kantor** PhD in Technical Sciences, researcher of the Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS
- V.L. Kovalenko** PhD in Technical Sciences, Associate Professor of Ukrainian State University of Chemical Technology
- E.Yu. Kolbovsky** Doctor in Geography, the leading researcher, Professor of Lomonosov Moscow State University
- E.I. Kolomiyets** Doctor in Biology, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, Director of Institute of Microbiology, National Academy of Sciences of Belarus
- L.V. Kondakova** Doctor in Biology, Professor of Vyatka State University
- V.A. Kotok** PhD in Technical Sciences, Associate Professor of Ukrainian State University of Chemical Technology
- A.V. Kuchin** Doctor in Chemistry, corresponding member of RAS, Professor, scientific director Institute of Chemistry of the Komi Science Centre of the Ural Division of RAS
- V.N. Lazhentsev** Doctor in Geography, Professor, RAS Advisor
- V.Z. Latypova** Doctor in Agriculture, corresponding member of Tatarstan Academy of Sciences, Professor of Kazan Federal University
- Li Yu** Professor, Director of Mycology Institute of Jilin Agricultural University, Foreign Associate of RAS (China)
- S.G. Litvinets** PhD in Agricultural Sciences, Vice-Rector for Science and Innovation of Vyatka State University
- V.A. Malinnikov** Doctor in Technical Sciences, Professor of Moscow State University of Geodesy and Cartography
- N.V. Mishchenko** Doctor in Biology, Associate Professor of Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs
- A.A. Moskalev** Doctor in Biology, corresponding member of RAS, Chief of the Laboratory of Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS
- S.V. Pestov** PhD in Biology, Associate Professor of Vyatka State University
- S.A. Rubtsova** Doctor in Chemistry, Director of the Institute of Chemistry the Komi Science Centre of the Ural Division RAS
- V.P. Savinykh** Doctor in Technical Sciences, corresponding member of RAS, Professor, President of Moscow State University of Geodesy and Cartography, Pilot-Cosmonaut, twice Hero of the Soviet Union
- F. Scapini** Doctor in Biology, Professor of Florence University (Italy)
- V.A. Sysuev** Doctor in Technical Sciences, Academician of RAS, scientific director Federal agricultural research center of North-East named after N.V. Rudnitsky
- T.A. Trifonova** Doctor in Biology, Professor of Lomonosov Moscow State University
- V.I. Kholstov** Doctor in Chemistry, Professor, Head of the Center for Analytical Studies on the Conventions on the Prohibition of Chemical Weapons of the Federal State Unitary Enterprise "State Scientific Research Institute of Organic Chemistry and Technology"
- M.Kh. Hussein** Doctor in Biology, Professor of University of Assiut University (Egypt)

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ

А. А. Гүлевич, Е. Н. Баранова, И. Г. Широких, А. А. Широких Генно-инженерный подход в решении «неразрешимых» задач ремедиации почв 5

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. МОДЕЛИ И ПРОГНОЗЫ

М. Solomonovich, I. Bica, L. Gao, A. Hailu Analysis of Kramer's coral-reef food web model 16
Е. В. Сокольская, Б. И. Кочуров, Ю. А. Долгов, В. А. Лобковский Многофакторная модель как основа для управления качеством окружающей среды урбанизированных территорий 26
Е. V. Tovstik, T. A. Adamovich, V. V. Rutman, G. Ya. Kantor, T. Ya. Ashikhmina Identification of the thickets of *Heraclеum sosnowskyi* using Earth remote sensing data 35

МОНИТОРИНГ АНТРОПОГЕННО НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

О. И. Кадебская, Ю. В. Дублянский Характеристика криогенного кальцита из пещеры Грандиозная (им. В. А. Ануфриева), Южный Урал 38
Т. К. Головки, М. А. Шелякин, И. Г. Захожий, Г. Н. Табаленкова, Т. Н. Пыстина Реакция лишайников на загрязнение среды при добыче бокситовой руды в таёжной зоне 44
Т. А. Пристова, С. В. Загирова, А. В. Манов Продукция органического вещества и аккумуляция углерода в почвенном покрове еловых и берёзовых фитоценозов в предгорьях Приполярного Урала 53

ЭКОЛОГИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

А. А. Мартынова, Г. М. Батракова Оценка состава и микроструктуры алюмосодержащего отхода для обоснования направлений его использования 62
С. В. Польшалов, Г. В. Ильиных, В. Н. Коротаев Зависимость теплотехнических свойств твёрдых коммунальных отходов от их компонентного и фракционного состава 70
Е. В. Калинина, И. С. Глушанкова, Л. В. Рудакова Модификация шламов содового производства для получения нефтяных сорбентов 79
Yu. N. Terentyev, N. V. Syrchina, T. Ya. Ashikhmina, A. V. Sazanov, M. L. Sazanova, V. A. Kozvonin, D. V. Petukhov Technology for conversion of whey into organic-mineral fertilizers with amino acids 87

ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ

Т. А. Трифонова, А. А. Подолец, О. Г. Селиванов, А. А. Марцев, А. А. Подолец Оценка загрязнения почв рекреационных территорий промышленного города соединениями тяжёлых металлов и мышьяка 94
Е. I. Lyalina, A. I. Fokina, T. Ya. Ashikhmina, A. S. Olkova, E. V. Beresneva, L. V. Darovskikh, A. S. Yarmolenko Comprehensive chemical-toxicological research of copper (II) sulfate solutions containing reduced glutathione 101
B. I. Synzynys, L. N. Ulyanenko Some aspects of aluminum detoxifying in plants: phytotoxic and genotoxic effects 107

ПРОБЛЕМЫ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Heng Zhong, Jia Fang, Lei Sun, Hui Zhao, Aihua Xu, Dongsheng Xia, A. V. Nevsky Degradation of Acid Orange 7 in a persulphate-bisulfite system under visible light 113

ПОПУЛЯЦИОННАЯ ЭКОЛОГИЯ

Л. И. Домрачева, И. Г. Широких, Е. В. Товстик, С. Г. Скугорева, Е. Н. Резник Формирование и оценка фиторегуляторного потенциала мультивидовых биоплёнок на основе *Fischerella muscicola* 117

CONTENTS

THEORETICAL PROBLEMS OF ECOLOGY

- A. A. Gulevich, E. N. Baranova, I. G. Shirokikh, A. A. Shirokikh* Genetic engineering in solving “unsolvable” problems of soil remediation 5

METHODOLOGY AND RESEARCH METHODS. MODELS AND FORECASTS

- M. Solomonovich, I. Bica, L. Gao, A. Hailu* Analysis of Kramer’s coral-reef food web model 16
- E. V. Sokolskaya, B. I. Kochurov, Yu. A. Dolgov, V. A. Lobkovsky* A multi-factor model as the basis for the environmental quality management of urban areas 26
- E. V. Tovstik, T. A. Adamovich, V. V. Rutman, G. Ya. Kantor, T. Ya. Ashikhmina* Identification of the thickets of *Heracleum sosnowskyi* using Earth remote sensing data 35

MONITORING OF ANTHROPO- GENICALLY DISTURBED AREAS

- O. I. Kadebskaya, Y. V. Dublyansky* Characteristics of cryogenic calcite from cave Grandioznaya (V. A. Anufrieva), Southern Ural 38
- T. K. Golovko, M. A. Shelyakin, I. G. Zakhozhiy, G. N. Tabalenkova, T. N. Pystina* The response of lichens to the environmental pollution under the bauxite mining in the taiga zone 44
- T. A. Pristova, S. V. Zagirova, A. V. Manov* Production of organic matter and carbon stock in ground vegetation of spruce and birch phytocenoses in the Foothills of the Subpolar Urals 53

ECOLOGIZATION OF PRODUCTION

- A. A. Martynova, G. M. Batrakova* Assessment of the composition and the microstructure of aluminium-containing waste for the substantiation of the directions of its use 62
- S. V. Polygalov, G. V. Ilinykh, V. N. Korotaev* Thermotechnical properties of municipal solid waste depending upon component and fractional composition 70
- E. V. Kalinina, I. S. Glushankova, L. V. Rudakova* Modification of the sludge from soda production for producing oil sorbents 79
- Yu. N. Terentyev, N. V. Syrchina, T. Ya. Ashikhmina, A. V. Sazanov, M. L. Sazanova, V. A. Kozvonin, D. V. Petukhov* Technology for conversion of whey into organic-mineral fertilizers with amino acids 87

ECOTOXICOLOGY

- T. A. Trifonova, A. A. Podolets, O. G. Selivanov, A. A. Martsev, A. A. Podolets* Assessment of soil contamination in the recreational areas of the city by the industrial compounds of heavy metals and arsenic 94
- E. I. Lyalina, A. I. Fokina, T. Ya. Ashikhmina, A. S. Olkova, E. V. Beresneva, L. V. Darovskikh, A. S. Yarmolenko* Comprehensive chemical-toxicological research of copper(II) sulfate solutions containing reduced glutathione 101
- B. I. Synzynys, L. N. Ulyanenko* Some aspects of aluminum detoxifying in plants: phytotoxic and genotoxic effects 107

PROBLEMS OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

- Heng Zhong, Jia Fang, Lei Sun, Hui Zhao, Aihua Xu, Dongsheng Xia, A. V. Nevsky* Degradation of Acid Orange 7 in a persulphate-bisulfite system under visible light 113

POPULATION ECOLOGY

- L. I. Domracheva, I. G. Shirokikh, E. V. Tovstik, S. G. Skugoreva, E. N. Reznik* Formation and assessment of the phyto-regulatory potential of multispecies biofilms based on *Fischerella muscicola* 117

Генно-инженерный подход в решении «неразрешимых» задач ремедиации почв

© 2018. А. А. Гулевич¹, к. б. н., в. н. с., Е. Н. Баранова¹, к. б. н., в. н. с.,
И. Г. Широких^{2, 3, 4}, д. б. н., профессор, в. н. с.,
А. А. Широких^{2, 3}, д. б. н., профессор, в. н. с.,

¹ ВНИИ сельскохозяйственной биотехнологии,
127550, Россия, г. Москва, Тимирязевская, 42,

² Федеральный научный аграрный центр Северо-Востока,
610007, Россия, г. Киров, ул. Ленина, 166 а,

³ Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, 36

⁴ Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28,
e-mail: greenpro2007@rambler.ru, irgenal@mail.ru

Сельскохозяйственное разведение растений на протяжении многих веков позволило человеческой цивилизации значительно увеличить численность населения планеты. Однако в результате хозяйственной деятельности многие её районы превратились в безводные пустыни, соляные пустоши, отвалы и терриконы, остающиеся после добычи полезных ископаемых. Практикуемые многие десятилетия классические технологии рекультивации так и не привели к эффективному решению возникших проблем, а гуманистические ценности не позволяют пойти по пути ограничения роста численности населения. В настоящем обзоре рассматриваются новые подходы, которые способны значительно повысить эффективность очистки и восстановления свойств почв, благодаря комбинативному применению нескольких биотехнологий: генетической инженерии растений и микроорганизмов; нанотехнологий рекультивации и создания искусственных аналогов почвы, использованию новых геопластических материалов для создания искусственного ландшафта. Обсуждается принципиальная возможность создания искусственных коллабораций растений и микроорганизмов на основе потенциально устойчивых к загрязнению, способных к эффективному взаимодействию организмов.

С применением новых подходов открываются и новые возможности для восстановления экологического состояния территорий, подвергшихся деградации за тысячелетия существования человечества.

Ключевые слова: деградация почв, загрязнение отходами, экобиотехнология, фиторемедиация, ризосферные микроорганизмы, генная инженерия, реконструкция ландшафта.

Genetic engineering in solving “unsolvable” problems of soil remediation

© 2018. А. А. Gulevich¹, E. N. Baranova¹,
I. G. Shirokikh^{2, 3, 4}, A. A. Shirokikh^{2, 3},

¹ All-Russia research institute of agricultural biotechnology,
42, Timiryazevskaya St., Moscow, Russia, 127550,

² Federal scientific agricultural center of the North-East,
166a, Lenina St., Kirov, Russia, 610007,

³ Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

⁴ Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Republic of Komi, Russia, 167982,
e-mail: greenpro2007@rambler.ru, irgenal@mail.ru

Many centuries of cultivation of plants allowed human civilization to significantly increase the population of the planet. However, as a result of economic activity, many areas have turned into waterless deserts, salt heaths, dumps and waste pits that remain after mining. Classical technology has been developed for many decades, but this has not led to an effective solution of the problems that have arisen, and humanistic values do not allow for the reduction of the population.

In this review, new approaches are considered that can significantly improve the efficiency of remediation. The solution involves combining biotechnologies: genetic engineering of plants, fungi and microorganisms; in the compartment with the application of nanotechnology recultivation and creation of artificial analogues of soil and new materials of geoplastics for the creation of an artificial landscape. The principal possibility of creation of plant complexes and microbes-rescuers on the basis of potentially resistant organisms capable of effective interaction is considered. The review deals with the genetic modification of plant and bacterial organisms that allow to accelerate in principle the formation of biogenic matter on disturbed and remediated soils, including man-made soils. This can restore the ecology of the abandoned lands destroyed by mankind over the centuries of its existence.

Keywords: soil degradation, waste pollution, ecobiotechnology, phytoremediation, rhizosphere microorganisms, genetic engineering, landscape reconstruction.

Хозяйственная деятельность человека и деградация земель

Хозяйственная деятельность человека с древнейших времён была сосредоточена в районах с высоким уровнем доступности воды, с благоприятными для земледелия климатическими условиями, обеспечивающими высокую и стабильную продуктивность сельскохозяйственных угодий. Плодородные земли – обязательное условие расцвета человеческих цивилизаций Древнего мира. Их экономическое процветание обеспечивалось устойчивым спросом на продовольствие и другие продукты сельскохозяйственного производства, которые позволяли получать необходимое как бы ниоткуда, бесплатно. Поэтому почвенный ресурс высоко ценился, был и остаётся предметом множества войн, а также объектом колонизации, приводящей к хищническому истреблению растительности, в частности, лесов [1–4]. Формирование хорошо гумусированных плодородных почв происходило в бассейнах крупных рек, особенно в их дельтах, в результате сноса ила с территорий, расположенных выше по течению [5, 6]. Геоморфологические данные свидетельствуют, что уже в Древнем мире почвы большинства сельскохозяйственных угодий подвергались эрозии, этот процесс продолжается и в настоящее время [7]. В связи с интенсивной деятельностью человека огромные площади земель не только выведены из хозяйственного оборота, но и являются, на сегодняшний день, практически бесплодными [8]. Ежегодно мировое сельское хозяйство недополучает 75 млрд тонн растениеводческой продукции в результате ветровой и водной эрозии; убытки оцениваются суммой около 400 млрд долл. США в год [9]. Места, традиционно считающиеся колыбелью человечества, ныне представляют собой пустынные и безжизненные пространства [10].

Развитие человеческой цивилизации создало и ещё несколько прецедентов ан-

тропогенной деградации почв. Бурное развитие сельского хозяйства и использование ирригации, как одного из видов мелиорации, привело к росту вторичного засоления, делая прежде плодородные почвы всё менее плодородными, а часто – даже безжизненными. Добыча полезных ископаемых открытым способом, зачастую, ведёт к появлению «лунных ландшафтов» вокруг шахт и перерабатывающих комбинатов. Огромные площади, занятые карьерами, отвалами после добычи полезных ископаемых, представляют серьёзную опасность и восстановление растительности на территориях, примыкающих к шахтам и предприятиям по переработке горнорудного сырья, составляет отдельную экологическую проблему. Постоянной заботой экологов остаётся уровень загрязнения почв тяжёлыми металлами (ТМ) [11].

К полной или частичной потере почвенного плодородия ведёт процесс, известной под термином «дегумификация». Учитывая, что в природных условиях слой гумуса в 1 см формируется в течение ста лет, неудивительно, что именно эта составляющая почвенного плодородия наиболее уязвима, и утрата гумуса приводит к существенной деградации почвы.

Деградация почв, в т. ч. пригодных для земледелия, является многоплановым процессом, затрагивающим все аспекты существования ландшафтных систем [10]. Принято различать физическую и химическую деградацию почвы. К первой относят изменение почвенного профиля, приводящее к значительному изменению макро- и микро-рельефа, ухудшению физических свойств грунта и потере естественной способности почвы к восстановлению своих свойств (супрессивности). К таким последствиям ведут ветровая и водная эрозия, а также различного рода антропогенные воздействия, приводящие к образованию оврагов, пустошей, участков с высоким уплотнением поверхностного слоя, мест внутренней эрозии, например,

в результате неправильного дренирования. Вторая – химическая деградация – связана с изменением свойств почвенного раствора, что выражается в сокращении содержания гумусовых веществ, изменении кислотно-щелочного баланса, а также минерального и солевого состава. В результате этого происходят процессы выщелачивания, засоления, осолонцевания, приводящие к изменению водоудерживающей способности, механических свойств почвы и, в целом, утрате почвой своего главного атрибута – плодородия.

На сегодняшний день примерно 33% мировых почвенных ресурсов деградировано вследствие физической и химической эрозии, засоления, закисления, загрязнения солями ТМ, экотоксикантами, остаточными пестицидами, вымывания органических и минеральных веществ и других процессов, связанных с нерациональной практикой управления земельными ресурсами [12]. Согласно прогнозам, общая площадь пахотных и плодородных земель на душу населения к 2050 г. составит только четверть от уровня 1960 г., и это в то время, когда в мире ежедневно более 805 млн человек сталкиваются с голодом или недоеданием [8, 13]. Рост численности населения в последующие 35 лет потребует увеличения производства продуктов питания примерно на 70% [14]. Кроме того, в связи с радикальными изменениями климата в настоящее время, приоритетом становится восстановление растительного покрова на территориях, где были утрачены леса, травянистый покров, а затем и почва. По-прежнему актуальной остаётся задача укрепления склонов оврагов и осыпей от разрушения. Эти и другие, порождаемые деградацией почв, проблемы, несмотря на усилия различных исследовательских групп, на практике остаются так же далеки от своего решения, как и ранее [13]. Только внедрение новых технологий и поиск нетрадиционных решений может остановить процесс утраты почвой плодородия, а при разумном подходе – повернуть его вспять [14].

Роль микробно-растительных коллабораций в восстановлении утраченного плодородия почв

Для непригодных к использованию земель характерны нарушения, связанные с изменением уровня обводнённости, газового состава почвы, наличия и доступности минеральных элементов питания и гумуса, реакции среды (рН) и определяемых этими факторами общего количества и соотноше-

ния отдельных групп почвенной микробиоты, включая как полезные, симбиотические микроорганизмы, так и фитопатогены.

Микроорганизмы могут оказывать как прямое, так и опосредованное положительное влияние на рост растений и их способность сопротивляться негативным факторам окружающей среды. Одни из них за счёт азотфиксации способствуют улучшению азотного питания растений, другие повышают для него доступность фосфора или толерантность к абиотическим и биотическим стрессам, благодаря присутствию эндофитных микробов. Бактерии могут также препятствовать поражению растений патогенами, продуцируя защитные биоплёнки или антибиотики, действующие как биоконтролирующие агенты, или разлагать продуцируемые растениями или микробами соединения в почве, которые в противном случае оказывали бы аллелопатическое действие или даже были автотоксичными [15].

Для привлечения полезных микроорганизмов служат выделяемые корнями различные вещества – экссудаты. Корневая экссудация обуславливает существенно более высокую численность микроорганизмов в прикорневой зоне по сравнению с почвой, свободной от корней. При симбиотических взаимодействиях растения и микроорганизмы могут оказывать существенную поддержку друг другу и использовать системы биосинтеза партнёров в целях регуляции своего онтогенеза и метаболизма [16]. Многие метаболиты (такие, как 1-аминоциклопропан-1-карбоновая кислота – дезаминаза, индолил-3-уксусная кислота, пиовердин, органические кислоты – лимонная, яблочная и щавелевая и др.), производимые ризосферными микроорганизмами (например, способствующими росту растений бактериями – PGPR), участвуют в протекающих в ризосфере биогеохимических процессах, включая транслокацию, трансформацию, хелатирование, иммобилизацию ТМ [17], снижают токсичность и способствуют удалению через устьица органических поллютантов [18], обеспечивая, в конечном счёте, деградацию загрязнителей и фиторемедиацию почвы [19].

Действительно, способность осуществлять процессы деградации большинства загрязнителей была изучена, в первую очередь, у бактерий и микроскопических грибов [20]. Однако и у высших растений существуют сходные метаболические пути, обеспечивающие разложение и трансформацию эко-

токсикантов [21]. Это подтверждено давней практикой использования водных растений для очистки загрязнённых почв и водоёмов, составившей основу их применения в современных технологиях очистки коммунальных и промышленных стоков. Растения называют «зелёной печенью», что отражает их детоксикационные возможности [22]. Вопреки имеющимся практическим результатам, фиторемедиация до сих пор считается зарождающейся технологией, коммерческое применение которой по масштабу ещё не сопоставимо с аналогичными технологиями, основанными на микробных процессах. Только недавно для повышения эффективности фиторемедиации загрязнённых почв было предложено совместное использование растений и бактерий [23–25].

Разработка подходов, основанных на управлении взаимодействием между почвенным субстратом, растениями и почвенной микробиотой, по-видимому, – единственно реальная возможность восстановления земель, утраченных человечеством в результате длительного периода нерационального и неразумного землепользования.

Методологические подходы к биореконструкции утраченных и изменённых ландшафтов

Разработка моделей биореконструкции почв, формирование которых занимало миллионы лет, представляет собой воссоздание наиболее эффективных естественных стратегий. В ряде случаев восстановительный процесс приходится начинать не с почвы, частично утратившей свои свойства, а с субстрата, зачастую обладающего высокой токсичностью, низкой или, наоборот, чрезмерно высокой влаго- и газодерживающей способностью, неблагоприятным механическим составом и практически не способного к естественному формированию почвы. Поэтому подходы к биореконструкции утраченных растительных сообществ принципиально отличаются от ремедиации территорий, подверженных лишь частичной деградации или эрозии, на которых, тем не менее, сохранилась почва, пусть и утратившая плодородие и загрязнённая токсикантами.

При создании *de novo* некоего аналога почвы, прежде всего, необходимо предусмотреть создание или модификацию самого субстрата, а также эффективную систему для сохранения его целостности и свойств. Для коррекции механических качеств субстратов предлагается использовать новые

технологии регулируемого увлажнения, нанотехнологические приёмы корректировки поверхности, и даже создание новых форм рельефа посредством почвенной геопластики. Особое внимание уделяется созданию эффективных искусственных субстратов на основе природных и синтетических материалов: перлит, минвата, торфо-песчаные смеси, кокосовая стружка, продукты переработки целлюлозы (опилок, солома, переработанная бумага) [26].

Для увеличения почвенного плодородия огромная индустрия производит сегодня различные природные и синтетические удобрения, биологические добавки и регуляторы роста растений и микроорганизмов, предлагается ряд штаммов микроорганизмов, потенциально полезных для культивирования растений [27]. В качестве защиты почвы от дегумификации не утратили своего значения различные виды перегноя, сапропеля, искусственных субстратов, подобных «терра прета» – антропогенному грунту, получаемому, на основе активированного древесного угля [28].

Кроме того, для реконструкции или для восстановления лесного, степного или смешанного биотопа необходимо осуществить подбор растений, обеспечивающих максимальное поступление в почву биомассы, за счёт листового и корневого опада и выделения корневых экссудатов. При культивировании в условиях естественного или искусственного субстрата растение взаимодействует с лабильной системой, включающей стабильные конгломераты и мобильные элементы (рис. 1). Выделяя разнообразные экссудаты, корневая система обладает способностью модифицировать эту систему, воздействовать на ту и другую её составляющие. Мобильные элементы, при взаимодействии с растением, могут не оказывать влияния на его надземную и подземную часть (1), вызывать стимуляцию роста (2) или, наоборот, угнетение растения в целом (3) или его отдельных органов и тканей (4, 5), вызывая изменение размеров клеток, купируя их деление и рост растяжением, или, при отсутствии механизмов адаптации, приводить к гибели растения (6).

Особое внимание, даже при восстановлении древесных и кустарниковых биотопов, нужно уделять однолетним и многолетним травянистым растениям, корневой опад которых вносит наибольший вклад в баланс органического вещества почвы. При выборе

А. А. ГУЛЕВИЧ, Е. Н. БАРАНОВА, И. Г. ШИРОКИХ, А. А. ШИРОКИХ
«ГЕННО-ИНЖЕНЕРНЫЙ ПОДХОД В РЕШЕНИИ
“НЕРАЗРЕШИМЫХ” ЗАДАЧ РЕМЕДИАЦИИ ПОЧВ»

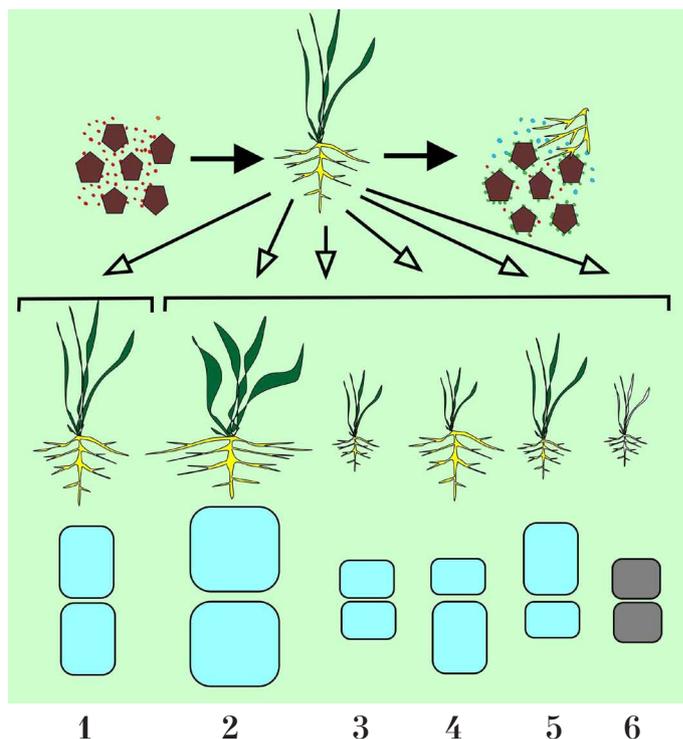


Рис. 1. / Fig. 1. Схема взаимодействия при культивировании растений в условиях естественного или искусственного субстрата. Пояснения см. в тексте / Scheme of interaction during cultivating plants in conditions of natural or artificial substrate. For explanations, see the text

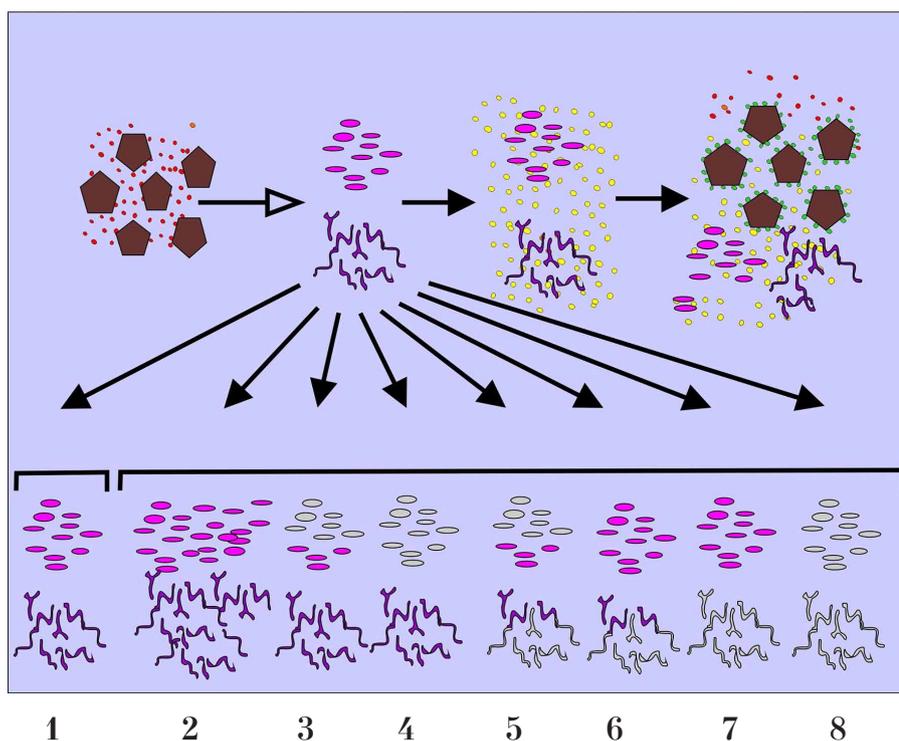


Рис. 2. / Fig. 2. Схема взаимодействия микроорганизмов в условиях естественного или искусственного субстрата. Пояснения см. в тексте / Scheme of interaction of microorganisms in conditions of natural or artificial substrate. For explanations, see the text.

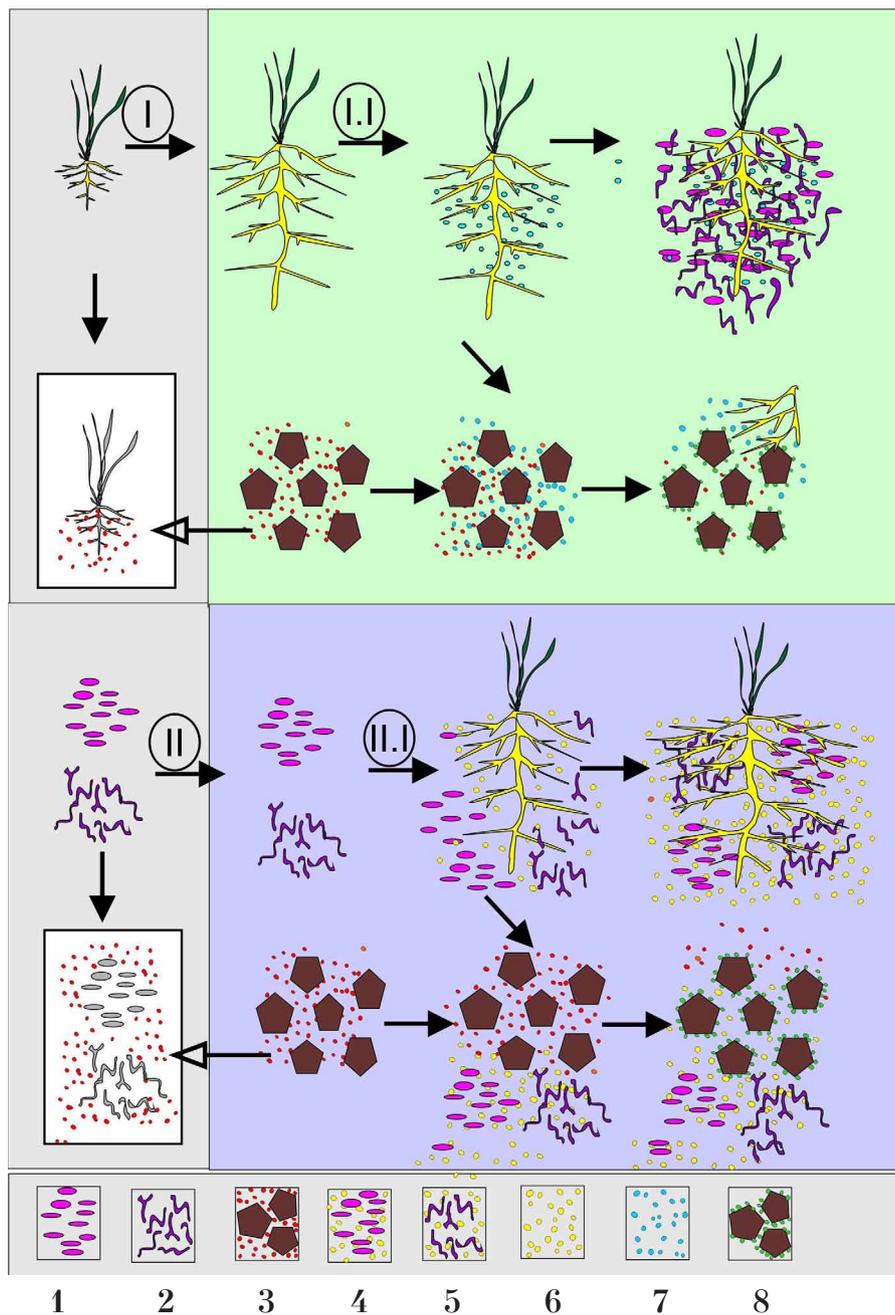


Рис. 3. / Fig. 3. Подбор и создание устойчивых растений (I) и микроорганизмов (II) к ожидаемым условиям на территории, предполагаемой для ремедиации. Модификация растений с целью ремедиации почвенного субстрата и привлечения микроорганизмов-коллабораторов (I.I). Модификация представителей микробного сообщества с целью ремедиации почвенного субстрата и улучшения развития корневой системы растений-коллабораторов (II.I). В порядке расположения: бактерии (1), мицелиальные микроорганизмы (2), почвенные элементы (3), бактериальные метаболиты (4), метаболиты мицелиальных микроорганизмов (5), почвенные ферменты (6), экссудаты растений (7), модифицированные почвенные элементы (8) / Selection and creation of plants (I) and microorganisms (II) resistant to the expected conditions in the territory intended for remediation. Modification of plants for the purpose of remediation soil substratum and attraction of microorganisms-collaborators (I.I). Modification representatives of the microbial community to remediate the soil substrate and improve development of the root system of plant collaborators (II.I). In order of location: bacteria (1), mycelial microorganisms (2), soil elements (3), bacterial metabolites (4), metabolites of mycelial microorganisms (5), soil enzymes (6), plant exudates (7), modified soil elements (8).

конкретных видов рекомендуется обращать внимание на сельскохозяйственные культуры, так как их налаженное семеноводство позволит избежать многих проблем. К потенциальным растениям-ремедиантам относят ряд видов с высоким адаптивным потенциалом: представителей семейств злаковых, бобовых, сложноцветных, в ряде случаев могут оказаться полезными виды осоковых и крестоцветные.

Не менее важным является воссоздание микробных компонентов почвенной системы, обеспечивающих её нормальное функционирование и устойчивое состояние, переработку и трансформацию органического вещества и формирование гумуса. Очевидно, что микроорганизмы, в связи с разницей функций, тоже должны быть отобраны с учётом их устойчивости к неблагоприятным условиям и могут принадлежать к различным группам одноклеточных (бактерии, дрожжи) и мицелиальных (микромикеты, актиномицеты) организмов. В упрощённом виде схема взаимодействия микроорганизмов при культивировании в условиях естественного или искусственного субстрата представлена на рисунке 2. Продуцируя разнообразные метаболиты, микробное сообщество обладает способностью модифицировать почвенную систему, воздействуя как на её относительно мобильные, так и на стабильные компоненты. При взаимодействии с субстратом микроорганизмы могут не оказывать влияния на соотношение отдельных микробных популяций (1), вызывать стимуляцию роста (2) или угнетение (3) всего микробного сообщества или отдельных популяций микроорганизмов (4–7) или, при отсутствии механизмов адаптации, приводить их к гибели (8).

Способность растений к взаимодействию с микроорганизмами является одной из определяющих в «создании плодородия» *de novo*. Среди культурных растений наиболее перспективными для направленной генетической модификации способности селективировать на корнях микроорганизмов-коллабораторов представляются такие виды, как ячмень и люцерна, в силу их относительно простого цитологического статуса и лучшей по сравнению с другими полевыми культурами изученности их геномов. Однако в условиях сильного засоления или заболачивания, очень низких или высоких значений pH, особенно при наличии в почве солей ТМ, при высоких температурах и низкой влажности интерес представляют растения-

экстремофилы, обладающие специальными системами адаптации. Ряд таких растений также являются культурными растениями, выращиваемыми в условиях аридных зон, районах заболачивания, засоления или неблагоприятной кислотности и давно с успехом используется при ремедиации. В том и другом случае для придания устойчивости и пролонгации эффекта необходимо подбирать и/или модифицировать для растений-ремедиантов и комплекс почвенной микробиоты. Микроорганизмы способны, к примеру, повышать приживаемость растений, высаженных на склонах для предотвращения их разрушения; повышать устойчивость растений к неблагоприятным факторам и усиливать их рост [6].

Как среди растений, так и среди микроорганизмов существуют настоящие рекордсмены по скорости роста, устойчивости к засолению, ТМ, засухе и др. неблагоприятным факторам. Их гены кодируют ферменты, открывающие фантастические возможности и перспективы для экофизиологического применения в генетической инженерии. При этом часто вопрос идёт не об изменении генома, а о новых вариантах его регуляции или дополнительном использовании заложенных в нём возможностей. При конструировании эффективного генома ремедианта (растения или микроорганизма) может применяться как внедрение гена организма, который выработал способность выдерживать негативные воздействия, за счёт характерных для него систем регуляции (промоторов, интронов, сигнальных последовательностей и терминаторных районов) [29], так и технологии адресного редактирования генома, в частности CRISPR/Cas9 для растений [30] и бактерий [31]. Технологии редактирования позволяют нейтрализовать негативное действие гена, препятствующего выживанию организма в стрессовых условиях или его более эффективному развитию.

Полагают, что комбинированное применение всех перечисленных приёмов с новыми биотехнологиями, которые позволят управлять возможностями отдельных организмов (как растений, так почвенных грибов и бактерий), на уровне регуляции их геномов, может обеспечить возможность для воссоздания ландшафтов, утраченных в результате предыдущей хозяйственной деятельности.

Современные успехи в генетической инженерии растений и микроорганизмов

предоставляют реальную перспективу для реконструкции в будущем ландшафтов и почв, деградированных в результате хозяйственной деятельности человека. В зависимости от вида повреждения, нарушенные ландшафты значительно различаются по свойствам и могут характеризоваться отсутствием элементов, обеспечивающих удержание воды и растворимых субстратов, экстремальными значениями рН, высокой солёностью, подвижностью токсичных ионов ТМ, неблагоприятным газовым составом и т. д. [32]. В связи с этим попытки создать универсальный вид растения-ремедианта можно считать бесперспективными. Более того, подобный подход чреват получением весьма агрессивного растения – суперсорняка, единственным способом сдерживания которого может быть заранее предусмотренная чувствительность к какому-либо антибиотику или гербициду. Но и в этом случае данный подход был бы крайне рискованным, учитывая, что выращивание ремедианта будет происходить в неконтролируемых условиях. Поэтому при разработке технологических подходов необходимо ориентироваться на адресную контролируемую модификацию всей системы и растений, и микробного сообщества, так как именно их совокупное воздействие может ускорить процессы, которые, в противном случае, займут не одно столетие. Схема, иллюстрирующая подобную стратегию адресной модификации растений и микроорганизмов – коллабораторов, приведена на рисунке 3.

Применение генной инженерии для модификации корневой системы растений

Глубоко распространённая в почвенных горизонтах корневая система зерновых злаков является важным условием для получения стабильных урожаев, особенно при их выращивании в засушливых местообитаниях. Благодаря последним достижениям в выяснении функций многих генов, связанных с ростом, дифференцировкой и развитием отдельных элементов корневой системы, удалось с помощью методов генетической трансформации получить растения с изменённой архитектурой корневых систем. Наибольшие успехи были достигнуты в работах по генетической модификации риса: при сверхэкспрессии транскрипционных факторов *OsNAC5/9* и *OsMYB2*, рецепторной киназы *PSTOL1*, G-белка, кодируемого геном, ассоциированным с корневой архитектурой (*OsRAA1*), гена разрастания клеточной стенки *OsEXPA8*. В ряде случаев,

которые изменяют архитектуру корня, могут одновременно повышать эффективность поглощения растением фосфора, азота и воды, что приводит к увеличению биомассы и повышению урожая зерна. Так, *PSTOL1* кодирует рецептор-подобную киназу, которая связана с толерантностью к недостатку фосфора у риса [33] и увеличивает корневую биомассу. Интеграция гена *DRO1* в сорт риса с поверхностной корневой системой привела к формированию у трансформанта более глубоко проникающей в почву корневой системы, что обеспечило ему в засушливых условиях повышенную урожайность по сравнению с оригинальным сортом [34].

Другим примером успешного молекулярно-генетического вмешательства является суперэкспрессия цитокининдегидрогеназы *AtCKX3*, которая катализирует необратимую деградацию цитокининов. Когда *AtCKX3* экспрессировался под корнеспецифичным промотором в *Arabidopsis*, то у трансгенных растений возрастала корневая биомасса [35]. Конститутивная экспрессия этого же гена под контролем 35S промотора тоже приводила к повышенному росту корня, но ингибировала рост побега.

Аналогично результатам, продемонстрированным на *Arabidopsis*, конститутивная сверхэкспрессия *HvCKX1* или *HvCKX9* в ячмене сопровождалась замедленным ростом побегов, но усиленным развитием корневой системы. Гетерологичная экспрессия СКХ способствовала повышению у трансформантов толерантности к засухе и увеличению поглощающей способности корней, благодаря чему в условиях засухи все трансгенные линии имели, в сравнении с исходным сортом, более высокую степень обводнённости листьев и характеризовались более высокими показателями урожайности [36, 37].

Сверхэкспрессия транскрипционного фактора NAC пшеницы (*TaRNAC1*) под контролем корнеспецифического промотора, имела результатом увеличенную длину корней и возросшую биомассу, наблюдаемые у растений в начале онтогенеза, и заметное увеличение (на 70% больше, чем у контрольных растений) корневой массы на стадии зрелости. Трансгенные по *TaRNAC1* растения, демонстрировали в условиях недостатка воды большую толерантность к обезвоживанию при обработке полиэтиленгликолем и обеспечивали большую надземную биомассу и зерновую продуктивность, чем растения дикого типа. Эти данные свидетельствуют

о том, что ген TaRNAC1 может быть использован в качестве молекулярного инструмента для потенциального увеличения корневой системы у пшеницы [38].

Весьма многообещающие результаты по изменению архитектоники корня с помощью трансгеноза были получены на люцерне (*Medicago sativa*) [39]. Трансформированные геном транскрипционного фактора *Alfin1* растения люцерны имели существенно большую длину (в 2–3 раза) и массу (в 2–5 раз), чем у контрольных растений. И самое интересное, что у лучшего трансформанта люцерны по гену *Alfin1* отношение массы корня к массе надземной части составило 4,2, тогда как у контрольных растений этот показатель не превышал 2,3. Таким образом, у растений, полученных с помощью данного гена, поток фотоассимилятов перераспределяется таким образом, что гораздо большая его доля поступает в подземную часть растения, чем в надземную, что позволит насыщать подповерхностную толщу грунта биогенным углеродом.

Давно известен феномен «бородатых корней», индуцируемых бактерией *Agrobacterium rhizogenes*. Основной вклад в появление фенотипа «бородатых корней» вносят три гена: *rolA*, *rolB*, *rolC*. Их экспрессия в растительных клетках вызывает усиленную индукцию корней в инфицированном участке. Так, трансформация растений солодки (*Glycyrrhiza glabra* L.) геном *rolB* позволила увеличить сухую биомассу корней трансгенных растений почти в 8 раз [40]. Изучение феномена «бородатых корней» на бобовых растениях, показало, что усиленный рост корней и их обильное боковое ветвление являются важным фактором привлечения симбиотических бактерий и повышения фиксации азота [41].

Применение генетически модифицированных растений и микроорганизмов для ремедиации загрязнённых почв

Хотя развитие биотехнологии растений в последнее время было направлено в основном на повышение их урожайности и качества продукции, имеются примеры создания растений и ризосферных микроорганизмов, несущих гетерологичные гены ферментов деградации веществ-загрязнителей. Например, гены эстераз и цитохромов P450 – ферментов детоксикации устойчивых к инсектицидам насекомых, были использованы для получения бактерии и растений с потенциалом деградации пестицидов [42]. Ген

цитохрома P450 млекопитающих экспрессирован в растении табака. Цитохромы, как известно, окисляют широкий спектр галогенированных углеводов, в связи с чем трансгенные растения повысили скорость ТСЕ-метаболизма до 640 раз, с увеличением поглощения и дебромирования этилена дибромида [43].

Экспрессия цитохрома P 450 монооксигеназы сои, которая участвует в метаболизме фенилмочевины, содержащейся в гербицидах, была достигнута в растениях табака [44]. Трансгенные растения были не только более устойчивыми, но и легко метаболизировали все четыре испытанных гербицида на основе фенилмочевины (флуометурон, линурон, хлортолурон, диурон). Аналогичным образом, трансгенные растения тополя, экспрессирующие ген синтетазы глутамилцистеина, были значительно более толерантны к хлорацетанилидовым гербицидам [45].

Примером использования трансгенных растений для очистки окружающей среды от техногенного загрязнения могут служить генетически модифицированные растения табака, рапса, тополя, арабидопсиса, экспрессирующие плазмидный бактериальный ген *Mer-A*, кодирующий фермент меркурилредуктазу, который участвует в детоксикации ртути [46, 47]. Такие растения, без угнетения роста и метаболизма, могут интенсивно расти на среде, содержащей ионы ртути в токсичных концентрациях, и поглощать их в десять раз более эффективно, чем обычные контрольные растения.

Известен генетически модифицированный (ГМ) сорт тополя, способный поглощать хлороформ (побочный продукт дезинфекции воды), четыреххлористый углерод (растворитель) и хлористый винил (основа некоторых пластмасс). ГМ тополя, выращиваемые в закрытых контейнерах, при тестировании способности растений очищать воздух показали повышенную способность абсорбировать газообразный трихлорэтилен и бензол, перерабатывая их в воду, CO₂ и нетоксичные для человека соли. ГМ тополя в лабораторных испытаниях удаляли из почвы трихлорэтилен в 100 раз эффективнее, чем естественные. Кроме того, ГМ деревья вытягивали токсины из воздуха и перерабатывали их внутри листьев в неопасные метаболиты [48, 49].

Имеется только несколько сообщений по инженерии PGPR бактерий, направленной на повышение их эффективности в формировании коллабораций с растениями.

Ранние попытки модификации включают внедрение гетерологичного гена, кодирующего рецептор сидерофора в штамм *Pseudomonas fluorescens*, чтобы сделать его более конкурентоспособным в почве [50], а также экспрессию генов, кодирующих пролин-дегидрогеназу (окисление пролина до глутамата [51]), или 1-аминоциклопропан-1-карбоксилатдеаминазу [52] в *Sinorhizobium meliloti*, для повышения его нодулирующей способности.

Сверхэкспрессия гена трегалозо-6-фосфатсинтазы повышала способность *Rhizobium etli* к образованию клубеньков и эффективность азотфиксации у фасоли (*Phaseolus vulgaris*) [53]. В недавних работах ген хитиназы из *Bacillus subtilis*, интродуцированный в PGPR штамм *Burkholderia vietnamiensis* P418, привёл к значительной супрессии возбудителей таких грибковых заболеваний, как корневая гниль пшеницы, вилт хлопчатника и серая гниль томата [54]. Штамм *Ensifer medicae*, генетически модифицированный для повышения толерантности к высоким концентрациям меди, улучшил образование клубеньков и рост растений люцерны усечённой (*Medicago truncatula*) на загрязнённых медью почвах [55].

Эндобитный штамм бактерии *Burkholderia* был трансформирован плазмидой, несущей гены деградации толуола (толуена), после чего данным штаммом были инокулированы растения люпина жёлтого (*Lupinus luteus* L.). Инокулированные растения поддерживали рост при высокой концентрации (1000 мг/л) толуола, в противоположность контрольным растениям, которые проявляли признаки фитотоксичности на уровне, свыше 100 мг/л. Созданная микробно-растительная коллаборация привела также к 50–70% снижению испарения толуола через листья [56]. Сходный эксперимент был выполнен, с использованием другой бактерии *Bacillus ceracia* и другой плазмиды, обеспечивающей деградацию толуола. Инокуляция гибридов тополей (*P. trichocarpa* – *P. deltoides*) штаммом *B. ceracia*, несущим плазмиду деградации толуола, оказала положительное влияние на рост растений в присутствии толуола и снизила количество токсиканта, высвобождаемого при транспирации растений. Необходимо отметить, что ГМ штамм *B. ceracia* не поддерживал сам себя в растении на детектируемом уровне. Толерантность к толуолу обеспечивалась в результате горизонтального переноса плазмидного гена в

другие бактерии-эндофиты, живущие внутри тканей тополя [57].

Примером ГМ микроорганизмов для ремедиации может служить ризосферный штамм псевдомонады с геном деградации полихлорированных бифенилов [58]. Интеграция в плазмиду *Pseudomonas* sp. гена *tfdA* (2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота / 2-оксоглутарат диоксигеназа) значительно увеличила способность псевдомонады разлагать феноксиуксусную кислоту в модельных условиях стерильной и нестерильной почвы [59].

В азотфиксирующую бактерию *Rhizobium meliloti* – симбионта люцерны – был встроены ряд генов, осуществляющих разложение бензола, толуола и ксилола. Благодаря экспрессии гетерологичных генов, глубоко проникающая корневая система люцерны позволяет очищать почву на глубину 2,0–2,5 м. ГМ ризобияльные бактерии используют и для очистки почвы от ТМ [60–62].

Фермент фитохелатинсинтаза (PCS) участвует в синтезе фитохелатинов – полипептидов, связывающих ТМ. Гены, кодирующие эти ферменты, были выделены и перенесены в растения табака. Вследствие повышенной экспрессии перенесённых генов *AtPCS1* и *CePCS*, ГМ растения табака приобрели повышенную устойчивость к кадмию и его накоплению в своих тканях.

Заключение

Для биоремедиации нарушенных в результате хозяйственной деятельности человека и природной эрозии почв территорий необходимы инновационные технологические подходы, направленные на генерацию значительного количества биомассы в техногенных субстратах и грунтах повреждённых ландшафтов. Наличие и объём биомассы определяют количество органического вещества, которое является основным показателем плодородия и служит характеристикой процесса преобразования бесплодного субстрата в собственно почву.

Современные генно-инженерные технологии позволяют создать искусственно модифицированные организмы (растения и микробы), которые способны целенаправленно увеличивать биогенную массу под поверхностью почвы за счёт гипертрофированного разрастания корневой системы и увеличения объёма корневой экссудации. Это, в свою очередь, обеспечивает привле-

чение в ризосфере разнообразной почвенной микробиоты, способной эффективно сосуществовать с растением и поддерживать стабильное функционирование вновь сформировавшейся почвенной экосистемы, включая детоксикационные функции в отношении ТМ, алифатических углеводов, пестицидов и прочих ксенобиотиков. Таким образом, разработка подходов, основанных на управлении взаимодействием между почвенным субстратом, растениями и почвенной микробиотой – реальная возможность восстановления земель, утраченных человечеством в результате длительного периода нерационального землепользования.

References

1. Shiva V. Water wars: Privatization, pollution, and profit. North Atlantic Books, 2016. 156 p.
2. Bradshaw C.J.A. Little left to lose: deforestation and forest degradation in Australia since European colonization // *Journal of Plant Ecology*. 2012. V. 5. No. 1. P. 109–120.
3. Lohmann L. Land, power and forest colonization in Thailand // *Global Ecology and Biogeography Letters*. 1993. P. 180–191.
4. Huang J., Wang X., Zhi H., Huang Zh., Rozelle S. Subsidies and distortions in China's agriculture: evidence from producer-level data // *Australian Journal of Agricultural and Resource Economics*. 2011. V. 55 (4). P. 53–71.
5. Morozova G.S. A review of Holocene avulsions of the Tigris and Euphrates rivers and possible effects on the evolution of civilizations in lower Mesopotamia // *Geoarchaeology*. 2005. V. 20. No. 4. P. 401–423.
6. Coleman D.C., Callahan M.A., Crossley Jr.D.A. Fundamentals of soil ecology. Academic press, 2017. 386 p.
7. Dotterweich M. The history of human-induced soil erosion: Geomorphic legacies, early descriptions and research, and the development of soil conservation – A global synopsis // *Geomorphology*. 2013. V. 201. P. 1–34.
8. Solav consolidated report. State of the world's land and water resources for food and agriculture. Managing systems at risk. 58 p. [Internet resource] <http://www.fao.org/nr/solav/> (Accessed: 31.05.2018) (in Russian).
9. Montanarella L. Agricultural policy: govern our soils // *Nature News*. 2015. V. 528. No. 7580. P. 32–33. doi:10.1038/528032a
10. Lal R., Mohtar R.H., Assi A.T., Ray R., Baybil H., Jahn M. Soil as a basic nexus tool: Soils at the center of the Food–Energy–Water nexus // *Current Sustainable / Renewable Energy Report*. 2017. V. 4 (3). P. 117–129.
11. Wong M.H. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils // *Chemosphere*. 2003. V. 50. No. 6. P. 775–780.
12. Montgomery David R. SOIL. Erosion of civilizations. Ankara: FAO Sub-regional office for Central Asia, 2015. 434 p. (in Russian).
13. Davies J. The business case for soil // *Nature*. 2017. V. 543. No. 7645. P. 309–311.
14. FAO M. VPP. 2015 // The state of Affairs in connection with the lack of food security in the world – 2015. On the way to achieving the intended results. 2015. [Internet resource] (Accessed: 31.05.2018)
15. Berg G. Plant-microbe interactions promoting plant growth and health: perspectives for controlled use of microorganisms in agriculture // *Applied microbiology and biotechnology*. 2009. V. 84. No. 1. P. 11–18.
16. Compant S., Clément C., Sessitsch A. Plant growth-promoting bacteria in the rhizo- and endosphere of plants: Their role, colonization, mechanisms involved and prospects for utilization // *Soil Biol. Biochem.* 2010. V. 42. P. 669.
17. Khan A.G. Role of soil microbes in the rhizospheres of plants growing on trace metal contaminated soils in phytoremediation // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2005. V. 18. No. 4. P. 355–364.
18. Arslan M., Imran A., Khan Q.M., Afzal M. Plant–bacteria partnerships for the remediation of persistent organic pollutants // *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. V. 24 (5). P. 4322–4336.
19. Wenzel W.W. Rhizosphere processes and management in plant-assisted bioremediation (phytoremediation) of soils // *Plant and Soil*. 2009. V. 321 (1–2). P. 385–408.
20. Urbance J.W., Cole J., Saxman P., Tiedje J.M. BSD: The Biodegradative Strain Database // *Nucl. Acids. Res.* 2003. V. 31. P. 152–155.
21. Kvesitadze G., Gordeziani M., Khatisashvili G., Sadunishvili T., Ramsden J.J. Some aspects of the enzymatic basis of phytoremediation // *J. Biol. Phys. Chem.* 2001. V. 1. P. 49–57.
22. Sandermann H.Jr. Higher plant metabolism of xenobiotics: the “green liver” concept // *Pharmacogenetics*. 1994. V. 4. P. 225–241.
23. Glick B.R. Using soil bacteria to facilitate phytoremediation // *Biotechnol. Adv.* 2010. V. 28. P. 367–374.
24. Haslmayr H.P., Meißner S., Langella F., Baumgarten A., Geletneky J. Establishing best practice for microbially aided phytoremediation // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014. V. 21. P. 6765–6774.
25. Sarwar N., Imran M., Shaheen M.R., Ishaque W., Kamran M.A., Matloob A., Hussain S. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives // *Chemosphere*. 2017. V. 171. P. 710–721.
26. Ahmed E.M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review // *Journal of advanced research*. 2015. V. 6. No. 2. P. 105–121.
27. Litterick A.M., Harrier L., Wallace P., Watson C.A., Wood M. The role of uncomposted materials, composts,

manures, and compost extracts in reducing pest and disease incidence and severity in sustainable temperate agricultural and horticultural crop production – A review // *Critical Reviews in Plant Sciences*. 2004. V. 23 (6). P. 453–479.

28. De Gisi S., Petta L., Wendland C. History and technology of Terra Preta sanitation // *Sustainability*. 2014. V. 6. No. 3. P. 1328–1345.

29. Baltes N.J., Voytas D.F. Enabling plant synthetic biology through genome engineering // *Trends in biotechnology*. 2015. V. 33. No. 2. P. 120–131.

30. Belhaj K., Chaparro-Garcia A., Kamoun S., Patro N. J., Nekrasov V. Editing plant genomes with CRISPR/Cas9 // *Current opinion in biotechnology*. 2015. V. 32. P. 76–84.

31. Horvath P., Barrangou R. CRISPR/Cas9, the immune system of bacteria and archaea // *Science*. 2010. V. 327. No. 5962. P. 167–170.

32. Smith S.R. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge // *Environment international*. 2009. V. 35. No. 1. P. 142–156.

33. Gamuyao R., Chin J. H., Pariasca-Tanaka J., Pesaresi P., Catausan S., Dalid C., Heuer S. The protein kinase Pstol1 from traditional rice confers tolerance of phosphorus deficiency // *Nature*. 2012. V. 488. P. 535–539.

34. Uga Y., Sugimoto K., Ogawa S., Rane J., Ishitani M., Hara N., Inoue H. Control of root system architecture by Deeper Rooting 1 increases rice yield under drought conditions // *Nat. Genet.* 2013. V. 45. P. 1097–1102.

35. Vercruyssen L., Gonzalez N., Werner T., Schmüling T., Inzé D. Combining enhanced root and shoot growth reveals cross talk between pathways that control plant organ size in *Arabidopsis* // *Plant Physiol.* 2011. V. 155. P. 1339–1352.

36. Mrízová K., Jiskrová E., Vyroubalová Š., Novák O., Ohnoutková L., Pospíšilová H., Galuszka P. Overexpression of cytokinin dehydrogenase genes in barley (*Hordeum vulgare* cv. Golden Promise) fundamentally affects morphology and fertility // *PLoS ONE*. 2013. V. 8. No. 11. P. e79029.

27. Pospíšilová H., Jiskrová E., Vojta P., Mrízová K., Kokáš F., Čudejková M.M., Bergougnoux V., Plíhal O., Klimešová J., Novák O., Dzurova L., Frébort I., Galuszka P. Transgenic barley overexpressing a cytokinin dehydrogenase gene shows greater tolerance to drought stress // *New biotechnology*. 2016. V. 33. No. 5. P. 692–705.

38. Chen D., Chai S., McIntyre C.L., Xue G.-P. Overexpression of a predominantly root-expressed NAC transcription factor in wheat roots enhances root length, biomass and drought tolerance // *Plant Cell Report*. 2018. V. 37. P. 225–237.

39. Winikov I. Alfin1 transcription factor overexpression enhances plant root growth under normal and saline conditions and improves salt tolerance in alfalfa // *Planta*. 2000. V. 210. P. 416–422.

40. Tenea G.N., Calin A., Gavrilă L., Cucu N. Manipulation of root biomass and biosynthetic potential of *Glycyrrhiza glabra* L. plants by *Agrobacterium rhizogenes* mediated transformation // *Roumanian Biotechnological Letters*. 2008. V. 13. P. 3922–3932.

41. Cheng M., His D.C.H., Philips G.C. In vitro regeneration of Valencia type peanut (*Arachis hypogaea* L.) from cultured petioles, epicotyl, sections and other seedling explants // *Peanut. Sci.* 1992. V. 19. P. 82–87.

42. Roe R.M., Hodgson E., Rose R.L., Thompson D.M., Devorshak C., Anspaugh D.D., Linderman R.J., Harris S.V., Tomalski M.D. Basic principles and rationale for the use of insect genes in bioremediation: esterase, phosphotriesterase, cytochrome P450 and epoxide hydrolase // *Pesticides and the future: minimizing chronic exposure of humans and the environment* / Eds. R.J. Kuhr, N. Motoyama. Amsterdam: IOS Press, 1998. P. 169–178.

43. Doty S.L., Shang T.Q., Wilson A.M., Tangen J., Westergreen A.D., Newman L.A., Strand S.E., Gordon M.P. Enhanced metabolism of halogenated hydrocarbons in transgenic plants containing mammalian cytochrome P450 2E1 // *Proc Natl Acad Sci (USA)*. 2000. V. 97. P. 6287–6291.

44. Siminszky B., Corbin F.T., Ward E.R., Fleischmann T.J., Dewey R.E. Expression of a soybean cytochrome P450 monooxygenase cDNA in yeast and tobacco enhances the metabolism of phenylurea herbicides // *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*. 1999. V. 96. P. 1750–1755.

45. Gullner G., Komives T., Rennenberg H. Enhanced tolerance of transgenic poplar plants overexpressing gamma-glutamylcysteine synthetase towards chloroacetanilide herbicides // *J. Exp. Bot.* 2001. V. 52. P. 971–979.

46. He Y.K., Sun J.G., Feng X.Z., Czako M., Marton L. Differential mercury volatilization by tobacco organs expressing a modified bacterial merA gene // *Cell Res*. 2001. V. 11. P. 231–236.

47. Rugh C.L., Senecoff J.F., Meagher R.B., Merkle S.A. Development of transgenic yellow poplar for mercury phytoremediation // *Nature Biotechnol.* 1998. V. 16. P. 925–928.

48. James C.A., Xin G., Doty S.L., Muiznieks I., Newman L., Strand S.E. A mass balance study of the phytoremediation of perchloroethylenecontaminated groundwater // *Environ. Pollut.* 2009. V. 157. P. 2564–2569.

49. Kang J.W., Wilkerson H.W., Farin F.M., Bammler T.K., Beyer R.P., Strand S.E., Doty S.L. Mammalian cytochrome CYP2E1 triggered differential gene regulation in response to trichloroethylene (TCE) in a transgenic poplar // *Funct. Integr. Genomics*. 2010. V. 10. P. 417–424.

50. Raaijmakers J.M., Sluis L.V.D., Bakker P.A., Schippers B., Koster M., Weisbeek P.J. Utilization of heterologous siderophores and rhizosphere competence of fluorescent *Pseudomonas* spp. // *Can. J. Microbiol.* 1995. V. 41. P. 126–135.

51. Van Dillewijn P., Soto M.J., Villadas P.J., Toro N. Construction and environmental release of a *Sinorhizobium meliloti* strain genetically modified to be more competitive for alfalfa nodulation // Applied and environmental microbiology. 2001. V. 67 (9). P. 3860–3865.
52. Ma W., Charles T.C., Glick B.R. Expression of an exogenous 1-aminocyclo-propane-1-carboxylate deaminase gene in *Sinorhizobium meliloti* increases its ability to nodulate alfalfa // Appl. Environ. Microbiol. 2004. V. 70. P. 5891–5897.
53. Suárez R., Wong A., Ramírez M., Barraza A., Orozco M.D.C., Cevallos M.A., Iturriaga G. Improvement of drought tolerance and grain yield in common bean by over-expressing trehalose-6-phosphate synthase in rhizobia // Mol. Plant-MicrobeInteract. 2008. V. 21. P. 958–966.
54. Zhang X., Huang Y., Harvey P.R., Ren Y., Zhang G., Zhou H., Yang H. Enhancing plant disease suppression by *Burkholderia vietnamiensis* through chromosomal integration of *Bacillus subtilis* chitinase gene chi113 // Biotechnol. Lett. 2012. V. 34. P. 287–293.
55. Delgadillo J., Lafuente A., Doukkali B., Redondo-Gómez S., Mateos-Naranjo E., Caviedes M.A., Rodríguez-Llorente I.D. Improving legume nodulation and Cu rhizostabilization using a genetically modified rhizobia // Environ. Technol. 2015. V. 36. P. 1237–1245.
56. Barac T., Taghavi S., Borremans B., Provoost A., Oeyen L., Colpaert J. V., Van Der Lelie D. Engineered endophytic bacteria improve phytoremediation of water-soluble, volatile, organic pollutants // Nat. Biotechnol. 2004. V. 22. P. 583–588.
57. Taghavi S., Barac T., Greenberg B., Borremans B., Vangronsveld J., van der Lelie D. Horizontal gene transfer to endogenous endophytic bacteria from poplar improves phytoremediation of toluene// Appl. Environ. Microbiol. 2005. V. 71. P. 8500–8505.
58. Brazil G.M., Kenefick L., Callanan M., Haro A., Lorenzo V.D., Dowling D.N., O’Gara F. Construction of a rhizosphere pseudomonad with potential to degrade polychlorinated biphenyls and detection of *bph* gene expression in the rhizosphere // Appl. Environ. Microbiol. 1995. V. 61. P. 1946–1952.
59. Liphay J.R., Barkay T., Sorensen S.J. Enhanced degradation of phenoxyacetic acid in soil by horizontal transfer of the *tfdA* gene encoding a 2,4-dichlorophenoxyacetic acid dioxygenase // FEMS Microbiol Ecol. 2001.V. 35. P. 75–84.
60. Jing Y., He Z., Yang X. Role of soil rhizobacteria in phytoremediation of heavy metal contaminated soils // J. Zhejiang Univ. Sci. B. 2007. V. 8 (3). P. 192–207.
61. McGuinness M., Dowling D. Plant-associated bacterial degradation of toxic organic compounds in soil // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2009. V. 6. P. 2226–2247.
62. Nie M., Wang Y., Yu J., Xiao M., Jiang L., Yang J., Fang C., Chen J., Li B. Understanding plant-microbe interactions for phytoremediation of petroleum-polluted soil // PLoS ONE. 2011. V. 6. P. e17961.

Analysis of Kramer's coral-reef food web model

© 2018. M. Solomonovich¹, I. Bica¹, L. Gao², A. Hailu³,

¹Mathematics and Statistics, MacEwan University,
Edmonton, AB, Canada T5J 2P2,

²CSIRO, Waite Campus, Urrbrae, SA 5064, Australia,

³School of Agricultural and Resource Economics, University of Western Australia,
35 Stirling Highway, Crawley 6009, Western Australia,
e-mail: solomonovichm@macewan.ca

The model of a coral reef ecosystem, proposed by D.B. Kramer and published in *Ecology and Society* in 2008, explored the implications of changes in biological parameters and changes in economic and social interaction variables governing the fishing behaviour of anglers targeting the two fish species included in the model, herbivore and piscivore fish. This model is parametrized based on evidence provided in the literature. The recognition of multiple species in the model as well as the inclusion of adaptive harvesting behaviour may supposedly allow to explore policy or management options. This paper reviews, extends and sharpens the analysis undertaken in original article, and reveals both mathematical and interpretational mistakes in it. We use analytical and numerical methods to show that, contrary to the assertion in discussed article, some of the equilibrium outcomes are independent of the parameter values that were identified as important in this paper. At the same time the model is highly sensitive to the setting of some parameter values as well as to the structures representing interactions in the model. We suggest ways in which the model can be modified so that it would become interpretable.

Keywords: coral reef ecosystems, dynamical system, ecosystem simulation, equilibria, fisheries management, socio-economic values.

The management of fisheries continues to be a challenging problem [1–5]. Although fisheries have been a major area of research in resource economics for more than half a century, most studies employ simplified or single-species models when in fact the focus is increasingly on the management of trade-offs between different biological outcomes and socio-economic values. Fisheries management can benefit greatly from models that are rich enough to allow a sound analysis of the trade-offs involved in the fisheries management. This requires the use of ecosystem models that recognize multiple species or species categories [6], together with behavioural or economic models [7] that capture the main drivers of fishing choices among anglers.

D.B. Kramer proposed in [8] a four species ecosystem model of a coral reef food web along with a model of adaptive fish harvesting behaviour, where fisheries choose among herbivore and piscivore fishing activities depending of the relative profitability of the two fishing alternatives. He uses numerical simulation and evaluates the effects of changes in model parameters and the economic and social drivers of fishing behaviour. This paper analyses the model proposed in [8] and highlights the weaknesses in the model including equilibrium values for components that are independent of model setup. The purpose of this analysis is to identify the essential changes required to obtain an interpre-

table baseline model in future attempts aimed at developing models that would allow the effects of recreational fishing on coral reefs ecosystems to be evaluated.

The paper is organized as follows. In the next section, we summarize the key features of the model and its parameterization. In section “Analysis”, we present results from mathematical and numerical analysis of the model and compare our finding to those in [8]. We highlight the results where the key variables of interest are independent of parameter values. Also we will show that the outcomes or the stability of these variables are highly sensitive to changes in parameter values.

A key observation is that the equilibrium herbivore biomass outcome (in the absence of fishing) is independent of algal levels, highlighting the inadequacy of some of the specifications in the model. Further, the analysis shows that algal growth rates are far more important than coral growth rates. The results suggest that some components of the model could benefit from alternative specifications. We summarize and conclude the paper in section “Conclusions”.

Kramer's coral reef ecosystem model

Kramer's model is a trophic-dynamic model based on a modified Lotka-Volterra model of predator-prey interactions [9, 10] and inter-species competition (some versions of such models are discussed in [10, 11, 12]). The model

incorporates algal growth, coral growth and the growth of two fish categories, herbivore and piscivore biomass. The relationships governing the dynamics of these model components are shown in equations (1)–(4) below.

Algal cover:

$$\frac{dA}{dt} = r_A A(t) \left(\frac{K_A - A(t) - a_{AC} C(t)}{K_A} \right) - a_{AH} \cdot H(t) A(t) \quad (1)$$

where: $A(t)$ is algal cover as proportion of sea floor at time t ; r_A is intrinsic rate of growth for algae; K_A is the carrying capacity of algae as proportion of sea floor; a_{AC} is a competition coefficient of coral on algae; and a_{AH} is an interaction coefficient between herbivores and algae. The interaction between herbivores and algae is modelled as a simple linear relationship because of the absence of evidence of more complex relationship between the two [8]. The competition for light and space between algae and coral is modelled using the a_{AC} coefficient which measures the strength of interspecific competition relative to intraspecific competition.

Coral cover:

$$\frac{dC}{dt} = r_C C(t) \left(\frac{K_C - C(t) - a_{CA} \left(\frac{A(t)^{Slope}}{A(t)^{Slope} + HA^{Slope}} \right)}{K_C} \right), \quad (2)$$

where: $C(t)$ is coral cover as proportion of sea floor at time t ; r_C is intrinsic rate of growth for coral; K_C is the carrying capacity of coral as proportion of sea floor; a_{CA} is the competition coefficient of algae on coral; and $Slope$ and HA are, according to [8], the slope and a half saturation constant of the sigmoidal Hill function in (2). (We shall discuss the validity of these notations in the next section). The effect of algae on coral is modelled in [8] as a nonlinear relationship because, as the algal biomass increases, the composition of the algal biomass shifts from turf algae to macro-algae, with a dramatic detrimental effect on coral cover.

Herbivorous fish biomass:

$$\frac{dH}{dt} = a_{HA} \cdot H(t) \cdot A(t) - a_{HH} \cdot H(t) - a_{HP} \cdot H(t) \cdot P(t) - pop S_H a_{HM} E_H H(t) \quad (3)$$

where $H(t)$ is herbivorous fish density at time t , a_{HH} is a density-dependent coefficient of herbivorous fish, a_{HA} is an interaction coefficient of algae on herbivorous fish, a_{HP} is an interaction coefficient of piscivores on herbivores, and the last addend represents the fisher's contribution, with the parameters pop for the total population

of fishers per square kilometre, S_H for the proportion of fishers who harvest herbivores, a_{HM} for the catch efficiency of fishers, and E_H for the fishing effort in hours fished per day.

Piscivorous fish biomass:

$$\frac{dP}{dt} = a_{PH} \cdot P(t) \cdot H(t) - a_{PP} \cdot P(t) - pop S_P a_{PM} E_P P(t), \quad (4)$$

where $P(n)$ is the piscivorous fish density at time t , a_{PP} is the density-dependent coefficient of piscivorous fish, a_{PH} is an interaction coefficient of herbivores on piscivores, and the meanings of the parameters in the term representing the fishers' contribution $pop S_P a_{PM} E_P P(t)$ is analogous to the respective ones in the equation for the herbivorous biomass (3).

Kramer in [8] presents further details on the parameterization of the biophysical components of the trophic model and sensitivity analysis done on the model parameters. Table 1 presents the parameter values used in [8] along with reasonable ranges for these values. The focus of his sensitivity analysis is on the growth rates (r_A, r_C), carrying capacity levels (K_A, K_C), and the fishing effort including the number of fishers (pop).

Analysis

Below, we present results from the analysis of the model. Analytical methods are first used to describe the interior equilibria and their interpretability as well as the sensitivity of model outcomes to some of the parameter values. This is followed by a discussion of the results from numerical analysis focusing on grow rates and carrying capacity levels for corals and algae.

Analytical results

Interior equilibria and the problem with the interpretability of the model

The interior equilibria are the ones for which none of the variables vanishes at the stationary points. In a way these are the most interesting equilibria, since they correspond to a sustainable system. The values of the variables at these equilibria will be denoted $\hat{A}, \hat{C}, \hat{H}, \hat{P}$. They are determined by the system of equations

$$\frac{dA}{dt} = \frac{dC}{dt} = \frac{dH}{dt} = \frac{dP}{dt} = 0 \quad (5)$$

combined with the requirement that none of the values of the variables is zero, which means (for non-negative quantities) that they are strictly positive at the stationary points:

Table

Parameters used in Kramer's model				
Parameter	Description	Value	Reasonable Value/Range	Ref.
$A(0)$	Initial algae cover as proportion of sea floor	0.3	0.1–0.5	Own guess
r_A	Algal intrinsic rate of growth	0.3	0.05–0.40	[13]
K_A	Algal carrying capacity as cover	0.8	Prey carrying capacity in absence of predators (given a value)	[8]
a_{AC}	Competition coefficient of coral on algae	0.8	Leave as is for now	[17]
a_{AH}	Interaction coefficient of herbivorous fish on algae	3.3e-5	7.33e-05	[14]
$C(0)$	Initial coral cover as proportion of sea floor	0.3	0–0.5	Own guess
r_C	Coral intrinsic rate of growth	0.2	0.04–0.2	[15, 16]
K_{AC}	Coral carrying capacity as cover	0.7	Prey carrying capacity in absence of predators (given a value)	[17, 18]
a_{CA}	Competition coefficient of algae on coral	0.6	Leave as is	
$Slope$	Slope of the Hill function	7.0	Leave as is	
HA	Half saturation constant of Hill function	0.3	Leave as is	
$H(0)$	Initial herbivorous fish density	2100	Take 50% below and above 2100 as range	[14]
a_{HH}	Density-dependent coefficient of herbivorous fish	7.0e-03 or 0	4.00e-03	[14]
a_{HA}	Interaction coefficient of algae on herbivorous fish	0.1	1.33e-06	[14]
a_{HP}	Interaction coefficient of piscivorous fish on herbivorous fish	1.0e-5	1.14e-04	[14]
E_H	Effort level of fishers harvesting herbivorous fish	2.0	1–5	
a_{HM}	Harvest catchability coefficient of herbivorous fish	1.9e-5	Leave as is	
$P(0)$	Initial piscivorous fish density	1400	Range: ±50% of this	[14, 19]
a_{PP}	Density-dependent coefficient of piscivorous fish	7.0e-3	4.00e-03	[14]
a_{PH}	Interaction coefficient of herbivorous fish on piscivorous fish	6.8e-6	1.14e-05	[14]
E_P	Effort level of fishers harvesting piscivorous fish	2.0	1–5	[20]
Pop	Total population of fishers	50	10–100	
a_{PM}	Harvest catchability coefficient of piscivorous fish	4.3e-5	Leave as is	

$$\hat{A} > 0; \hat{C} > 0; \hat{H} > 0; \hat{P} > 0. \quad (6)$$

After performing elementary algebraic operations, the above system (5) under conditions (6) can be reduced to the following system of equations:

$$\hat{C} = K_C - a_{CA} \frac{\hat{A}^m}{\hat{A}^m + \alpha} \quad (7)$$

$$\hat{H} = \frac{a_{PP} + c_1 a_{PM}}{a_{HP}} \quad (8)$$

$$\hat{P} = \frac{a_{HA}}{a_{HP}} \hat{A} - \frac{a_{HH} + a_{HM} c_2}{a_{HP}} \quad (9)$$

$$\frac{\hat{A}^m}{\hat{A}^m + \alpha} = \gamma + \beta \hat{A} \quad (10)$$

In this system we have replaced the notations *Slope* and $(HA)^{Slope}$ in Hill's function with more succinct m and α respectively, and introduced for brevity a few constants:

$$c_1 = popS_P E_P; c_2 = popS_H E_H, \quad (11)$$

$$\beta = \frac{1}{a_{CA} a_{AC}}, \quad (12)$$

$$\gamma = \frac{r_A a_{AC} K_C - r_A K_A + K_A a_{AH} \hat{H}}{r_A a_{CA} a_{AC}}. \quad (13)$$

For all the other parameters we assume the same notations and values as in the paper [8] by Kramer (Table).

Let us note that in the absence of fishing we have

$$c_1 = c_2 = 0. \quad (14)$$

This will be the case of our interest in the current paper, since before studying the impact of human activities on the ecosystem we would like to establish a reliable model for describing the dynamics of interaction between its components, which in this case are algae, corals, herbivores, and piscivores.

It follows immediately from equation (9) that the equilibrium value for the H -variable is completely determined by the parameters of the P -equation (4). In particular, in the absence of fishing

$$\hat{H} = \frac{a_{PP}}{a_{PH}} \approx 1029.4. \quad (15)$$

Therefore, according to the model [1], the equilibrium value for the herbivorous fish biomass is completely independent from any other parameters and variables; in particular it does not depend on the equilibrium value of the A -variable. The latter is unacceptable, since algae, according to the model, is the only source of nutrition for herbivorous fish.

For this reason the model proposed in [8] is not interpretable. In order to fix the problem inherent in the model, one should include in equations (3) and (4) nonlinear terms that would adequately describe the predator-prey interaction in the system.

Another feature that makes the model proposed in [8] unacceptable as a baseline model of a coral ecosystem is the absence of parameter

r_C from the equations (7–10) that determine the location and existence of the interior equilibria of the dynamical system which is expected to describe the ecosystem. It is impossible to interpret the fact that the growth rate of corals does not influence the existence and location of an equilibrium state of a coral ecosystem.

Interior equilibria and high sensitivity of the model with respect to the values of some parameters

As we have shown above, the model proposed in [8] is not interpretable, at least in the component describing the dynamics of the fish biomass. Still it is worth studying some other features of the model. In particular, we can assume that the amount of the biomass of herbivorous fish is stable (at the \hat{H} -level determined by (15)), and concentrate on the dynamics of the A - C interactions inherent in the model. In particular, we shall study the sensitivity of the results concerning the interior equilibria of the system with respect to the two parameters that determine the behavior of the Hill function present in equation (2), which allegedly describes the dynamics of the corals biomass.

Let us concentrate on equations (7) and (10) that describe the A - and C - coordinates of the interior equilibria. Since the H -coordinate is fixed as mentioned above, the P -coordinate can be found from (9) as soon as the A -coordinate has been determined.

When introducing Hill function [21] in the model, [1] argues that “the shape of this function is controlled by two parameters” and that “*Slope* is the steepness of the curve at the inflection point”.

It is easy to show that this statement is false. Using the following notations to save space,

$$m = Slope, \quad (16)$$

$$\alpha = (HA)^m, \quad (17)$$

the Hill function from [8] can be rewritten as

$$G(x) = \frac{x^m}{x^m + \alpha}, \quad (18)$$

and its first two derivatives are

$$G'(x) = \frac{\alpha m x^{m-1}}{(x^m + \alpha)^2}; \quad (19)$$

$$G''(x) = \frac{\alpha m(m+1)x^{m-2} \left(\alpha \frac{m-1}{m+1} - x^m \right)}{(\alpha + x^m)^3}. \quad (20)$$

From the latter formula one can easily find the inflection point

$$x_{in} = \sqrt[m]{\frac{m-1}{m+1}} \alpha, \quad (21)$$

and the slope of the curve (tangent to the curve at this point)

$$G'(x_{in}) = \frac{m^2-1}{4m} \cdot \frac{1}{\sqrt[m]{\frac{m-1}{m+1}} \alpha}, \quad (22)$$

which is clearly not equal to m , or the *Slope*, contrary to the claim in [8].

For the following particular choice of parameter values

$$HA = 0.3; \text{Slope} = 7, \quad (23)$$

used in [1] for “baseline model”, the slope at the inflection point will be

$$G'(x_{in}) = \frac{12}{7} \cdot \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{1}{7}} \cdot \frac{1}{HA} \approx 5.94. \quad (24)$$

This problem in the model would not have been important or worthy of a detailed discussion if the model had not been very sensitive to the parameters involved in Hill function. This sensitivity is evident when analyzing equation (10), which determines the A -coordinate of the interior equilibria.

On the diagram below¹ (Figure 1) the points of equilibria can be seen as the points of intersection of the graphs of a sigmoidal Hill function

$$G(A) = \frac{A^m}{A^m + \alpha},$$

and a straight line $F(A) = \gamma + \beta A$, representing respectively the left hand side and the right hand side of the equation (10).

The graphs (1–4) of the Hill function correspond to four different values of the parameter $HA = \sqrt[m]{\alpha}$:

- (1): $HA = 0.3$ (baseline model value, used in [1]);
- (2): $HA = 0.26$;
- (3): $HA = 0.4$;
- (4): $HA = 0.44$.

As we see from the diagram, sigmoid (1), which corresponds to the choice of the parameter $HA=0.3$, assumed in [8], has three points of intersection with the straight line, which deliver three A -coordinates of possible interior equilibria:

$$\hat{A}_1 \approx 0.15; \hat{A}_2 \approx 0.25; \hat{A}_3 \approx 0.63. \quad (25)$$

When the value of HA decreases to 0.26, the two lower-level equilibria merge into one as sigmoid curve (2) just touches the line at the lower end. If the value of HA decreases further, beyond 0.26, the lower-level equilibria disap-

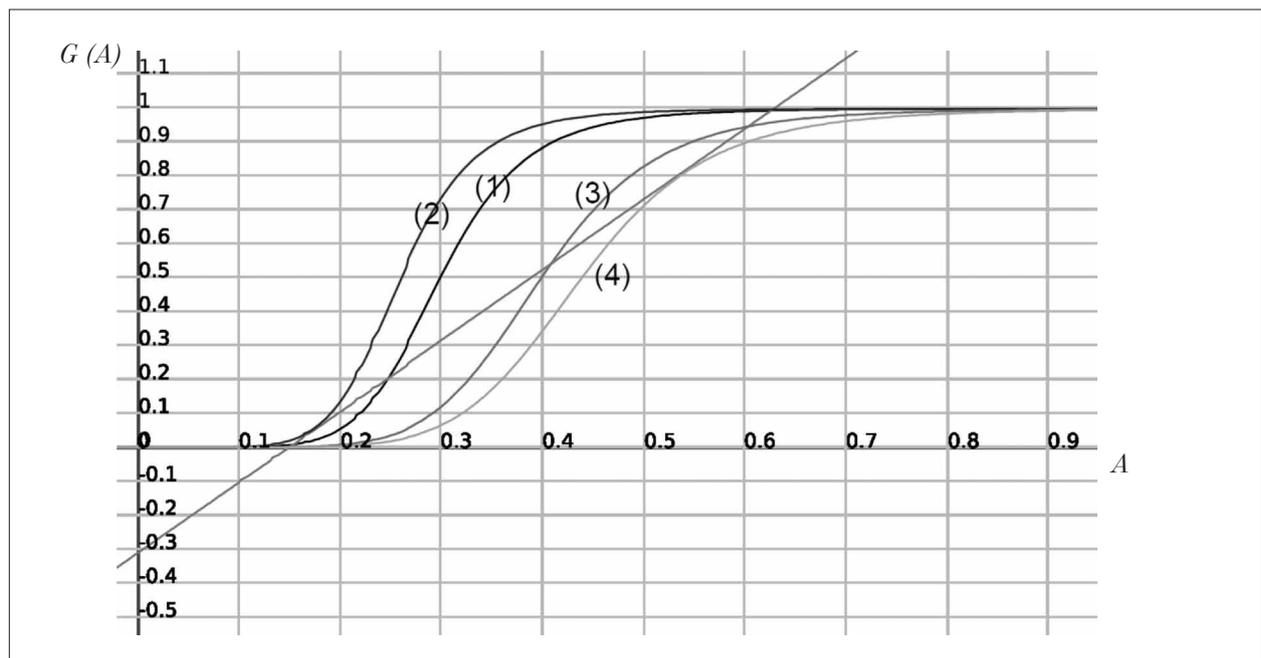


Fig. 1. The A -coordinates of the interior equilibria are the horizontal coordinates of the points of intersection of a sigmoid with the straight line

¹ The software *fooplot* (<http://fooplot.com>) is used for sketching the graphs in Figures 1 and 3 below.

pear in a saddle-node bifurcation, leaving only one equilibrium point, located at almost the saturation level, close to the value of $G(\hat{A}_3) \approx 0.99$ from (25).

Similarly, the two base-case equilibria at the higher A -values merge, and then disappear when the value of HA increases beyond 0.44: curve (4) is tangent to the straight line, and for any value of HA above 0.44 the curves will intersect only at one point, which corresponds to the lower level equilibrium.

This analysis shows that the outcomes of the model are highly sensitive to the choice of HA value, and a similar analysis can be conducted to show that the results are also sensitive to the choice of the value of the *Slope* parameter. However, the article [8] has not provided any arguments for the baseline choices of the values of these parameters.

Equilibria in the A-C plane

Another issue in paper [8] concerns the location and the number of equilibria located in the interior of the A - C plane ($A \neq 0, C \neq 0, H \neq 0, P \neq 0$). The paper claims: “The coral and algal nullclines based on baseline parameters values cross three times and represent three interior equilibria (Fig.1).”, whereas a simple calculation shows that these nullclines intersect only ones.

In order to see that, one can just use equation (2) for the nullcline obtained from the C -equation in [8]:

$$C(t) = \left(\frac{K_A - A(t)}{a_{AC}} \right),$$

which is equivalent to

$$C = \frac{K_A}{a_{AC}} - \frac{1}{a_{AC}} A,$$

and substitute the baseline values from that paper: $K_A = 0.8$; $a_{AC} = 0.8$, which results in the following equation:

$$C = 1 - \frac{5}{4} A. \tag{26}$$

Thus the C -intercept of the null-cline is 1, not 0.9 as presented in Figure 1 of article [8]. The corrected straight null-cline is shown in dotted-dashed line in the diagram below, which reproduces Figure 1 from [8]. This line will have only one intersection with the sigmoid-shaped null-cline, and the equilibrium occurs close to the saturation level of the A -coordinate. From the interpretational viewpoint that means that the nonlinear term represented by the Hill function could be replaced by a constant without any

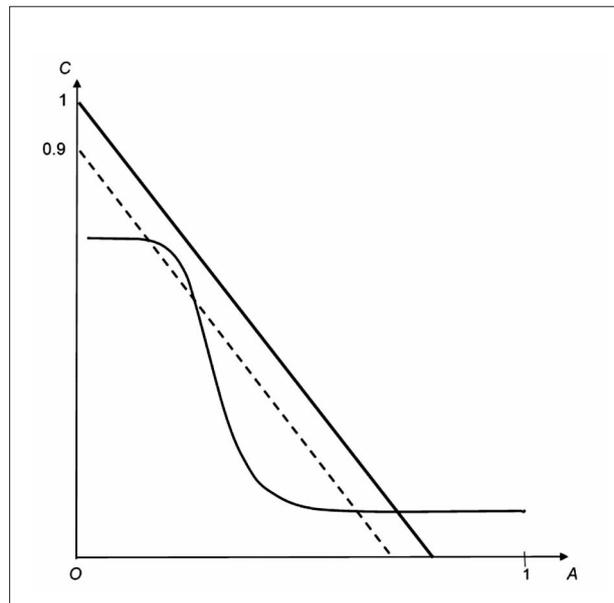


Fig. 2. The diagram shows the corrected depiction of the null-clines in the A - C plane. The location of the equilibrium is determined by the point of intersection of the sigmoid and the continuous straight line. The dashed straight line shows the erroneous null-cline from Figure 1 in article [8]; it had three points of intersection with the sigmoid, and thus led the author to the erroneous conclusion of the existence of three equilibria in the A - C phase plane

substantial changes in the configuration and stability of equilibria.

Thus it has been established that for the baseline set of parameters the system has only one interior equilibrium in the A - C plane. It can be shown, however, that by varying the parameters, one can obtain up to three interior equilibria in that plane. In particular, this can be achieved by changing the value of the parameter HA .

The diagram below (Fig. 2) shows the graphs of the functions $y = G(A)$, and $y = F_1(A)$, whose points of intersection determine the location of the interior equilibria in the A - C plane ($A \neq 0, C \neq 0, H = 0, P = 0$) according to the dynamical system from [1]. $G(A)$ represents the sigmoidal Hill function, and $F_1(A)$ represents the straight line:

$$G(A) = \frac{A^7}{A^7 + (HA)^7}; F(A) = \frac{1}{a_{CA}}(\gamma + \beta A), \quad \text{where}$$

$$\gamma = K_C - \frac{K_A}{a_{AC}}; \beta = \frac{1}{a_{AC}}. \tag{27}$$

If we assume the set of parameters from Kramer [8], the Hill function is represented by the leftmost sigmoid (1). For this curve we assume $HA=0.3$. As we can see, this curve will have exactly one intersection point with the straight line, hence there must be a unique equilibrium,

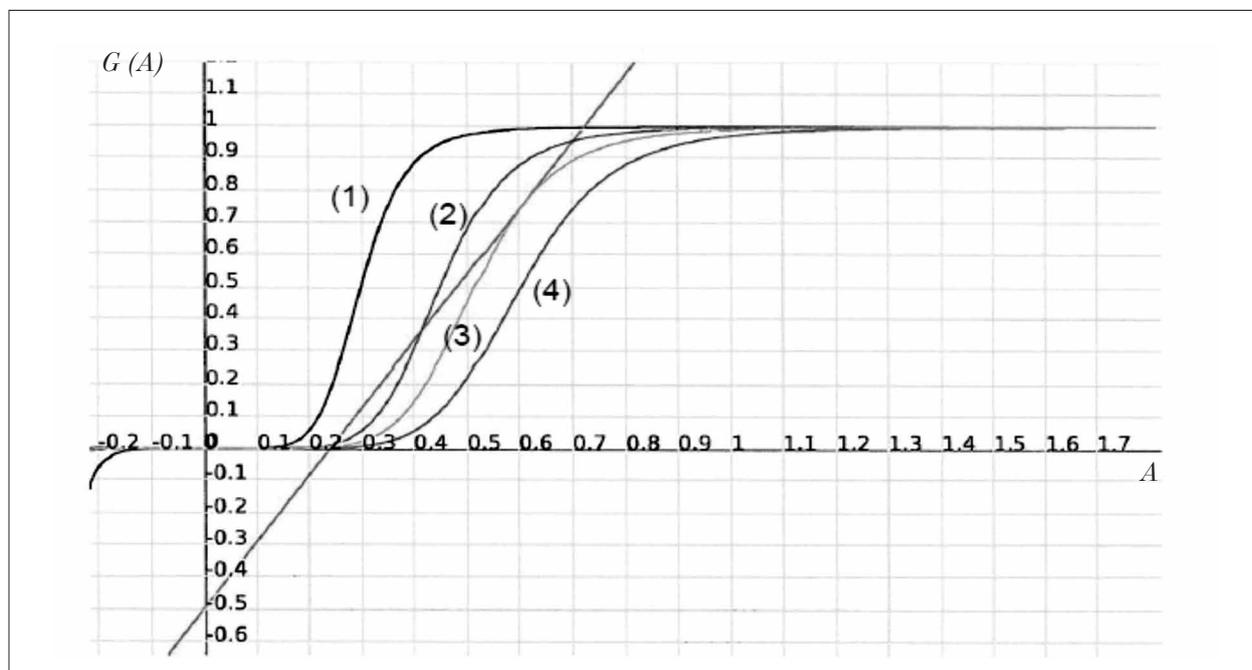


Fig. 3. The number and locations of the interior equilibria in the A - C plane depending on the values of HA

which occurs close to the saturation level for A (see Figure 2 above and our comment to Figure 1 from [8]).

We observe that the system may have up to three equilibria, if some parameters of the model are changed. In particular, by choosing a higher value for the parameter HA , we shall make the sigmoid less steep, and the curves may intersect more than once. In Figure 3, the three sigmoids following the first one to the right, are obtained by choosing the values of (HA) to be 0.450 (curve (2)), 0.515 (curve (3)), and 0.600 (curve (4)) respectively.

The second curve has three points of intersection with the straight line, hence the system will have three equilibria in this case. By increasing the value of the parameter HA from 0.4 to 0.515, we move two higher level equilibria towards each other; they merge into one at the value of HA close to 0.515: one can see that the line touches the corresponding sigmoid at one point. With the further increase of (HA) , the pair of equilibria disappears. Usually such a process is a result of saddle-node bifurcation, occurring at the value of the parameter close to the critical value, 0.515 in this case. It is obvious from the behaviour of the sigmoids that a similar bifurcation must have taken place earlier for the value of HA somewhere between 0.30 and 0.45.

As we have already noted above, the system is highly sensitive to the values of the parameters included in the Hill function. Therefore, the choice of values for the model parameters should be done carefully and needs to be substantiated.

Results from numerical experiments

As we have shown in the previous section, the model proposed in [1] is not interpretable due to inconsistencies in the dynamical equations representing the fish populations (H and P – variables). The other two equations in Kramer’s model describe the competition between the algae and corals. Although these equations contain some terms and parameters whose values are not sufficiently explained, it is interesting to evaluate whether these equations can be candidates for inclusion in a baseline model. In this section we describe the results of some numerical experiments testing the sensitivity of the results obtained the growth rates (r_A, r_C) and the carrying capacities (K_A, KC) of the algae and coral variables, respectively.

Our discussion is based on the numerical local analysis of the system proposed in [1] near interior equilibria, in the absence of fishing (i.e. the population of fishers are set to zeroes, or $popS_H = popS_P = 0$ in the system (1–4)).

The interior equilibria of the system are found by solving numerically the system (7–10) in the assumption that none of the variables is 0. The stability of an equilibrium is determined by the eigenvalues of the Jacobi matrix that determines the linearization of the dynamical system (1–4) at the equilibrium point. All the numerical experiments described below have been performed by means of MAPLE software (<http://www.maplesoft.com/products/maple/>).

Sensitivity of the model with respect to the intrinsic growth rates (r_A, r_C):

The following observations can be made based on the analysis.

The analytical and numerical analysis of the system (1–4) show that the value of r_A does influence the existence and locations of equilibrium points for the system governed by equations (1–4). At the same time, the coral reef growth rate parameter r_C is not present in the equations (7–10), hence its value has no effect on the existence and locations of the equilibria.

The latter is another feature that makes the model offered in [8] non-interpretable.

Although the parameter r_C does not affect the existence of equilibria, it is present in the expression for the Jacobi matrix, linearization of the system (1–4); thus variations in the value of r_C , except in a certain range to be described later, do affect the eigenvalues of the Jacobi matrix, and hence the stability of the system at the equilibrium points. (Still, as we shall see below, the variations of the parameter within the given range [0.04, 0.2] do not change the type of the equilibrium observed: it is a stable focus for any value of r_C within the aforementioned range).

The system has no interior equilibria for the following growth rate parameter values: $0.05 \leq r_A < 0.1029279759$ and $0.04 < r_C < 0.2$, the system has no interior equilibria. For $r_A \geq 0.1029279759$ and an arbitrary r_C from within the given range, the system has one stable equilibrium point (a stable focus).

The following examples show the location of the equilibrium, and the eigenvalues for the lower boundary value (we shall call it *critical value*) of r_A , and the minimum and maximum possible values of r_C .

Hereafter, when listing the coordinates of the equilibria, and the corresponding eigenvalues, we shall write them in the order in which we have listed the dynamical variables in the system (1–4), namely: A, C, H, P .

Example: For the critical value of $r_A = 0.029279759$ and the maximum value of $r_C = 0.2$, we consider the following set of parameters:

$$\begin{aligned} r_A &:= 0.1029279759 \\ k_A &:= 0.8 \\ a_{AC} &:= 0.8 \\ a_{AH} &:= 0.000033 \\ r_C &:= 0.2 \\ K_C &:= 0.7 \\ a_{CA} &:= 0.6 \\ \text{Slope} &:= 7 \\ H_A &:= 0.3 \\ a_{HH} &:= 0.007 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{HA} &:= 0.1 \\ a_{HP} &:= 0.00001 \end{aligned}$$

For the above set of parameters we obtain the following equilibrium point values for algae (A), corals (C), herbivorous (H) and piscivorous (P) fish:

$$\begin{aligned} &[0.391364709313790, \\ &0.180751790672836, \\ &1029.41176470588, \\ &3213.64709313790]. \end{aligned}$$

The eigenvalues corresponding to this equilibrium point are:

$$\begin{aligned} &[-0.0957523410904594] \\ &-0.00312186944856979 + \\ &0.0307721473670114 \cdot I \\ &-0.00312186944856979 - \\ &0.0307721473670114 \cdot I \\ &-0.260486516142944 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

This equilibrium point is a stable focus. For an illustration of the behaviour of the system near the equilibrium, one can see below three-dimensional projections of the phase portraits onto the subspaces (A, C, H) , (A, C, P) , (A, P, H) and (C, H, P) :

Conclusions

The authors of this paper started studying the model proposed in [1] with the purpose of applying it to discuss the effects of recreational fishing on the ecosystem of a coral reef. After studying the model we have come to the conclusion that it requires substantial modifications.

The original model is not acceptable as a model describing the ecosystem of coral reefs, and therefore not suitable for studying the effects of fishing on a coral reef ecosphere.

The major problems with the model are the following:

1. The equilibrium value for the herbivorous fish biomass variable H depends only on the parameters included in the piscivorous fish biomass equation, and does not depend on any other parameters or the equilibrium values of any other variables, including the algae biomass, which is the only source of food for herbivorous fish.

2. The existence and location of interior equilibria do not depend upon the intrinsic growth rate of corals r_C . This feature is difficult to interpret or justify.

The above problems could be fixed by adding plausible nonlinear terms in the dynamical equations for the C, H , and P variables.

The model proposed in [8] has some other, smaller deficiencies: the choice of the parameters

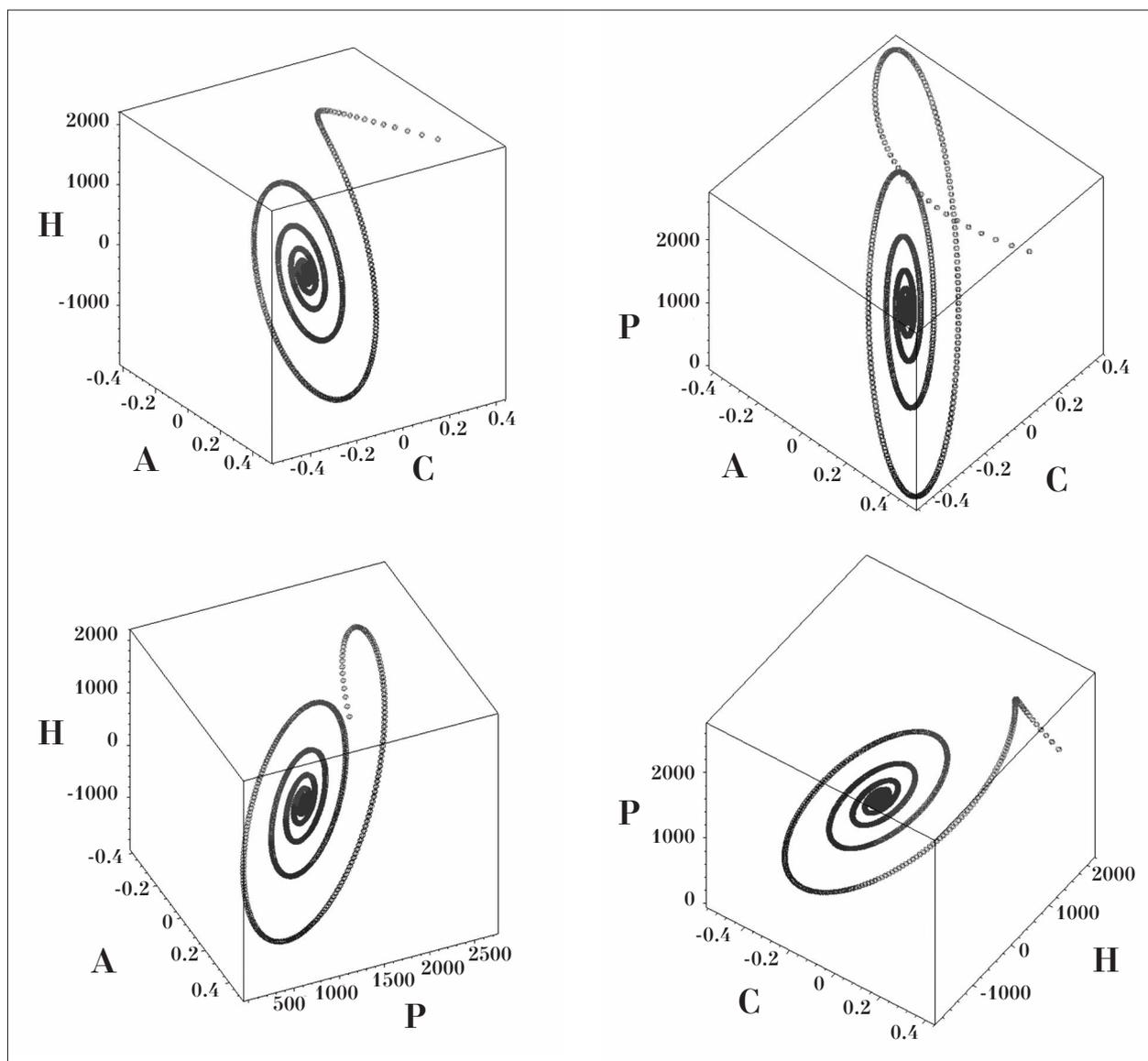


Fig. 4. 3D presentation of the phase trajectory of coral-reef model ecosystem in ACPH space

determining the behaviour of the Hill function is not substantiated in any way, although, as we have shown clearly, small variations (about 10%) in the value of the HA parameter in the function may change the entire behaviour of the dynamical system described by the model. It can also be shown that the other parameter in the function, $Slope$, has a great influence on the location of interior equilibria of the system.

The variations in the values of these parameters may lead to interesting bifurcations, changing the qualitative behaviour of the system, and therefore the parameters should be chosen carefully from a range that can be justified based on what is known about the system.

This paper has also identified errors in calculations used to describe the interior equilibria in the algae-coral subsystem (section “Equilibria

in the A-C plane”). The recognition of these errors may lead to a different interpretation, and even to the exclusion of the Hill function from the C-equation.

However, as some of our numerical experiments have shown (see section “Results from numerical experiments”), the model proposed in [8] does have some interpretable components, such as the behaviour of the equilibria with respect to the variations in the values of carrying capacities. These features could be retained for possible inclusion in a corrected and suitable model of a coral-reef ecosystem.

References

1. Rice J. Can we manage ecosystems in a sustainable way? // Journal of Sea Research. 2008. V. 60. No. 1. P. 8–20.

2. Hillborn R. Moving to sustainability by learning from successful fisheries // *Ambio*. 2007. V. 36. No. 4. P. 296–303.
3. Hutchings L.A. Collapse and recovery of marine fisheries // *Nature*. 2000. V. 406. No. 6798. P. 882–885.
4. Stroebel W.J., Wacker H. The economics of harvesting Predator-Prey systems // *Journal of Economics*. 1995. V. 61. No. 1. P. 65–81.
5. Beddington J.R., Agnew D.J., Clark C.W. Current problems in the management of marine fisheries. // *Science*. 2007. V. 316. No. 5832. P. 1713–1716.
6. Jompa J., McCook L.J. The effects of nutrients and herbivory on competition between a hard coral (*Porites cylindrica*) and a brown alga (*Lobophora variegata*) // *Limnology and Oceanography*. 2002. V. 47. No. 2. P. 527–534.
7. Pauly D., Christensen V., Walters C. Ecosim, Ecosim, and Ecospace as tools for evaluating ecosystem impact of fisheries // *ICES Journal of Marine Science*. 2000. V. 57. P. 697–706.
8. Kramer D.B. Adaptive Harvesting in a Multiple-Species Coral-Reef Food Web // *Ecology and Society*. 2008. V. 13. No. 1. P. 17–31 [Internet resource] <http://www.ecologyandsociety.org/vol13/iss11/art17/> (Accessed: 01.06.2018).
9. Lotka A.J. *Elements of mathematical biology*. New York: Dover Publications, Inc., 1956. 465 p.
10. Allen L.J.S. *An introduction to mathematical biology*. New Jersey: Prentice Hall, 2007. 368 p.
11. Liu P., Elaydi S.N. Discrete competitive and cooperative models of Lotka-Volterra type // *Journal of Computational Analysis and Applications*. 2001, V. 3. No. 1. P. 53–73.
12. Gilpin M.E. Limit cycles in competition communities // *The American Naturalist*. 1975. V. 109. No. 965. P. 51–60.
13. Mumby P.J., Foster N.L., Fahy E.A.G. Patch dynamics of coral reef macroalgae under chronic and acute disturbance // *Coral Reefs*. 2005. V. 24. No. 4. P. 681–692.
14. McClanahan T.R. A coral reef ecosystem-fisheries model: impacts of fishing intensity and catch selection on reef structure and processes // *Ecological Modelling*. 1995. V. 80. No 1. P. 1–19.
15. Langmead O., Sheppard C. Coral reef community dynamics and disturbance: a simulation model // *Ecological Modelling*. 2004. V. 175. No. 3. P. 271–290.
16. Edmunds P.J. Evidence for a decadal-scale decline in the growth rates of juvenile scleractinian corals // *Marine Ecology Progress Series*. 2007. V. 341. P. 1–13.
17. Atkinson M.J., Grigg R.W. Model of a coral reef ecosystem II: gross and net benthic primary production at French Frigate Shoals, Hawaii // *Coral Reefs*. 1984. V. 3. No. 1. P. 13–22.
18. Wanders J.B.W. The role of benthic algae in the shallow reef of Curacao (Netherlands Antilles): primary productivity in the coral reef // *Aquatic Botany*. 1976. V. 2. P. 235–270.
19. Polunin N.V.C. Klump D.W. Ecological correlates of foraging periodicity in herbivorous reef fishes of the Coral Sea // *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 1989. V. 126. No. 1. P. 1–20.
20. Datzell P. Catch rates, selectivity, and yields of reef fishing // *Reef Fisheries*. In *Fish & Fisheries Series*. Ed. N.V.C. Polunin, C.M. Roberts. London, 1996. V. 20. P. 161–192.
21. Santillan M. On the use of the Hill functions in mathematical models of gene regulatory networks // *Math. model. nat. phenom*. 2008. V. 3. No. 2. P. 85–97.

Многофакторная модель как основа для управления качеством окружающей среды урбанизированных территорий

© 2018. Е. В. Сокольская^{1,2}, зав. лабораторией, соискатель,
Б. И. Кочуров³, профессор, д. г. н., в. н. с.,
Ю. А. Долгов², академик РАЕН, профессор, д. т. н.,
В. А. Лобковский³, к. г. н., н. с.,

¹ РНИИ экологии и природных ресурсов,

3200, Приднестровье, г. Бендеры, Каховский тупик, 2,

² Приднестровский государственный университет им. Т. Г. Шевченко,
3300, Приднестровье, г. Тирасполь, ул. 25 Октября, 128,

³ Институт географии РАН,
119017, Россия, Москва, Старомонетный переулок, 29,

e-mail: sevchik85@mail.ru, inecol@mail.ru

В статье рассматривается математический подход к управлению качеством окружающей среды урбанизированных территорий для повышения экологической комфортности проживания населения. Описана проблема управления природоохранной деятельностью с использованием многофакторной модели качества окружающей среды с учётом весовых коэффициентов важности её компонентов: атмосферный воздух, акустическое воздействие, почвенный слой, водные ресурсы, обеспеченность территории зелёными насаждениями, доступность природно-рекреационных зон. Значения весовых коэффициентов важности влияющих факторов на экологическую комфортность среды жизни определены методом экспертного оценивания. Многофакторная модель использована для детальной оценки экологического качества городской среды. Предложенный количественный подход также позволяет сравнить экологическую комфортность различных жилых районов или изучить динамику экологической комфортности конкретной городской территории.

Значительное внимание уделено научно-методическим принципам управления и формализации понятия «качество окружающей среды». Приведена стратегия природоохранного управления при экологическом обосновании различных хозяйственных решений. Представлен план мероприятий по организации оптимального управления качеством среды жилого микрорайона г. Тирасполь для повышения экологической комфортности проживания населения. Дана графическая схема результатов интегрального анализа разнообразных экологических показателей и оценок для повышения комфортности окружающей среды городских территорий.

Реализация управления качеством окружающей среды урбанизированных территорий на основе многофакторной модели способствует поэтапному изменению опасных экологических состояний факторов окружающей среды, повышению комфортности территории с учётом реальных предпочтений и потребностей населения.

Ключевые слова: управление качеством среды, факторы окружающей среды, экологическая комфортность, обобщённая функция желательности, экспертная оценка, комплексный показатель.

A multi-factor model as the basis for the environmental quality management of urban areas

© 2018. E. V. Sokolskaya^{1,2}, B. I. Kochurov³,
Yu. A. Dolgov², V. A. Lobkovsky³,

¹State Institute of Ecology and Natural resources of Bendery,
2, Kahovsky Tupik, Bendery, 3200,

²Pridnestrovian State University named Taras Shevchenko,
128, 25 Oktyabrya St., Tiraspol, 3300,

³Institute of Geography of Russian Academy of Sciences,
29, Staromonetny Pereulok, Moscow, Russia, 119017,

e-mail: sevchik85@mail.ru, inecol@mail.ru

The article considers mathematical approach to environmental quality management to improve the ecological comfort of living for the population. The problem of environmental management is described using a multi-factor model of quality of the environment with the weight coefficients of the importance of its components: atmospheric air, acoustic impact, soil, water resources, and green spaces, accessibility of natural and recreational areas. The values of weight coefficients

of importance of influencing factors for environmentally comfortable living are determined by the method of expert assessment. A multi-factor model is used for detailed assessment of the ecological quality of the urban environment. The proposed quantitative approach also allows to compare the environmental comfort of the different residential districts or to study the dynamics of environmental comfort of specific urban area.

Much attention is paid to scientific and methodological principles of management and the formation of the concept of «environmental quality». The strategy of environmental management with ecological foundation of various practical solution is shown. The plan of measures on organization of optimal management of quality of the environment to improve comfort of living for the population of the residential microdistrict of Tiraspol is presented. Graphical scheme of the results of integral analysis of various environmental indicators and assessments for improving the comfort of the environment is given.

Realization of environmental quality management of the urban areas on the basis of a multi-factor model contributes to the gradual change of dangerous ecological conditions of environmental factors, to increase a comfort of the territory taking into account the real preferences and needs of the population.

Keywords: environmental quality management, environmental factors, ecological comfort, generalized desirability function, expert assessment, complex indicator.

Ухудшение экологического состояния городской среды способствует актуализации вопроса о «качестве жизни» населения. Термин «качество жизни» раскрывается через «соответствие среды жизни человека его потребностям, интегрально отражаемое средней продолжительностью жизни, мерой здоровья людей и уровнями их заболеваемости». Благоприятный уровень качества жизни создаёт возможность для гармоничного существования и развития человека как биологического и социального организма [1–4].

Управление «качеством жизни» выражается в эффективном экологическом менеджменте состояния окружающей среды. Управление экологическими условиями городской среды осуществляется через экологическое нормирование, регулирование допустимого антропогенного воздействия на городскую систему и способствует достижению экологически безопасного и устойчивого развития урбанизированных территорий [3–6].

Современная «негативная» среда урбанизированных территорий требует создания «имиджа» комфортного города, для чего наряду с подготовкой нормативных требований по формированию благоприятной среды необходимо разрабатывать методологические подходы к количественной оценке и управлению её качеством при учёте множества факторов окружающей среды, охватывающих все сферы жизнедеятельности человека (рис. 1).

В связи с этим целью данной работы является формализация оценки экологического качества среды жизни и управления её состоянием для улучшения комфортности проживания человека. В основу управления качеством среды жизни человека положено построение многофакторной модели с использованием системы индикаторов, отражающих

Управление качеством окружающей среды урбанизированной территории

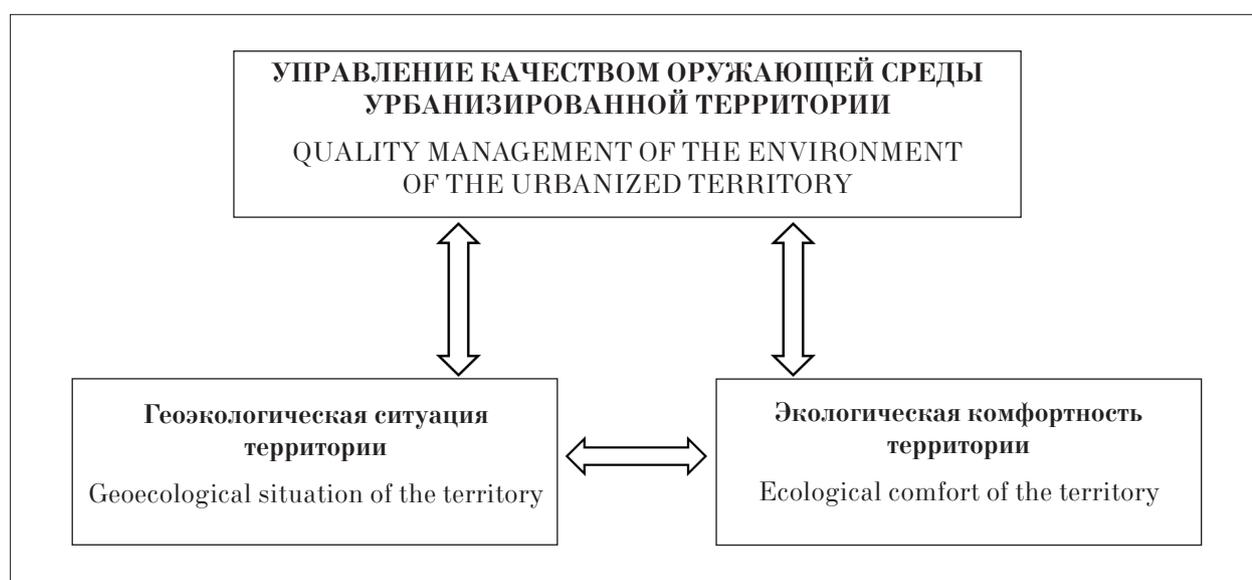


Рис. 1. Схема управления качеством окружающей среды урбанизированных территорий
 Fig. 1. The scheme of quality management of the environment of the urbanized territories

Таблица 1 / Table 1

Согласованность экспертных суждений согласно шкале Харрингтона [11]
Coherence of expert judgments according to Harrington's scale [11]

Коэффициент конкордации Concordance coefficient	Степень согласованности Coherence degree
0,80–1,00	очень высокая / very high
0,63–0,80	высокая / high
0,37–0,63	средняя / middle
0,20–0,37	низкая / low
0,00–0,20	незначительная / small

состояние отдельных компонентов городской среды [7, 8].

Методика исследования

Для построения математической модели, отражающей состояние городской среды, вначале была разработана единая совокупность факторов, влияющих на качество производственной, жилой и рекреационной сфер жизни человека. Учитывая комплексный характер воздействия природных и техногенных факторов на качество среды, дальнейшим шагом стало определение обобщённого показателя качества среды. Однако разработка такого комплексного показателя является достаточно сложной методологической задачей, поскольку суммарное воздействие факторов на природную среду не равносильно сумме воздействий отдельных факторов. Для разных типов функциональных сфер выбранные факторы имеют различный уровень предпочтительности для человека [9, 10].

Степень значимости факторов оценивалась путём их «взвешивания». Значения весовых коэффициентов важности влияющих факторов в функциональных сферах жизнедеятельности удалось определить экспертными методами [11–13]. Под методом экспертного оценивания следует понимать «методы выявления, формализации и обработки неявной, качественной, субъективной информации, которая может содержаться в мнениях, поведении и высказываниях людей» [12]. Особенно важным этапом в применение экспертного метода была верификация результатов опроса на согласованность суждений. Для проверки согласованности мнений использовался коэффициент конкордации Кендалла, так как экспертное оценивание проводилось путём ранжирования факторов. Коэффициент конкордации Кендалла означает, что суммарное мнение экспертов содержит объективную истину [11, 12].

В качестве экспертов выступали компетентные специалисты, однако степень согласованности их балльных оценок в опросе согласно шкале Харрингтона оказалась «низкой» (табл. 1), что привело к составлению нескольких подмножеств из результатов оценивания.

Такой подход, основанный на выделении подгрупп экспертов с коррелируемыми мнениями, позволил составить альтернативные математические модели для оценки и управления качеством городской среды. Для формализации многофакторной оценки экологического качества среды жизни человека предлагается использовать так называемую функцию желательности Харрингтона-Менчера, отражающую объективно действующие законы существования естественных систем [12].

Комплексный показатель качества городской среды (КПКС) рассчитывался по формуле:

$$D = \sqrt[w]{d_1^{w_1} \cdot d_2^{w_2} \cdot d_3^{w_3} \cdot d_4^{w_4} \cdot d_5^{w_5} \cdot d_6^{w_6}},$$

где $w = \sum_{i=1}^6 w_i$, как среднее геометрическое взвешенное частных показателей d_i ($i = 1 \dots 6$), отражающих состояние различных факторов, влияющих на качество среды; d_i – частный показатель качества компонента среды (атмосферного воздуха, акустического воздействия, почвенного слоя, водных ресурсов, обеспеченности территории зелёными насаждениями, доступности природно-рекреационных зон); w_i – значение весов частных показателей.

Основной принципиальной идеей использования комплексного показателя качества среды послужило преобразование натуральных значений частных параметров различной экологической сущности и размерности в единую безразмерную шкалу желательности (предпочтительности).

Связь между количественными показателями в комплексной геоэкологической оценке территории (пятибалльная шкала) и

психологическим восприятием экологической комфортности среды человека согласно шкале ЮНЕСКО рассмотрена в таблице 2.

Характерной особенностью расчёта комплексного показателя качества среды стало нахождение математических моделей для частных функций желательности в виде логистических кривых. Классическая теория частных функций желательности, описанная в [12], не соответствовала пятибалльной шкале изменения экологических показателей (рис. 2 а), представленная в [14]. Поэтому нам пришлось их модифицировать.

В связи с этим исходная формула частной функции для показателя «атмосферный воздух»:

$$d = 1 - \exp\left\{-\exp\left\{-\left[9\left(\frac{Y-3}{18}\right)^{1,834} - 2\right]\right\}\right\}$$

должна быть трансформирована в иную аналитическую формулу:

$$d = 1 - \exp\left\{-\exp\left\{-\left[4\left(\frac{Y-3}{18}\right)^{0,395} - 2,5\right]\right\}\right\}.$$

График этого выражения, представленный на рис. 2 б, после модификаций соответствовал той градации, которая была определена для этого фактора, согласно таблице 1 в [14]. Погрешность соответствия делений (градаций) шкал изменения значений факторов со шкалой желательности ЮНЕСКО составляла менее 10% (рис. 2 б).

Предлагаемый методический подход для оценки экологического качества городской

среды позволяет анализировать городскую территорию в целом, отдельные его районы и даже зоны с учётом выбранных факторов окружающей среды, а также изучать динамику экологической комфортности конкретной территории и проводить сопоставление с другими районами.

Результаты и обсуждение

В качестве примера реализации многофакторного управления состоянием городской экосистемы на основе комплексного показателя качества среды выбран жилой микрорайон Текстильщиков, г. Тирасполь (рис. 3).

Уровень экологической комфортности микрорайона Текстильщиков, рассмотренный в работе [15], характеризуется оценкой «условно опасный». Столь неблагоприятное качество среды обусловлено значительным загрязнением воздуха и сверхнормативными уровнями шума от интенсивных потоков легкового и грузового, железнодорожного транспорта, переносом вредных веществ, выбрасываемых промышленными предприятиями, удалённостью от природно-рекреационных пространств. Отрицательное воздействие на состояние экосистемы и качество среды оказывает высокое загрязнение ручья Колкотовый.

Конкретные значения частных факторов для оценки качества среды функциональных районов были определены на этапе исследования экологической ситуации [14]. Однако в данной работе в качестве критерия обеспеченности жилого микрорайона зелёными

Таблица 2 / Table 2

Связь значений комплексной оценки территорий и значений комплексного показателя качества городской среды (КПКС) / Relations of values of complex assessment of territories and values of a complex indicator of quality of the urban environment (CIQUE)

Комплексная геоэкологическая ситуация Complex geoeological situation	Уровень показателя (пятибалльная оценка) Indicator level (five-point assessment)	Экологическая комфортность (желательность) Ecological comfort (desirability)	Значение КПКС (отметки по шкале ЮНЕСКО) CIQUE value (marks on a scale of UNESCO)
Благоприятная / favorable	1	Очень хорошая / very good	0,88–1,00
Условно благоприятная / conditionally favorable	2	Хорошая / good	0,71–0,87
Удовлетворительная / satisfactory	3	Удовлетворительная / satisfactory	0,51–0,70
Напряжённая / intense	4	Плохая / bad	0,37–0,50
Критическая / critical	5	Очень плохая / very bad	0,00–0,36

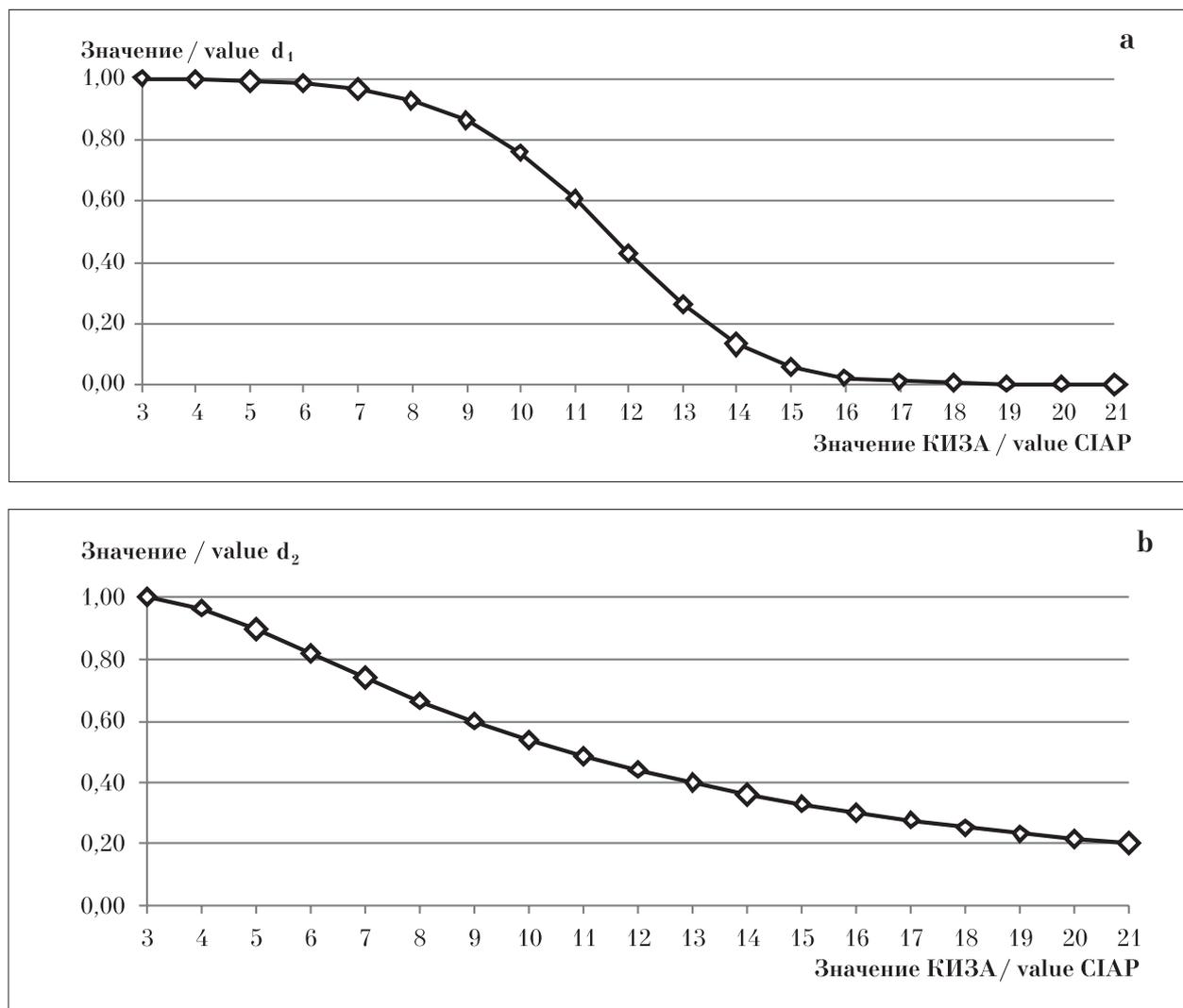


Рис. 2. Графики частных функций желательности: а) d_1 – для атмосферного воздуха по значению комплексного индекса загрязнения атмосферы (КИЗА) согласно классической теории, б) d_2 – для атмосферного воздуха по значению КИЗА после модификации
Fig. 2. Plots of partial functions of desirability: а) d_1 – for atmospheric air on complex index of atmosphere pollution (CIAP) value according to the classical theory, б) d_2 – for atmospheric air on CIAP value after modification



Рис. 3. Территория микрорайона Текстильщикова, г. Тирасполь
Fig. 3. Territory of the Residential Tekstilshchikov microdistrict, Tiraspol

Таблица 3 / Table 3

Оценка экологической комфортности по результатам экспертного опроса /
Assessment of ecological comfort by results of expert poll

Номер группы экспертов Number of group of experts	Значение КПКС (D) Value CIQUE (D)	Экологическая комфортность согласно шкале ЮНЕСКО Ecological comfort according to a scale of UNESCO
1	0,44	Плохая / poor
2	0,43	
3	0,49	
Среднее значение по группам 1–3 / Average value on groups 1–3	0,45	

насаждениями общего пользования взят показатель соотношения площади озеленения высотной застройки, занятого древесно-кустарниковыми насаждениями, к площади территории многоэтажного сектора (в %).

Экологическая ситуация микрорайона Текстильщиков с учётом вышеперечисленных критериев представлена в виде вектора:

$$\vec{E}_{S_{19}} (14,8; 82; 19; 6,2; 48; 480),$$

что соответствует вектору значений частных показателей качества среды (ТС):

$$\vec{d}_{19} (0,34; 0,46; 0,38; 0,31; 0,75; 0,60).$$

Анализ результатов экспертного опроса показал отсутствие единого мнения респондентов о степени важности факторов, поэтому для оценки комфортности городской среды применены альтернативные математические формулы для нахождения значения комплексного показателя (табл. 3).

Вне зависимости от состава группы экспертов экологическая комфортность микрорайона Текстильщиков оценивается как «плохая».

Мероприятия по улучшению качества городской среды согласно представленной математической модели принимались системно, с учётом неблагоприятных состояний всех её компонентов.

Улучшение экологического состояния, повышение комфортности проживания населения и обеспечение устойчивого развития городской территории на перспективу представлено в виде следующего плана мероприятий с учётом приоритета всех показателей качества городской среды и индексов в комплексной оценке экологической ситуации (табл. 4).

Исходя из таблицы 4, управление состоянием городской среды при рассмотрении различных мнений групп экспертов практически

всегда (за исключением мероприятия **М1**) совпадает с результатами на основе усреднённой оценки мнения трёх групп экспертов. Поэтому целесообразно реализовывать на практике модель управления качеством среды на основе усреднённого значения оценок всех групп экспертов.

Для визуального восприятия стратегии управления качеством городской среды, представленной в таблице 4, использована графическая интерпретация результатов интегрального анализа разнообразных экологических показателей и оценок. Графическая схема характеризует не только текущее экологическое состояние управляемого объекта, но и то состояние, к которому необходимо стремиться. Диаграмма управления состоянием городской среды с учётом значений частных функций желательности (в %) для экологических показателей представлена на рисунке 4.

Исходя из графического представления (рис. 4) критерием успешности организации средоулучшающей политики, направленной на повышение комфортности проживания человека, служит условие:

$$P_{M4} \geq P_{M3} \geq P_{M2} \geq P_{M1} \geq P_{ТС}$$

где P_{M_i} – периметр многоугольника в результате реализации мероприятия M_i , ($i = 1...4$); $P_{ТС}$ – периметр многоугольника согласно комплексной геоэкологической ситуации территории на текущее состояние.

В случае микрорайона Текстильщиков можно утверждать, что для городской среды наиболее благоприятной является экологическая ситуация, определяемая последовательностью применения мероприятий «ТС → М1 → М2 → М3 → М4». Перспективное значение комплексного показателя качества среды для данной территории соответствует «хорошему» уровню экологической комфортности проживания человека. Таким образом,

Таблица 4 / Table 4
 План мероприятий с учётом приоритетов показателей качества городской среды и индексов в комплексной оценке экологической ситуации / The plan of measures taking into account priorities of indicators of the urban environment and indices in complex assessment of an ecological situation

№	Содержание мероприятия Content of an event	Экологический эффект от выполнения мероприятий Ecological effect of implementation of event	1**	2**	3***
М1	Сокращение выбросов автотранспорта в атмосферный воздух по периметру микрорайона Текстильщиков / Reduction of motor transport emissions in the ambient air along the perimeter of the Tekstilshchikov microdistrict	1. Значение комплексного индекса загрязнения атмосферы (КИЗА) по расчётным данным уменьшится на 22% / The value of the complex index of atmospheric pollution (CIAP) according to the calculated data will decrease by 22%. 2. Уровни шума от транспортных потоков на автодорогах оцениваются значением: 70–75 дБА / Noise levels from traffic flows on highways are evaluated by the value: 70–75 dBA. 3. Снижение накопления тяжёлых металлов на 25% / Decrease in the accumulation of heavy metals by 25%.	1 гр./гр.	0,51	удовлетворительная / satisfactory плохая / bad удовлетворительная / satisfactory удовлетворительная / satisfactory
			2 гр./гр.	0,50	
			3 гр./гр.	0,55	
М2	Реконструкция зелёной защитной (буферной) зоны по периметру микрорайона / Reconstruction of the green protective (buffer) zone along the perimeter of the microdistrict	4. Увеличится обеспеченность микрорайона ЗПОП на 5% / The provision of the microdistrict with green zone will increase by 5%. 2. Значение КИЗА по расчётным данным снизится в среднем на 15–20% / The value of CIAP according to the calculated data will decrease by 15–20%. 3. Уровень акустического дискомфорта на территории жилой застройки будет равен 55–65 дБА / The level of acoustic discomfort in the residential territory will be equal to 55–65 dBA. 4. Концентрация тяжёлых металлов (свинца и его соединений) уменьшится от 30 до 50% / The concentration of heavy metals (lead and its compounds) will decrease by 30–50%.	СЗ/АВ	0,52	удовлетворительная / satisfactory
			1 гр./гр.	0,58	
			2 гр./гр.	0,56	
М3	Реконструкция озеленения многоэтажного сектора для формирования ландшафтно-пространственных и породно-возрастных насаждений / Reconstruction of landscaping of a multi-storey sector for the formation of landscape-spatial and species-age plantations	1. Увеличится обеспеченность многоэтажного сектора древесно-кустарни-ковыми породами на 15% / The provision of a multi-storey sector with tree and shrub species will increase by 15%. 2. Значение КИЗА по расчётным данным составит от 7 до 10% / The value of CIAP according to the calculated data will be from 7 to 10%. 3. Уровень акустического дискомфорта на территории многоэтажного сектора будет равен от 50 до 60 дБА / The level of acoustic discomfort in the multi-storey sector will be between 50 and 60 dBA.	СЗ/АВ	0,58	удовлетворительная / satisfactory
			1 гр./гр.	0,62	
			2 гр./гр.	0,60	
М4	Благоустройство сквера для отдыха населения микрорайона в водоохранной зоне ручья Колкотовый и на прилегающей к ней территории / Landscaping of the square for rest of the population of the microdistrict in the water protection zone of the Kolkotovy stream and on the adjacent territory	1. Удельный комбинаторный индекс загрязнённости воды (УКИЗВ) для ручья Колкотовый (в границах этой территории) будет соответствовать значению от 2 до 4 / Specific combinatorial index of water pollution for the Kolkotovy stream (within the boundaries of this territory) will correspond to a value from 2 to 4. 2. Радиус доступности природно-рекреационных зон для жителей микрорайона составит до 350 м / The radius of accessibility of natural-recreational zones for residents of the microdistrict will be less than 350 m.	СЗ/АВ	0,62	удовлетворительная / satisfactory
			1 гр./гр.	0,73	
			2 гр./гр.	0,73	
			3 гр./гр.	0,65	хорошая / good
			3 гр./гр.	0,74	
			СЗ/АВ	0,73	

Примечание / Note: 1* – номер группы экспертов / number of group of experts; 2** – значение КИПС / value CIQUE; 3*** – комфортность среды по шкале ЮНЕСКО / ecological comfort according to a scale of UNESCO; СЗ/АВ – среднее значение / average value

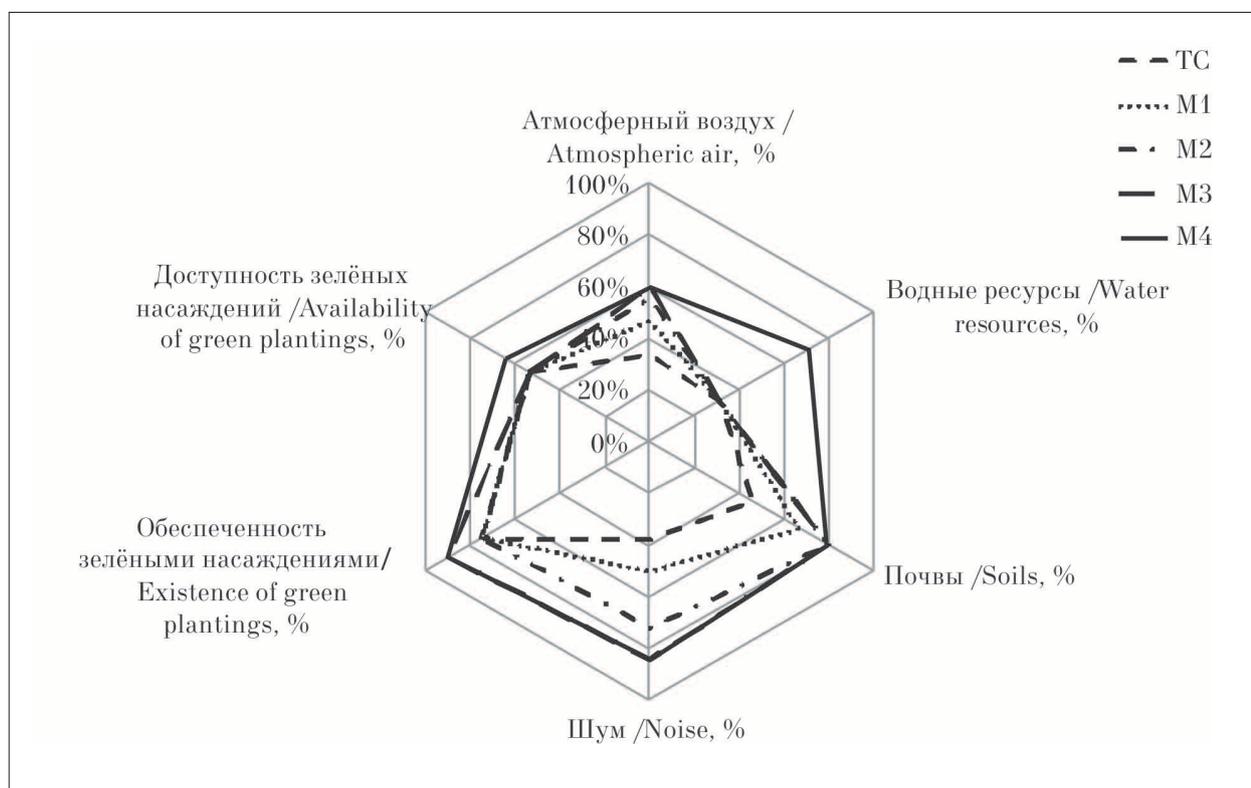


Рис. 4. Диаграмма управления качеством окружающей среды (на примере микрорайона Текстильщиков, г. Тирасполь)
Fig. 4. The chart of quality management of the environment (on the example of the Residential Tekstilshchikov microdistrict of Tiraspol)

сравнивая последовательность состояний в динамике реализации мероприятий, можно выявлять и предупреждать опасные отклонения от нормального состояния, повышать комфортность территории с учётом предпочтений и потребностей населения.

Выводы

Для управления качеством городской среды предложена математическая модель с использованием шести экологических показателей.

Разработан комплексный показатель качества жизни в городе на основе обобщённой функции желательности с учётом весовых коэффициентов важности факторов окружающей среды: загрязнение атмосферного воздуха, уровень акустического воздействия, состояние почвенного слоя, качество водных ресурсов, обеспеченность территории зелёными насаждениями, доступность природно-рекреационных зон.

Управление комфортностью проживания населения в г. Тирасполь осуществляется в форме плана средоулучшающих мероприятий. Реализация управления представлена в

виде многофакторной графоаналитической схемы.

Экологическая комфортность микрорайона Текстильщиков (г. Тирасполь), определяемая последовательностью применения природоохранных мероприятий, повышается от категории «*плохая*» до уровня «*хорошая*».

Исследование выполнено в рамках темы ФНИ государственных академий наук на 2013–2020 гг., 0148-2014-0027, рег. № 01201352469.

Литература

1. Кочуров Б.И. Экодиагностика и сбалансированное развитие: Учебное пособие. Москва – Смоленск: Маджента, 2003. 384 с.
2. Richard T.T. Forman. URBAN REGIONS – ecology and planning beyond the city // Cambridge University Press. 2008. 478 p.
3. Gehl J. Cities for people. Washington-Covelon-London: Island Press. 2010. 288 p.
4. Jacobs J. The death and life of great American cities. New York: Vintage books, 1961. 473 p.
5. Planning sustainable cities. Global report on human settlements 2009 // United Nations Human Settlements Programme (UN-Habitat). 2009. 305 p.

6. Кочуров Б.И., Юлинов В.Л. Экономика природопользования: Учебное пособие. М.: ЛЕНАНД, 2015. 232 с.

7. Muzalevsky A.A., Isidorov V.A. The urban ecosystem and the method of its description in terms of quality indices. In environmental indices systems analysis approach. EOLSS Publishers Co. Ltd. Oxford, UK. 1998. P. 467–475.

8. Muzalevsky A.A. A systems approach to the problem of environmental indicators and sustainable development indices. Terms, definitions, dimensions, units. structuration and classification. Second biennial international conference “Indices-99”. Russia, St.-Petersburg, 1999. Abstract book. P. 95–97.

9. Lindstrom H., Skansholm J. How to make your own simulation system // Software-Practice and Experience. 1981. V. 11. No. 6. P. 629–637.

10. Efron B. Computers and the theory of statistics: unthinkable // SIAM Review, 21. 1979. P. 460–480.

11. Коробов В.Б. Экспертные методы в географии и геоэкологии: монография. Архангельск: Поморский университет, 2008. 236 с.

12. Долгов Ю.А. Статистическое моделирование: Учебник для вузов. Тирасполь: Изд-во Приднестровского ун-та, 2011. 346 с.

13. Орлов А.И. Организационно-экономическое моделирование: учебник в 3 ч. Ч. 2: Экспертные оценки. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. 486 с.

14. Сокольская Е.В., Ивашкина И.В. Пространственная оценка экологической ситуации г. Тирасполь на основе ГИС-технологий // Проблемы региональной экологии. 2016. № 6. С. 105–112.

15. Сокольская Е.В., Кочуров Б.И. Количественная оценка экологической комфортности городской среды с использованием экспертных мнений (на примере г. Тирасполь) // Здоровая окружающая среда – основа безопасности регионов: Материалы первого международного экологического форума в Рязани. Рязань: ФГБОУ ВО РГТУ, 2017. Т. 1. С. 186–192.

3. Gehl J. Cities for people. Washington-Covelondon: Island Press. 2010. 288 p.

4. Jacobs J. The death and life of great American cities. New York: Vintage books. 1961. 473 p.

5. Planning sustainable cities. Global report on human settlements 2009 // United Nations Human Settlements Programme (UN-Habitat). 2009. 305 p.

6. Kochurov B.I., Yulinov V.L. Environmental economics: a training manual. Moskva: LENAND, 2015. 232 p. (in Russian).

7. Muzalevsky A.A., Isidorov V.A. The urban ecosystem and the method of its description in terms of quality indices. In environmental indices systems analysis approach. EOLSS Publishers Co. Ltd. Oxford, UK. 1998. P. 467–475.

8. Muzalevsky A.A. A Systems Approach to the problem of environmental indicators and sustainable development indices. Terms, definitions, dimensions, units. structuration and classification. Second biennial international conference “Indices-99”. Russia, St.-Petersburg, 1999. Abstract book. P. 95–97.

9. Lindstrom H., Skansholm J. How to make your own simulation system // Software-Practice and Experience. 1981. V. 11. No. 6. P. 629–637.

10. Efron B. Computers and the theory of statistics: unthinkable // SIAM Review, 21. 1979. P. 460–480.

11. Korobov V.B. Expert methods in geography and geoeology. Arkhangelsk: Pomorskiy universitet, 2008. 236 p. (in Russian).

12. Dolgov Yu.A. Statistical modeling: A training manual for high schools. Tiraspol: Izdatelstvo Pridnestrovskogo universiteta, 2011. 346 p. (in Russian).

13. Orlov A.I. Organizational-economic modeling: a training manual in 3 parts. Part 2: Expert assessments. Moskva: MGTU im. N.E. Bauman, 2011. 486 p. (in Russian).

14. Sokolskaya E.V., Ivashkina I.V. The spatial assessment of the environmental situation of Tiraspol based on GIS-technology // Problemy regionalnoy ekologii. 2016. No. 6. P. 105–112 (in Russian).

15. Sokolskaya E.V., Kochurov B.I. Quantitative assessment of ecological comfort of the urban environment using expert opinions (on the example of Tiraspol) // Healthy environment – the basis of regional security: Materialy pervogo mezhdunarodnogo ekologicheskogo foruma v Ryazani. Ryazan: FGBOOU VO RGATU, 2017. V. 1. P. 186–192 (in Russian).

References

1. Kochurov B.I. Eco-diagnostics and balanced development. Moscow, Coursebook, Smolensk: Magenta, 2003. 384 p. (in Russian).

2. Richard T.T. Forman. URBAN REGIONS – ecology and planning beyond the city // Cambridge University Press. 2008. 478 p.

Identification of the thickets of *Heracleum sosnowskyi* using Earth remote sensing data

© 2018. E. V. Tovstik¹, T. A. Adamovich¹, V. V. Rutman¹,
G. Ya. Kantor^{1,2}, T. Ya. Ashikhmina^{1,2},

¹Vyatka State University,

36 Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

²Institute of Biology of the Komi Scientific Centre of the Ural Branch of RAS,
28 Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 167982,

e-mail: tovstik2006@inbox.ru

Sosnowsky's hogweed (*Heracleum sosnowskyi* Manden.) is one of the most dangerous invasive plant species, common in the European part of Russia and some European countries. Its spread threatens the biological diversity of natural ecosystems. The danger of *H. sosnowskyi* for the human health lies in its ability to cause skin burns. Large populations of *H. sosnowskyi* can be found in uncultivated fields, meadows, on the banks and in the vicinity of watercourses and reservoirs, on the outskirts of forests, and along roads. Currently in Russia, in connection with the massive spread of *H. sosnowskyi*, the question is raised about the need to create a special federal target program to control this dangerous species. The data of the Earth remote sensing can provide essential assistance in planning the measures to control the spread of *H. sosnowskyi*. Satellite imagery provide information about localization and areas of plant communities in large areas. To monitor the distribution of *H. sosnowskyi*, it is possible to use multispectral as well as monochrome satellite images of high and medium resolution. In our study we used images from the Sentinel-2 satellite with a resolution of 10 m. The detection of the foci was carried out on the territory of certain districts of the Kirov region of Russian Federation. The populations of Sosnowsky's hogweed are well recognized visually on synthesized color images using either three channels of the visible range (blue, green, red), or two visible (blue and green) and near infrared channel. Both variants give very close results, providing reliable identification of thickets of the hogweed.

Keywords: *Heracleum sosnowskyi*, invasion, remote sensing data, Sentinel 2.

Sosnowsky's hogweed (*Heracleum sosnowskyi* Manden.) is one of the most dangerous invasive plant species, common in the European part of Russia and some European countries [1–3]. Its danger is associated with the threat to the biological diversity of natural ecosystems and the ability to cause severe burns when the juice hits the human skin [4, 5].

Introduced in some regions of Russia, as well as abroad, Sosnowsky's hogweed was cultivated in the late 50th and early 60th years of the twentieth century as a silage culture. However, after revealing its inadequacy to feed livestock, the purposeful cultivation of Sosnowsky's hogweed was discontinued. The lack of control over the state of the currently abandoned crops led to the fact that *H. sosnowskyi* went beyond the boundaries of the cultivated land [6]. At the same time, the presence of pronounced allelopathic and herbicidal action, clastogenic and antigenic activity against other plants allowed him to populate significant areas [7, 8].

High seed productivity of *H. sosnowskyi*, as well as its capacity to seed dispersal with running water and floods, winds, animals, as well as by human when dispersion occurs with the

air flow generated by road and rail transport, it facilitates the rapid spread of [1, 9, 10]. Most often, the Sosnowsky's hogweed is found in disturbed areas with relatively rich and well-moistened soils. Its large populations can be found on uncultivated fields, meadows, on the banks and in the vicinity of watercourses and reservoirs, on the outskirts of forests, and along roads [9, 11]. In the valleys of the large and medium rivers shores formed by rocks with a high content of solid detrital material appear as the most favorable for the growth of *H. sosnowskyi*, while wet abrasion plains and sandy shores are unfavorable for growth [3].

In connection with the mass distribution of Sosnowsky's hogweed on the territory of certain regions of the Russian Federation, the question of the need to create a federal target program to control hogweed in Russia is being raised in the State Duma. The technology of geoinformation systems (GIS) with the use of remote sensing (RS) data can provide essential assistance in planning the measures to control the spread of the Sosnowsky's hogweed from the point of view of controlling its growth zones. At present, RS data analysis is a promising method

for studying vegetation cover [12, 13], which allows obtaining information on areas occupied by plant communities, as well as their state in large areas [14–16].

Satellite images from space vehicles (RapidEye, Resourcesat, Landsat, Kompsat, Resource DK, SPOT, Sentinel) can be used to monitor foci of the distribution of Sosnowsky's hogweed [17, 18]. Reliable results can be obtained with the use of multispectral satellite images made in the spectral zones of 660–720 or 600–700 nm, which provide the greatest clarity and the best spatial resolution [19]. Good results can be obtained by synthesizing colored images for typological interpretation of Sosnowsky's hogweed snapshots.

The purpose of this work was the approbation of the method for detecting the foci of the distribution of Sosnowsky's hogweed in the territory of the Kirov region using the available satellite images.

Objects and methods

With regard to the study of foci of the spread of plant populations, including Sosnowsky's hogweed, several of the most important tasks can be identified, in which satellite images can be used.

First of all, this is a qualitative and quantitative assessment, which includes the identification of different types of phytocenoses, areas of their distribution, the state of vegetation on the basis of spectral indices [17]. An important task, along with a qualitative and quantitative assessment, is the inventory of the vegetation cover, which includes the primary information on its composition and structure. It includes mapping based on remote sensing data; obtaining information on the distribution of vegetation cover units of different scale from formations to individual species.

Spatial analysis of Earth remote sensing data in combination with field research data opens up the possibility of statistical analysis of patterns of distribution and occurrence of plant communities (including Sosnowsky's hogweed).

One of the important tasks of studying the dynamics of plant populations is modeling and forecasting the distribution of plant communities, changing their boundaries over time, identifying corridors suitable for habitats of the studied plant communities [16].

The detection of the foci of the distribution of Sosnowsky's hogweed was carried out

in Falensky, Slobodskoy and Belokholunitsky districts.

A multispectral space image obtained from the Sentinel-2A spacecraft on August 23, 2017, was used to test the method for detecting hotspot distribution. This device is equipped with an optoelectronic multispectral sensor for surveys with a resolution of 10 to 60 m in the visible, near infrared (VNIR) and short-wave infrared (SWIR) spectral zones, which include 13 spectral channels, which ensures the display of differences in the vegetation state, including temporary changes, and also minimizes the impact of the atmosphere on the survey quality. The increased width of the survey strip, along with the high repeatability of surveys, makes it possible to track rapidly changing processes, including changes in the nature of the vegetation during the vegetation period, which makes it possible to identify hogweeds in different seasons of the year.

Results and discussion

The processing of multispectral images was carried out using the ENVI 5.2 program. Four spectral channels with a spatial resolution of 10 m were used to search for the foci of growth of the Sosnowsky's hogweed: blue B2 (447.6–545.6 nm), green B3 (537.5–582.5 nm), red B4 (645.5–683.5 nm) and near infrared B8 (762.6–907.6 nm). The standard way of visualization in the ENVI environment involves using only three spectral channels to form a color image on the screen. In this case, the best visual results are given by the combination of RGB = B4 + B3 + B2 (in accordance with [19, 20]) and RGB = B8 + B3 + B2. In the first case, thickets of hogweed are highlighted in bright green (Fig. 1, see color insert), and in the second case – bright yellow (Fig. 2, see color insert).

Conclusion

Thus, the method of visual interpretation of satellite imagery obtained from the Sentinel-2 satellites series of the European Space Agency and provided by the agency to the public via the Internet network can be effectively used to identify the sources of the spread of the dangerous invasive plant Sosnowsky's hogweed. Available software allows to determine the coordinates of the hotspot distribution areas, which is the basic information for operative monitoring of natural environments and planning of measures to control the spread of dangerous invasive plant species.

**E. V. TOVSTIK, T. A. ADAMOVICH, V. V. RUTMAN, G. YA. KANTOR,
T. YA. ASHIKHMINA "IDENTIFICATION OF THE THICKETS OF HERACLEUM SOSNOWSKYI
USING EARTH REMOTE SENSING DATA"**



– populations of *Heracleum sosnowskyi* (light green)



Fig. 1. The foci of the distribution of the Sosnovski's hogweed during flowering on satellite images with the use of Sentinel-2 red, green and blue spectral channels for visualization:
A) stlmnt Falenki Falensky District;
B) vill Denisovy Slobodskoy District;
C) vill Prokorie Belokholunitsky District

**E. V. TOVSTIK, T. A. ADAMOVICH, V. V. RUTMAN, G. YA. KANTOR,
T. YA. ASHIKHMINA "IDENTIFICATION OF THE THICKETS OF HERACLEUM SOSNOWSKYI
USING EARTH REMOTE SENSING DATA"**



– populations of *Heracleum sosnowskiji* (light yellow)

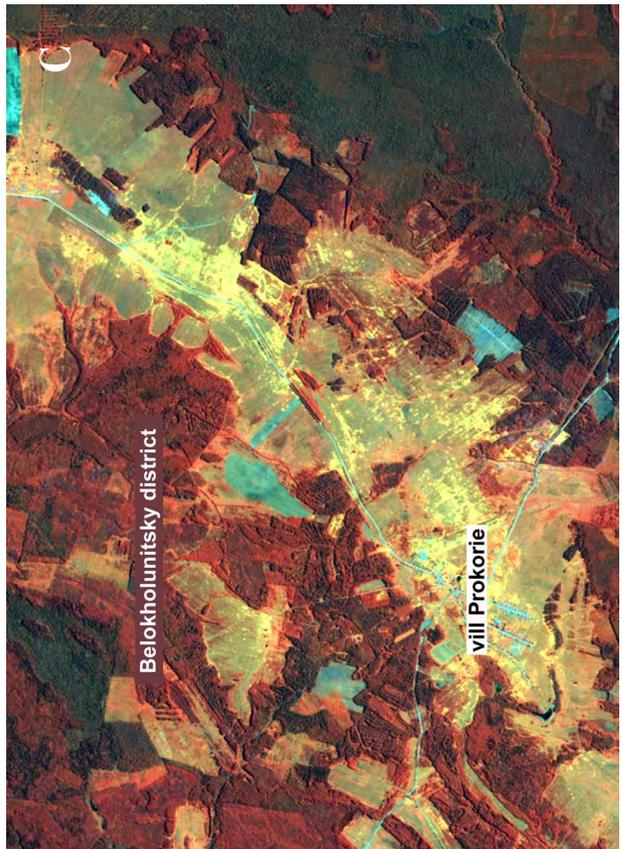


Fig. 2. The foci of the distribution of the Sosnovski's hogweed during flowering on satellite images with the use of Sentinel-2 near infrared, green and blue spectral channels for visualization:
A) stlmt Falenki Falensky District;
B) vill Denisovy Slobodskoy District;
C) vill Prokorie Belokholunitsky District

The work was supported by a grant from the President of the Russian Federation for state support of young scientists – candidates of science (МК-2880.2018.5).

References

- Chadin I., Dalke I., Zakhochiy I., Malyshev R., Madi E., Kuzivanova O., Kirillov D., Elsakov V. Distribution of the invasive plant species *Heracleum sosnowskyi* Manden. in the Komi Republic (Russia) // *PhytoKeys*. 2017. No. 77. P. 71–80.
- Stojanović V., Petrović S., Kovačević J., Stojanović D., Bjedov I. *Heracleum sosnowskyi* Manden. (Apiaceae) – a new invasive species in the flora of Serbia // *Glasnik Šumarskog fakulteta*. Beograd, 2017. No. 116. P. 215–220.
- Ozerova N.A., Shirokova V.A., Krivosheina M.G., Petrosyan V.G. Spatial distribution of Sosnowsky's hogweed (*Heracleum sosnowskyi*) in the valleys of large and medium rivers of the East European Plain (based on materials from expeditionary studies 2008–2016) // *Rossiyskiy zhurnal biologicheskikh invaziy*. 2017. No. 3. P. 38–63 (in Russian).
- Weryszko-Chmielewska E., Chwil M. Localisation of furanocoumarins in the tissues and on the surface of shoots of *Heracleum sosnowskyi* // *Botany*. 2017. V. 95. No. 11. P. 1057–1070.
- Luneva N.N. Sosnowsky's hogweed in the Russian Federation // *Zashchita i karantin rasteniy*. 2014. No. 3. P. 12–18 (in Russian).
- Bahadori M.B., Dinparast L., Zengin G. The genus heracleum: a comprehensive review on its phytochemistry, pharmacology, and ethnobotanical values as a useful herb // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2016. V. 15. No. 6. P. 1018–1039.
- Mishyna M., Laman N., Prokhorov V., Maninang J.S., Fujii Y. Identification of octanal as plant growth inhibitory volatile compound released from *Heracleum sosnowskyi* fruit // *Natural Product Communications*. 2015. V. 10. No. 5. P. 771–774.
- Baležentienė L. Immediate allelopathic effect of two invasive *Heracleum* species on acceptor-germination // *Acta Biologica Universitatis Daugavpiliensis*. Daugavpils. 2015. V. 15. No. 1. P. 17–26.
- Wrzesień M., Denisow B. Factors responsible for the distribution of invasive plant species in the surroundings of railway areas. A case study from SE Poland // *Biologia*. 2017. V. 72. No. 11. P. 1275–1284.
- Dalke I.V., Chadin, I.F., Zakhochiy I.G., Malyshev R.V., Maslova S.P., Tabalenkova G.N., Golovko T.K. Traits of *Heracleum sosnowskyi* plants in monostand on invaded area // *PLoS ONE*. 2015. V. 10. No. 11. P. 1–7.
- Panasenko N.N. Some questions of biology and ecology of the Sosnowsky's hogweed (*Heracleum sosnowskyi* Manden.) // *Rossiyskiy zhurnal biologicheskikh invaziy*. 2017. V. 10. No. 2. P. 95–106 (in Russian).
- Homolova L., Malenovsky Z., Clevers J.G., Garcia-Santos G., Schaeppman M.E. Review of optical-based remote sensing for plant trait mapping // *Ecological Complexity*. 2013. V. 15. P. 1–16.
- Puzachenko M.Yu., Chrenenkova T.V., Basova E.V. Natural-anthropogenic variability of the vegetation cover in the central part of the Murmansk region and its cartographic mapping // *Domestic geobotany: major milestones and prospects: Mater. Vseros. nauch. konf. s mezhdunar. uchastiyem*. Sankt-Peterburg, 2011. V. 1. P. 408–411 (in Russian).
- Klimina E.M., Ostroukhov A.V. Analysis of the dynamics of disturbance of dark coniferous forests of the Northern Sikhote-Alin basin using satellite data // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*. 2011. V. 13. No. 1–4. P. 996–1000 (in Russian).
- Petrou Z.I., Manakos I., Stathaki T. Remote sensing for biodiversity monitoring: a review of methods for biodiversity indicator extraction and assessment of progress towards international targets // *Biodiversity and Conservation*. 2015. V. 24. No. 10. P. 2333–2363.
- Chen Y., Dengsheng L., Geping L., Jingfeng H. Detection of vegetation abundance change in the alpine tree line using multitemporal Landsat thematic mapper imagery // *Int. J. of Rem. Sens*. 2015. V. 36:18. P. 4683–4701.
- Belenko V.V. Analysis of remote sensing data (RSD) used for landscape-ecological mapping // *Molodoy uchenyy*. 2009. No. 10. P. 34–36 (in Russian).
- Adamovich T.A., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya. Use of various combinations of spectral channels on satellite imagery from the Landsat 8 spacecraft for the assessment of natural environments and objects (review) // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2017. No. 2. P. 9–18 (in Russian).
- Myshlyakov S.G. Mapping the places of growth of Sosnowsky's hogweed by Sentinel 2 satellite imagery (Sovzond Company) // *Modern problems of remote sensing of the Earth from space: Pyatnadtsataya Vserossiyskaya otkrytaya konferentsiya*. Moskva: Institut kosmicheskikh issledovaniy RAN (poster) (in Russian).
- Ryzhikov D.M. A method for processing multispectral satellite data for solving the problem of monitoring the growth zones of the Sosnowsky's hogweed // *Informatsionno-Upravlyayushchiye Sistemy*. 2017. V. 91. No. 6. P. 43–51 (in Russian).

Характеристика криогенного кальцита из пещеры Грандиозная (им. В. А. Ануфриева), Южный Урал

© 2018. О. И. Кадебская^{1,2}, д. г. н., зав. лабораторией, доцент,
Ю. В. Дублянский³, к. г.-м. н., н. с.,

¹ Горный институт УрО РАН,

614007, Россия, г. Пермь, ул. Сибирская, 78 а,

² Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15,

³ Институт геологии Инсбрукского университета,
6020, Инсбрук, Австрия, ул. Иннрайн, 52,

e-mail: icecave@bk.ru

Открытая в 1999 г. пещера Грандиозная в республике Башкортостан является одной из крупнейших естественных карстовых полостей Урала. Спелеологическое исследование пещеры ведётся силами Салаватского клуба спелеологов (республика Башкортостан). В 2016 г. в пещере как на крупных глыбах, так на глинистом дне были обнаружены необычные кальцитовые образования, лежащие в свободном пространстве. При помощи температурного даталоггера HOBO Water Temp Pro v2 было установлено, что в гроте, где был найден кальцит, в течение всего года наблюдаются стабильные положительные температуры (колебания не превышают 0,5 °С). На основании морфологического, химического и изотопного изучения образцов, а также их ²³⁰Th/²³⁴U датирования был сделан вывод о том, что этот кальцит является криогенным. Корочки представляют собой агрегаты (размером до 6 см) разноориентированных кристаллов кальцита с примазками глины. Тональность окраски корочек зависит от количества глинистых частиц. Находка такого кальцита, образовавшегося на переходе от позднего дриаса к пребореалу, указывает на существование в это время на Южном Урале деградирующей многолетней мерзлоты. Во время этого, довольно резкого, потепления климата, происходило активное протаивание существовавшей ранее мерзлоты, что является необходимым условием для образования криогенного кальцита в пещерах. Разрабатываемая авторами методика определения криогенного кальцита и других морфологических форм, оставшихся после полной деградации подземных наледей, позволяет оценивать масштабы оледенения и величину его влияния на карстовые экосистемы в пределах изучаемого региона.

Ключевые слова: карбонаты, пещеры, криогенез, изотопный состав, геохронология, палеоклимат.

Characteristics of cryogenic calcite from cave Grandioznaya (V. A. Anufrieva), Southern Ural

© 2018. O. I. Kadetskaya^{1,2}, Y. V. Dublyansky³,

¹ Mining Institute of the Ural Branch of the RAS,
78 a Sibirskaya St., Perm, Russian, 614007,

² Perm State National Research University,
15, Bukireva St., Perm, Russian, 614990,

³ Leopold Franzens Universit t Innsbruck (LFUI),
Innrain 52, 6020 Innsbruck, Austria,

e-mail: icecave@bk.ru

Cave Grandioznaya, discovered in 1999 in Republic Bashkortostan is one of the largest natural caves in Ural Mountains. Speleological research of the cave is conducted by the Salavat club of speleologists (Republic of Bashkortostan). Unusual calcite formations were found in the cave in 2016, as on large blocks, and on a clay bottom in free space were discovered. Using the temperature data logger HOBO Water Temp Pro v2, it was found that stable positive temperatures are observed throughout the year in the grotto where calcite was found (fluctuations do not exceed 0.5 °C). On the basis morphological, chemical and stable isotope studies, as well as the ²³⁰Th/²³⁴U dating, this calcite was found to be of cryogenic origin. Crusts are aggregates (up to 6 cm in size) of differently oriented calcite crystals with clay primers. The color tone of the crusts depends on the amount of clay particles. Finding of such calcite, formed on the transition from Younger Dryas to the Preboreal stage of the Holocene epoch is indicative of the presence of degrading permafrost in this part of Ural at the time. During this, rather sharp, warming of the climate, an active thawing of the permafrost existed, which

is a prerequisite for the formation of cryogenic calcite in caves. Methods of identification of cryogenic calcite, as well as other speleothems that remained after disappearance of underground ice, developed by the authors allows assessing the extent of ancient permafrost and its effect on karst ecosystems in the study region.

Keywords: carbonates, caves, cryogenesis, isotope composition, geochronology, paleoclimate.

Экологическая минералогия и геохимия в настоящее время рассматривается как одно из самых важных формирующихся направлений развития геоэкологии [1]. Относительная изолированность пещер, стабильность температурных условий и широкое распространение карстовых полостей в пределах Урала, а также великолепная сохранность сформировавшихся минеральных образований делает их уникальными объектами для выявления специфики проявления геохимических процессов, позволяющих проследить геохронологические записи климатических событий на протяжении четвертичного периода [2]. Актуальность исследований обусловлена выявлением в последние годы комплекса изотопно-геохимических [3], минералогических [4] и биологических [5] индикаторов значительных температурных колебаний.

Криогенный пещерный кальцит образуется в пещерах из водного раствора, поступающего с поверхности, при его медленном замерзании в условиях отрицательных температур, сохраняющихся в пещерной полости в толще многолетнемерзлых пород. Такие условия складываются на этапе деградации многолетней мерзлоты, когда в результате потепления климата мощность активного слоя увеличивается настолько, что верхняя граница мерзлоты пересекает поверхность пещеры. При этом вода из активного слоя может попадать в залы пещеры, всё ещё находящиеся в зоне отрицательных температур, и замерзать. Поскольку возраст такого кальцита может быть достаточно точно определён методом $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ датирования, он является уникальным источником информации для восстановления пространственного распространения многолетней мерзлоты на протяжении последних 600 тыс. лет [6]. На территории России криогенный кальцит был впервые описан в границах Северного и Среднего Урала в пещерах Дивья, Российская и Усьвинская-1 [7]. На Южном Урале криогенный кальцит был обнаружен в пещерах Виктория и Шульган-Таш [6]. В настоящей статье представлены результаты изучения и датирования предположительно криогенного кальцита, найденного в третьей пещере Южного Урала – Грандиозной.

Общие сведения о пещере Грандиозная.

Пещера была найдена В. Александровым в 1999 г. Спелеологическое исследование пещеры ведётся силами Салаватского клуба спелеологов (республика Башкортостан). Благодаря усилиям спелеологов, пещера сохраняется в практически неизменном виде. Натечные и другие пещерные отложения не затоптаны, а в некоторых местах огорожены.

Пещера находится в Мелеузовском районе республики Башкортостан, в 32 км от д. Верхотор, на правом берегу р. Урюк, правого притока р. Нугуш, на абсолютной высоте около 450 м н. у. м. На сегодняшний день, пещера имеет протяжённость 7181 м и глубину 189 м [8].

Полость образована в известняках верхнекарбонового возраста (C_3), представленных двумя разностями: битуминозными известняками от тёмно-серого до чёрного цвета (в этих породах заложена верхняя, привходовая часть пещеры) и органогенными известняками светло-серого цвета с большим количеством ископаемой фауны (в этих породах заложена большая часть пещеры, начиная с конца основного меандра и до самых нижних ходов пещеры). Известняки слоистые, падают на север под углом 100° . В пещере встречаются пласты и линзы кремнистых пород, имеющих серо-синюю и коричневую окраску. В 200–300 м к востоку от пещеры верхнекарбоновые известняки контактируют с осадочными породами нижнедевонского возраста (D_1), которые представлены песчаниками и кварцито-песчаниками. Залегание пород несогласное; их контакт, по всей видимости, имеет тектонический характер [8]. Вход в пещеру Грандиозная расположен в воронке-поноре глубиной 14 м, замыкающей собой лощину, длиной около 300 м, в которой прослеживается русло временного водотока. Во время весеннего снеготаяния или сильных дождей вход в пещеру становится местом интенсивного поглощения поверхностных вод. Пещера имеет сложную морфологию (рис. 1) и относится к коррозионно-эрозионному типу.

Наклонные и вертикальные участки полости сменяются системой практически горизонтальных ходов. Сложный морфологический облик пещеры обусловлен наложением более молодых карстовых каналов на систему древ-

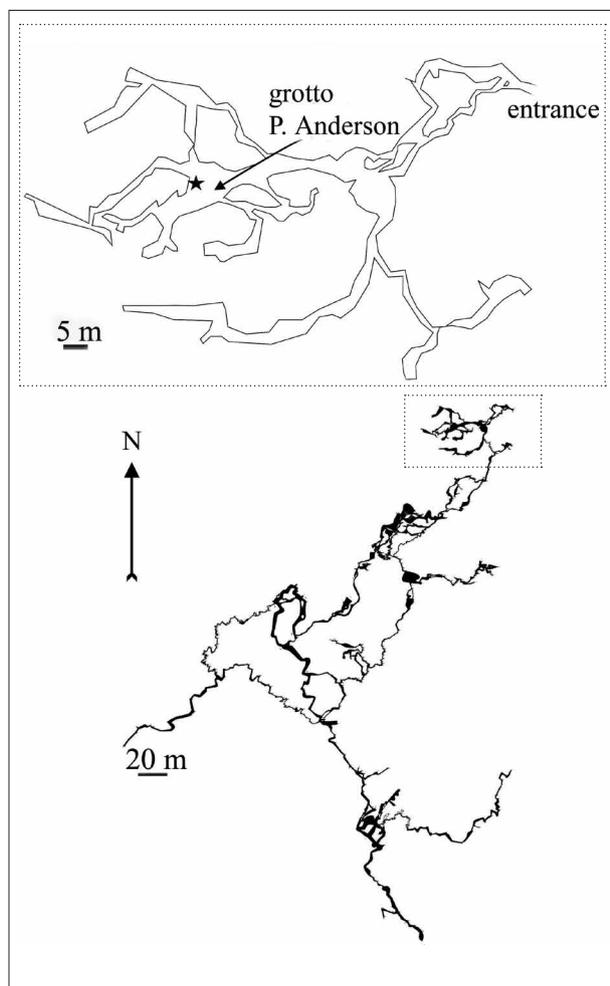


Рис. 1. План пещеры Грандиозная [8]. На врезке показана привходовая часть пещеры. Звёздочкой указано место находки криогенного кальцита
Fig. 1. Schematic map of Grandioznaya cave [8]. Star indicates the location of cryogenic calcite

них. Входной меандр обрывается 12-метровым уступом, который выводит в зал Афродиты и верхнюю часть зала Памелы Андерсон, где и был обнаружен исследуемый в настоящей работе кальцит. Залы являются частями древних горизонтальных галерей пещеры, которые располагаются на глубине 50–58 м от поверхности.

Нижняя часть зала Памелы Андерсон является горизонтальной галереей, расположенной на глубине 70–76 м, вскрытой при обрушении пород перемычки между верхним и нижним ярусами пещеры. В результате обрушения и объединения галерей, грот имеет внушительный объём и является одним из самых больших залов пещеры. На дне зала расположен глыбовый завал [8]. Глыбы завала покрыты слоем глины, в большом количестве встречаются натечные коры, сталагмиты (рис. 2 d, см. обложка,

с. 3.), между которыми наблюдаются светлые скопления необычных корочкообразных агрегатов кальцита (рис. 2 a, b, см. обложка, с. 3), в некоторых местах частично перекрытых натечной корой (рис. 2 с, см. обложка, с. 3). Площадь индивидуальных скоплений не превышает 2–3 м², мощность – 3–4 см. Такие формы нахождения в пещерах типичны для криогенного кальцита [9].

Материалы и методы исследования

Изучение морфологии и химического состава криогенных кальцитовых корок проводилось на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMN с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350/X-max 20 в Горном институте УрО РАН (аналитик О.В. Коротченкова). Изотопные анализы углерода и кислорода выполнялись в Innsbruck Quaternary Group при Инсбрукском университете (руководитель – академик Австрийской академии наук, профессор К. Шпётль) на масс-спектрометре Delta PLUS XL (Fisher Scientific), оснащённом автоматической линией для анализа карбонатов на основе интерфейса GASBENCH (Fisher Scientific) по методике изложенной в работе [10].

²³⁰Th/²³⁴U датировки были выполнены методом масс-спектрометрии с термической ионизацией на масс-спектрометре MAT 262 RPQ TIMS в университете г. Шьян (Китай, руководитель Х. Ченг). Все коэффициенты активности были вычислены при помощи постоянных радиоактивного распада по [3].

Морфологические наблюдения. Изучаемый кальцит в пещере представлен корочками светло-коричневой окраски (рис. 3 a, см. обложка, с. 3). Корочки представляют собой агрегаты (размером до 6 см) разноориентированных кристаллов кальцита с примазками глины. Тональность окраски корочек зависит от количества глинистых частиц. Наблюдения под электронным микроскопом показали, что рост кальцита происходил на загрязнённых глиной поверхностях, и глинистые частицы активно захватывались растущими агрегатами (рис. 3 f, см. обложка, с. 3). В большинстве случаев, корочки имеют плоское основание (рис. 3 с, см. обложка, с. 3), причём в основании некоторых (рис. 3 d, e, см. обложка, с. 3) наблюдаются отпечатки кристаллов ныне не существующей минеральной фазы (льда?). Наличие таких отпечатков было описано ранее для образцов криогенного кальцита Среднего

и Северного Урала [7], и может рассматриваться, как типологический признак криогенного кальцита.

Корочки-агрегаты сложены индивидами, часто демонстрирующими расщеплённый рост, вплоть до появления сноповидной морфологии (рис. 3 б, см. обложка, с. 3). Нерасщеплённые индивиды образованы гранями острого ромбоэдра и пинакоида; иногда встречаются комбинации острого и нормального (спайного) ромбоэдров. Размер отдельных индивидов составляет 100–150 мкм.

Примеси. По данным полуколичественного рентгеноспектрального микроанализа в кальците зафиксирована примесь серы (SO_3 – до 1,71 мол. %). Выявленные в образцах содержания Si (до 3,26 ат. %), Al (до 2,57 ат. %), K (до 0,83 ат. %), Mg (до 0,47 ат. %) и Fe (до 0,63 ат. %) связаны с присутствием микровключений глинистых минералов и гидроксидов железа.

Изотопный состав кислорода и углерода. Изотопный анализ углерода и кислорода кальцита корочек дал значения $\delta^{18}\text{O} = -13,7\text{‰}$ V-PDB и $\delta^{13}\text{C} = -7,8\text{‰}$ V-PDB (аналитическая погрешность для обоих изотопов составляет 0,1‰ на уровне 1σ). Для сравнения был проанализирован изотопный состав сталагмита, отобранного в том же зале пещеры. 88 анализов, выполненных по оси роста сталагмита с шагом 1 мм, дали незначительно изменяющиеся значения $\delta^{18}\text{O} = -10,8 \pm 0,3\text{‰}$ V-PDB и $\delta^{13}\text{C} = -8,3 \pm 0,6\text{‰}$ V-PDB.

$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ датирование. Исследуемый кальцит дал возраст около 11,9 тыс. лет (табл.). Довольно большая аналитическая ошибка, превышающая 1 тыс. лет (9,9%) связана с невозможностью полностью очистить образец от глинистых частиц, захватывавшихся

в процессе образования агрегата. Сталагмит, выросший на глыбе в гроте Памелы Андерсон начал расти около 2,6 тыс. лет назад, и рост продолжался, практически до момента отбора образца (кальцит на глубине несколько миллиметров от поверхности сталагмита имеет возраст около 80 лет).

Результаты и их обсуждение

Поскольку наличие криогенного кальцита в пещере Грандиозная является важным индикатором присутствия многолетней мерзлоты на Южном Урале в конце плейстоцена (в конце позднего дриаса), следует оценить насколько надёжно определён генезис этого кальцита.

При помощи температурного даталоггера НОВО Water Temp Pro v2 было установлено, что в гроте, где был найден кальцит, в течение всего года наблюдаются стабильные положительные температуры (колебания не превышают $0,5^\circ\text{C}$, рис. 4). Таким образом, в этой части пещеры современное оледенение, связанное с локальным накоплением холода или динамическим промораживанием пещеры, развиваться не может. Соответственно в современных или близким к современным, условиях невозможно и образование криогенного кальцита. Несмотря на это обстоятельство, большинство характеристик исследуемого кальцита соответствуют криогенному генезису. Такими характеристиками являются:

- характер нахождения в пещере (в виде небольших по площади скоплений малой мощности, обычно приуроченных к крупным залам пещеры);
- нахождение в местах в пещере, где возможно существование малых водоёмов, а именно на крутых глиняных склонах (в таких

Таблица / Table

Результаты $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ датирования карбонатной корочки и сталагмита из пещеры Грандиозной
Results of $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating of the carbonate crusts and the stalagmite from Grandioznaya cave

№	Sample	^{238}U primary, ppm*	^{232}Th , ppt**	$^{230}\text{Th} / ^{238}\text{U}$	Age uncorrected, years	Age corrected, years	Relative error, %
1	Cryogenic calcite	$8,15 \pm 0,05$	572920 ± 12130	$0,1459 \pm 0,0110$	13615 ± 120	11895 ± 175	9,9
2	Stalagmite (base)	$1,66 \pm 0,01$	3082794 ± 31997	$32,58 \pm 0,30$	$2683,0 \pm 16,4$	$2644,2 \pm 25,7$	1,0
3	Stalagmite (vertex)	$1,020 \pm 0,006$	273957 ± 5059	$0,9724 \pm 0,0745$	$83,0 \pm 7,7$	$83,0 \pm 5,3$	6,4

Примечание: *ppt – одна миллионная часть величины или 10^{-6} значения величины; **ppt – одна триллионная часть величины или 10^{-12} значения величины.

Note: *ppt – parts per million, or 10^{-6} of value; **ppt – parts per trillion, or 10^{-12} of value.

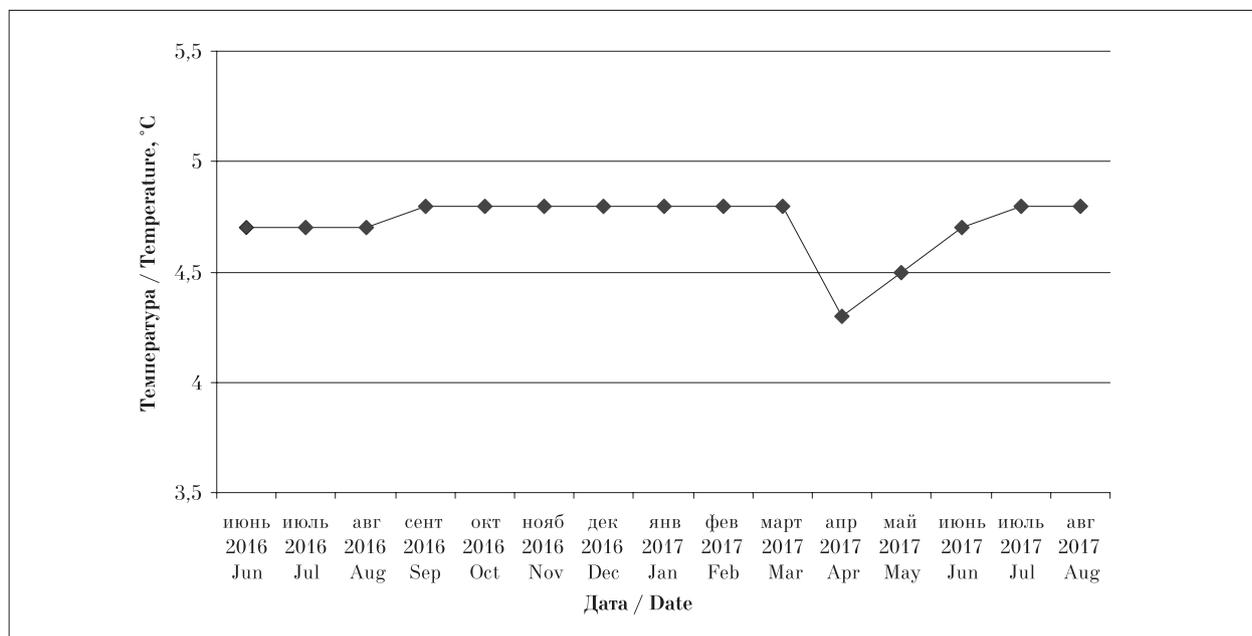


Рис. 4. Ход температуры воздуха в гроте П. Андерсон с июня 2016 г. по сентябрь 2017 г. Среднемесячные значения рассчитаны по массиву измерений, выполнявшихся с временным шагом в 30 мин. Погрешность измерения $\pm 0,1$ °C.

Fig. 4. Air temperature in the “Hall of P. Anderson” between June 2017 and September 2017. Shown monthly means were calculated from data obtained at 30 min-resolution. Analytical error is ± 0.1 °C

водоёмах можно представить образование схожих корочек кальцита – рафтов);

- характер и морфология минеральных агрегатов (несцементированные между собой корки и зёрна; наличие «отпечатков» минеральных фаз, присутствовавших при кристаллизации, но впоследствии исчезнувших);

- наличие в составе кальцита примеси серы, что характерно для криогенного кальцита других районов Урала;

- особенности кристаллизации (частая встречаемость расщеплённого роста кристаллов).

Один из наиболее надёжных критериев, изотопный, не даёт однозначного подтверждения криогенного генезиса кальцита из пещеры Грандиозной. По сравнению с обычными натёками, образующимися в той же географической зоне, криогенный кальцит должен иметь облегчённый изотопный состав кислорода, а также более «тяжёлый» состав углерода [11]. Это связано с механизмом образования криогенного кальцита при медленном вымерзании растворов, приводящем к фракционированию изотопов кислорода между льдом и остаточным раствором, а также с режимом дегазации CO₂ [12].

Несмотря на то, что исследуемый кальцит облегчён по отношению к кальциту голоценового сталагмита по $\delta^{18}\text{O}$ (на 3‰) и утяжелён по $\delta^{13}\text{C}$ (на 0,5‰), что соответствует криогенному механизму роста, следует отметить, что схожие

абсолютные значения $\delta^{18}\text{O}$ были получены и для некриогенного (сталагмитового) кальцита из Киндерлинской пещеры (Южный Урал), образовавшегося приблизительно в то же время, что и кальцит, исследуемый в данной работе [13].

Более негативные значения $\delta^{18}\text{O}$ сталагмита из Киндерлинской пещеры объясняются более холодным, по сравнению с голоценом, климатом позднего дриаса.

Важным, хотя и косвенным, аргументом в пользу криогенного происхождения исследуемого кальцита из пещеры Грандиозной является его возраст. Он соответствует, в рамках ошибки датирования, переходу от холодных условий позднего дриаса к значительно более тёплым условиям пребореала. Во время этого, довольно резкого, потепления климата, происходило активное протаивание существовавшей ранее мерзлоты, что является необходимым условием для образования криогенного кальцита в пещерах. Время образования большинства образцов криогенного кальцита, найденного в других пещерах Урала, также приурочено к переходам от холодных интерстадиалов к более тёплым стадиалам [14, 15].

Заключение

На основании изучения необычных корок кальцита, отобранных в пещере Грандиозная,

а также его Th-U датирования мы пришли к выводу о том, что этот кальцит является криогенным. Находка криогенного кальция, образовавшегося на переходе от позднего дриаса к пребореалу указывает на существование в это время на Южном Урале многолетней мерзлоты.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-55-14002 «Миграция границы многолетней мерзлоты на границе Европа-Азия в плейстоцене» и гранта FWF № 027070 (Австрия) «Pleistocene permafrost boundary shifts at the Europe-Asia border».

Литература

1. Гавриленко В.В. Экологическая минералогия и геохимия в структуре наук о Земле // Российское минералогическое общество глазами современников: Сборник статей по истории геологических знаний. Санкт-Петербург: Российское минералогическое общество, 2015. С. 72–84.

2. Кадебская О.И. Минеральные и геохимические индикаторы природных процессов в подземных карстовых ландшафтах Урала: Автореф. дис. ... докт. геогр. наук. Пермь: ПГНИУ, 2017. 39 с.

3. Cheng H., Edwards R.L., Hoff J., Gallup C.D., Richards D.A., Asmerom Y. The half-lives of uranium-234 and thorium-230 // Chemical Geology. 2000. V. 169. No. 1–2. P. 17–33.

4. Андрейчук В., Галускин Е. Криоминеральные минеральные образования Кунгурской ледяной пещеры // Пещеры. Пермь. 2001. Вып. 27–28. С. 108–116.

5. Фадеева Т.В., Косинцев П.А., Кадебская О.И., Максимова Е.Г. Результаты исследований зоогенных отложений пещеры Махневская Ледяная (Пермский край) // Пещеры: Сб. науч. тр. Пермь: ПГНИУ, 2011. Вып. 34. С. 71–99.

6. Dublyansky Y., Kadebskaya O., Luetscher M., Cheng H., Koltai, G., Spötl C. Tracking the southern boundary of the Late Pleistocene permafrost in Ural Mountains using cryogenic cave carbonates: feasibility study // XI International Conference on Permafrost: Book of Abstracts. Potsdam, Germany: Bibliothek Wissenschaftspark Albert Einstein. 2016. P. 47–48.

7. Чайковский И.И., Кадебская О.И., Жак К. Морфология, состав, возраст и природа карбонатных сферолитов из пещер Западного Урала // Геохимия. 2014. № 4. С. 373–384.

8. Александров В.В., Исламгулов М.А. Описание пещеры Грандиозная им. В.А. Ануфриева // Пещеры: Сб. науч. тр. Пермь: ПГНИУ, 2016. Вып. 39. С. 49–56.

9. Zak K., Urban J., Cilek V., Hercman H. Cryogenic cave calcite from several Central European caves: age, car-

bon and oxygen isotopes and a genetic model // Chemical Geology. 2004. No. 206 (1–2). P. 119–136.

10. Spötl C., Vennemann T.W. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2003. No. 17. P. 1004–1006.

11. Žak K., Onac B.P., Kadebskaya O.I., Filippi M., Dublyansky Y., Luetscher M. Cryogenic mineral formation in caves Ice Caves // Ice Caves. Elsevier Inc. All rights reserved. 2018. P. 123–162.

12. Zak K., Onac B.P., Persoiu A. Cryogenic carbonates in cave environments: A review // Quaternary International. 2008. No. 187 (1). P. 84–96.

13. Baker J.L., Lachniet M.S., Chervyatsova O., Asmerom Y., Polyak V.J. Holocene warming in western continental Eurasia driven by glacial retreat and greenhouse forcing // Nature Geoscience. 2017. No. 10. P. 430–435.

14. Dublyansky Y., Kadebskaya O., Luetscher M., Cheng H., Chaykovskiy I., Spötl C. Preliminary data on the Pleistocene history of permafrost in Central Ural (Russia) derived from cryogenic cave carbonates // The Quaternary of the Urals: Global trends and Pan-European Quaternary records: book of Abstracts. Ekaterinburg. 2014. P. 43–44.

15. Luetscher M., Cheng H., Dublyansky Y., Kadebskaya O., Spötl C. Investigating past permafrost in the Ural Mountains using cryogenic cave calcites // DEQUA-2014: book of Abstracts. Austria: Innsbruck. 2014. P. 79.

References

1. Gavrilenko V.V. Ecological mineralogy and geochemistry in the structure of Earth sciences // Russian Mineralogical Society through the Eyes of Contemporaries: Sbornik statey po istorii geologicheskikh znaniy. Sankt-Peterburg: Rossiyskoye mineralogicheskoye obshchestvo, 2015. P. 72–84 (in Russian).

2. Kadebskaya O.I. Mineral and geochemical indicators of natural processes in subterranean karst landscapes of Urals: Avtoref. dis. ... dokt. geogr. nauk. Perm: PGNIU. 2017. 39 p. (in Russian).

3. Cheng H., Edwards R.L., Hoff J., Gallup C.D., Richards D.A., Asmerom Y. The half-lives of uranium-234 and thorium-230 // Chemical Geology. 2000. V. 169. No. 1–2. P. 17–33.

4. Andreychuk V., Galuskin E. Cryomineral formations of the Kungur ice cave // Peshchery, Perm. 2001. V. 27–28. P. 108–116. (in Russian).

5. Fadeyeva T.V., Kosintsev P.A., Kadebskaya O.I., Maksimova E.G. Results of studies of zoogenic deposits of the cave Makhnevskaya Ledyanaya (Perm region) // Peshchery. Perm. 2011. V. 34. P. 71–99 (in Russian).

6. Dublyansky Y., Kadebskaya O., Luetscher M., Cheng H., Koltai, G., Spötl C. Tracking the southern boundary of the Late Pleistocene permafrost in Ural Mountains using cryogenic cave carbonates: feasibility study // XI International Conference on Permafrost: Book of Abstracts.

Potsdam, Germany: Bibliothek Wissenschaftspark Albert Einstein. 2016. P. 47–48.

7. Chaykovskiy I.I., Kadebskaya O.I., Zak K. Morphology, composition, age and nature of carbonate spherulites from the caves of the Western Urals // *Geochemistry*. 2014. No. 4. P. 373–384 (in Russian).

8. Aleksandrov V.V., Islamgulov M.A. Description of the cave Grandiosnaya to them. V.A. Anufrieva // *Peshchery*. Perm. 2016. V. 39. P. 49–56 (in Russian).

9. Zak K., Urban J., Cilek V., Hercman H. Cryogenic cave calcite from several Central European caves: age, carbon and oxygen isotopes and a genetic model // *Chemical Geology*. 2004. No. 206 (1–2). P. 119–136.

10. Spötl C., Vennemann T.W. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2003. No. 17. P. 1004–1006.

11. Žak K., Onac B.P., Kadebskaya O.I., Filippi M., Dublyansky Y., Luetscher M. Cryogenic mineral formation

in caves Ice Caves // *Ice Caves*. Elsevier Inc. All rights reserved. 2018. P. 123–162.

12. Zak K., Onac B.P., Persoiu A. Cryogenic carbonates in cave environments: A review // *Quaternary International*. 2008. No. 187 (1). P. 84–96.

13. Baker J.L., Lachniet M.S., Chervyatsova O., Asmerom Y., Polyak V.J. Holocene warming in western continental Eurasia driven by glacial retreat and greenhouse forcing // *Nature Geoscience*. 2017. No. 10. P. 430–435.

14. Dublyansky Y., Kadebskaya O., Luetscher M., Cheng H., Chaykovskiy I., Spötl C. Preliminary data on the Pleistocene history of permafrost in Central Ural (Russia) derived from cryogenic cave carbonates // *The Quaternary of the Urals: Global trends and Pan-European Quaternary records: book of Abstracts*. Ekaterinburg. 2014. P. 43–44.

15. Luetscher M., Cheng H., Dublyansky Y., Kadebskaya O., Spötl C. Investigating past permafrost in the Ural Mountains using cryogenic cave calcites // *DEQUA-2014: book of Abstracts*. Austria: Innsbruck. 2014. P. 79.

УДК 582.29:504.5:622.349.21 (470.13-924.82)

doi: 10.25750/1995-4301-2018-2-044/2-053/1

Реакция лишайников на загрязнение среды при добыче бокситовой руды в таёжной зоне

© 2018. Т. К. Головки, д. б. н., профессор, гл. н. с.,
 М. А. Шелякин, н. с., И. Г. Захожий, к. б. н., н. с.,
 Г. Н. Табаленкова, д. б. н., в. н. с., Т. Н. Пыстина, с. н. с.,
 Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28,
 e-mail: shelyakin@ib.komisc.ru

Представлены данные о функциональном состоянии трёх видов лишайников (*Hypogimnia physodes*, *Lobaria pulmonaria* и *Peltigera aphthosa*), обитающих на участках с разной степенью загрязнения в зоне влияния Средне-Тиманского бокситового рудника. Установлено, что загрязнение среды бокситовой пылью приводило к накоплению в талломах металлов, особенно алюминия и железа, значительная часть которых локализовалась на поверхности лишайников. Во внутриклеточной фракции обнаружено от 3–10% (Mn, Fe, Al, Cr, Pb) до 40% (Cu) всего их количества. На импактных участках отмечали снижение на 10–15% содержания в биомассе углерода – продукта ассимиляционной деятельности фотобионта. Лишайники с загрязнённых участков отличались высоким уровнем липопероксидации и повышенной активностью антиоксидантных ферментов, что указывает на развитие окислительного стресса. Заключение, что применение физиологических подходов в лишайноиндикации является эффективным способом мониторинга загрязнения среды и позволяет выявить первые признаки нарушений задолго до снижения жизнеспособности и таксономического разнообразия лишайников.

Ключевые слова: лишайники, лишайноиндикация, бокситовая пыль, металлы, компартиментализация элементов, окислительный стресс, перекисное окисление липидов, супероксиддисмутаза, пероксидаза.

The response of lichens to the environmental pollution under the bauxite mining in the taiga zone

© 2018. T. K. Golovko, M. A. Shelyakin,

I. G. Zakhochiy, G. N. Tabalenkova, T. N. Pystina,

Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS,

28 Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 167982,

e-mail: shelyakin@ib.komisc.ru

The activity of the mineral complex enterprises resulted in the pollution of the biosphere by the products of mining and processing of minerals. The open method of mining is the most vulnerable for the landscapes. Northern ecosystems have relatively low capacity of self-purification and self-healing, which increases their vulnerability to anthropogenic impact.

The functional status of the three lichen species (*Hypogimnia physodes*, *Lobaria pulmonaria* and *Peltigera aphthosa*) from the areas with different degree of pollution in the zone of influence of the largest in Eurasia Middle Timan bauxite mine was studied. It is shown that the bauxite dust pollution led to the accumulation of metal compounds in the thalli, especially aluminum and iron. Their content in the lichen samples collected on the plot located near the concentrating mill, reached 16000–20000 µg/g of dry weight (DW). It is 40 times more compared to relatively clean (background) site. The significant part of the metal compounds was localized in the surface fraction. In the intracellular fraction it was detected from 3–10% (Mn, Fe, Al, Cr, Pb) to 40% (Cu) of their total amount.

The content of organogenic elements (carbon, hydrogen and oxygen) was lower by 10–15% in the thalli from impact areas. These thalli showed a high level of lipid peroxidation and increased activity of antioxidant enzymes that indicate the development of oxidative stress. The lipid peroxidation, and superoxide dismutase, and peroxidase activities were increased by 1.5–2 times. Judging by these parameter values, the reaction of three-component cyano-lichens *L. pulmonaria* and *P. aphthosa* to pollution were expressed more strongly in comparison with chloro-lichen *H. physodes*.

It was concluded that the application of physiological approaches increases the efficiency of lichen indication and allows us to identify the first signs of defects long before significant reduction in vitality and taxonomic diversity of lichens will become apparent.

Keywords: lichens, lichen-indications, bauxite dust, metals, compartmentalization of elements, oxidative stress, lipid peroxidation, superoxide dismutase, peroxidase.

Деятельность предприятий минерально-сырьевого комплекса приводит к загрязнению биосферы продуктами добычи и переработки полезных ископаемых. К концу XX столетия на нашей планете добывалось около 100 млрд т различных руд, горючих ископаемых, строительных материалов, и в том числе, более 800 млн т металлов [1]. При этом в результате хозяйственной деятельности человека в биосферу поступило более 100 тыс. различных химических веществ.

Ряд химических элементов и соединений оказывается в зоне гипергенеза – в отвалах пустой породы и техногенных наносах. Они способны трансформироваться и мигрировать, оказывая негативное влияние на компоненты природной среды. Северные экосистемы отличаются сравнительно низким потенциалом самоочищения и самовосстановления, что повышает их уязвимость при техногенных воздействиях. Наибольшей опасности подвергаются ландшафты при открытом способе добычи полезных ископаемых.

Крупнейшее в Евразии Средне-Тиманское месторождение бокситовой руды расположено

в междуречье рек Ворыквa и Вымь (подзона северной тайги, Республика Коми, 64°18'1" с. ш., 51°8'22" в. д.). Его освоение было начато в 1992 г., а с 1998 г. ведётся промышленная добыча руды. Источниками газопылевых выбросов на территории Средне-Тиманского бокситового рудника (СТБР) являются карьеры, отвалы вскрышных пород, межпромысловые технологические автодороги, подъездная железная дорога, работающая техника и буровзрывные работы. Бокситовая пыль образуется практически на всех этапах производства, начиная с проведения взрывных работ и заканчивая погрузкой руды в железнодорожные составы.

Общепризнано, что лишайники являются наиболее удобными объектами для биоиндикации состояния окружающей среды [2–4]. Они не имеют корней, защитных покровов и устьиц, способны существовать в экстремальных условиях среды и могут накапливать химические соединения из атмосферы и осадков в значительных количествах. Кроме того, лишайники – долгоживущие и медленно растущие организмы. Строение их таллома

практически не изменяется на протяжении всего жизненного цикла [5, 6].

В целях биоиндикации обычно используют свойство лишайников аккумулировать поллютанты. Кроме того, оценивают разнообразие и жизненность лишайнобиоты. Снижение таксономического разнообразия, обилия и жизненности лишайников является признаком сильного загрязнения территории. Реже проводят изучение физиолого-биохимического ответа лишайников на загрязнение, что позволяет выявить нарушения процессов жизнедеятельности уже на ранних этапах воздействия.

В зоне влияния СТБР на 15 постоянных пунктах наблюдения было зарегистрировано 53 вида макролишайников. За период наблюдений (2002–2015 гг.) видовое разнообразие лишайников практически не изменилось, но показатели их обилия и жизненного состояния заметно ухудшились. На большинстве талломов наблюдается налёт красной бокситовой пыли, в которой присутствуют оксиды алюминия, железа, кремния и др. металлов [7]. Попадая на талломы, пылевые частицы и содержащиеся в них химические вещества могут проникать внутрь и оказывать токсическое действие.

Целью данной работы было оценить накопление металлов в лишайниках и выявить их реакцию на загрязнение среды в зоне влияния Средне-Тиманского бокситового рудника. Для этого исследовали общее содержание металлов и их локализацию в слоевищах лишайников, а также уровень окислительного стресса в талломах модельных видов.

Материалы и методы

Характеристика объектов исследования и места отбора лишайников. В качестве объектов исследования использовали талломы трёх видов листоватых лишайников: *Hypogimnia physodes* (L.) Nyl., *Lobaria pulmonaria* L. (Hoffm.) и *Peltigera aphthosa* (L.) Willd. Выбор данных лишайников основывался на том, что все они присутствовали на участках с разной степенью загрязнения. *Hypogimnia physodes* – эпифит, обитает на стволах и ветвях хвойных и лиственных деревьев. Верхняя поверхность талломов различных оттенков серого, нижняя – от чёрной до тёмно-коричневой, морщинистая, без ризин. *H. physodes* – хлоролишайник, фотобионтом которого являются зелёные хлорококковые водоросли. *Peltigera aphthosa* имеет довольно крупный листоватый

таллом голубовато-серовато-зелёного цвета в сухом состоянии и ярко-зелёного во влажном. Обитает на почве среди мхов, замшелых основаниях стволов и валежнике, во влажных затенённых местах. Помимо зелёных водорослей, образующих альгальный слой, талломы содержат цианобактерии рода *Nostoc*, способные фиксировать атмосферный азот. *Lobaria pulmonaria* – крупнолистоватый лишайник, таллом которого состоит из кожистых лопастей. Верхняя поверхность лопастей оливково-зелёного цвета, сетчато-складчатая с глубокими впадинами, при подсыхании становится серо-коричневой. Поселяется на влажной, часто замшелой коре в нижней части стволов лиственных, реже хвойных деревьев. Как и *P. aphthosa*, лобария является трёхкомпонентным лишайником, содержит зелёные водоросли и цианобактерии рода *Nostoc*. *L. pulmonaria* включена в Красную книгу Республики Коми [8] с категорией охраны 2 (таксон с сокращающейся численностью).

Лишайники отбирали в августе 2015–2017 гг. в старовозрастных ельниках зелёномошного типа на разном удалении от производственных объектов. Участок 1 – условно фоновая территория, наиболее удалённая от промышленной зоны (около 4 км), 2 – участок со средним уровнем загрязнения, расположен в непосредственной близости к интенсивно используемым для перевозки руды автомобильным дорогам, 3 – сильно загрязнённый участок вблизи шихтовального склада.

Методы исследования. Образцы лишайников (по 15–40 талломов с каждого участка) транспортировали в лабораторию в течение суток после отбора. Анализ элементного состава лишайников выполняли с применением метода оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе «СПЕКТРО CIROS-CCD» в Экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН, аккредитованной Федеральной службой по аккредитации (Аттестат об аккредитации РОСС RU.0001.511257 от 26 февраля 2014 г.). Содержание минеральных элементов, включая тяжёлые металлы, определяли после минерализации проб 65%-ной HNO_3 в присутствии H_2O_2 .

Изучение локализации металлов в талломах проводили согласно [9]. Последовательно выделяли четыре фракции: пылевые частицы с поверхности талломов, экстрацеллюлярную, интрацеллюлярную и остаточную. Пылевые частицы смывали дистиллированной водой

три раза по 30 мин на встряхивателе. Экстрацеллюлярную фракцию извлекали 20 мМ раствором трилона Б, экстракцию проводили три раза по 30 мин. Затем образцы выдерживали в течение 12 ч при температуре 80 °С для разрушения клеточных мембран, после чего вновь трижды экстрагировали 20 мМ раствором трилона Б для выделения интрацеллюлярной фракции.

Содержание азота, углерода, водорода и кислорода в биомассе талломов измеряли с помощью элементного CHNS-O анализатора (EA-1110, Италия) в ЦКП «Хроматография» Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

Чувствительность лишайников к загрязнению характеризовали по величине перекисного окисления липидов (ПОЛ) и активности основных антиоксидантных ферментов – супероксиддисмутазы (СОД) и гваяколпероксидазы (ГПК). Величину ПОЛ оценивали по накоплению в талломах продуктов, реагирующих с тиобарбитуровой кислотой (ТБК-РП) и выражали в нмоль ТБК-РП/г сухой массы [10]. Для определения активности антиоксидантных ферментов высечки из талломов (500 мг) фиксировали в жидком азоте и растирали в присутствии фосфатного буфера (концентрация 100 мМ, рН = 7). Гомогенат центрифугировали в течение 20 мин при 15 000 g. Все процедуры выполняли при 4 °С. Активность СОД определяли спектрофотометрически по способности фермента ингибировать фотохимическое восстановление нитросинего тетразолия [11]. Активность пероксидазы оценивали по скорости полимеризации гваякола до тетрагваякола [12]. Активность ферментов выражали в условных единицах в пересчёте на мг растворимого белка (ед./мг белка). Количество растворимого белка в исследуемом материале определяли по методу Bradford [13].

Статистическая обработка данных.

Определение всех биохимических показателей для каждой серии измерений проводили в трёх-пятикратной биологической и двух-трёхкратной аналитической повторностях. Для выявления влияния фактора и сравнения средних величин применяли дисперсионный анализ ANOVA (критерий Дункана). Статистическую обработку данных проводили в программе Statistica 10 software («StatSoft Inc.», США). Все расчёты осуществляли при заданном уровне доверительной вероятности $P \geq 0,95$. В таблицах, если не указано иное, представлены средние арифметические значения и их стандартные ошибки.

Результаты и их обсуждение

Лишайники – надорганизменная структура, представляют собой ассоциацию микобионта (гриб) и фотобионта (зелёная водоросль и/или цианобактерия). Фотобионт превращает грибной гетеротрофный организм в автотрофную ассоциацию. Он снабжает гриб органическим углеродом и продуктами биологической азотфиксации (в случае цианобактерий). Микобионт доминирует в лишайниках, на его долю приходится до 90% биомассы, он определяет габитус таллома, создаёт условия для функционирования фотобионта, защищает его от стрессовых воздействий внешних факторов.

Углерод, водород и кислород в биомассе талломов являются результатом ассимиляционной деятельности фотобионта. Содержание С и О в талломах варьировало в пределах 40–45% сухой биомассы (табл. 1), что типично для фотоавтотрофов. Вклад Н не превышал 6–7%. Не выявлено существенных отличий между видами в содержании С, О, Н, но прослеживается заметное снижение концентрации (в среднем на 10–15%) данных элементов в биомассе талломов с увеличением загрязнения среды. Содержание азота в биомассе хлоролишайника *H. physodes* было в 4–6 раз меньше, чем у лишайников *L. pulmonaria* и *P. aphthosa* с азотфиксирующими цианобактериями в составе таллома. Загрязнение среды оказывало неодинаковое действие на содержание азота в талломах исследованных лишайников: снижало у *P. aphthosa*, увеличивало у *H. physodes* и не повлияло у *L. pulmonaria*.

О степени загрязнения ландшафтов в ходе добычи бокситовой руды можно судить по аккумуляции химических элементов в талломах лишайников, отобранных на различных участках. Для этого использовали эпифитный лишайник *H. physodes*, обильно заселяющий стволы и крупные ветви деревьев в зоне влияния СТБР. Как видно из данных таблиц 2 и 3, талломы накапливали как необходимые для жизнедеятельности, так и потенциально опасные элементы в значительных количествах. По накоплению в биомассе можно выстроить следующий ряд химических элементов: $Al > Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Ni$. В целом, их содержание в талломах *H. physodes* отражало уровень загрязнения в местах отбора образцов. Самое низкое содержание химических элементов выявлено в талломах с условно фоновой территории (участок 1), максимальное – на участке 3. На участке 3, расположенном в непосредственной бли-

Таблица 1 / Table 1

Содержание основных органогенных элементов в талломах лишайников
Content of the main organogenic elements in the lichens thalli

Лишайник Lichen species	Участок Area	Элементы, мг/г сухой массы Element's content, mg/g of DW			
		N	C	H	O
<i>Hypogimnia physodes</i>	1	4,6±0,3 ^a	447±3 ^b	64±0 ^b	457±3 ^c
	2	4,9±0,3 ^a	409±1 ^a	60±0 ^a	443±3 ^b
	3	6,7±0,2 ^b	402±7 ^a	58±1 ^a	433±3 ^a
<i>Lobaria pulmonaria</i>	1	20±1 ^a	429±1 ^b	68±1 ^b	443±3 ^b
	2	20±2 ^a	398±11 ^a	63±2 ^a	420±4 ^a
	3	20±0 ^a	405±0 ^a	58±4 ^a	435±15 ^a
<i>Peltigera aphthosa</i>	1	32±2 ^b	447±1 ^b	67±1 ^b	413±3 ^b
	3	26±2 ^a	386±16 ^a	60±1 ^a	373±14 ^a

Примечание. Представлены средние арифметические значения и их стандартные ошибки. Разные латинские буквы над значениями обозначают статистическую значимость различий по содержанию элементов в талломах лишайников в зависимости от загрязнённости участков (1 – фоновый участок, 2 – участок со средним уровнем загрязнения, 3 – участок с сильным уровнем загрязнения) (n = 3–4, ANOVA, тест Дункана, P ≥ 0.95).

Note. The means and their standard errors are presented. Different superscript letters indicate the statistical significance of differences in the element contents in lichens on the areas with different pollution level (1 – relative clean area, 2 – area with middle level of pollution, 3 – area with hard level of pollution) (n = 3–4, ANOVA, Duncan's test, P ≥ 0.95).

Таблица 2 / Table 2

Содержание необходимых для жизнедеятельности микроэлементов в талломах *Hypogimnia physodes*
Content of the essential microelements in the *Hypogimnia physodes* thalli

Участок Area	Содержание элементов, мкг/г сухой массы Element's content, µg/g of DW							
	Cu		Zn		Mn		Fe	
	2015	2016	2015	2016	2015	2016	2015	2016
1	4,2±0,8	4,4±0,9	89±18	87±17	380±110	530±160	380±110	440±120
2	10,0±2,0	12,4±2,5	84±17	99±20	310±90	690±210	5000±1400	10000±2800
3	18,0±4,0	17,0±3,0	67±13	73±15	510±150	540±150	14000±4000	18000±6000

Примечание. Здесь и далее ±Δ означает границы интервала абсолютной погрешности метода измерения при P ≥ 0,95.

Note. Here and below ±Δ means the boundaries of the interval of the absolute error of the measurement method at P ≥ 0.95.

Таблица 3 / Table 3

Содержание потенциально опасных химических элементов в талломах *Hypogimnia physodes*
Contents of the potential harmful elements in *Hypogimnia physodes* thalli

Участок Area	Элементы, мкг/г сухой массы Element's content, µg/g of DW					
	Pb		Ni		Al	
	2015	2016	2015	2016	2015	2016
1	3,9±1,0	3,9±1,0	1,7±0,4	1,7±0,6	430±110	490±130
2	5,8±1,4	13,0±3,0	5,3±1,9	9,0±3,0	6500±1700	10000±2900
3	7,0±1,8	18,0±4,0	12,0±4,0	16,0±6,0	16000±4000	21000±5000

зости от шихтовального двора, содержание алюминия и железа в талломах достигало 20 тыс. мкг/г или 2% сухой биомассы, что в 40 раз больше, чем на условно чистом участке 1. Это свидетельствует о значительном загрязнении среды на территории, примыкающей к месту складирования бокситовой руды. На участке 2 со средним уровнем загрязнения

содержание химических элементов в талломах превышало фоновые значения для Ni, Mn, Pb и Cu в 1,5–3 раза, а для Al и Fe – в 15–20 раз.

Такие же закономерности были выявлены при изучении образцов *P. aphthosa*, отобранных с этих же участков в августе 2017 г. Как видно из данных таблицы 4, содержание Al

Таблица 4 / Table 4

Содержание металлов в талломах *Peltigera aphthosa* / Metal contents in *Peltigera aphthosa* thalli

Участок Area	Содержание элементов, мкг/г сухой массы Element's content, µg/g of DW								
	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cr	Mn	Fe	Al
1	4,4±0,9	1,6±0,4	51±10	1,5±0,5	0,34±0,14	1,2±0,2	160±50	420±120	340±90
3	22±4	9,2±2,3	75±15	14±4	4,0±1,6	23±5	490±150	16000±4000	16000±4000

и Fe в талломах *P. aphthosa* на участке 3 было в 40 раз больше, чем на участке 1. Содержание других элементов превышало фоновые значения в несколько раз. Следует также отметить, что по накоплению Al, Fe и других элементов лишайник *P. aphthosa* мало отличается от *H. physodes*.

В литературе имеются довольно разрозненные сведения о фоновом содержании элементов в лишайниках из относительно незагрязнённой среды. Внимание исследователей больше сосредоточено на изучении элементного состава талломов в городах и промышленных районах с высоким уровнем аэротехногенного загрязнения [14, 15]. Наши определения макро- и микроэлементов в талломах 17 видов лишайников из различных районов таёжной зоны Республики Коми выявили присутствие катионов металлов Fe, Al, Mn, Zn, Cu и Cd во всех образцах [16]. Их содержание варьировало в зависимости от вида лишайника, но было значительно ниже величин, полученных для *H. physodes* и *P. aphthosa* в зоне влияния СТБР.

Спецификой загрязнения ландшафтов бокситовой пылью является то, что значительная часть попадающих в окружающую среду соединений металлов (прежде всего алюминия и железа) представлена в виде оксидов [17]. Оксиды и гидраты оксидов алюминия и железа имеют низкую растворимость при близких к нейтральному значениям pH. Попадая на лишайники, твёрдые частицы бокситов концентрируются на их поверхности. Поскольку мелкодисперсная бокситовая пыль может смываться с лишайников атмосферными осадками, её вклад в общее содержание металлов будет изменяться в зависимости от погодных условий. Вполне вероятно проникновение частиц внутрь талломов [18].

Частицы бокситовой руды не только затрудняют газо- и водообмен талломов, они также экранируют альгальный слой, снижая поступление лучистой энергии к фотобионту. Наряду с этим, пылевые частицы могут захватываться талломами и попадать в межклеточное пространство, где ионы металлов связываются на сайтах клеточных стенок. Важно иметь

в виду, что сильное негативное действие на процессы жизнедеятельности могут оказывать только те ионы металлов, которые пересекают плазматическую мембрану и оказываются внутри клетки. Однако оценить их количество не простая задача [5, 19].

Чтобы получить представление о локализации и компартментации металлов, мы провели последовательное выделение разных фракций из талломов *P. aphthosa*, собранных на самом загрязнённом участке. Как видно из рисунка, значительная часть, около 40% соединений Fe, Al была обнаружена в водной фракции, содержащей пылевые частицы с поверхности и, возможно, межклеточного пространства корового слоя талломов. В этой фракции обнаружено также 30–35% всего Mn, Co, Ni и Zn. Содержание Cr достигало 50%, Pb около 25%, а Cu не превышало 10%. В экстрацеллюлярной фракции, куда предположительно входят металлы, связанные с ионообменными группами и специфическими белками клеточных стенок, обнаружено значительное количество Zn, Mn (33, 43%) и заметно меньше Cu, Pb, Co. Доля Fe и Al в этой фракции не превышала 10% от общего количества данных элементов. Это, вероятно, обусловлено высоким содержанием в бокситовой пыли труднорастворимых соединений данных металлов.

Все исследуемые металлы были обнаружены в интрацеллюлярной (внутриклеточной) фракции. Количество Cu и Zn составляло 36 и 24% от общего содержания, тогда как доля внутриклеточного и связанного с клеточными стенками Fe и Al не превышала нескольких процентов от общего содержания этих металлов. Следует, однако, иметь в виду, что общее содержание Fe и Al в талломах лишайников на наиболее загрязнённом участке достигало 16 тыс. мкг/г сухой массы (табл. 4), что почти на три порядка больше, чем Cu и Zn. Следовательно, концентрация Fe и Al на поверхности клеточных стенок и внутри клеток талломов *P. aphthosa* составляла 1600 мкг/г сухой массы.

Значительная доля (50–55%) всего Ni, Fe, Al и Pb была локализована в остаточной фрак-

ции. В то же время в этой фракции оставалось не более 13–15% всего Zn и Mn. Возможно, что часть железа и алюминия в остаточной фракции составляют мелкодисперсные частицы труднорастворимых соединений данных элементов. Такие частицы могут локализоваться между рыхло расположенными гифами гриба и клетками фотобионта.

Результаты выделения разных фракций из талломов *P. aphthosa* свидетельствуют о поступлении значительных количеств содержащихся в бокситовой пыли металлов во внутриклеточное пространство лишайника. Учитывая, что интрацеллюлярная фракция характеризуется наибольшей стабильностью [19], это может быть причиной токсического действия бокситового загрязнения на лишайнобиоту.

В самом общем виде основой токсического действия ионов металлов является их взаимодействие с биологически активными макромолекулами [20]. Высокие концентрации ионов металлов инактивируют метаболически важные белки и другие регуляторные макромолекулы, вплоть до нарушения спаривания оснований нуклеотидов иницируют ошибки ошибки в белковых синтезах. Они вызывают

окислительный стресс, проявляющийся в избыточном образовании активных форм кислорода (АФК), которые иницируют реакции ПОЛ клеточных мембран.

Данные, приведённые в таблице 5, характеризуют уровень липопероксидации и изменение активности ключевых ферментов антиоксидантной системы, нейтрализующих АФК и снижающих опасность их чрезмерного накопления при неблагоприятных воздействиях. Аккумуляция в талломах алюминия и тяжёлых металлов вследствие загрязнения среды бокситовой пылью приводила к усилению ПОЛ. Содержание ТБК-РП в талломах лишайников на участке 3 было в 1,5–2 раза выше, чем на фоновой территории. При этом талломы *P. aphthosa* характеризовались более высокой интенсивностью липопероксидации как на фоновом, так и на импактном участке.

В ответ на окислительный стресс, вызванный поступлением в клетку ионов металлов, возрастала активность антиоксидантных ферментов, участвующих в нейтрализации АФК. Так, активность супероксиддисмутазы (СОД) в талломах *L. pulmonaria* и *P. aphthosa* возрастала в 1,5 раза по мере усиления загрязнённости среды. В талломах *H. physodes* достоверное

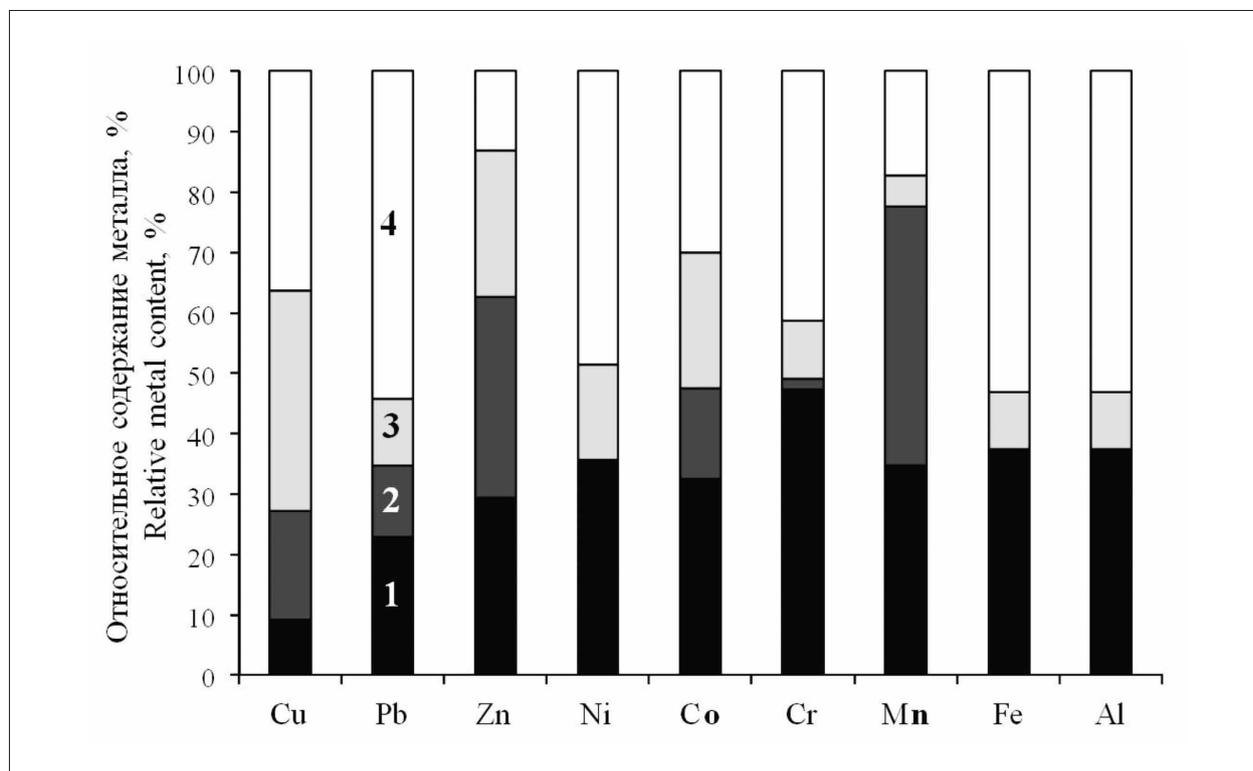


Рис. Локализация металлов в талломах *Peltigera aphthosa* на сильно загрязнённом участке: 1 – пылевая фракция на поверхности талломов, 2 – экстрацеллюлярная, 3 – интрацеллюлярная и 4 – остаточная фракция.

Fig. Metal localization in the *Peltigera aphthosa* thalli from highly polluted area. 1 – Dust fraction on the thalli surface, 2 – extracellular, 3 – intracellular and 4 – residual fractions

Таблица 5/ Table 5

Уровень перекисного окисления липидов (ПОЛ), активности супероксиддисмутазы (СОД) и гваяколпероксидазы (ГПК) в талломах лишайников на участках с различной степенью загрязнения продуктами добычи бокситовой руды / Level of the lipoperoxidation (POL), activities of superoxide dismutase (SOD) and guaiacol peroxidase (GPX) in the lichens from the areas with different levels of the bauxite dust pollution

Лишайник Lichen species	Участок Area	ПОЛ, нмоль ТБК-РП/ г сухой массы POL, nmol TBARS/ g DW	СОД, усл. ед./ мг белка SOD, rel. un. / mg protein	ГПК, нмоль гваякола/ (г белка мин.) GPX, nmol of guaiacol / (g protein min)
<i>Hypogimnia physodes</i>	1	34,95±3,06 ^a	3,29±0,44 ^a	0,041±0,010 ^a
	2	47,07±4,80 ^a	5,89±0,41 ^b	0,043±0,011 ^a
	3	73,88±8,79 ^b	3,88±0,51 ^{ab}	следы /traces
<i>Lobaria pulmonaria</i>	1	50,09±3,21 ^a	7,56±0,26 ^a	0,036±0,002 ^a
	2	61,61±7,16 ^{ab}	10,88±0,38 ^b	0,083±0,002 ^b
	3	74,96±6,82 ^b	12,63±0,29 ^c	0,225±0,005 ^c
<i>Peltigera aphthosa</i>	1	92,37±7,94 ^a	6,24±0,30 ^a	0,199±0,031 ^a
	3	164,69±14,37 ^b	9,07±0,15 ^b	0,256±0,026 ^a

Примечание: Представлены средние арифметические значения и их стандартные ошибки. Разные латинские буквы над значениями обозначают статистическую значимость различий величин исследуемых показателей в зависимости от загрязнённости участков (1 – фоновый участок, 2 – участок со средним уровнем загрязнения, 3 – участок с сильным уровнем загрязнения) (n = 3–6, ANOVA, тест Дункана, P ≥ 0,95).

Note. The means and their standard errors are presented. Different superscript letters indicate the statistical significance of differences in the element contents in lichens on the areas with different pollution level (1 – relative clean area, 2 – area with middle level of pollution, 3 – area with hard level of pollution) (n = 3–6, ANOVA, Duncan's test, P ≥ 0.95).

увеличение активности СОД наблюдали только на участке 2 со средним уровнем загрязнения. В условиях сильного загрязнения активность СОД в талломах *H. physodes* снижалась. Следует также отметить, что по активности СОД талломы *H. physodes* уступали талломам двух других исследованных видов. Уровень активности гваяколовой пероксидазы (ГПК) был наибольшим в талломах *P. aphthosa*. По мере усиления загрязнения активность ГПК в талломах *L. pulmonaria* сильно возрастала. На участке 3 талломы *L. pulmonaria* и *P. aphthosa* практически не отличались по активности ГПК. Уровень активности ГПК в талломах *H. physodes* на умеренно загрязнённом участке 2 был таким же, как на фоновом участке 1. На сильно загрязнённом участке 3 отмечали полное ингибирование этого фермента. Полученные данные позволяют полагать, что сильное хроническое загрязнение среды обитания бокситовой пылью и накопление в талломах значительных количеств металлов приводило к подавлению метаболизма *H. physodes*, тогда как способные к азотфиксации трёхкомпонентные цианолишайники *L. pulmonaria* и *P. aphthosa* сохраняли более высокую жизнеспособность.

Заключение

Итак, нами выявлена реакция лишайников на загрязнение среды при добыче бокси-

товой руды. В талломах лишайников, обитающих в зоне влияния Средне-Тиманского бокситового месторождения, обнаружены в значительных количествах алюминий, железо, марганец, цинк и другие металлы. Биоаккумуляция химических элементов возрастала по мере увеличения степени загрязнения территории. На наиболее загрязнённом участке концентрация Al и Fe в талломах *H. physodes* была на два порядка, а других металлов – в разы больше, чем на фоновом участке. Установлено, что основная часть Fe и Al локализована в пылевой и остаточной фракциях, тогда как большая часть Cu, Zn и Mn обнаружена в составе экстрацеллюлярной и интрацеллюлярной фракциях. Однако следует иметь в виду, что в импактных талломах общее содержание Fe и Al было на 2–3 порядка больше по сравнению с другими металлами. В целом, полученные данные свидетельствуют о значительном поступлении Al и тяжёлых металлов (как необходимых, так и потенциально опасных) в клетки таллома. Усиление процессов перекисного окисления липидов и активация ферментов антиоксидантной защиты в талломах свидетельствует о развитии окислительного стресса.

Можно заключить, что лишеноиндикация является эффективным способом мониторинга загрязнения среды при добыче бокситовой руды. При этом определение показателей, характеризующих уровень липопероксидации

и активности антиоксидантных ферментов, позволяет выявить признаки стресса задолго до значительного снижения жизнеспособности и таксономического разнообразия лишайников на импактной территории.

Работа выполнена в рамках темы «Физиология и стресс-устойчивость фотосинтеза растений и пойкилогидрических фотоавтотрофов в условиях Севера» (№ГР АААА-А17-117033010038-7) и поддержана грантом Комплексной программы УрО РАН (проект 15-12-4-4).

Литература

1. Арустамов Э.А. Природопользование. М.: Дашков и К°, 2004. 312 с.
2. Бязров Л.Г. Лишайники в экологическом мониторинге. М.: Научный мир, 2002. 336 с.
3. Garty J. Biomonitoring heavy metal pollution with lichens // *Protocols in Lichenology* / Eds. I. Kranner, R. Beckett, A. Varma. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. P. 458–482.
4. Walker T.R., Pystina T.N. The use of lichens to monitor terrestrial pollution and ecological impacts caused by oil and gas industries in the Pechora Basin, NW Russia // *Herzogia*. 2006. V. 19. P. 229–238.
5. Nash T.H. III Nutrients, elemental accumulation, and mineral cycling // *Lichen Biology*. III. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. P. 234–251.
6. Bačkor M., Loppi S. Interactions of lichens with heavy metals // *Biologia Plantarum*. 2009. V. 53. No. 2. P. 214–222.
7. Пыстина Т.Н., Кузнецова Е.Г. Оценка степени загрязнения растительности и почв в зоне воздействия Средне-Тиманского бокситового рудника // Механизмы устойчивости и адаптации биологических систем к природным и техногенным факторам: Материалы Всероссийской научной конференции. Киров, 2015. С. 314–317.
8. Красная Книга Республики Коми. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2009. 791 с.
9. Branquinho C., Catarino F., Brown D.H., Pereira M.J., Soares A. Improving the use of lichens as biomonitors of atmospheric metal pollution // *Science of the Total Environment*. 1999. V. 232. No. 1–2. P. 67–77.
10. Heath R.L., Packer L. Photoperoxidation in isolated chloroplasts // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 1968. V. 125. No. 1. P. 189–198.
11. Beauchamp C., Fridovich I. Superoxide dismutase: Improved assays and an assay applicable to acrylamide gels // *Analytical Biochemistry*. 1971. V. 44. No. 1. P. 276–287.
12. Chance B., Maehly A.C. Assay of catalases and peroxidases // *Methods in Enzymology*. V. 2. San Diego: Academic Press, 1955. P. 764–775.
13. Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein uti-

lizing the principle of protein-dye binding // *Analytical Biochemistry*. 1976. V. 72. No. 1. P. 248–254.

14. Ng O.-H., Tan B.C., Obbard J.P. Lichens as bioindicators of atmospheric heavy metal pollution in Singapore // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2006. V. 123. P. 63–74.

15. Mikhailova I.N., Kshnyasev I.A. Content of heavy metals in thalli of the lichen *Hypogymnia physodes*: sources of heterogeneity // *Contemporary Problems of Ecology*. 2012. V. 5. No. 3. P. 314–318.

16. Табаленкова Г.Н., Далькэ И.В., Головки Т.К. Элементный состав некоторых видов лишайников бореальной зоны на Европейском Северо-Востоке // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2016. Т. 18. № 2. С. 221–225.

17. Котова О.Б., Вахрушев А.В. Бокситы Тимана: минералого-технологические особенности // *Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН*. 2011. № 3 (195). С. 12–16.

18. Garty J., Galun M., Kessel M. Localization of heavy metals and other elements accumulated in the lichen thallus // *New Phytologist*. 1979. V. 82. P. 159–168.

19. Mikhailova I.N., Sharunova I.P. Dynamics of heavy metal accumulation in thalli of the epiphytic lichen *Hypogymnia physodes* // *Russian Journal of Ecology*. 2008. V. 39. No. 5. P. 346–352.

20. Титов А.Ф., Казнина Н.М., Таланова В.В. Тяжёлые металлы и растения. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. 194 с.

References

1. Arustamov E.A. Nature management. Moskva: Dashkov i K°, 2004. 312 p. (in Russian).
2. Byazrov L.G. Lichens in the ecological monitoring. Moskva: Nauchnyy mir, 2002. 336 p. (in Russian).
3. Garty J. Biomonitoring heavy metal pollution with lichens // *Protocols in Lichenology* / Eds. I. Kranner, R. Beckett, A. Varma. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. P. 458–482.
4. Walker T.R., Pystina T.N. The use of lichens to monitor terrestrial pollution and ecological impacts caused by oil and gas industries in the Pechora Basin, NW Russia // *Herzogia*. 2006. V. 19. P. 229–238.
5. Nash T.H. III Nutrients, elemental accumulation, and mineral cycling // *Lichen Biology*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. P. 234–251.
6. Bačkor M., Loppi S. Interactions of lichens with heavy metals // *Biologia Plantarum*. 2009. V. 53. No. 2. P. 214–222.
7. Pystina T.N., Kuznecova E.G. Assessment of the vegetation and soils pollution degree in the zone affected by the Middle Timan bauxite mine // *Mechanisms of biological systems stability and adaptation to natural and man-made factors: Materialy Vserossiyskoy nauchnoy konferencii*. 2015. P. 314–317 (in Russian).

8. Red data book of Komi Republic. Syktyvkar: Komi NTs UrO RAN, 2009. 791 p. (in Russian).

9. Branquinho C., Catarino F., Brown D.H., Pereira M.J., Soares A. Improving the use of lichens as biomonitors of atmospheric metal pollution // Science of the Total Environment. 1999. V. 232. No. 1–2. P. 67–77.

10. Heath R.L., Packer L. Photoperoxidation in isolated chloroplasts // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1968. V. 125. No. 1. P. 189–198.

11. Beauchamp C. Fridovich I. Superoxide dismutase: Improved assays and an assay applicable to acrylamide gels // Analytical Biochemistry. 1971. V. 44. No. 1. P. 276–287.

12. Chance B., Maehly A.C. Assay of catalases and peroxidases // Methods in Enzymology. V. 2. San Diego: Academic Press, 1955. P. 764–775.

13. Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Analytical Biochemistry. 1976. V. 72. No. 1. P. 248–254.

14. Ng O.-H., Tan B.C., Obbard J.P. Lichens as bioindicators of atmospheric heavy metal pollution in Singapore // Environmental Monitoring and Assessment. 2006. V. 123. P. 63–74.

15. Mikhailova I.N., Kshnyasev I.A. Content of heavy metals in thalli of the lichen *Hypogymnia physodes*: sources of heterogeneity // Contemporary Problems of Ecology. 2012. V. 5. No. 3. P. 314–318.

16. Tabalenkova G.N., Dal'ke I.V., Golovko T.K. Elemental composition of some boreal lichen species in the European North-East // Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossiyskoy akademii nauk. 2016. V. 18. No. 2. P. 221–225 (in Russian).

17. Kotova O.B., Vakhrushev A.V. Timan's bauxite: mineralogical and technological features // Vestnik Instituta geologii Komi nauchnogo tsentra Uralskogo otdeleniya RAN. 2011. No. 3 (195). P. 12–16 (in Russian).

18. Garty J., Galun M., Kessel M. Localization of heavy metals and other elements accumulated in the lichen thallus // New Phytologist. 1979. V. 82. P. 159–168.

19. Mikhailova I.N., Sharunova I.P. Dynamics of heavy metal accumulation in thalli of the epiphytic lichen *Hypogymnia physodes* // Russian Journal of Ecology. 2008. V. 39. No. 5. P. 346–352.

20. Titov A.F., Kaznina N.M., Talanova V.V. Heavy metals and plants. Petrozavodsk: Karelskiy nauchnyy tsentr RAN, 2014. 194 p. (in Russian).

УДК 574.45:630.181.37

doi: 10.25750/1995-4301-2018-2-053/2-061

Продукция органического вещества и аккумуляция углерода в напочвенном покрове еловых и берёзовых фитоценозов в предгорьях Приполярного Урала

© 2018. Т. А. Пристова, к. б. н., н. с.,
С. В. Загирова, д. б. н., зав. отделом,
А. В. Манов, к. с.-х. н., н. с.,

Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167000, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28,
e-mail: pistova@ib.komisc.ru, zagirova@ib.komisc.ru, manov@ib.komisc.ru

Определены запасы фитомассы и углерода в напочвенном покрове еловых и берёзовых фитоценозов в предгорьях Приполярного Урала. Установлено, что концентрация углерода в различных видах растений составляет 39–50% абсолютно сухого вещества. В напочвенном покрове исследованных фитоценозов растения накапливают 512–960 г/м² органического вещества, в том числе углерода 250–409 гС/м². Более 50% углерода фитомассы сосредоточено в надземных органах растений. Углерод в ежегодной продукции надземной фитомассы составляет 44–62%, в подземной – 31–36% общего запаса, из них 86–95% поступает в опад. Ежегодно в истинном приросте запас углерода в растениях напочвенного покрова еловых фитоценозов составляет 11–20 гС/м², в березняке – 9 гС/м².

Ключевые слова: Приполярный Урал, лесные фитоценозы, живой напочвенный покров, продукция органического вещества, запас углерода.

Production of organic matter and carbon stock in ground vegetation of spruce and birch phytocenoses in the Foothills of the Subpolar Urals

© 2018. T. A. Pristova, S. V. Zagirova, A. V. Manov,
 Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS,
 28 Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 167982,
 e-mail: pistova@ib.komisc.ru, zagirova@ib.komisc.ru, manov@ib.komisc.ru

The reserves of phytomass and carbon in the ground cover of spruce and birch phytocenoses in the foothills of the Subpolar Urals in Komi Republic are determined. The concentration and carbon stocks of these forests are currently poorly understood. Three types of forest were studied: bilberry green moss spruce forest, sphagnum spruce forest, polytric birch forest. These forests consist of spruce, birch and fir, stands of different ages and low productivity. It is established that the concentration of carbon in plant species varies from 39 to 50% of absolutely dry matter. High concentration of carbon in bilberry shrubs, low in horsetail, medium in herbs. Carbon content in plants of one species or group of species growing in different forests was similar. Ground vegetation plants accumulate 512–960 g/m² organic matter, including carbon 250–409 g/m². Carbon accumulation in ground vegetation plants of the sphagnum spruce forest was the highest. More than 50% of the phytomass carbon concentrated in aboveground part of plants. The aboveground parts of shrubs accumulated carbon 8–49 g/m², herbs – 54–68 g/m², mosses – 62–140 g/m². Aboveground phytomass contents 44–62%, underground phytomass – 31–36% of the total carbon reserve in annual production, 86–95% of it returns to the litter. The leading role in the accumulation of carbon in the growth of ground cover belongs to grasses. Annual carbon stock in ground vegetation of spruce forests is 11–20 gC/m², in birch forest – 9 gC/m². Thus, a significant part of the carbon accumulated in annual production of plant cover is included in the destructive process of the carbon cycle.

Keywords: Subpolar Urals, spruce and birch forest, ground vegetation, organic matter, carbon stock.

В настоящее время изучению углеродного цикла в лесных экосистемах таёжной зоны уделяют много внимания, прежде всего, в связи с глобальным потеплением климата [1–6]. Углерод относится к элементам с неактивной миграционной способностью, в биологическом цикле значительная его часть надолго задерживается в фитомассе древесных растений [7]. Растения живого напочвенного покрова (ЖНП) по сравнению с древесным ярусом, большую часть углерода аккумулируют и высвобождают в течение одного года [8]. Однако, по мнению некоторых авторов [9], изучению роли растений напочвенного покрова в биологическом круговороте углерода бореальных лесов в настоящее время не уделяется должного внимания. Исследования запасов углерода в растениях травяно-кустарничкового и мохового ярусов в лесных фитоценозах единичны [10–11]. Содержание и аккумуляция углерода в растениях напочвенного покрова равнинных хвойных и лиственнично-хвойных лесов на территории Республики Коми изучены в подзоне средней и северной тайги [12–14]. Имеются единичные данные о продуктивности и запасе углерода в напочвенном покрове предгорных лесов северной части Уральских гор [15].

Цель работы состояла в определении продуктивности и запаса углерода в растениях

напочвенного покрова еловых и берёзовых фитоценозов в предгорьях Приполярного Урала.

Объекты и методы

Исследования проводили в 2014 г. в бассейне р. Большая Инта в Интинском районе Республики Коми (65°48' с. ш. 60° 40' в. д.). Предгорные ландшафты Приполярного Урала в районе исследования образованы типичными для крайнесеверной тайги еловыми и берёзовыми формациями. Рельеф местности полого-увалистый. Пробные площади размером 0,20–0,25 га были заложены в ельнике чернично-зеленомошном, ельнике сфагновом и березняке долгомошном. Древостой в исследованных фитоценозах характеризуются разновозрастностью и низкой продуктивностью.

Состав древостоя ельника чернично-зеленомошного – 5Е5Б, возраст – 90–320 лет, количество растущих деревьев – 1030 шт./га, средняя высота деревьев составляет 12 м, средний диаметр – 15 см. Состав подроста – 6ЕЗБ1Пх с количеством жизнеспособного подроста 1030 шт./га. В напочвенном покрове ельника чернично-зеленомошного выявлен 31 вид растений. Общее проективное покрытие (ОПП) травяно-кустарничкового яруса (ТКЯ) – 70%, в нём доминируют *Vaccinium myrtillus* L., *Chamaepericlymenum*

suecicum (L.) Ascher. & Graebn, *Avenella flexuosa* (L.) Drey., часто встречаются *Linnaea borealis* L., *Trientalis europaea* L., *Gymnocarpium dryopteris* (L.) Newm. Моховой покров (ОПП 50%) образован в основном *Dicranum* sp., *Hylocomium splendens* (Hedw.) Br., Sch. et Gmb., *Ptilium crista-castensis* (Hedw.) De not., *Polytrichum commune* Hedw.

Состав древостоя ельника сфагнового – 6Е4Б+Пх, возраст – 60–190 лет, количество растущих деревьев – 912 шт./га, средняя высота деревьев – 11 м, средний диаметр – 15 см. Состав подроста – 5Е4Б1Пх в количестве 1030 шт./га. Напочвенный покров ельника сфагнового сформирован 36 видами растений. В травяно-кустарничковом ярусе (ОПП 75%) доминируют *Gymnocarpium dryopteris* (L.) Newm., *Equisetum sylvaticum* L., часто встречаются *Rubus chamaemorus* L. и *Carex brunnescens* (Pers.) Poir. В моховом ярусе (ОПП 80%) преобладает *Sphagnum girgensohnii* Russ.

Состав древостоя березняка долгомошного – 7Б3Е, возраст – 60–150 лет, количество растущих деревьев – 905 шт./га, средняя высота деревьев – 12 м, средний диаметр – 16 см. Состав подроста – 6Б4Е, количество растущих деревьев – 1650 шт./га. В березняке долгомошном напочвенный покров образован 30 видами растений. Травяно-кустарничковый ярус хорошо развит (ОПП 80%), в нём доминируют – *Juncus filiformis*, *Carex brunnescens*, *Avenella flexuosa*, часто встречаются крупные травы *Veratrum lobelianum* и *Solidago virgaurea*. Моховой покров развит неравномерно (ОПП 30%), в нём доминирует *Polytrichum commune*, встречается пятнами *Sphagnum girgensohnii*.

Учёт массы и прироста растений напочвенного покрова проводили методом укоса на площадках размером 400 см² в 15-кратной повторности [16]. Прирост надземных органов однолетних травянистых растений приравнивался к запасу их фитомассы. Для определения годичного нарастания у мхов срезали зелёную часть, соответствующую годичному приросту, в 30-кратной повторности. Ежегодно формирующуюся надземную массу брусники определяли по текущему приросту побегов, а черники – по приросту листьев и побегов всего растения в 5-кратной повторности. Ежегодно отмирающую массу мхов принимали равной 70, листьев черники – 100, брусники и линнеи – 30, трав – 100% от текущего прироста, согласно рекомендациям других авторов [16].

Для определения массы и прироста корней кустарничков и травянистых растений в под-

стилке применяли метод монолитов [16]. На каждой пробной площади было взято 15 монолитов с помощью шаблона площадью 400 см². Монолиты высотой от 6 до 21 см отбирали в горизонте А0, извлечённые из них корни промывали и разделяли на корни кустарничков и трав [16]. Прирост корней растений травяно-кустарничкового яруса принимали равным 25% от общей массы корней, согласно имеющимся в литературе данным для лесов средней и северной тайги [12]. Для растений напочвенного покрова определяли следующие показатели: фитомасса (количество органического вещества в надземной и подземной частях растений), годичный прирост (количество органического вещества, нарастающего за год), опад (количество органического вещества во всех ежегодно отмирающих частях растений), истинный прирост (количество органического вещества, остающееся в сообществе в результате годичного прироста за вычетом опада) [16].

Растительные образцы на химический анализ отбирали в 10–15-кратной повторности для каждой пробной площади. Содержание углерода в отдельных видах растений и в смешанных образцах, сформированных из растений с низким проективным покрытием, определено в экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН по аттестованной методике измерений № 88–17641–94–2009 (ФР.1.31.2014.17663): «Методика выполнения измерений содержания углерода и азота в твёрдых объектах методом газовой хроматографии на элементном анализаторе EA 1110 (CHNS–O) (фирма SE Instruments, Италия)». Границы интервала абсолютной погрешности концентрации углерода (при уровне значимости $p < 0,05$) составили 1,2–2,2%. Полученные данные для растительных образцов каждой пробной площади усредняли.

Запас углерода в фитомассе, приросте, опаде и истинном приросте на учётной площадке рассчитывали перемножением абсолютно сухого веса (а. с. в.) структурных компонентов растений каждого вида (или группы видов) на содержание в них углерода. Полученные данные представлены в г/м² [16].

Результаты и их обсуждение

В исследованных нами лесных фитоценозах Приполярного Урала содержание углерода в растениях напочвенного покрова варьировало в пределах 39–50% а. с. в. (табл. 1). Ми-

Таблица 1 / Table 1

Среднее содержание углерода в растениях напочвенного покрова еловых и берёзового фитоценозов Приполярного Урала, % а. с. в. / The average carbon content in plants of ground vegetation in spruce and birch phytocenoses of the Subpolar Urals, % of absolutely dry weight

Жизненная форма, вид Plant species	C, %	Жизненная форма, вид Plant species	C, %
Травы / Herbs	41,7±1,5	Кустарнички / Shrubs	47,5±2,2
<i>Avenella flexuosa</i>	42,4±1,4	<i>Linnaea borealis</i>	44,6±1,4
<i>Carex brunnescens</i>	42,3±1,4	<i>Vaccinium myrtillus</i>	48,3±1,6
<i>Chamaepericlymenum suecicum</i>	41,5±1,3	корни / roots	48,4±1,6
<i>Equisetum sylvaticum</i>	38,9±1,2	побеги / shoots	49,9±1,6
<i>Gymnocarpium dryopteris</i>	42,1±1,4	листья / foliage	47,3±1,5
<i>Poa</i> sp.	41,6±1,3	Корни кустарничков/ Shrub roots	46,0±1,5
<i>Rubus arcticus</i>	42,3±1,4	Мхи / Mosses	42,3±1,2
<i>Rubus chamaemorus</i>	43,6±1,4	<i>Dicranum</i> sp.	43,0±1,4
<i>Veratrum lobelianum</i>	39,0±1,2	<i>Hylocomium splendens</i>	42,1±1,4
Корни трав / Herb roots	42,6±1,4	<i>Pleurozium schreberi</i>	42,0±1,4
Мелкотравье* / Herbs	43,4±1,4	<i>Polytrichum commune</i>	43,7±1,4
Разнотравье** / Forbs	41,3±1,3	<i>Sphagnum girgensohnii</i>	40,6±1,3

Примечание / Note: «±» – границы интервала абсолютной погрешности при $p < 0,05$; «*» – смешанный образец (mixed sample) из *Pyrola media* Sw., *Trientalis europaea* L., *Oxalis acetosella* L.; «**» – смешанный образец (mixed sample) из *Ranunculus propinquus*, *Geranium sylvaticum*, *Chamerion angustifolium*, *Trollius europaeus*, *Melampyrum sylvaticum*.

нимальная концентрация углерода выявлена в растениях *Equisetum sylvaticum* и *Veratrum lobelianum*, максимальная – у *Vaccinium myrtillus*. Следует отметить, что концентрация углерода в подземной части растений ниже на 1–3%, чем в надземной, однако, эта разница статистически не достоверна (t-критерий Стьюдента от 0,7 до 1,8 при $p < 0,05$).

Концентрация углерода в кустарничках находится в диапазоне 45–50, в лесном разнотравье 39–43, в злаках и осоках – 42–43, в мхах – 40–44% а. с. в., что согласуется с результатами исследований растений напочвенного покрова сосновых, еловых [13] и лиственно-хвойного фитоценозов [17] средней тайги Республики Коми и лесных биогеоценозов в предгорьях Хибин [18]. Не установлены существенные различия в концентрации углерода в растениях одного и того же вида или группы видов, произрастающих в разных лесорастительных условиях таёжной зоны (рис. 1). Масса растений напочвенного покрова в двух типах еловых фитоценозов Приполярного Урала составила 512–960 г/м², а запас углерода – 223–393 гС/м² (табл. 2). В ельниках северной тайги Республики Коми эти показатели соответствуют 1200–1318 г/м² и 552–643 гС/м², в средней тайге – 203–215 г/м² и 127–195 гС/м² [13, 19] (табл. 3).

Полученные нами значения фитомассы близки к результатам исследований северотаёжных ельников в северных районах Республики Коми, но выше, чем в ельниках

предгорий Хибин (Кольский полуостров), полученными ранее другими авторами и представленные в сводке данных [20].

Запас органического вещества в живом напочвенном покрове исследованного нами березняка долгомошного составил 555 г/м², что несколько ниже результатов, полученных ранее для других типов берёзовых лесов средней тайги РК [14], но близко к данным исследований берёзовых фитоценозов в Финляндии и Швеции [8, 21].

Наши исследования показали, что в ельнике сфагновом в растениях напочвенного покрова накапливается углерода больше, чем в ельнике чернично-зеленомошном (табл. 2). Более 50% углерода аккумулируется в надземной части растений, что было отмечено ранее и для других лесных предгорных биогеоценозов на Севере [18]. В подземных органах кустарничков накапливается в 2–3 раза меньше углерода, чем в надземных. Более половины углерода подземной фитомассы живого напочвенного покрова принадлежит корням трав.

Растения напочвенного покрова исследованных фитоценозов Приполярного Урала ежегодно накапливают от 245,3 до 371,8 г/(м²·год) органического вещества, в том числе углерода от 106,6 до 153,5 г/(гС/(м²·год)) (табл. 3). Значительная его часть (72–77%) представлена в приросте надземной массы растений. Основная роль (более 50%) в аккумуляции углерода надземной фитомассы напочвенного покрова в ельнике чернично-зелёно-

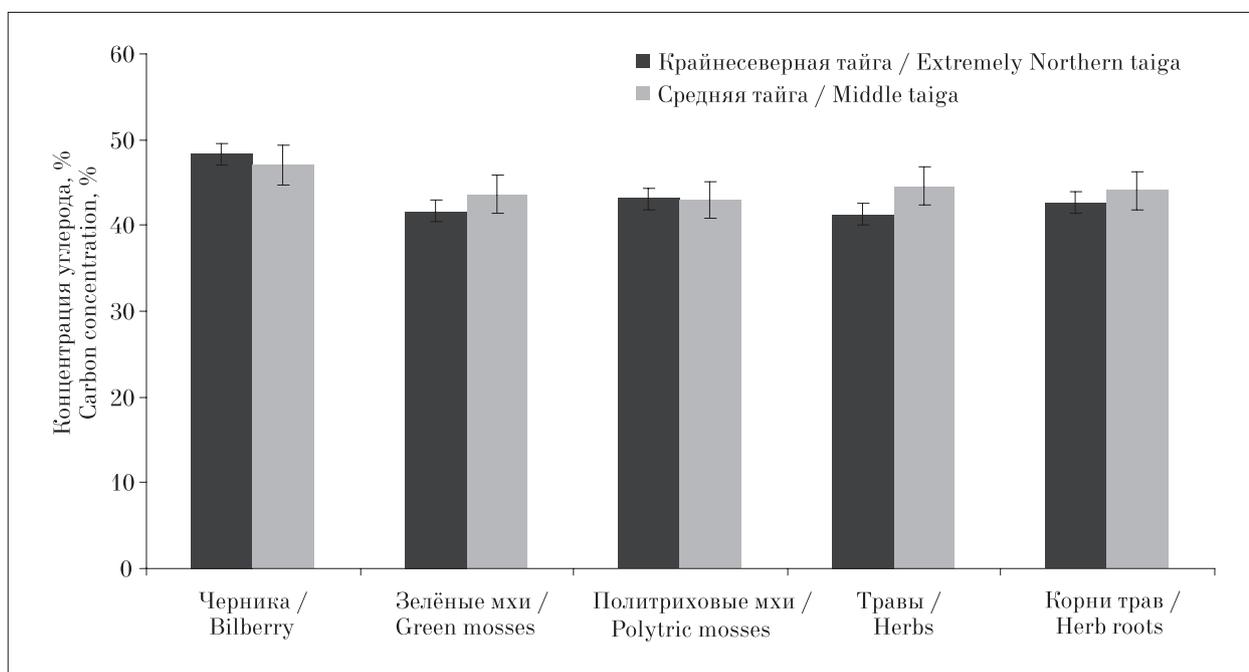


Рис. 1. Концентрация углерода (%) в растениях напочвенного покрова еловых фитоценозов крайнесеверной (наши данные) и средней тайги [13]
Fig. 1. The carbon concentration (%) in plants, ground vegetation of spruce phytocenoses of extremely Northern (our data) and Middle taiga [13]

Таблица 2 / Table 2

Запас органического вещества и углерода в растениях напочвенного покрова исследованных лесных фитоценозов
 The stock of organic matter and carbon in the ground vegetation of the investigated forest phytocenoses

Компонент фитомассы / Phytomass component	Ельник чернично-зеленомошный / Bilberry green moss spruce forest		Ельник сфагновый / Sphagnum spruce forest		Березняк долгомошный / Polytrich birch forests	
	г/м ² / g/m ²	гС/м ² / gC/m ²	г/м ² / g/m ²	гС/м ² / gC/m ²	г/м ² / g/m ²	гС/м ² / gC/m ²
Надземная часть фитомассы / Aboveground part of the phytomass						
Кустарнички / Shrubs	65,4±4,6	31,1±2,2	102,5±7,2	48,6±6,8	14,7±1,5	8,1±0,9
Травы / Herbs	126,5±3,8	54,0±1,6	141,0±6,6	60,0±2,8	168,9±5,4	68,3±2,2
Травяно-кустарничковый ярус (всего) / Herbs and shrubs layer (total)	191,9±9,2	85,0±4,1	243,5±10,2	108,6±45,6	183,6±8,5	76,4±3,5
Мхи / Mosses	144,7±11,1	62,2±4,8	340,6±30,3	139,5±12,4	165,9±12,8	69,3±5,3
Всего / Total	336,6±16,8	147,2±7,4	584,1±24,5	248,0±10,4	349,5±17,5	145,7±7,3
Подземная часть фитомассы* / Underground part of the phytomass*						
Кустарнички / Shrubs	41,6±2,1	19,1±0,9	38,6±5,4	17,8±2,5	44,3±3,8	20,4±1,8
Травы / Herbs	133,5±5,7	56,9±2,5	297,9±56,6	126,9±24,1	160,7±7,9	68,5±3,4
Травяно-кустарничковый ярус (всего) / Herbs and shrubs layer (total)	175,1±8,8	76,0±2,8	336,5±53,8	144,7±23,2	205,0±9,4	88,8±3,2
Очес мхов / Mosses	64,3±6,5	27,2±2,6	39,6±3,2	16,1±2,9	56,5±6,8	24,4±2,9
Всего / Total	239,4±9,6	103,2±3,9	376,1±67,8	160,7±25,7	261,5±12,1	113,2±4,1
Итого**	511,7	223,2	920,6	392,7	554,5	234,5

Примечание / Note: «*» – подземная часть фитомассы определена только для подстилочного горизонта / Underground part of phytomass determined only for litter horizon; «**» – Рассчитано без учёта очёса мхов, согласно методике [16] / Calculated without taking into account the moss count, according to the procedure [16].

Таблица 3 / Table 3

Запас органического вещества и углерода в приросте исследованных фитоценозов Приполярного Урала, г/(м² · год), гС/(м² · год)
The stock of organic matter and carbon in the annual growth of the investigated phytocenoses of the Subpolar Urals, g/(m² · year), gC/(m² · year)

Компонент фитомассы/ Phytomass component	Ельник чернично-зеленомошный Green moss spruce forest		Ельник сфагновый Sphagnum spruce forest		Березняк долгомошный Polytrich birch forest	
	г/(м ² · год) g/(m ² · year)	гС/(м ² · год) gC/(m ² · year)	г/(м ² · год) g/(m ² · year)	гС/(м ² · год) gC/(m ² · year)	г/(м ² · год) g/(m ² · year)	гС/(м ² · год) gC/(m ² · year)
Надземная часть фитомассы/ Aboveground part of the phytomass						
Кустарнички / Shrubs	31,9±2,2	10,9±0,8	24,7±3,5	7,8±1,1	5,5±0,6	2,4±0,3
Травы / Herbs	117,2±3,5	54,0±1,6	132,7±6,2	60,0±2,8	161,8±5,2	68,3±2,2
Травяно-кустарничковый ярус (всего) / Herbs-shrubs layer (total)	149,1±7,2	64,8±3,1	157,4±6,6	67,8±2,9	167,2±7,7	70,7±3,3
Мхи / Mosses	33,3±2,6	14,2±1,1	103,8±9,2	42,3±3,8	48,3±3,7	20,1±1,6
Всего / Total	182,4±8,9	79,1±3,9	261,2±13,2	110,1±5,5	215,5±10,9	90,7±4,4
Подземная часть фитомассы*/ Underground part of the biomass*						
Кустарнички / Shrubs	22,9±1,1	10,5±0,5	12,9±1,8	5,3±0,7	14,8±1,3	6,8±0,6
Травы / Herbs	40,0±1,7	17,1±0,7	89,4±17,0	38,1±7,2	53,0±2,6	20,5±1,1
Травяно-кустарничковый ярус (всего) / Herbs-shrubs layer (total)	62,9±2,3	27,6±1,1	110,6±17,7	43,4±6,9	67,8±2,5	27,3±3,3
Всего / Total	245,3	106,6	371,8	153,5	283,3	118,1

Примечание/Note: «*» – подземная часть фитомассы определена только для подстилочного горизонта / Underground part of phytomass determined only for litter horizon.

Таблица 4 / Table 4

Запас органического вещества и углерода в опаде исследованных фитоценозов Приполярного Урала
The stock of organic matter and carbon in litter of investigated phytocenoses in the Subpolar Urals

Компонент фитомассы Phytomass component	Ельник чернично-зеленомошный Bilberry green moss spruce forest		Ельник сфагновый Sphagnum spruce forest		Березняк долгомошный Polytrich birch forest	
	г/(м ² · год) g/(m ² · year)	гС/(м ² · год) gC/(m ² · year)	г/(м ² · год) g/(m ² · year)	гС/(м ² · год) gC/(m ² · year)	г/(м ² · год) g/(m ² · year)	гС/(м ² · год) gC/(m ² · year)
Надземная часть фитомассы/ Aboveground part of the phytomass						
Кустарнички / Shrubs	24,1±1,7	7,2±0,5	17,7±2,5	4,6±0,6	4,2±0,5	1,8±0,2
Травы / Herbs	117,2±3,5	54,0±1,6	132,7±6,3	60,0±2,8	161,8±5,2	68,3±2,2
Травяно-кустарничковый ярус (всего) / Herbs-shrubs layer (total)	141,3±6,8	61,1±2,9	150,5±6,3	64,6±2,7	165,9±7,6	70,1±3,2
Мхи / Mosses	23,3±1,8	10,0±0,8	72,6±6,5	29,6±2,6	33,8±2,6	14,0±1,1
Всего / Total	164,6±8,2	71,1±3,6	223,1±11,2	94,2±4,0	199,7±9,2	84,1±3,9
Подземная часть фитомассы*/ Underground part of the biomass*						
Кустарнички / Shrubs	20,6±1,1	9,4±0,5	11,6±1,6	4,8±0,7	13,3±1,2	6,1±0,5
Травы / Herbs	36,0±1,6	15,3±0,7	80,4±15,3	34,3±6,5	47,7±2,4	18,5±1,0
ТКЯ (всего) / Herb-shrub layer (total)	56,6±2,1	24,8±0,9	92,0±14,7	39,0±6,2	61,0±2,2	24,6±0,9
Всего / Total	221,2	95,9	315,1	133,2	260,7	108,7

Примечание/Note: «*» – подземная часть фитомассы определена только для подстилочного горизонта / Underground part of phytomass determined only for litter horizon.

Таблица 5 / Table 5

Аккумуляция углерода в фитомассе и годичной продукции растений напочвенного покрова исследованных фитоценозах / The accumulation of carbon in the phytomass and annual production of ground cover in the investigated phytocenoses

Тип леса / Forest type	Фитомасса Phytomass		Прирост фитомассы Increment of phytomass		Процент в приросте фитомассы Percentage in increment of phytomass	
	г/м ² g/m ²	гС/м ² gC/m ²	г/(м ² ·год) g/(m ² ·year)	гС/(м ² ·год) gC/(m ² ·year)	органическое вещество / organic matter	углерод / carbon
Надземная часть фитомассы / Aboveground part of the phytomass						
Ельничек чернично-зеленомошный / Bilberry green moss spruce forest	336,6±16,8	147,2±7,4	182,4±8,9	79,1±3,9	54,2	53,7
Ельничек сфагновый / Sphagnum spruce forest	584,1±24,5	248,0±10,4	261,2±13,2	110,1±5,5	44,7	44,4
Березняк долгомошный / Polytric birch forest	349,5±17,5	145,7±7,3	215,5±10,9	90,7±4,4	61,7	62,3
Подземная часть фитомассы* / Underground part of the phytomass*						
Ельничек чернично-зеленомошный / Bilberry green moss spruce forest	175,1±8,8	76,0±2,8	62,9±2,3	27,6±1,1	35,9	36,3
Ельничек сфагновый / Sphagnum spruce forest	336,5±53,8	144,7±23,2	110,6±17,7	43,4±6,9	32,9	30,0
Березняк долгомошный / Polytric birch foest	205,0±9,43	88,8±3,2	67,8±2,5	27,3±3,3	33,1	30,8
Всего / Total						
Ельничек чернично-зеленомошный / Greenmoss spruce forest	511,7	223,2	245,3	106,6	47,9	47,8
Ельничек сфагновый / Sphagnum spruce forest	920,6	392,7	371,8	153,5	40,4	39,1
Березняк долгомошный / Polytric birch foest	554,5	234,5	283,3	118,1	51,1	50,4

Примечание / Note: «*» – Подземная часть фитомассы определена только для подстилочного горизонта горизонта / Under-ground part of phytomass determined only for litter horizon.

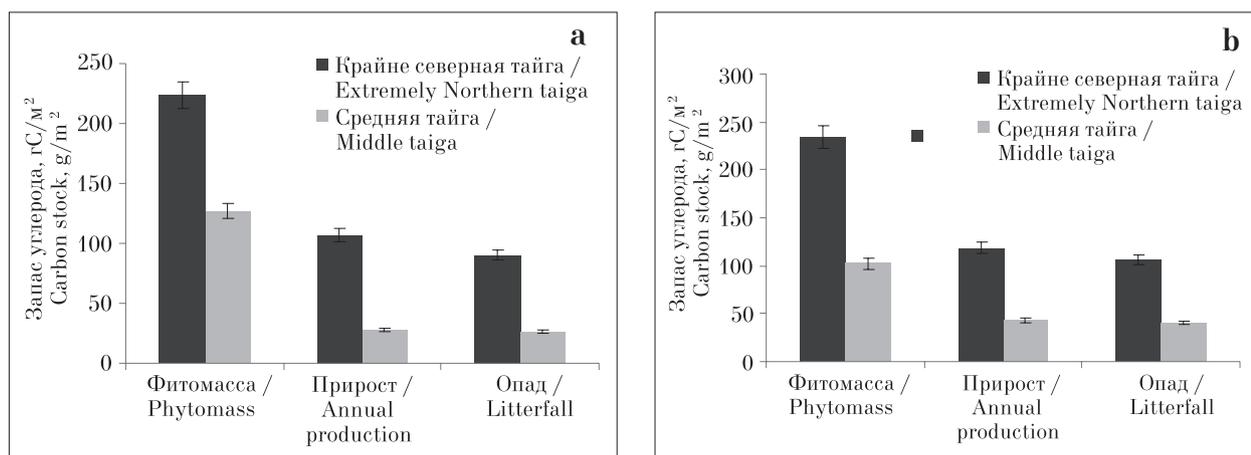


Рис. 2. Запас углерода (гС/м²) в напочвенном покрове еловых (а) и берёзовых (б) фитоценозов Республики Коми. Использованы данные для ельничка черничного свежего средней тайги [13] и для лиственно-хвойного насаждения разнотравно-черничного типа средней тайги [14].
 Рис. 2. The carbon stock in ground cover of spruce (a) and birch phytocenoses (b) in Komi Republic, gC/m². The data of K. S. Bobkova, V. V. Tuzhilkina for bilberry spruce forest in middle taiga [13] and data of T. A. Pristova for mixed deciduous-coniferous herb-bilberry forest in middle taiga [15] were used.

мошном и березняке долгомошном принадлежит травам.

Доля подземной фитомассы в общем годовичном приросте углерода напочвенного покрова составляет менее 30%. Содержание углерода в приросте подземных органов растений в исследованных фитоценозах меняется в пределах 27,3–43,4 гС/(м² год) (табл. 3). Основная доля углерода в приросте подземной части фитомассы, так же как и надземной, принадлежит травам.

Согласно нашим расчётам, ежегодно с надземным опадом растений напочвенного покрова на поверхность почвы в исследованных нами насаждениях поступает от 71,1 до 94,2 гС/м², максимальное количество – в ельнике сфагновом, минимальное – в ельнике чернично-зеленомошном (табл. 4). Большая часть углерода (от 51 до 80%) надземного опада растений принадлежит травам. В целом, опад содержит 86–95% углерода текущего прироста фитомассы. Следовательно, в ельниках и березняках Приполярного Урала, ежегодно значительная часть углерода растений напочвенного покрова активно включается в деструкционное звено круговорота углерода и формирование лесной подстилки. В результате запас органического вещества и углерода в истинном приросте растений напочвенного покрова еловых фитоценозов составляет 24,1–56,7 г/м² и 10,7–20,3 гС/м², в березняке – 22,6 г/м² и 9,4 гС/м² в год соответственно.

Годичная продукция подземной фитомассы во всех трёх типах леса оказалась ниже, чем надземной. Доля годичной продукции органического вещества надземной фитомассы составила от 44,7 до 61,7%, подземной – от 32,9 до 35,9% общей массе растений напочвенного покрова (табл. 5). Аккумуляция углерода в годичной продукции надземной фитомассы напочвенного покрова составила 44,4–62,3%, подземной – 30,8–36,3% общих его запасов. В лесных фитоценозах Приполярного Урала запасы углерода в фитомассе, приросте и опаде растений напочвенного покрова выше, чем в средней тайге (рис. 2). Это может быть связано с тем, что в ельниках крайне северной тайги снижается средообразующая функция ели, образующей низкопродуктивные древостои [22].

Выводы

В лесных фитоценозах предгорий Приполярного Урала в растениях напочвенного покрова накапливается 512–960 г/м² органического вещества, в том числе углерода

250–409 гС/м². В надземной части растений сосредоточено более 60% углерода фитомассы.

Ежегодная аккумуляция углерода в годовичном приросте надземных органах растений напочвенного покрова составляет 44–62%, подземной – 31–36% от общего запаса углерода в фитомассе. Наиболее интенсивно углерод аккумулируется в живом напочвенном покрове ельника чернично-зеленомошного и березняка долгомошного.

Значительная часть углерода (86–95%) годовичного прироста растений живого напочвенного покрова возвращается с опадом в почву. В истинном приросте растений в ельниках накапливается углерода 11–20 гС/м², в березняке – 9 гС/м². Ведущая роль в углеродном обмене между растениями и почвой принадлежит травам.

Литература

1. Milakovsky B., Frey B., James T. Carbon dynamics in the boreal forest // *Managing forest carbon in a changing climate*. 2012. P. 109–135.
2. Vedrova E.F. Biogeneous carbon fluxes in the boreal forest of central Siberia // *Biology bulletin*. 2011. V. 38. No. 1. P. 65–76.
3. Nabuurs G.J., Thürig E., Heidema N., Armolaitis K., Biber P., Cienciala E., Kaufmann E., Maäkipää R., Nilson P., Petritsch R., Pristova T., Rock J., Schelhaas M.J., Sievanen R., Somogyi Z., Vallet P. Hotspots of the European forests carbon cycle // *Forest Ecology and Management*. 2008. No. 256. P. 194–200.
4. Komarov A., Shanin V., Manov A., Kuznetsov M., Osipov A., Bobkova K. Modeling the dynamics of natural forest ecosystems in the northeast of European Russia under climate change and forest fires // *Ecoscience*. V. 21. No. 3–4. P. 253–264.
5. Isaev A., Korovin G., Zamolodchikov D., Utkin A., Pryaznikov A. Carbon stock and deposition in phytomass of the Russian forests // *Water, Air and Soil Pollution*. 1995. V. 82. No. 1–2. P. 247–256.
6. Olson J.S., Watts J.A., Alison L.S. Carbon in live vegetation of major world ecosystema. Oak Ridge. 1983. 164 p.
7. Havas P., Kubin E. Structure, growth and organic matter content in the vegetation cover of an old spruce forest in Northern Finland // *Ann. Bot. Fennici*. 1983. V. 20. P. 115–149.
8. Mälknen E. Annual primary production and nutrient cycle in a birch stand // *Communications Instituti Forestalis Fenniae*. Helsinki. 1977. V. 91. No. 5. P. 1–35.
9. Прокушкин С.Г., Абаимов А.П., Прокушкин А.С., Мясгина О.В. Биомасса напочвенного покрова и подлеска в лиственничных лесах криолитозоны Средней Сибири // *Сибирский экологический журнал*. 2006. № 2. С. 131–139.
10. Запрудина М.В. Фитомасса травяно-кустарничкового и мохового ярусов темнохвойных высококотравных лесов Печоро-Ильчского заповедника // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2010. Т. 12. № 1 (3). С. 876–879.
11. Pristova T.A. Characteristic ground vegetation of deciduous ecosystems after felling of forest (in the middle

taiga of the Komi Republic) // The scientific heritage. No. 7. 2016. P. 29–33.

12. Бобкова К.С., Тужилкина В.В. Содержание углерода и калорийность органического вещества в лесных экосистемах Севера // Экология. 2001. № 1. С. 69–71.

13. Бобкова К.С., Тужилкина В.В. Углеродный цикл в еловых экосистемах // Коренные еловые леса Севера: био-разнообразие, структура, функции. СПб.: Наука. 2006. 337 с.

14. Пристова Т.А. Компоненты углеродного цикла в лиственно-хвойном насаждении средней тайги // Лесоведение. 2010. № 6. С. 12–19.

15. Solomina O., Ivanov M., Bradwell T. Lichenometric studies on moraines in the Polar Urals // Geografiska Annaler: Series A. Physical Geography. 2010. V. 92. No. 1. P. 81–99.

16. Родин Л.Е., Ремезов Н.В., Базилевич Н.И. Методические указания к изучению динамики и биологического круговорота в фитоценозах. Л.: Наука. 1968. 143 с.

17. Пристова Т.А. Содержание углерода в компонентах органической массы лиственно-хвойного насаждения средней тайги // Актуальные проблемы биологии и экологии: Тезисы докладов I (XIV) Всероссийской молодежной научной конференции. Сыктывкар, 2007. С. 214–216.

18. Ушакова Г.И., Шмакова Н.Ю., Королева Н.Е. Влияние видового состава и структуры фитомассы растительных сообществ на накопление углерода в горных и предгорных биogeоценозах Хибин // Бюллетень МОИП. Отделение биологии. 2004. Т. 109. № 2. С. 57–65.

19. Kuznetsov M.A., Bobkova K.S. Organic carbon fluxes in the system soil-phytocenosis of bilberry-sphagnum spruce forest in the middle taiga zone of the Komi Republic // Russian Journal of Ecology. 2014. V. 45. No. 5. P. 338–344.

20. Усольцев В.А. Фитомасса и первичная продукция лесов Евразии. Екатеринбург: УрО РАН. 2011. 573 с.

21. Nihlgard B. Plant biomass, primary production and distribution of chemical elements in a beech and planted spruce forest in South Sweden // Oikos. 1972. V. 23. No. 1. P. 69–81.

22. Бобкова К.С. Биологическая продуктивность лесов // Леса Республики Коми. М.: Дизайн. Информация. Картография. 1999. С. 40–45.

References

1. Milakovskiy B., Frey B., James T. Carbon dynamics in the boreal forest // Managing forest carbon in a changing climate. 2012. P. 109–135.

2. Vedrova E.F. Biogeneous carbon fluxes in the boreal forest of central Siberia // Biology bulletin. 2011. V. 38. No. 1. P. 65–76.

3. Nabuurs G.J., Thürig E., Heidema N., Armolaitis K., Biber P., Cienciala E., Kaufmann E., Maäkipää R., Nilsen P., Petritsch R., Pristova T., Rock J., Schelhaas M.J., Sievanen R., Somogyil Z., Vallet P. Hotspots of the European forests carbon cycle // Forest Ecology and Management. 2008. No. 256. P. 194–200.

4. Komarov A., Shanin V., Manov A., Kuznetsov M., Osipov A., Bobkova K. Modeling the dynamics of natural forest ecosystems in the northeast of European Russia under climate change and forest fires // Ecoscience. V. 21. No. 3–4. P. 253–264.

5. Isaev A., Korovin G., Zamolodchikov D., Utkin A., Pryaznikov A. Carbon stock and deposition in phytomass of the Russian forests // Water, Air and Soil Pollution. 1995. V. 82. No. 1–2. P. 247–256.

6. Olson J.S., Watts J.A., Alison L.S. Carbon in live vegetation of major world ecosystema. Oak Ridge. 1983. 164 p.

7. Havas P., Kubin E. Structure, growth and organic matter content in the vegetation cover of an old spruce forest in Northern Finland // Ann. Bot. Fennici. 1983. V. 20. P. 115–149.

8. Mälknen E. Annual primary production and nutrient cycle in a birch stand // Communications Instituti Forestalis Fenniae. Helsinki. 1977. V. 91. No. 5. P. 1–35.

9. Prokushkin S.G., Abaimov A.P., Prokushkin A.S., Masyagina O.V. Biomass of ground cover and undergrowth in larch forests of the cryolithozone of Central Siberia // Sibirskij ehkologicheskij zhurnal. 2006. No. 2. P. 131–139 (in Russian).

10. Zaprudina M.V. Phytomass of grass-shrub and moss tiers of coniferous tall grass forests of the Pechoro-Ilychsky Reserve // Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra RAN. 2010. V. 12. No. 1 (3). P. 876–879 (in Russian).

11. Pristova T.A. Characteristic ground vegetation of deciduous ecosystems after felling of forest (in the middle taiga of the Komi republic) // The scientific heritage. 2016. No. 7. P. 29–33.

12. Bobkova K.S., Tuzhilkina V.V. The carbon content and caloric content of organic matter in the forest ecosystems of the North // Ekologiya. 2001. No. 1. P. 69–71 (in Russian).

13. Bobkova K.S., Tuzhilkina V.V. Carbon cycle in spruce ecosystems // Indigenous spruce forests of the North: biodiversity, structure, functions. SPb.: Nauka. 2006. 337 p. (in Russian).

14. Pristova T.A. Components of the carbon cycle in the deciduous-coniferous forest of the middle taiga // Lesovedenie. 2010. No. 6. P. 12–19 (in Russian).

15. Solomina O., Ivanov M., Bradwell T. Lichenometric studies on moraines in the Polar Urals // Geografiska Annaler: Series A. Physical Geography. 2010. V. 92. No. 1. P. 81–99.

16. Rodin L.Y., Remezov N.V., Bazilevich N.I. Methodical instructions to the study of dynamics and biological cycles in phytocenoses. Leningrad: Nauka, 1968. 143 p. (in Russian).

17. Pristova T.A. The carbon content in the components of the organic mass of the deciduous-coniferous forest of the middle taiga // Actual problems of biology and ecology: Tezisy dokladov I (XIV) Vserossiyskoy molodezhnoy nauchnoy konferentsii. Syktyvkar, 2007. P. 214–216 (in Russian).

18. Ushakova G.I., Shmakova N.Y., Koroleva N.E. Influence of species composition and phytomass structure of plant communities on carbon accumulation in the mountain and foothill biogeocenoses of Khibin // Byulleten MOIP. Otdelenie biologii. 2004. V. 109. No. 2. P. 57–65 (in Russian).

19. Kuznetsov M.A., Bobkova K.S. Flows of organic carbon in the soil-phytocenosis system of spruce and sphagnum middle taiga in the Komi Republic // Ecologia. 2014. No. 5. P. 338–345 (in Russian).

20. Usoltsev V.A. Phytomass and primary production of Eurasian forests. Ekaterinburg: UrO RAN. 2011. 573 p. (in Russian).

21. Nihlgard B. Plant biomass, primary production and distribution of chemical elements in a beech and planted spruce forest in South Sweden // Oikos. 1972. V. 23. No. 1. P. 69–81.

22. Bobkova K.S. Biological productivity of forests / Forests of the Komi Republic. Moskva: Dizayn. Informaciya. Kartografiya. 1999. P. 40–45 (in Russian).

Оценка состава и микроструктуры алюмосодержащего отхода для обоснования направлений его использования

© 2018. А. А. Мартынова, аспирант, Г. М. Батракова, д. т. н., доцент, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, e-mail: eco@pstu.ru

Комплексная переработка промышленных отходов с извлечением ценных компонентов и использованием отходов в качестве вторичных материальных ресурсов обеспечивает снижение антропогенной нагрузки на компоненты окружающей среды. В процессе термического уничтожения энергонасыщенных материалов образуется отход с большим содержанием оксида алюминия. Для определения направлений использования алюмосодержащего отхода проведено исследование его состава и микроструктуры. Использованы методы сканирующей электронной микроскопии и методы количественного физико-химического анализа. Для исследования были подготовлены строительные образцы с добавками отхода и образцы отхода, очищенного минеральными кислотами и водой.

Состав изучаемого алюмосодержащего отхода соответствовал требованиям к сырьевым материалам, используемым в качестве упрочняющей добавки в цементных смесях, жаростойких растворах (бетонах) и при изготовлении вяжущих веществ. Уплотнение структуры исследованных образцов сферическими частицами Al_2O_3 влияло на прочностные характеристики образцов на основе гипса с добавкой шлама. Проведено сравнение физико-механических характеристик образцов с 15- и 30%-ным содержанием отхода с результатами испытаний контрольного образца гипса.

Исследование микроструктуры и элементный анализ отхода, очищенного минеральными кислотами, показали, что состав включений неоднороден. Обработка кислотами и водой эффективны для освобождения алюмосодержащего отхода от примесей, массовое содержание алюминия в очищенных образцах увеличивалось.

Результаты оценки состава и структуры отхода могут быть использованы при объяснении процессов формирования структуры новых материалов на алюмоокислородной основе, процессов структурообразования в керамических материалах, которые будут изготовлены с применением данного вида отхода.

Ключевые слова: алюмосодержащие отходы, оксид алюминия, шлам, энергодисперсионный микроанализ.

Assessment of the composition and the microstructure of aluminium-containing waste for the substantiation of the directions of its use

© 2018. A. A. Martynova, G. M. Batrakova, Perm National Research Polytechnic University, 29, Komsomolskiy Prospect, Perm, Russia, 614990, e-mail: eco@pstu.ru

Complex recycling of industrial wastes involves the extraction of valuable components and the use of waste as secondary material resources. Implementation of resource-saving technologies reduces the anthropogenic load on the environment. In the process of thermal destruction of calorific materials, waste with a high content of aluminum oxide is generated. In order to determine the directions of usage of alumina-containing waste the initial study of its composition and structure was made. The methods of scanning electron microscopy and quantitative physicochemical analysis were used. The following samples were studied: construction samples with waste additives (15 and 30%), and a series of samples purified with mineral acids and water.

The mineral composition of the alumina waste corresponded to the requirements for raw materials for use as a reinforcing additive in cement mixtures, heat-resistant concretes and for the manufacture of binders. Compaction of the structure by spherical particles Al_2O_3 affects the strength characteristics of gypsum binder samples. A comparison is made between the physico-mechanical characteristics of samples with different waste content and control sample of gypsum.

A study of the microstructure and element analysis of waste, purified by mineral acids, was made. The analysis showed an inhomogeneous composition of impurities. Treatment of waste with acids and water is effectively remove impurities, at the same time mass content of aluminum in the purified samples is increasing.

The results of evaluation of waste structure and composition can be used for explanation of materials formation with new structure on aluminum-oxygen basis and ceramic materials formation that can be manufactured using this type of waste.

Keywords: aluminum-containing wastes, aluminium oxide, sludge, energy-dispersive microanalysis.

В больших объёмах алюмосодержащие отходы образуются на предприятиях химической отрасли, металлургии, в производстве глинозёма, в энергетической отрасли и прочих. К таким отходам относят гидроалюмокарбонатные осадки, бокситовые, нефелиновые, оксалатные шламы, литейные шлаки, золошлаковые отходы и золы уноса. Размещению в окружающей среде подобных отходов уделяется много внимания по причинам их пыления и локального загрязнения воздуха крупными и мелкодисперсными частицами; при хранении обводнённых отходов трудно полностью исключить риск образования промоин в шламонакопителях; при низких и высоких значениях рН почвенных растворов появление соединений алюминия способствует изменению соотношения питательных элементов и состава почвенных биоценозов.

Отходы с высоким содержанием оксида алюминия (Al_2O_3) характеризуются высоким ресурсным потенциалом, поэтому их комплексная переработка с извлечением ценных компонентов является перспективным направлением для ресурсосберегающих и малоотходных технологий [1–4]. Направления использования алюмосодержащих отходов следует определять с учётом их минералогического и химического состава, дисперсности, токсичности, удельных объёмов образования, возможности организации замкнутых производственных циклов. В мировой практике из природного и техногенного алюмосодержащего сырья получают абразивные материалы, техническую керамику, износостойкие и кислотоупорные элементы специального назначения.

Многочисленными исследованиями и практическим внедрением доказана перспективность использования алюмосодержащих отходов для производства минеральных вяжущих веществ, алюминатных цементов, тяжёлых и мелкозернистых бетонов, теплоизоляционных материалов, сухих строительных смесей и др. [1, 5–7]. При этом производство товарной продукции строительного назначения не предъявляет высоких требований к исходному составу сырья и является одним из вариантов низкочастотных способов переработки техногенного глинозёма. Быстрый рост прочности, увеличение плотности, способность к твердению при пониженных температурах и другие свойства определяют спрос на подобный отход в качестве минеральной добавки к сырьевым составам.

Отличительной особенностью технологий применения алюмосодержащих отходов для изготовления гипсовых вяжущих (гипсового камня) и материалов на их основе является исключение этапа высокотемпературного синтеза, отсутствие выбросов CO_2 , пыли и других вредных веществ, снижение энергоёмкости производства по сравнению с производством клинкера и извести. Исследование микроструктуры вяжущих веществ техногенного происхождения направлено на получение новых данных о механизме твердения при создании гипсового камня и изделий на его основе с заданными свойствами.

Оксид алюминия в качестве сырья для изготовления технической керамики придаёт изделиям на его основе твёрдость, низкую плотность, хорошую теплопроводность, химическую инертность, коррозионную стойкость, электроизоляционные свойства. Эти свойства востребованы в изготовлении огне- и кислотоупорных материалов, электроизоляционных и термостойких керамических изделий, катализаторов на керамической основе, керамических пигментов и др. [3–5, 8, 9]. В производстве технической керамики важны такие характеристики из алюмосодержащего сырья как однородность, дисперсность, примесный состав, кристаллическая форма. Перспективным направлением использования высокочистого дисперсного Al_2O_3 является разработка керамических композиционных материалов, армирование алюмоокислородного каркаса наноструктураторами и др. Техногенное сырьё не всегда находит широкое применение по причине недостаточной изученности сырьевых материалов с высоким содержанием примесей [8, 10–13].

С целью обеспечения высокой трещиностойкости и твёрдости при создании новых видов керамик требуется сырьё с наименьшим масштабом структуры, с высокой однородностью, минимальной пористостью и хорошо сформированными межкристаллитными границами [3, 14–17]. Таким образом, наукоемкие производства предъявляют особые требования к чистоте и однородности алюмоокислородной основы.

Для объяснения процессов структурообразования в керамических материалах на основе техногенного сырья, которые отличаются от процессов, происходящих при использовании природного минерального сырья, необходимо исследование состава и микроструктуры алюмосодержащего сырья из отходов, что и определило цель данной работы.

Объекты и методы исследования

В процессе горения энергонасыщенного металлизированного топлива в составе выбросов присутствуют пылевые частицы. Условия технологического процесса и способы очистки газопылевого потока влияют на размер и состав улавливаемых дисперсных частиц. В зависимости от состава топлива и условий термического процесса конденсированная фаза составляет до 370 кг/т топлива [18, 19]. В системе очистки пылегазовых выбросов собирается водная суспензия дисперсных частиц, после отстаивания и удаления воды остаётся осадок (шлам) с высоким содержанием Al_2O_3 .

Шлам, собранный для проведения исследований, представлял собой комковатый, сыпучий, пылящий материал серого цвета. Предварительными исследованиями установлено содержание основных компонентов (масс. %): $91,7-97,5 Al_2O_3$; $0,2-5,0 Fe_2O_3$; $0,07-0,14 SiO_2$. Методом атомно-адсорбционного анализа установлены примеси в составе шлама (масс.%): $Fe_2O_3 3,8 \pm 1,0$; $MnO 0,04 \pm 0,01$; $CuO 0,0020 \pm 0,0005$; $MgO 0,010 \pm 0,003$. Кристаллическая фаза шлама представлена частицами $\alpha-Al_2O_3$ (корунд), $\gamma-Al_2O_3$ и трудно идентифицируемыми формами оксида кремния [18, 20]. По результатам определения токсического действия водной вытяжки шлама на живые организмы был установлен 4-й класс опасности отхода для окружающей среды (малоопасные отходы).

Одной из задач исследований являлось определение физико-механических характеристик и структуры гипсового вяжущего, образцы которого были приготовлены с добавлением алюмосодержащего шлама. Для исследований строительных образцов использован гипс строительный марки Г-3 Б II бета-модификации (ГОСТ 125-79) и измельченный шлам (15 и 30% по массе гипса). Для каждого опытного состава изготавливали по 6 образцов. Контрольные и опытные образцы с различным содержанием шлама изготавливались из гипсового теста нормальной густоты. Перемешивание компонентов осуществлялось механическим путём в смесителе, гипсовое тесто укладывали в металлические формы баблочки, уплотняли свежеприготовленную смесь встряхиванием, через 24 ч после формования образцы извлекались из формы и хранились в течение 48 ч при нормальных воздушно-сухих условиях.

Определение физико-механических характеристик образцов на основе гипса с до-

бавками шлама проводилось в сравнении с физико-механическими характеристиками контрольного образца (гипс). Оценивалось водогипсовое отношение, предел прочности при сжатии, при растяжении и при изгибе, средняя плотность, водопоглощение по массе в соответствии с методиками ГОСТ 125-79 и ГОСТ 23789-79; коэффициент размягчения определяли по методике ТУ 21-0284757. Микроструктуру образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 TESCAN, компании Tescan (Чехия).

Для расширения сферы применения алюмосодержащего отхода разработана технология очистки шлама методом выщелачивания, промывкой водой, высушиванием и прокаливанием (Патент RU 2625575 C01 F 7/46, C01 F 7/02. Способ получения оксида алюминия).

Второй задачей исследования являлось изучение структуры очищенных образцов алюмосодержащего шлама, которое проводили на сканирующем электронном микроскопе «S-3400N», фирмы «НИТАСНИ» (Япония), оснащённым для рентгеноспектрального микроанализа энергодисперсионным спектрометром XFlash Detektor 4010, фирмы Bruker (Германия). Образцы для электронной микроскопии закрепляли с помощью смолы. Все изображения получены в режиме высокого разрешения и фазового контраста при регистрации обратно рассеянных электронов. Измерение элементного состава очищенных образцов проводили в режимах анализа по площади снимка и в отдельной точке.

Статистическая обработка данных выполнялась в программном продукте, установленном на компьютере для энергодисперсионного спектрометра XFlash Detektor 4010.

Результаты и обсуждение

Проводили исследования шлама из сепаратора системы газоочистки. Шлам представлял собой комковатый материал, средний размер конгломератов составлял 5–10 мм, для обеспечения визуальной определяемой однородности образец измельчали в шаровой мельнице. Измельченный шлам имел размер частиц 3–4 мкм, среднее значение плотности $3,3 \text{ г/см}^3$ и удельную поверхность $5000 \text{ см}^2/\text{г}$.

При исследовании физико-механических показателей образцов на основе гипса с различным количеством алюмосодержащего шлама отмечено, что с увеличением содержания добавки от 15 до 30% водогипсовое отношение возрастало. Добавка (размер частиц 5–10 мкм)

формировала высокую удельную поверхность, повышая водопотребность гипса, при этом пластифицирующий эффект не наблюдался. Вне зависимости от содержания шлама, исследуемые образцы были не водостойкими, коэффициент размягчения составил менее 0,8, что потребует дополнительных мер защиты готовых изделий от увлажнения. Прочность образцов на сжатие в сухом и насыщенном водой состоянии увеличивалась по сравнению с контролем (на 70–117% в сухом и на 46–69% во влажном). Прочность в сухом состоянии возрастала на 22–53% по сравнению с образцом без добавки шлама, в насыщенном водой состоянии прочность образцов различается в пределах погрешности. Аналогичные результаты наблюдались при испытании на

растяжение при изгибе. Плотность образцов с содержанием шлама возрастала на 23–32% в сравнении с контролем [21].

Микроструктура строительных образцов с добавлением алюмосодержащего шлама представлена на рисунке 1, увеличение $\times 10000$, SE. Изменения прочностных характеристик исследованных образцов объясняются уплотнением структуры частицами Al_2O_3 . Анализ снимков показал, что в сравнении с образцом чистого гипса, имеющего рыхлую структуру из призматических кристаллов, образцы с добавкой шлама имели меньшее количество пустот, кристаллы гипса и сферические частицы Al_2O_3 распределены равномерно по всей площади снимка. Размеры частиц Al_2O_3 варьируют в образцах с содержанием шлама 15% – от 2,89 до

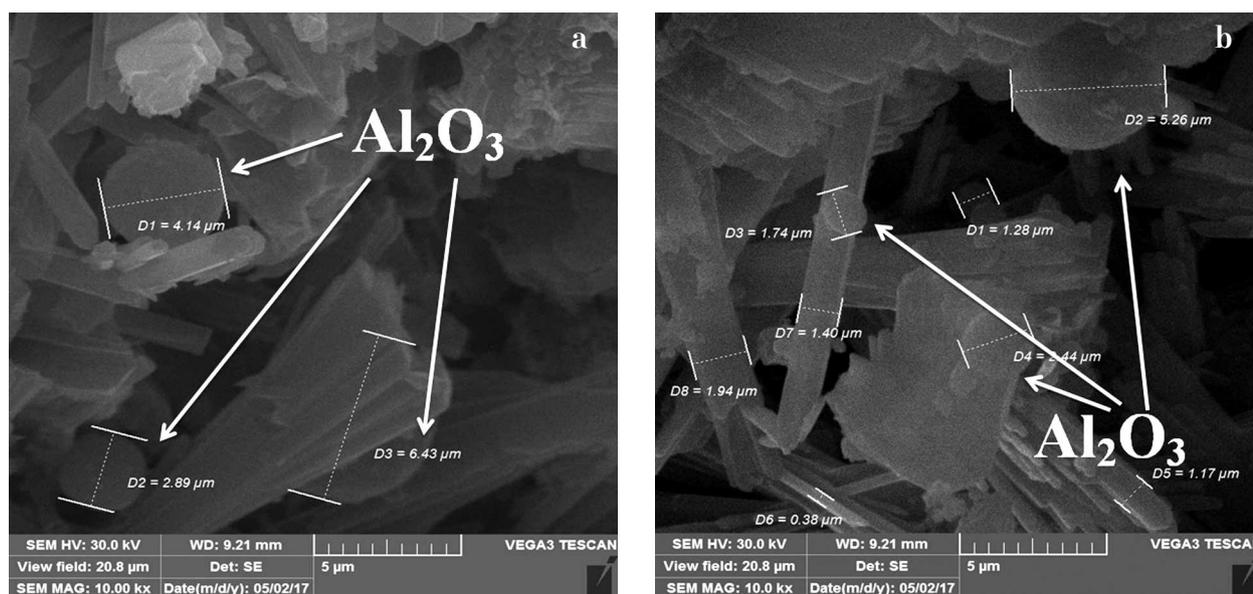


Рис. 1. Микроструктура образцов с содержанием шлама: а – 15%; б – 30%
 Fig. 1. Microstructure of the samples with a waste content: a – 15%; b – 30%

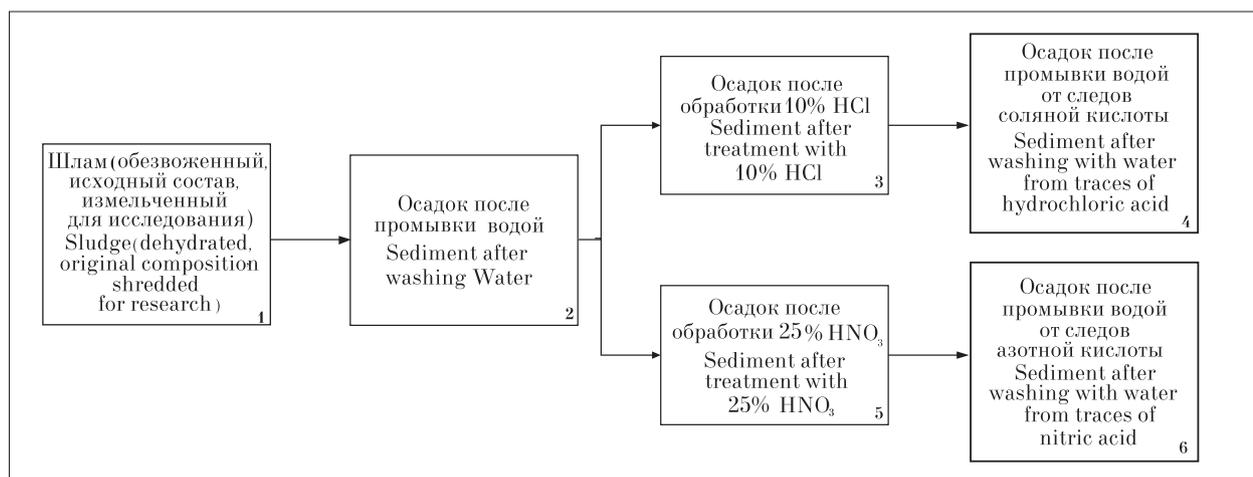


Рис. 2. Этапы подготовки образцов для исследования согласно схеме процесса очистки и нейтрализации алюмосодержащего шлама
 Fig. 2. The steps of sample preparation for inspection according to the scheme of purification process and neutralization aluminum-containing sludge

Таблица 1 / Table 1

Поэлементный химический состав / Elemental chemical composition

Образец Sample	Содержание химических элементов, % по массе Content of chemical elements, % by weight							
	O	Al	Si	S	Cl	Cr	Ti	Fe
1	47±5	39,2±0,7	0,15±0,05	0,02±0,03	0,02±0,03	0,18±0,04	–	13,9±1,2
2	40,0±2,1	36,6±0,4	0,06±0,03	0,36±0,06	0,46±0,07	–	0,10±0,03	22,4±1,6
3	53±6	47,2±2,5	–	–	–	–	–	–
4	52±6	47,9±2,5	–	–	–	–	–	–
5	54±7	46,4±2,5	–	–	–	–	–	–
6	52±6	48,4±2,4	–	–	–	–	–	–

Примечание: «–» содержание элемента ниже предела обнаружения.
Note: “–” content of the element below the detection limit.

6,43 мкм, в образцах с большим содержанием шлама – от 0,38 до 5,26 мкм.

Очищенные образцы алюмосодержащего шлама подготавливались по схеме процесса очистки и нейтрализации, представленной на рисунке 2. Все образцы шлама после обработки кислотами приобретали более светлый оттенок, их структура становилась более равномерной и плотной.

Методами электронной микроскопии исследовали морфологию частиц и элементный

состав очищенных образцов алюмосодержащего шлама. Анализ снимков показал, что исходный шлак представлен преимущественно сферическими частицами Al_2O_3 с размером до 10 мкм. Поверхность гладких округлых частиц покрыта более мелкими частицами с размером от доли микрона. В поле снимка отмечались неплотные агрегаты, сложенные из крупных и мелких сфер размером до 50 нм.

Размер частиц Al_2O_3 в исходном (неочищенном) образце составлял 0,5–10,0 мкм;

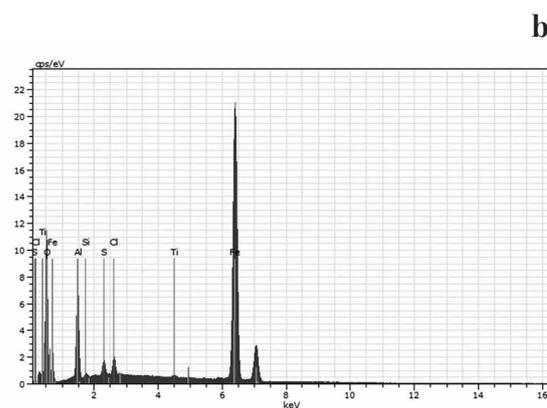
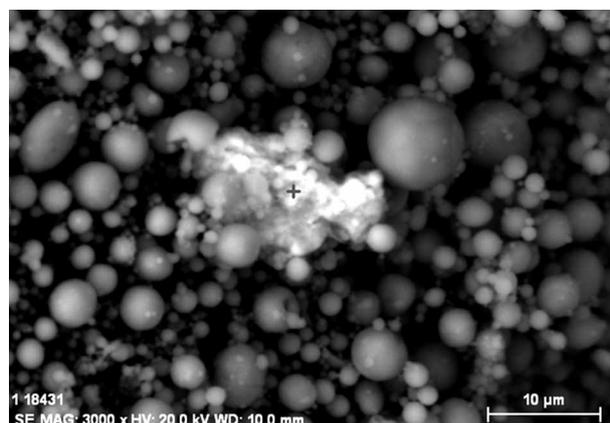
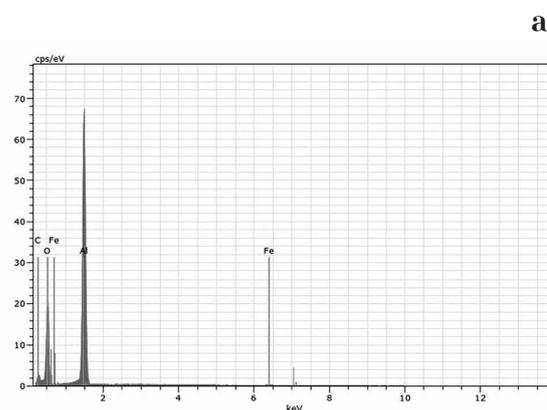
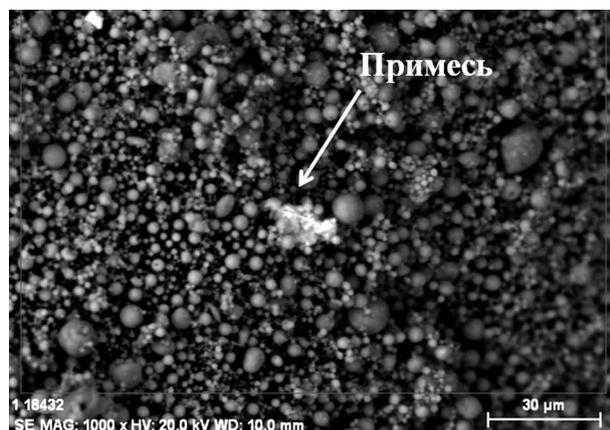


Рис. 3. Микроструктура и поэлементный химический анализ образца 2:
а – анализ по площади снимка; б – анализ в точке снимка

Рис. 3. Microstructure and elemental chemical analysis of the sample 2:
а – analysis over the area of the image; б – analysis at the point of the snapshot

Таблица 2 / Table 2

Исследование образцов шлама после обработки кислотами /
Investigation of sediment samples after treatment with acids

Наименование показателей Index	Образец после обработки 10% HCl / Sample after treatment with 10% HCl	Образец после кипячения с 25% HNO ₃ Sample 5 after boiling with 25% HNO ₃
Содержание / Content α-Al ₂ O ₃ , %	85–90	90–95
Массовая доля / Mass fraction, % Fe ₂ O ₃	0,04–0,15	следы / traces
Массовая доля / Mass fraction, % SiO ₂	0,02–0,07	следы / traces

после промывки водой размер частиц Al₂O₃ составил 0,5–8,0 мкм (образец 2). В образцах после обработки кислотами и промывки водой (образцы 3, 4–6) размер частиц практически не изменился, но отмечено увеличение их однородности.

Результаты элементного анализа различных участков исходного и очищенных образцов показали, что химический состав включений образцов 1 и 2 неоднороден; кислотная обработка эффективна для освобождения шлама от примесей, в образцах шлама после промывки кислотами и водой массовое содержание алюминия увеличивалось. В таблице 1 представлены результаты энергодисперсионного элементного микроанализа образцов в виде среднего значения по трём точкам на снимке.

Особое внимание уделено образцам шлама после промывки водой и обработки кислотами. На микрофотографии образца 2 (шлам после промывки водой) отмечено наличие включений в виде частиц неправильной угловатой формы размером частиц до 50 мкм. Рентгеноспектральным микроанализом установлено присутствие в неочищенных образцах железа и его соединений. Микроструктура и элементный состав шлама представлены на рисунке 3, режим анализа по площади снимка выполнялся с увеличением x 1000 SE, анализ в отдельной точке – с увеличением x 3000 SE. Пики на рисунке отражают содержание химических элементов в % по массе (табл. 1).

Эффективность очистки шлама минеральными кислотами оценивалась физико-химическими методами (ГОСТ 25542.2–93 Глинозём. Метод определения оксида железа; ГОСТ 25542.1–93 Глинозём. Метод определения диоксида кремния; ГОСТ 25733–83 Глинозём. Метод кристаллооптического определения α-модификации оксида алюминия).

Характеристика состава алюмосодержащего шлама после выщелачивания представлена в таблице 2.

При обработке азотной кислотой содержание Fe₂O₃ и SiO₂ определялось на уровне пределов

обнаружения, содержание α-Al₂O₃ – незначительно выше, чем при обработке шлама соляной кислотой. Установлено, что с увеличением степени очистки от примесей (прежде всего, от оксида железа) микроструктура образцов приобретала более однородный состав по форме и размеру частиц по сравнению с неочищенным шламом (образец 1).

Заключение

Исследование алюмосодержащего отхода, образованного в процессе горения металлургического топлива, проведённое с применением методов сканирующей электронной микроскопии, позволило изучить характеристики потенциально востребованного сырья, необходимые для объяснения структурообразования в керамических материалах, которые могут быть изготовлены с применением данного вида отхода.

Минералогический состав алюмосодержащего шлама соответствуют требованиям к сырьевым материалам для изготовления минеральных вяжущих веществ, в том числе гипсодержащих. Повышение прочностных характеристик строительных образцов с добавкой шлама связано с процессами уплотнения структуры гипсового состава частицами Al₂O₃.

Результаты исследования микроструктуры образцов шлама, очищенного минеральными кислотами, доказали высокую степень освобождения от примесей, в том числе от соединений железа. Частицы Al₂O₃ после обработки кислотами и промывки водой имели размер 0,5–8,0 мкм, что способствует увеличению однородности и плотности структуры очищенных образцов по сравнению с неочищенным шламом.

Литература

1. Ewaisa E.M.M., Khalilb N.M., Aminc M.S., Ahmeda Y.M.Z., Barakatd M.A. Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium

aluminate cement // *Ceramics International*. 2009. V. 35. No. 8. P. 3381–3388.

2. Огрель А.С. Алюмосодержащие отходы как потенциальное сырьё для производства промышленной продукции // *Экологический вестник России*. 2011. № 2. С. 36–40.

3. Иванов В.В., Кайгородов А.С., Хрустов В.Р., Паранин С.Н., Спирина А.В. Прочная керамика на основе оксида алюминия, получаемая с использованием магнитно-импульсного прессования композиционных нанопорошков // *Российские нанотехнологии*. 2006. Т. 1. № 1. С. 201–207

4. Анциферова И.В., Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Ряпосов И.В. Механическая активация ультрадисперсных порошков оксида алюминия и свойства корундовой керамики // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2008. № 1. С. 29–32.

5. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Promising use of waste coal in the production of insulating material without the use of traditional natural materials // *Inorganic materials: applied research*. 2017. V. 8. No. 5. P. 788–794.

6. Tsakiridis P.E. Aluminium salt slag characterization and utilization. A review // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. No. 217–218. P. 1–10.

7. Kumar S., Kumar R., Bhandopadhyay A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries // *Resources, Conservation and Recycling*. 2006. V. 48. P. 301–314.

8. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Study of phase composition of ceramic materials based on nonferrous metallurgy chemical and petrochemical industry aluminum-containing waste // *Refractories and industrial ceramics*. 2015. V. 56. No. 5. P. 5–10.

9. Wahsh M.M.S., Sadek H.E.H., Abd El-Aleem S., Darweesh H.H.M. The effect of microsilica and aluminum metal powder on the densification parameters, mechanical properties and microstructure of alumina–mullite ceramic composites // *Advances in Materials*. 2015. V. 4. No. 4. P. 80–84.

10. Chinnam R.K., Bernardo E., Will J., Voccacini A.R. Processing of porous glass ceramics from highly crystallisable industrial wastes // *Advances in Applied Ceramics*. 2015. V. 114. P. 11–16.

11. Malchik A.G., Litovkin S.V., Rodionov P.V., Kozik V.V., Gaydamak M.A. Analyzing the technology of using ash and slag waste from thermal power plants in the production of building ceramics // *YIT-UPMME 2015. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016. V. 127. P. 1–7.

12. Boltakova N.V., Faseeva G.R., Kabirov R.R., Nafikov R.M., Zakharov Yu.A. Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics. Review of Russian experience for the years 2000–2015 // *Waste Management*. 2017. V. 60. P. 230–246.

13. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. 288 с.

14. Чиганова Г.А. Применение химического фазового анализа для определения строения и состава ультрадисперсных частиц оксида алюминия // *Журнал аналитической химии*. 1991. Т. 46. № 7. С. 1439–1440.

15. Negri M., Ciezki H.K. Combustion of gelled propellants containing microsized and nanosized aluminum particles // *Journal of Propulsion and Power*. 2015. V. 31. No. 1. P. 400–407.

16. Земцова Е.Г., Монин А.В., Смирнов В.М., Семенов Б.Н., Морозов Н.Ф. Формирование и механические свойства алюмоокислородной керамики на основе микро- и наночастиц оксида алюминия // *Физическая мезомеханика*. 2014. Т. 17. № 6. С. 53–58.

17. Бурченко А.Е. Возможность использования вторичного сырья для получения строительной керамики // *Тувинский государственный университет. Вестник. Технические и физико-математические науки*. 2013. № 3. С. 7–14.

18. Забелин Л.В., Гафиятуллин Р.В., Поник А.Н., Мелешко В.Ю. Основы промышленной технологии утилизации крупногабаритных твердотопливных зарядов. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. 226 с.

19. Соколовский М.И., Вайсман Я.И. Технические и экологические аспекты ликвидации межконтинентальных баллистических ракет. Пермь: Перм. гос. техн. ун-т, 2009. 636 с.

20. Поник А.Н., Карпова Н.Ю., Батракова Г.М. Технологическая схема очистки отходов, образующихся в процессе уничтожения топливных элементов // *Экология и промышленность России*. 2015. Т. 19. № 7. С. 32–35.

21. Шаманов В.А., Батракова Г.М., Мартынова А.А., Баранюк Д.И. Оценка возможности применения отходов уничтожения энергетических материалов в качестве добавки в строительные изделия // *Техноген-2017. Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: V Форум «Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов»*. Екатеринбург: УрО РАН, 2017. С. 94–98.

References

1. Ewaisa E.M.M., Khalilb N.M., Aminc M.S., Ahmeda Y.M.Z., Barakatd M.A. Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement // *Ceramics International*. 2009. V. 35. No. 8. P. 3381–3388.

2. Ogral A.S. Alum containing waste as a potential raw material for the production of industrial products // *Ekologicheskij vestnik Rossii*. 2011. V. 2. P. 36–40 (in Russian).

3. Ivanov V.V., Kajgorodov A.S., Hrustov V.R., Paraniin S.N., Spirina A.V. Hard alumina-based ceramics fabricated by the use of magnetic pulsed compaction of composite nanopowders // *Rossiyskie nanotehnologii*. 2006. V. 1. No. 1. P. 201–207 (in Russian).

4. Anciferova I.V., Kulmeteva V.B., Porozova S.E., Ryapov I.V. Mechanical activation of ultradisperse aluminum oxide powders and properties of corundum ceramics // *Ogneupory i tehničeskaya keramika*. 2008. No. 1. P. 29–32 (in Russian).
5. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Promising use of waste coal in the production of insulating material without the use of traditional natural materials // *Inorganic materials: applied research*. 2017. V. 8. No. 5. P. 788–794.
6. Tsakiridis P.E. Aluminium salt slag characterization and utilization. A review // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. No. 217–218. P. 1–10.
7. Kumar S., Kumar R., Bandopadhyay A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries // *Resources, Conservation and Recycling*. 2006. V. 48. P. 301–314.
8. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Study of phase composition of ceramic materials based on nonferrous metallurgy chemical and petrochemical industry aluminum-containing waste // *Refractories and industrial ceramics*. 2015. V. 56. No. 5. P. 5–10.
9. Wahsh M.M.S., Sadek H.E.H., Abd El-Aleem S., Darweesh H.H.M. The effect of microsilica and aluminum metal powder on the densification parameters, mechanical properties and microstructure of alumina–mullite ceramic composites // *Advances in Materials*. 2015. V. 4. No. 4. P. 80–84.
10. Chinnam R.K., Bernardo E.W.J., Boccaccini A.R. Processing of porous glass ceramics from highly crystallisable industrial wastes // *Advances in Applied Ceramics*. 2015. V. 114. P. 11–16.
11. Malchik A.G., Litovkin S.V., Rodionov P.V., Kozik V.V., Gaydamak M.A. Analyzing the technology of using ash and slag waste from thermal power plants in the production of building ceramics // *YIT-UPMME 2015. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016. V. 127. P. 1–7.
12. Boltakova N.V., Faseeva G.R., Kabirov R.R., Nafikov R.M., Zakharov Yu.A. Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics. Review of Russian experience for the years 2000–2015 // *Waste Management*. 2017. V. 60. P. 230–246.
13. Chukin G. D. The structure of aluminum oxide and hydrodesulfurization catalysts. Mechanisms of reactions. Moskva: Printing house Paladin, LLC “Printa”, 2010. 288 p. (in Russian).
14. Chiganova G.A. Application of chemical phase analysis to determine the structure and composition of ultradisperse alumina particles // *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 1991. V. 46. No. 7. P. 1439–1440 (in Russian).
15. Negri M., Ciezki H.K. Combustion of gelled propellants containing microsized and nanosized aluminum particles // *Journal of Propulsion and Power*. 2015. V. 31. No. 1. P. 400–407.
16. Zemtsova E.G., Monin A.V., Smirnov V.M., Semenov B.N., Morozov N.F. Formation and mechanical properties of alumino-oxygen ceramics based on micro- and nanoparticles of alumina // *Physical mesomechanics*. 2014. V. 17. No. 6. P. 53–58 (in Russian).
17. Burchenko A.Ye. Possibility of using secondary raw materials for obtaining construction ceramics // *Tuva State University. Herald. Technical and physical and mathematical sciences*. 2013. No. 3. P. 7–14 (in Russian).
18. Zabelin L.V., Gafiyatullin R.V., Ponik A.N., Meleshko V.Yu. Fundamentals of industrial technology for the disposal of large-sized solid fuel charges. Moskva: OOO “Nedra-Business Center”, 2004. 226 p. (in Russian).
19. Sokolovsky M.I., Vaysman Ya.I. Technical and ecological aspects of the elimination of intercontinental ballistic missiles. Perm: Perm State Technical University, 2009. 636 p. (in Russian).
20. Ponik A.N., Karpova N.Yu., Batrakov G.M. Technological scheme for cleaning waste generated during the destruction of fuel cells // *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2015. V. 19. No. 7. P. 32–35 (in Russian).
21. Shamanov V.A., Batrakov G.M., Martynova A.A., Baranyuk D.I. Evaluation of the possibility of using waste materials for the destruction of energy materials as an additive to construction products // *Tekhnogen 2017. Fundamental research and applied development of processes of processing and utilization of technogenic formations: V Forum “Ural market of scrap, industrial and municipal waste”*. Ekaterinburg: UrO RAN, 2017. P. 94–98 (in Russian).

Зависимость теплотехнических свойств твёрдых коммунальных отходов от их компонентного и фракционного состава

© 2018. С. В. Польшгалов, аспирант, Г. В. Ильиних, к. т. н., доцент,
В. Н. Коротаев, д. т. н., профессор,
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614000, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29,
e-mail: eco@pstu.ru

Теплотехнические свойства твёрдых коммунальных отходов (ТКО), в частности, их влажность, зольность и теплота сгорания определяют эффективность методов термической утилизации отходов, интерес к которым в России в настоящее время растёт. Разнородность ТКО приводит к сложностям определения их теплотехнических свойств и обуславливает актуальность проведения комплексных исследований фракционного и компонентного состава ТКО с выделением достаточно однородных компонентов, отбором и лабораторными исследованиями проб таких компонентов на содержание влаги и зольного остатка. В статье представлен апробированный методический подход к исследованиям ТКО, включающий проведение натурных полевых исследований компонентного и фракционного состава ТКО и анализ их влажности и зольности в условиях лаборатории с последующим расчётом теплотехнических свойств потока ТКО в целом. Отличительной особенностью данного подхода являются обеспечение представительности отбираемых проб ТКО и отдельных компонентов, учёт сезонных и недельных колебаний состава отходов, а также выделение большого числа компонентов в составе ТКО и отдельные исследования их влажности и зольности во фракциях разного размера. Полученные в ходе таких исследований результаты и установленные зависимости позволяют максимально информативно моделировать состав, теплоту сгорания и другие свойства потоков, получаемых при разных технологиях обработки ТКО, в том числе механической, ручной и оптической сортировке, а также обоснованно подбирать технологии и оборудование для достижения заданных показателей качества отходов.

Ключевые слова: твёрдые коммунальные отходы, компонентный состав отходов, фракционный состав отходов, влажность, зольность, теплота сгорания.

Thermotechnical properties of municipal solid waste depending upon component and fractional composition

© 2018. S. V. Polygalov, G. V. Ilinykh, V. N. Korotaev,
Perm National Research Polytechnic University,
29, Komsomolskiy Prospect, Perm, Russia, 614000,
e-mail: eco@pstu.ru

Thermotechnical properties of municipal solid waste (MSW), in particular their moisture, ash content and heating value, determine the effectiveness of methods of thermal utilization of waste, interest in which is currently growing in Russia. The MSW heterogeneity leads to difficulties in determining their thermotechnical properties and causes the urgency of carrying out complex researches of MSW fractional and component composition with the isolation of sufficiently homogeneous components, the selection and laboratory researches of samples of such components. The article presents an approved methodological approach to MSW analysis, which includes full-scale field investigation of MSW component and fractional composition and analysis of their moisture and ash content in a laboratory with the subsequent calculation of the thermotechnical properties of the MSW flow as a whole. A distinctive feature of this approach is the provision of representative samples of MSW and individual components, consideration of seasonal and weekly fluctuations in waste composition, as well as the allocation of a large number of MSW components and separate investigation of their moisture and ash content in fractions of different sizes. Moisture and ash content of individual components within the same category differ significantly from each other and depend on the component's material, properties and size. Heating value an individual component category depends on the component composition within the category and vary with the same water and ash content of the individual components. The obtained results allow modeling of MSW composition, heating value and other properties after different treatment technologies, including mechanical, manual and optical sorting, and select technologies and equipment for achieving specified waste quality parameters.

Keywords: component composition of waste, fractional composition of waste, moisture, ash content, heating value.

В настоящее время термическая утилизация твёрдых коммунальных отходов (ТКО) рассматривается как один из перспективных методов в решении проблемы санитарной очистки крупных городов в регионах России, что отражает общемировые тенденции в области обращения с отходами. В последние годы в мире устойчиво прослеживается динамика увеличения доли ТКО, утилизируемых термическими методами [1–4]. Для обоснованного выбора эффективных методов и технологий термической утилизации отходов необходимо изучить теплотехнические свойства ТКО, в частности, их влажность, зольность и теплоту сгорания. Поэтому проведение исследований данных параметров представляет особый интерес в настоящее время [5, 6].

Экспериментальные исследования по определению компонентного и фракционного состава ТКО и их теплотехнических свойств выполнены для отходов г. Москвы, г. Архангельска, г. Стерлитамак и г. Иваново [7–10].

Специалистами технического университета г. Санкт-Петербург предложена методика прогнозирования морфологического состава отходов [11], которая рассчитывается, исходя из предполагаемого значения валового внутреннего продукта на рассматриваемый период, однако она не учитывает реальные данные компонентного состава ТКО.

Для определения состава и теплотехнических свойств ТКО предложено и используется несколько подходов: Методика исследования и свойств твёрдых отходов АКХ (Академии коммунального хозяйства им. К. Д. Памфилова, 1970) и ПНД Ф 16.3.55-08. «Количественный химический анализ почв. Твёрдые бытовые отходы. Определение морфологического состава гравиметрическим методом», в которых отсутствует единый подход к определению состава ТКО, чтобы получить достоверные и сравнимые результаты.

В работах иностранных учёных представлены методические подходы и результаты исследований теплотехнических свойств ТКО, выполнены расчёты теплоты сгорания для разных анализируемых проб и проведена оценка их использования в качестве энергоресурса [12–14].

Теплота сгорания ТКО может быть определена несколькими расчётными способами на основе результатов исследований других свойств отходов. В частности, можно рассчитать теплоту сгорания по формуле, предложенной АКХ, но она не учитывает компонентный состав ТКО, а оперирует только влажностью и зольностью отходов.

Некоторые методики позволяют рассчитать теплоту сгорания на основании элементного состава отходов (содержания углерода, водорода, кислорода, азота и серы), их влажности и зольности [15, 16]. При этом элементный состав ТКО достоверно определить очень сложно, поэтому его зачастую рассчитывают, исходя из справочных данных об элементном составе сухой беззольной массы отдельных компонентов.

Методики, разработанные в ОАО «ВТИ» и Техническом университете г. Астурия (Испания), заключаются в выделении компонентных групп, определении их массовой доли в общем потоке [17, 18], а также содержания влаги и золы в каждой группе [17] или влажности отходов в целом [18]. На основании проведённых экспериментов для каждой компонентной группы рассчитывается теплота сгорания отходов в целом.

Таким образом, анализ фракционного и компонентного состава ТКО с выделением достаточно однородных компонентов, отбором и лабораторными исследованиями проб таких компонентов на содержание влаги и золы представляет собой оптимальный подход к исследованиям теплотехнических свойств ТКО. Однако при этом возникает вопрос о том, насколько детальными должны быть такие исследования, чтобы, с одной стороны, получить максимум полезной и достоверной информации и, с другой стороны, минимизировать временные и финансовые затраты на её получение.

Материалы и методы

Предлагаемый подход к исследованиям теплотехнических свойств ТКО включает в себя несколько этапов: 1) развёрнутые полевые исследования фракционного и компонентного состава ТКО; 2) отбор проб отдельных компонентов и лабораторные исследования влажности и зольности отдельных компонентов; 3) оценка влажности, зольности и теплоты сгорания ТКО; 4) установление зависимостей теплотехнических свойств ТКО от их фракционного и компонентного состава.

Определение компонентного и фракционного состава ТКО. Для выполнения экспериментальных исследований по определению компонентного и фракционного состава ТКО с целью исследований теплотехнических свойств и оценки энергетического потенциала отходов нами ранее были разработаны методические подходы [19], которые определяют сле-

дующие ключевые параметры выполняемых работ: перечень определяемых компонентов, точность и погрешность измерений, место отбора проб, стратификацию источников, временные показатели, минимальную массу пробы, общее число проб, требования к приборам и методам обработки первичных данных. Для обеспечения точности и достоверности результатов экспериментальные исследования проводили в течение 7 дней с ежедневным отбором 5 проб в каждый сезон (весна, лето, осень, зима). Масса проб была обоснована с учётом детальности проводимых исследований и составляла 100 ± 20 кг.

Тщательно спланированное натурное определение состава ТКО позволило получить развёрнутую характеристику ТКО, опираясь на которую может быть выполнено моделирование других свойств отходов и их изменения при подготовке отходов разными методами.

Для оценки энергетического потенциала ТКО в соответствии с методикой [20] достаточно определить 12 категорий компонентов. Для повышения точности данных и возможности последующего моделирования изменений состава и свойств отходов при использовании разных технологий и оборудования по их подготовке перечень определяемых компонентов был нами детализирован.

При проведении исследований состава ТКО дополнительно выделяли категорию «вода», находящуюся в бутылках, банках и ёмкостях, так как на её испарение затрачивается теплота и тем самым снижается общая теплота сгорания ТКО.

Общий перечень определяемых компонентов для разных городов составлял 40–43 наименований. Для определения фракционного состава ТКО использовали несколько типоразмеров сит: 250, 100, 50, 15 мм или 250, 80, 20 мм.

Полученные результаты статистически обработаны, относительная погрешность выполненного анализа содержания основных категорий составляет в среднем 20%, а относительная ошибка выборки – 12% (при $P \geq 0,95$).

Определение влажности и зольности компонентов ТКО. Лабораторные исследования содержания влаги в компонентах ТКО выполняли в соответствии с требованиями ГОСТ 33512.3-2015 «Топливо твёрдое из бытовых отходов. Определение содержания влаги высушиванием. Часть 3. Влага аналитическая». Зольность компонентов ТКО определяли по ГОСТ 33511-2015 «Топливо твёрдое из бытовых отходов. Определение зольности».

Оценка влажности, зольности и теплоты сгорания ТКО. Общая влажность или зольность рассчитываются как средневзвешенное значение на основании доли отдельных компонентов в составе ТКО и влажности или зольности отдельных компонентов.

Для расчёта низшей теплоты сгорания ТКО используются значения низшей теплоты сгорания отдельных компонентов на сухую беззольную массу. Для металлов, стекла и неорганических компонентов теплота сгорания принята равной нулю. При расчёте теплоты сгорания ТКО на рабочую массу учитывали влажность и зольность отдельных компонентов (в том числе затраты тепла на испарение влаги, содержащейся в отходах) [17].

Результаты и обсуждение

Предложенный подход позволяет получить точные и достоверные результаты и был апробирован нами при исследованиях состава и теплотехнических свойств ТКО нескольких крупных городов РФ в 2009–2018 гг.

Компонентный и фракционный состав ТКО. На основании проведённых исследований для разных городов в 2017–2018 гг. доля крупной фракции (более 250 мм) составляет 6–14%, доля фракции размером 250–80 (50) мм составляет 53–55%, на мелкую фракцию 0–50 (80) мм приходится 33–39% всех ТКО. В компонентном составе основная доля отходов приходится на пищевые отходы – 21–25%, отсев – 15–20%, полимеры – 16–19%, бумагу – 11,2–12,2%.

Влажность и зольность отдельных компонентов ТКО. По результатам лабораторных исследований влажность отдельных компонентов существенно отличается. Наиболее влажными компонентами ТКО являются пищевые и растительные отходы, наименьшей влажностью на уровне нескольких процентов отличаются компоненты, которые не обладают способностью к намоканию – стекло и металлы. Содержащаяся в них влага – это, как правило, остатки напитков на дне тары.

Исследования влажности отдельных компонентов внутри одной категории позволили выявить закономерные различия, обусловленные особенностями отдельных материалов. В качестве примера, влажность бумаги в целом существенно отличается от значений содержания влаги в отдельных компонентах и зависит от размера фракции – мелкие обрывки бумаги намокают сильнее. Наиболее влажный компонент – так называемая прочая бумага

(влажность составляет 29% для фракции от 50 мм и 56% для фракции до 50 мм), в составе которой много рыхлой и гигроскопичной гигиенической бумаги, наименее влажный – книги и тетради в обложке (влажность – 11%), плотное сложение листов в которых препятствует проникновению влаги. Соответственно, соотношение этих компонентов в категории «бумага» будет определять влажность бумаги в целом. Влажность этих компонентов обусловлена как проникновением атмосферных осадков, так и контактом с влажными пищевыми отходами.

Влажность компонентов полимеров также существенно меняется – от 2,3% для полиэтиленовой бутылки до 45,5% для плёнки полиэтиленовой. Несмотря на то, что полимерные плёнки сами по себе не гигроскопичны, на их большой поверхности хорошо прилипают капельки влаги и кусочки пищевых остатков. В отличие от бумаги, влажность полимеров меньше зависит от размера фракции.

Зольность отдельных компонентов бумаги и полимеров составляет от 7 до 35% и от 0,5 до 8,0%, соответственно, что также обусловлено особенностями состава отдельных компонентов. Например, глянцевая бумага, содержит большое число неорганических добавок (из-за добавления мела её ещё называют «мелованной» бумагой), поэтому имеет высокую зольность. Зольность бумаги также зависит от размера фракции, что не свойственно полимерам.

Влажность, зольность, теплота сгорания ТКО. Общее содержание влаги и золы в отдельных компонентах позволяют рассчитать влажность и зольность ТКО в целом. Влажность ТКО меняется по сезонам и составляет 30–50%, большая часть влаги содержится в пищевых отходах. Соответственно, чем выше содержание пищевых отходов, – тем более влажными будут ТКО. Общая зольность на сухую массу ТКО колеблется от 37 до 47%, на рабочую массу – от 18 до 27%, что обусловлено высоким содержанием негорючих компонентов (инертных материалов, стекла и т.п.).

Низшая теплота сгорания ТКО по результатам выполненных исследований состава отходов, влажности и зольности отдельных компонентов составляет на горючую массу 22–27 МДж/кг, на сухую массу – 13–16 МДж/кг, на рабочую массу – 6–8 МДж/кг.

Зависимость теплотехнических свойств ТКО от компонентного и фракционного состава. Разработанный подход и выполненные исследования позволяют установить общие закономерности изменения теплоты сгора-

ния отходов в зависимости от компонентного и фракционного состава ТКО.

Теплота сгорания отдельных компонентов. Как было описано выше, влажность и зольность отдельных видов бумаги и полимеров существенно отличаются, а их соотношение в общих категориях «бумага» и «полимеры» также меняется. Соответственно, влажность, зольность и теплота сгорания на рабочую массу для бумаги и полимеров тоже будут меняться. Для примера рассчитана теплота сгорания бумаги в отходах г. Перми, г. Мегиона и г. Санкт-Петербург на основании отличающихся составов бумаги. Для расчётов приняты одинаковые характеристики отдельных компонентов бумаги (как уже было установлено, влажность макулатуры колеблется от 13% для глянцевой бумаги до 45% для газетной бумаги, зольность изменяется от 7% для газетной бумаги до 35% для глянцевой бумаги) для всех городов, но разный компонентный состав бумаги (на основании ранее проведённых работ). Теплота сгорания на сухую беззольную массу бумаги принята равной 16,90 МДж/кг. Результаты расчётов теплоты сгорания бумаги в целом для разных городов представлены на рисунке 1.

Теплота сгорания бумаги на рабочую массу для разных городов при одинаковой влажности и зольности отдельных видов бумаги колеблется от 9,6 до 10,4 МДж/кг. Из рисунка 1 следует, что теплота сгорания отдельных категорий компонентов зависит от содержания отдельных видов материалов в её составе и отличается даже при одинаковых влажности и зольности отдельных компонентов).

Теплота сгорания ТКО партий разного компонентного и фракционного состава. Для определения зависимости теплоты сгорания ТКО, их влажности и зольности от компонентного состава были выбраны результаты исследований двух партий ТКО. В первой партии анализировали образцы №№ 1–3, во второй – №№ 4–6, их обобщённые характеристики представлены в таблице 1. Партии были рассортированы при помощи сита на два потока: мелкую фракцию (0–50 мм) и крупную фракцию (от 50 мм), и далее все свойства определялись отдельно для разных фракций, а затем пересчитывались на ТКО в целом. Рассчитанная теплота сгорания ТКО, содержание органического вещества, зольность и влажность образцов разного компонентного и фракционного состава представлены в таблице 1.

Мелкая фракция отходов (0–50 мм) имеет значительно меньшую теплоту сгорания

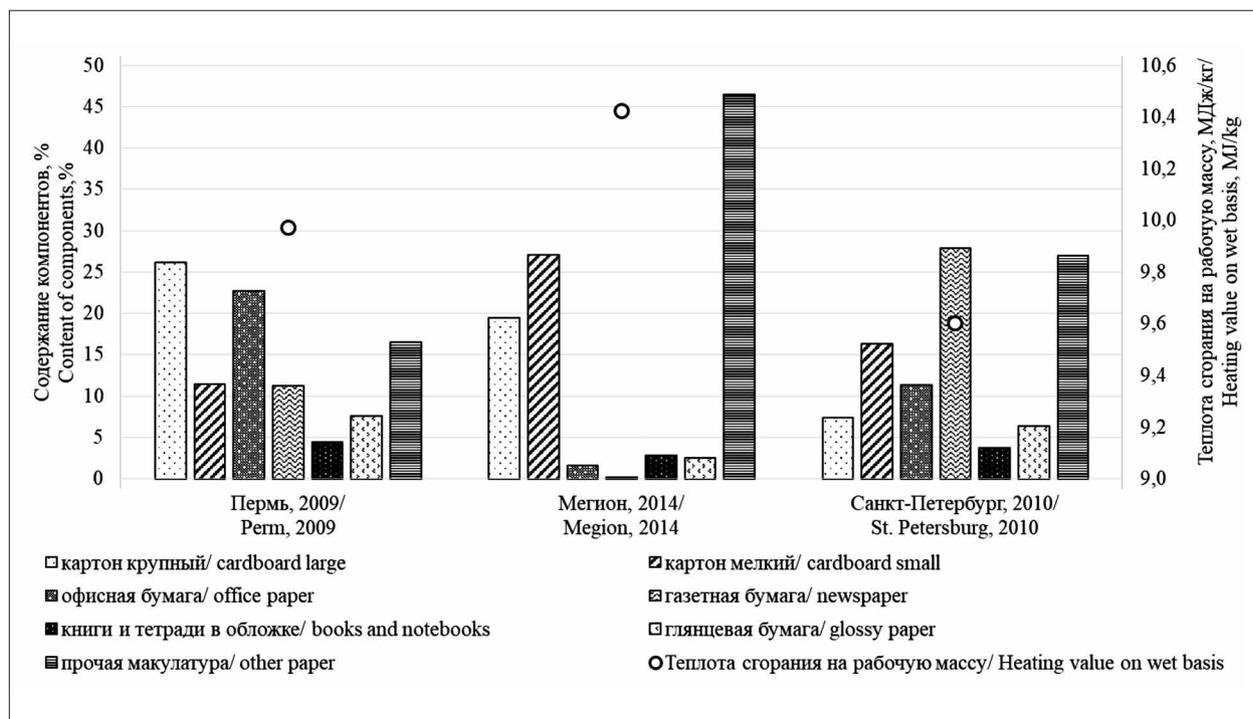


Рис. 1. Теплота сгорания бумаги на рабочую массу при одинаковой влажности и зольности отдельных компонентов / Fig. 1. Heating value of paper on wet basis with the same moisture and ash content of individual components

Таблица 1 / Table 1
Характеристики образцов ТКО / The sample characteristics of MSW

Характеристики / Characteristics	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Экспериментальные данные / Experimental data						
Размер фракции / Fraction size	0–50 мм / mm	> 50 мм / mm	ТКО в целом / MSW in general	0–50 мм / mm	> 50 мм / mm	ТКО в целом / MSW in general
Состав, % / composition, %						
Макулатура / Paper	7,8	11,6	10,3	7,6	13,1	11,0
Полимеры / Polymers	4,9	22,3	16,1	4,0	22,2	15,2
Органические отходы / Organic waste	38,6	31,9	34,3	30,2	20,8	24,4
Дерево / Wood	0,0	1,2	0,8	0,0	1,5	1,0
Текстиль / Textile	0,0	3,5	2,3	0,0	4,3	2,7
Прочее / Etc	48,6	29,5	36,4	58,2	38,1	45,8
Расчётные данные / Calculated data						
Влажность, % / Moisture, %	61,1	45,3	51,0	49,9	32,7	39,3
Зольность на рабочую массу, % / Ash content (wet weight basis), %	14,6	20,0	18,1	18,5	27,2	23,9
Органическое вещество на рабочую массу, % / Organic matter (wet weight basis), %	24,3	34,7	31,0	31,6	40,1	36,9
Теплота сгорания на рабочую массу, МДж/кг / Heating value on wet basis, MJ/kg	3,5	8,1	6,4	3,6	9,5	7,2

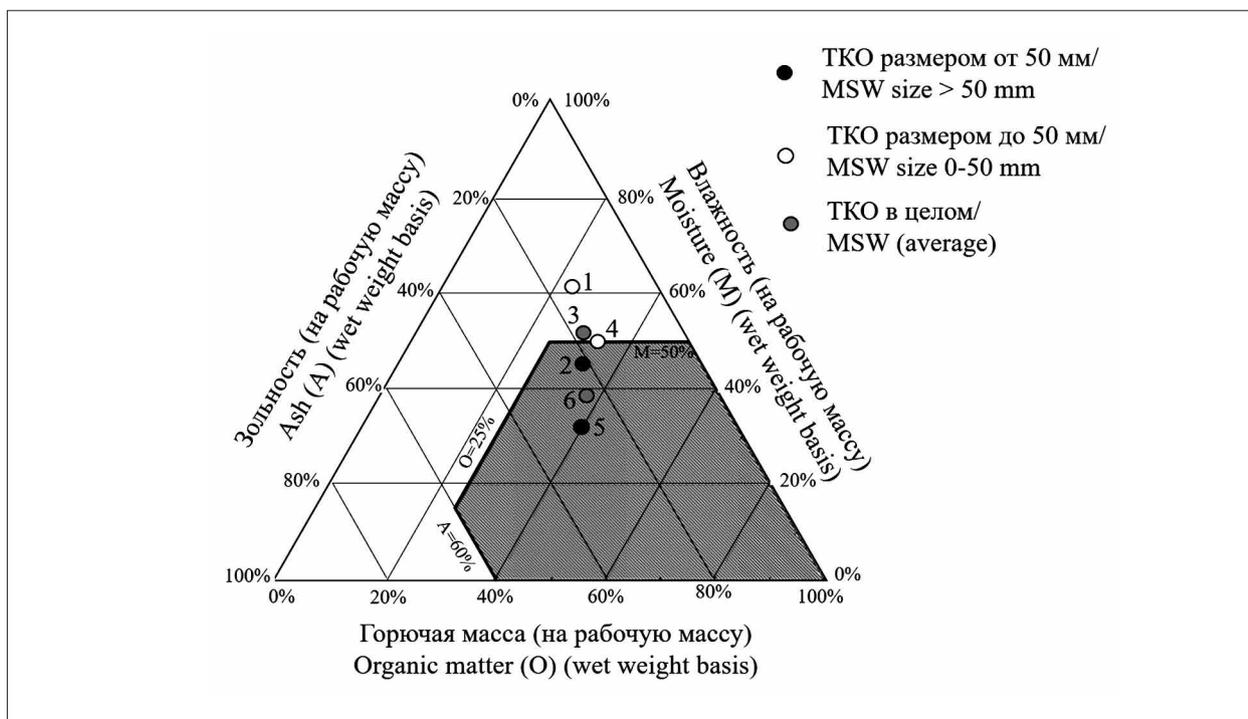


Рис. 2. Экспериментальные значения образцов, наложенные на треугольник Таннера.
 Fig. 2. Experimental values of samples superimposed on the Tanner diagram

в сравнении с крупной фракцией (от 50 мм). На примере образцов № 4 и № 2 хорошо видно, что теплота сгорания ТКО существенно отличается для фракций разного размера (более, чем в два раза) даже при схожих значениях влажности, зольности и содержания органического вещества (расхождения в пределах 10–15%). Это обусловлено разным «качеством» органического вещества – в более крупных отходах содержится больше горючих полимеров с более высокой энергией химических связей.

На рисунке 2 представлены результаты экспериментальных исследований, наложенные на треугольник Таннера [14].

Согласно выполненным расчётам, не все образцы попадают в заштрихованную область треугольника Таннера, однако значения теплоты сгорания некоторых образцов, находящихся за пределами заштрихованной области, выше, чем значения точек, находящихся в области ограниченной условиями. Например, теплота сгорания образца № 3, находящаяся за пределами заштрихованной области составляет 6,4 МДж/кг, а для образца № 4, точка которой лежит на границе этой области – 3,6 МДж/кг. Таким образом, треугольник Таннера не учитывает качество и теплотворную способность органического вещества отходов и не всегда позволяет достоверно оценить теплоту сгорания отходов.

Сравнение результатов расчёта теплоты сгорания по разным методикам. Опираясь на обобщённые результаты выполненных исследований компонентного состава отходов, влажности и зольности ТКО для образцов, указанных в таблице 1, можно выполнить расчёты теплоты сгорания ТКО по разным методикам [21]. Результаты расчёта теплоты сгорания ТКО разными способами представлены на рисунке 3.

Результаты, полученные на основании экспериментальных исследований компонентного состава отходов и справочных данных об элементарном составе (содержании углерода, водорода, кислорода, азота и серы) отдельных компонентов, и учитывающие влажность и зольность отдельных компонентов, дают хорошо сходящиеся результаты (расхождение полученных значений теплоты сгорания не более 20%).

Методики, заключающиеся в расчёте теплоты сгорания только по компонентному составу и общей влажности отходов, не учитывают вклад некоторых калорийных компонентов и влажность отдельных компонентов, что искажает значения теплоты сгорания ТКО.

Наиболее заниженные результаты даёт формула, предложенная АГХ. Это связано с тем, что пропорции отдельных компонентов не учитываются при расчётах.

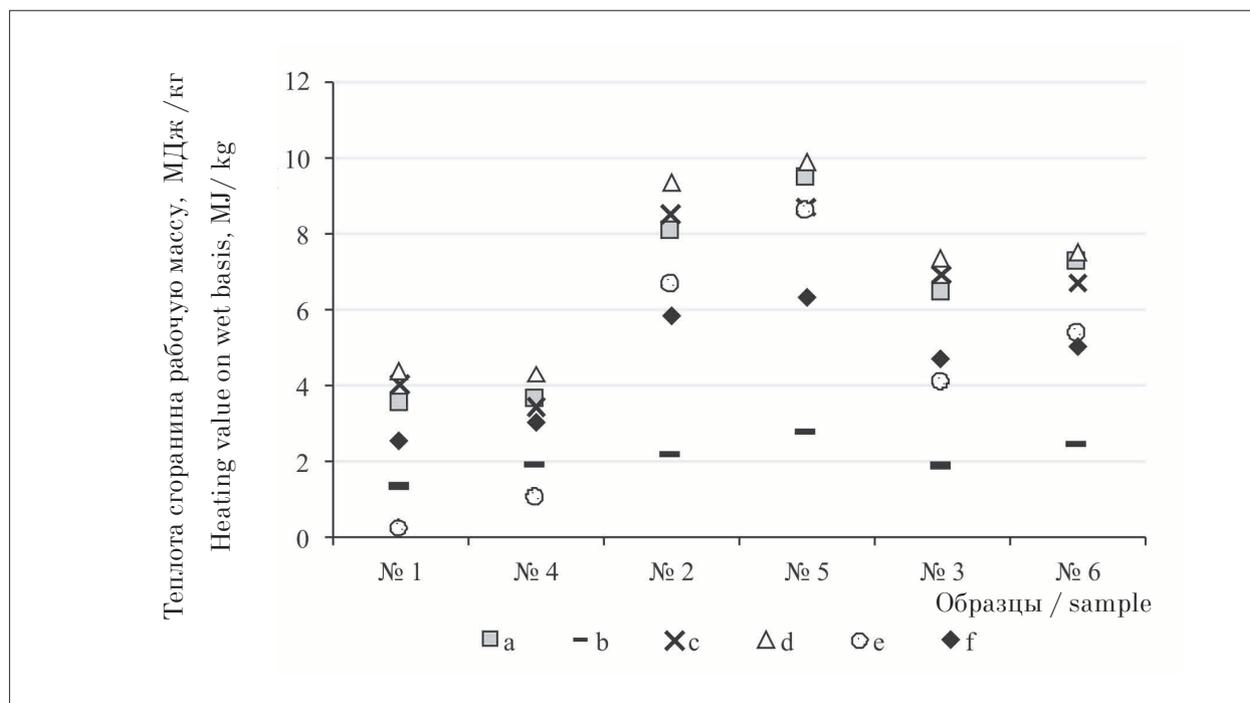


Рис. 3. Расчётная теплота сгорания ТКО по разным методикам:

a – предлагаемая методика; b – формула, предложенная Академией коммунального хозяйства; c – формула Менделеева; d – методика технического университета Илдиш г. Истанбул (Турция); e – методика технологического университета г. Астурия (Испания); f – методика ОАО «ВТИ»

Fig. 3. Calculated heating value of MSW by different methods:

a – the proposed methodology; b – The formula proposed by the Academy of Public Utilities; c – Mendeleev’s formula; d – methods of the Technical University of Ildiz, Istanbul (Turkey); e – methods of the Technological University of Asturias (Spain); f – methodology of All-Russia Thermal Engineering Institute

Заключение

Исследования компонентного и фракционного состава ТКО являются важным аспектом при планировании мероприятий по обращению с отходами. Ресурсный потенциал отходов зависит от их состава и теплотехнических свойств и определяет эффективность применения разных технологий.

Предложенный подход по оценке теплотехнических свойств ТКО позволяет получить подробные достоверные данные о компонентном и фракционном составе, рассчитывать влажность, зольность и теплоту сгорания ТКО. Опираясь на полученные значения, можно моделировать и обоснованно подбирать технологии и оборудование для достижения заданных показателей качества отходов.

Влажность и зольность отдельных компонентов существенно разнятся и зависят от материала компонента, его свойств (например, гигроскопичности) и размера. Подробные исследования содержания отдельных видов бумаги и полимеров позволяют более точно рассчитать теплоту сгорания отходов.

Теплота сгорания отдельных категорий компонентов зависит от компонентного состава внутри категории и отличается при одинаковых влажности и зольности отдельных компонентов.

Выполненные расчёты теплоты сгорания ТКО по разным методикам показывают, что данных об общей влажности и зольности отходов и содержания органического вещества недостаточно для оценки теплоты сгорания. Наибольшей схожимостью отличаются результаты расчётов, в которых учитывается содержание отдельных компонентов, их химический состав или теплота сгорания на сухую беззольную массу, а также влажность и зольность.

Литература

- Ozbay I., Durmusoglu E. Energy content of municipal solid waste bales// Waste Management & Research. 2013. V. 31 (7). P. 674–683.
- Dorn Th., Flamme S., Nelles M. A review of energy recovery from waste in China// Waste Management & Research. 2012. V. 30 (4). P. 432–441.

3. Zhou Zh., Tang Yu., Chi Y., Ni M., Buekens A. Waste-to-energy: A review of life cycle assessment and its extension methods // *Waste Management & Research*. 2018. V. 36 (1). P. 3–16.
4. Massarini P., Muraro P. RDF: from waste to resource – the Italian case // *Energy Procedia*. 2015. No. 81. P. 569–584.
5. Соломин И.А., Афанасьева В.И. Состав и свойства твёрдых коммунальных отходов, учитываемые при выборе технических методов обращения с отходами // *Природообустройство*. 2017. № 3. С. 82–90.
6. Nasrullah M., Vainikka P., Hannula J., Hurme M., Kärki J. Mass, energy and material balances of SRF production process. Part 3: Solid recovered fuel produced from municipal solid waste// *Waste Management & Research*. 2015. V. 33 (2). P. 146–156.
7. Абрамов Н.Ф., Архипов С.В., Карелин М.В., Жилинская Я.А. Отходы мегаполиса: морфологический и фракционный состав // *Твёрдые бытовые отходы*. 2009. № 9. С. 42–45.
8. Волкодаева М.В., Федина Ж.Т. Результаты экспериментальных исследований состава твёрдых бытовых отходов в г. Архангельск // *Безопасность в техносфере*. 2014. Т. 3. № 2. С. 64–67.
9. Насыров Р.Р., Брызгина Е.Ю. Перспектива использования отходов, образующихся на территории республики Башкортостан, в цементной промышленности // *Вестник молодого учёного УГНТУ*. 2015. № 1. С. 77–82.
10. Горинов О.И., Горбунов В.А., Колибаба О.Б., Самышина О.В. Влияние теплофизических свойств твёрдых бытовых отходов на температурный режим термической переработки // *Вестник ИГЭУ*. 2010. № 2. С. 1–3.
11. Якшилов Д.С., Ищенко Н.В., Мартынов О.В., Суворов Д.В., Гарабаджиу А.В., Козлов Г.В. Методика прогнозирования морфологического состава твёрдых бытовых отходов Москвы // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2010. № 7. С. 77–79.
12. Ranieri E., Ionescu G., Fedele A., Palmieri E., Ranieri A.C., Campanaro V. Sampling, characterisation and processing of solid recovered fuel production from municipal solid waste: An Italian plant case study // *Waste Management & Research*. 2017. V. 35 (8). P. 890–898.
13. Zhao L., Giannis A., Lam W.-Y., Lin Sh.-X., Yin K., Yuan G.-A., Wang J.-Y. Characterization of Singapore RDF resources and analysis of their heating value // *Sustainable Environment Research*. 2016. No. 26. P. 51–54.
14. Komilis D., Kissas K., Symeonidis A. Effect of organic matter and moisture on the calorific value of solid wastes: An update of the Tanner diagram // *Waste Management*. 2014. No. 34. P. 249–255.
15. Мирный А.Н., Скворцов Л.С., Пупырев Е.И., Корецкий В.Е. *Коммунальная экология*. М.: Прима-Пресс-М, 2007. 808 с.
16. Akkaya E., Demir A. Energy content estimation of municipal solid waste by multiply regression analysis // *5th International Advanced Technologies Symposium (IATS-09) – Karabuk, Turkey*. 2009. P. 24–26.
17. Тугов А.Н. Исследование процессов и технологической энергетической утилизации бытовых отходов для разработки отечественной ТЭС на ТБО: Автореф. дис. ... док. техн. наук. Москва: НИУ МЭИ, 2012. 43 с.
18. Castrillon L., Fernandez-Nava Y., Gonzalez A., Maranon E. A case study of the characteristics of municipal solid waste in Asturias (Spain): influence of season and source // *Waste Management & Research*. 2013. No. 31. P. 428–431.
19. Ильиных Г.В., Коротаев В.Н., Слюсарь Н.Н. Современные методические подходы к анализу морфологического состава ТБО с целью оценки их ресурсного потенциала // *Экология и промышленность России*. 2012. № 7. С. 40–45.
20. Коротаев В.Н., Ильиных Г.В., Борисов Д.Л., Полягалов С.В., Базылева Я.В., Вайсман Я.И., Слюсарь Н.Н., Куликова Ю.В. Способ оценки компонентного состава твёрдых коммунальных отходов // Пат. Российской Федерации 2613589 С1. Заявка: 2015152927, 09.12.2015. Опубл.: 17.03.2017. Бюл. № 8.
21. Ильиных Г.В. Оценка теплотехнических свойств твёрдых бытовых отходов исходя из их морфологического состава // *Вестник ПНИПУ. Урбанистика*. 2013. № 3. С. 125–137.

References

1. Ozbay I., Durmusoglu E. Energy content of municipal solid waste bales// *Waste Management & Research*. 2013. V. 31 (7). P. 674 –683.
2. Dorn Th., Flamme S., Nelles M. A review of energy recovery from waste in China// *Waste Management & Research*. 2012. V. 30 (4). P. 432–441.
3. Zhou Zh., Tang Yu., Chi Y., Ni M., Buekens A. Waste-to-energy: A review of life cycle assessment and its extension methods// *Waste Management & Research*. 2018. V. 36 (1). P. 3–16.
4. Massarini P., Muraro P. RDF: from waste to resource – the Italian case // *Energy Procedia*. 2015. No. 81. P. 569–584.
5. Solomin I.A., Afanaseva V.I. Composition and properties of municipal solid waste considered when choosing technical methods of water treatment // *Природообустройство*. 2017. No. 3. P. 82–90 (in Russian).
6. Nasrullah M., Vainikka P., Hannula J., Hurme M., Kärki J. Mass, energy and material balances of SRF production process. Part 3: Solid recovered fuel produced from municipal solid waste// *Waste Management & Research*. 2015. V. 33 (2). P. 146–156.
7. Abramov N.F., Arkhipov S.V., Karelin M.V., Zhilinskaya Ya.A. Megapolis waste: morphological and fractional composition // *Tverdyye bytovyye otkhody*. 2009. No. 9. P. 42–45 (in Russian).

8. Volkodaeva M.V., Fedina Zh.T. Results of experimental researches of solid household waste structure in Arkhangelsk city // Safety in the technosphere. 2014. V. 3. No. 2. P. 64–67 (in Russian).

9. Nasyrov R.R., Bryazhina E.Yu. Perspective of the use of waste generated in the territory of the Republic of Bashkortostan, in the cement industry // Vestnik molodogo uchenogo UGNTU. 2015. No. 1. P. 77–82 (in Russian).

10. Gorinov O.I., Gorbunov V.A., Kolibaba O.B., Samyshina O.V. Influence of thermophysical properties of municipal solid waste on the thermal regime of thermal processing // Vestnik IGEU. 2010. No. 2. P. 1–3 (in Russian).

11. Yakshilov D.S., Ishchenko N.V., Martynov O.V., Suvorov D.V., Garabagiou A.V., Kozlov G.V. Methodology for forecasting the morphological composition of municipal solid wastes for Moscow // Izvestiya sankt-peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta). 2010. No. 7. P. 77–79 (in Russian).

12. Ranieri E., Ionescu G., Fedele A., Palmieri E., Ranieri A.C., Campanaro V. Sampling, characterisation and processing of solid recovered fuel production from municipal solid waste: An Italian plant case study // Waste Management & Research. 2017. V. 35 (8). P. 890–898.

13. Zhao L., Giannis A., Lam W.-Y., Lin Sh.-X., Yin K., Yuan G.-A., Wang J.-Y. Characterization of Singapore RDF resources and analysis of their heating value // Sustainable Environment Research. 2016. No. 26. P. 51–54.

14. Komilis D., Kissas K., Symeonidis A. Effect of organic matter and moisture on the calorific value of solid wastes: An update of the Tanner diagram // Waste Management. 2014. No. 34. P. 249–255.

15. Mirnyi A.N., Skvortsov L.S., Pupyrev E.I., Koretzky V.E. Communal ecology. Moskva: Prima-Press-M, 2007. 808 p. (in Russian).

16. Akkaya E., Demir A. Energy content estimation of municipal solid waste by multiply regression analysis // 5th International Advanced Technologies Symposium (IATS-09) – Karabuk, Turkey. 2009. P. 24–26.

17. Tugov A.N. Research of processes and technologies of energy utilization of municipal waste for the development of a domestic TPP for MSW. Avtoref. ... doc. tech. nauk, Moscow. 2012. 43 p. (in Russian).

18. Castrillon L., Fernandez-Nava Y., Gonzalez A., Maranon E.A Case study of the characteristics of municipal solid waste in Asturias (Spain): influence of season and source // Waste Management & Research. 2013. No. 31. P. 428–431.

19. Ilyinikh G.V., Korotaev V.N., Slyusar N.N. Modern methodological approaches to the analysis of morphological composition of solid household waste in order to assess their resource potential // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2012. No. 7. P. 40–45 (in Russian).

20. Korotaev V.N., Ilinikh G.V., Borisov D.L., Polygalov S.V., Bazyleva Ya.V., Vaysman Ya.I., Slyusar N.N., Kulikova Yu.V. Method for assessing the component composition of solid municipal waste // Patent RU 2613589 C1. Application: 2015152927, 09.12.2015. Date of publication: 17.03.2017. Bul. 8 (in Russian).

21. Ilinykh G.V. Evaluation of thermotechnical properties of municipal solid waste based on their morphological composition // Vestnik PNIPU. Urbanistika. 2013. No. 3. P. 125–137 (in Russian).

Редакция журнала «Теоретическая и прикладная экология» объявляет о проведении конкурса

«Лучшая научная статья – 2018»

Участниками могут стать как отдельные ученые, так и коллективы авторов.

Статьи, присланные на конкурс, оцениваются по следующим номинациям:

1. Обзоры;
2. Экспериментальные статьи.

Предпочтение отдается оригинальным широким междисциплинарным статьям по научным и прикладным проблемам экологии, биологии, сельского и лесного хозяйства и иных форм эксплуатации природных ресурсов, по приложениям математики к этим отраслям науки и практики.

Срок предоставления конкурсных статей – до 1 сентября 2018 года.

Победители конкурса получают денежные премии.

Модификация шламов содового производства для получения нефтяных сорбентов

© 2018. Е. В. Калинина, к. т. н., доцент,
И. С. Глушанкова, д. т. н., профессор,
Л. В. Рудакова д. т. н., профессор, зав. кафедрой,
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29,
e-mail: Kalininaelena1@rambler.ru

В настоящее время объём накопленных шламов содового производства составляет более 50 млн т, в связи с чем актуальным является вопрос их утилизации. В работе представлены результаты исследований по получению нефтяных сорбентов на основе шламов содового производства, основным компонентом которого является карбонат кальция. Реагентная модификация шламов содового производства позволяет получить материалы, обладающие сорбционной активностью к нефти и нефтепродуктам. Установлено, что нефтеёмкость образцов исходных шламов содового производства составляет по бензину 0,95; по моторному маслу – 0,9; по нефти – 0,75 г/г. Реагентная обработка шламов содового производства метилсиликатом натрия или метилсиликатом калия, увеличивает нефтеёмкость по бензину на 30%; по моторному маслу – на 80%; по нефти – на 73%. Полученные сорбенты могут быть использованы для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов с твёрдых поверхностей. Для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности водных объектов могут быть рекомендованы шламы содового производства фракции менее 0,1 мм, полученные модификацией метилсиликатом натрия или метилсиликатом калия с рабочей дозой действующего вещества 1,5–1,8% мас. и нагреванием до температуры 90 °С. С использованием результатов данных исследований могут быть решены две природоохранные задачи: получены новые нефтяные сорбенты и предложен способ утилизации шламов содового производства. Стоимость нефтяных сорбентов на основе отходов будет невысокой, за счёт нулевой стоимости исходного сырья – отходов содового производства.

Ключевые слова: нефтепродукты, нефтеёмкость, карбонат кальция, метилсиликат натрия, метилсиликат калия.

Modification of the sludge from soda production for producing oil sorbents

© 2018. E. V. Kalinina, I. S. Glushankova, L. V. Rudakova,
Perm National Research Polytechnic University,
29 Komsomolskiy Prospect, Perm, Russia, 614990,
e-mail: Kalininaelena1@rambler.ru

At present, the volume of accumulated sludge from soda production is more than 50 million tons and the issue of their utilization is topical. The paper presents the results of studies on the production of oil sorbents based on soda production sludge, the main component of which is calcium carbonate. Reagent modification of sludge from soda production allows obtaining materials that have sorption activity to oil and petroleum products. It is established that the oil capacity of samples of initial sludge of soda production is 0.95 for gasoline; on engine oil – 0,9; for oil – 0.75 g/g. Reagent treatment of soda production sludge by sodium methylsilicate or potassium methylsilicate increases the petroleum capacity on gasoline by 30%; on engine oil – by 80%; for oil – by 73%. Obtained sorbents can be used for liquidation of oil and oil product spills from solid surfaces. For the liquidation of oil and oil product spills from the surface of water bodies, soda production sludge of less than 0.1 mm fraction obtained by modification with sodium methyl siliconate or potassium methylsilicate with a working dose of 1.5–1.8% by weight of active substance and heating to a temperature of 90 °C may be recommended. Based on the results of the research, two environmental objectives can be achieved: new oil sorbents are obtained and a method for the utilization of sludge from soda production is proposed. The cost of oil sorbents based on waste will be low, due to the zero cost of the raw materials – waste products of soda production.

Keywords: oil products, sorption capacity for oil, calcium carbonate, sodium methylsilicate, potassium methylsilicate.

Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов ликвидируют с применением механических, термических, физико-химических и биологических методов, часто используемых в комплексе [1, 2]. Сорбционный способ ликвидации разливов нефти является одним из наиболее распространённых. Наиболее важными технологическими свойствами нефтяных сорбентов являются: нефтеёмкость, скорость поглощения нефти и плавучесть (при ликвидации аварийных разливов с поверхности водных объектов) [3–11]. Существенным фактором при выборе сорбента является его стоимость, снижение которой можно обеспечить, используя в качестве сырья для производства сорбентов отходы. Работы в данном направлении поддерживаются Стратегией развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 г. (утверждён распоряжением Правительства РФ от 25.01.2018 г. № 84-р). В Стратегии определён курс на ресурсосбережение, возврат в производство вторичных ресурсов, уменьшение количества образующихся отходов, создание комплексной системы экологически безопасного обращения с отходами, включая их обязательную обработку, утилизацию и обезвреживание.

Одним из видов не утилизируемых крупнотоннажных отходов является шлам содового производства (ШСП), образующийся в производстве кальцинированной соды аммиачным способом (методом Сольве) при отстаивании дистиллерной жидкости в отстойниках – шламонакопителях. На двух действующих в РФ предприятиях по производству соды аммиачным способом накоплено более 50 млн т шламов, основным компонентом которого является карбонат кальция.

Поскольку кальцийсодержащие реагенты применяют для капсулирования нефти и нефтепродуктов [12–14], представляло интерес изучить возможность использования для этих целей ШСП, а также получения на их основе нефтяных сорбентов.

Известно, что нефтяные сорбенты, применяемые для ликвидации аварийных разливов нефти на водную поверхность, должны обладать высокой плавучестью и гидрофобностью. Для получения материалов с заданными свойствами используют различные способы их обработки: гранулирование, измельчение, формование для придания нужной формы и размеров; термическое, электромагнитное и реагентное воздействие; гидрофобизацию и гидрофилизацию [15–22].

Карбонат кальция – основной компонент ШСП – подобно другим неорганическим природным материалам таким, как глины, алюмосиликаты, является гидрофильным материалом и для получения модифицированных нефтяных сорбентов на его основе в работе использован метод гидрофобизации.

Анализ научно-технической информации показал, что эффективными гидрофобизаторами являются кремнийорганические жидкости (органосилоксаны), молекулы которых имеют связь между атомами кремния и кислорода -Si-O-Si-, а боковые группы содержат углеводородные радикалы, связанные с атомом кремния. При контакте с твёрдой гидрофильной поверхностью полярные группы кремнийорганических соединений взаимодействуют с поверхностью материала, а гидрофобные углеводородные радикалы ориентируются на внешней поверхности, формируя тонкую водоотталкивающую плёнку, ненарушающую воздухопроницаемость материала.

Цель настоящей работы – определение способов и условий модификации шламов содового производства с получением нефтяных сорбентов.

Объекты и методы исследований

Объектами исследований являлись: шламы содового производства различного срока хранения и гранулометрического состава, модифицированные шламы содового производства.

Образцы шламов содового производства были отобраны в отстойниках-шламонакопителях АО «Березниковский содовый завод»:

– образец № 1 – ШСП текущего выхода, крупнофракционный, белого цвета с чёрными включениями (отстойник-шламонакопитель № 2);

– образец № 2 – ШСП, размещённый около 5 лет назад, крупнофракционный, белого цвета с чёрными включениями (отстойник-шламонакопитель № 2);

– образец № 3 – ШСП, сформировавшийся на границе зеркала воды, мелкодисперсный, пастообразный, белого цвета (отстойник-шламонакопитель № 2);

– образец № 4 – ШСП, размещённый около 45–50 лет назад, крупнофракционный, белого цвета с чёрными включениями (отстойник-шламонакопитель № 1).

Модификация ШСП осуществлялась путём термического воздействия в интервале

температур 20–900 °С с выдержкой при заданной температуре в течение 30 мин и обработкой кремнийорганическими жидкостями с различным содержанием активного компонента. В качестве кремнийорганических жидкостей были выбраны «Аквасил», изготовленный по ТУ 2229-003-60543126-2014 (35–45%-ый водный раствор метилсиликоната калия) и «ГКЖ-11 П», изготовленный по ТУ 2229-092-40245042-2004 (25–30%-ый водный раствор метилсиликоната натрия).

Физико-химические свойства ШСП и модифицированных нефтяных сорбентов определяли по общепринятым утверждённым методикам выполнения измерений в водной вытяжке 1:10.

Сравнение фактического содержания водорастворимых примесей в водной вытяжке из ШСП с нормативами предельно допустимых концентраций (ПДК) проводили с учётом требований: Приказа Минсельхоз РФ от 13.12.2016 № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения»; СанПиН 2.1.5.980-00 «Водоотведение населённых мест, санитарная охрана водных объектов»; СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода и водоснабжение населённых мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения санитарно-эпидемиологические правила и нормативы».

Исследование фазового состава образцов выполнено с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 фирмы «Shimadzu», обработка рентгенограмм производилась с использованием программного обеспечения «XRD 6000/7000 Ver. 5.21» и базы данных «ICDD PDF-4+ 2016».

Гранулометрический состав определяли рассевом на вибросите с определением количества остатка на стандартных ситах с размером ячеек 2,0; 1,0; 0,5; 0,25; 0,1 мм.

Плавучесть нефтяного сорбента на поверхности воды определяли по разности массы исходного сорбента и оставшегося на плаву сорбента после 12, 24, 72 и 96 часов по методике, представленной в работе [3].

Влагоёмкость определяли по отношению массы поглощённой воды к известной массе сухого сорбента. Нефтеёмкость определяли по

отношению массы поглощённой нефти и нефтепродуктов к известной массе сухого сорбента.

В качестве нефтепродуктов были использованы: нефть Бугурусланского месторождения, моторное масло (ММ) «Лукойл – Синтетик» (ТУ 0253-093-00148 636-97) и бензин (АИ-92).

Токсикологические свойства определяли на основании результатов биотестирования водных вытяжек на тест-объектах из разных систематических групп: *Ceriodaphnia affinis*, *Daphnia magna* Straus, *Scenedesmus quadricauda* и *Paramecium caudatum*.

Статистическая обработка результатов экспериментальных исследований проводилась с применением стандартных статистических методов. Математическая обработка результатов выполнялась с использованием программы Statistica 5.0.

Результаты и обсуждение

В процессе исследований были определены: физико-химические и токсикологические свойства, фазовый и гранулометрический состав шламов содового производства; закономерности сорбции нефти и нефтепродуктов ШСП и модифицированными сорбентами на основе ШСП.

Размещённые в отстойниках-шламонакопителях ШСП представляют собой сыпучий или пастообразный материал белого или светло-серого цвета, влажностью 50–75% с содержанием минералов кальцит – CaCO_3 85–87% и портландит – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 13–15%. В отстойниках-шламонакопителях ШСП подвергаются воздействию атмосферных осадков, образующийся фильтрат сбрасывается в водный объект. Определение содержания водорастворимых примесей (хлорид-ионы, ионы кальция, магния) практически во всех образцах показало превышение установленных нормативов предельно допустимых концентраций (табл. 1). Образцы № 3 и № 4 характеризуются наименьшим содержанием водорастворимых примесей, что обусловлено высокой степенью их отмыва атмосферными осадками ввиду длительности воздействия и их мелкодисперсного состава.

Анализ данных по гранулометрическому составу ШСП показал, что в составе образцов № 1 и № 2 преобладают частицы размером более 0,25 мм, а в составе образцов № 3 и № 4 преобладают частицы с размером менее 0,25 мм (табл. 2). Это объясняется различной скоростью седиментации взвешенных частиц исходной дистиллерной жидкости в отстойнике-

Таблица 1 / Table 1

Содержание водорастворимых примесей в шламах содового производства/ The content of water-soluble impurities in sludge soda production

Показатель/ Parameter	ПДК/ permissible concentration	Образец / Sample			
		1	2	3	4
рН	фон / background	11,2±0,2	10,4±0,2	8,0±0,2	7,0±0,2
Хлорид-ионы (мг/дм ³) / chloride ion (mg/dm ³)	300	2800±250	3040±270	3270±290	2340±210
Сухой остаток (г/дм ³) / dry residue (g/dm ³)	1,0	1,70±0,15	0,90±0,08	1,40±0,13	0,300±0,027
Жёсткость (мг-экв/дм ³) / hardness (mg-equiv/dm ³)	7	24,0±2,2	21,5±2,0	15,5±1,4	4,00±0,36
Кальций (мг/дм ³) / calcium (mg/dm ³)	180	5000±600	4800±400	3710±330	640±60
Магний (мг/дм ³) / magnesium (mg/dm ³)	40	2850±260	2550±230	1840±170	480±40

Таблица 2 / Table 2

Гранулометрический состав шламов содового производства, %
Granulometric composition of soda production sludge, %

Размер ячеек, мм Cell size, mm	Образец / Sample			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
> 2	1,9	0,8	нет / по	1,7
2–1	16,8	7,7	8,2	12,8
1–0,5	28,0	21,9	18,8	16,6
0,5–0,25	23,2	27,5	16,6	15,1
0,25–0,1	26,4	28,7	37,5	32,2
< 0,1	3,6	13,4	18,9	21,6

шламонакопителе и формированием зон с различными свойствами ШСП: размер частиц, рН, содержание водорастворимых примесей, токсичность. Известно, что мелкодисперсный материал обладает лучшей плавучестью и нефтеёмкостью. Сорбция нефти и нефтепродуктов исходными ШСП обеспечивается за счёт притяжения между молекулами шлама и нефтепродуктов на границе раздела соприкасающихся фаз. Снижение размера частиц сорбента приводит к увеличению площади поверхности сорбирующих частиц и увеличению сорбционной ёмкости.

По результатам биотестирования водных вытяжек из образцов ШСП различного гранулометрического состава установлено, что снижение размера частиц приводит к снижению класса опасности для окружающей природной среды за счёт снижения рН среды: образцы с размером частиц более 0,5 мм – 4 класс (рН = 13); образцы с размером частиц менее 0,5 мм – 5 класс опасности (рН = 7,8).

Исследование сорбционных свойств исходных ШСП показало, что наибольшей нефтеёмкостью (г/г) обладает образец № 3: по

бензину – 0,95; по – ММ 0,9; по нефти – 0,75. Данные показатели выше, чем нефтеёмкость распространённых сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов с твёрдых поверхностей (г/г): песок (0,3); мел (0,4); каолин (0,47); глина (0,76) и сопоставимы с нефтеёмкостью дроблёного каменного (1,0) и бурого (0,8) углей [3].

Известна способность разложения карбоната кальция CaCO₃ при температуре около 900 °С с выделением углекислого газа CO₂. Термообработка неорганических материалов при температуре 700–900 °С приводит к удалению связанной влаги и балластных примесей. В результате возможно увеличение порового пространства за счёт образования пустот в материале и увеличение сорбционной ёмкости [18]. Экспериментально установлено, что температурная обработка незначительно увеличивает нефтеёмкость модифицированных образцов ШСП: по бензину – на 20%; по ММ – на 15%; по нефти – на 32%.

Для повышения гидрофобности образцов ШСП провели их модификацию кремний-органическими жидкостями с различным

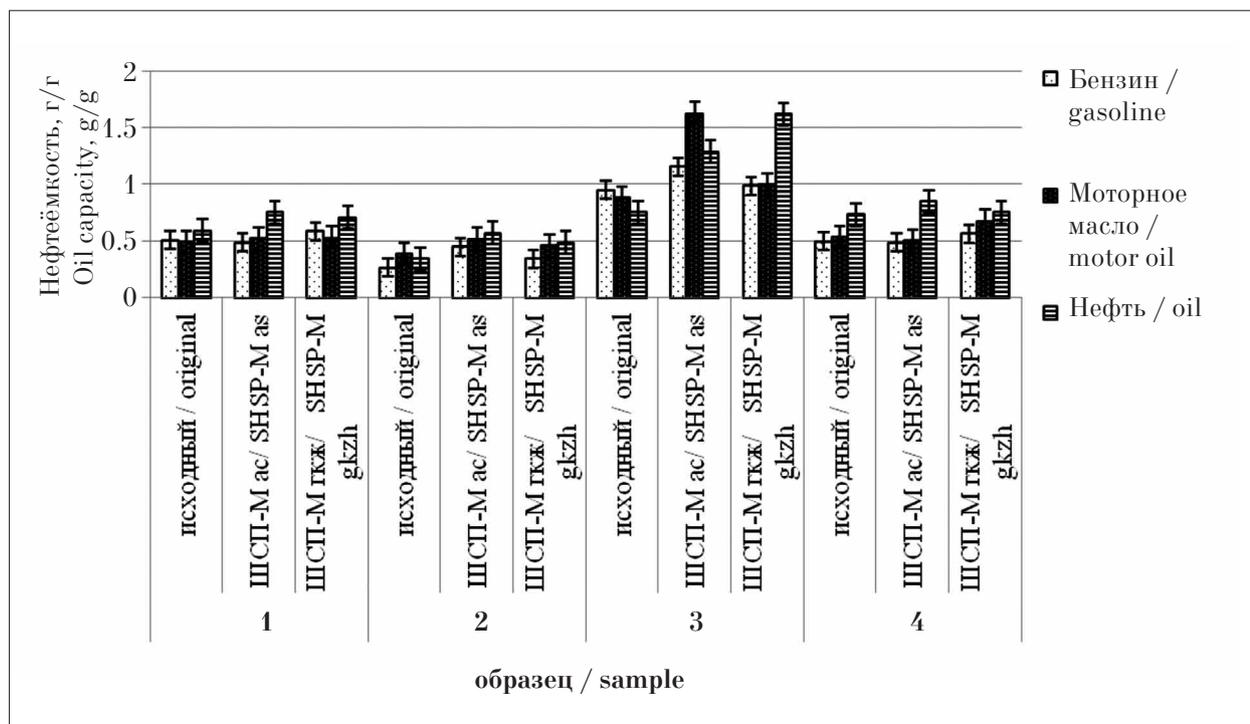


Рис. 1. Нефтеёмкость шламов содового производства после обработки кремнийорганическими жидкостями, г/г / Fig. 1. The oil capacity of soda production sludge after treatment with liquid silicone, g/g

массовым содержанием активного вещества. По литературным данным известно, что при гидрофобизации оптимальным является массовое содержание действующего вещества 2–10% [18]. На рисунке 1 представлены результаты исследований влияния природы и концентрации активного компонента раствора гидрофобизатора на нефтеёмкость модифицированных образцов.

Показано, что наибольшей нефтеёмкостью обладает образец ШСП № 3, обработанный

растворами «Аквасила» (ШСП-М_{ас}) или «ГКЖ-11 П» (ШСП-М_{ГКЖ}), при этом доля активного гидрофобизирующего компонента составляет 1,3–1,5% масс. Как видно из представленных данных, наибольшая нефтеёмкость по бензину (1,2 г/г) и моторному маслу (1,6 г/г) наблюдается для образца, полученного обработкой раствором «Аквасила». Наибольшей нефтеёмкостью по нефти (1,3 г/г) обладает образец, полученный обработкой «ГКЖ-11 П». Увеличение нефтеёмкости от-

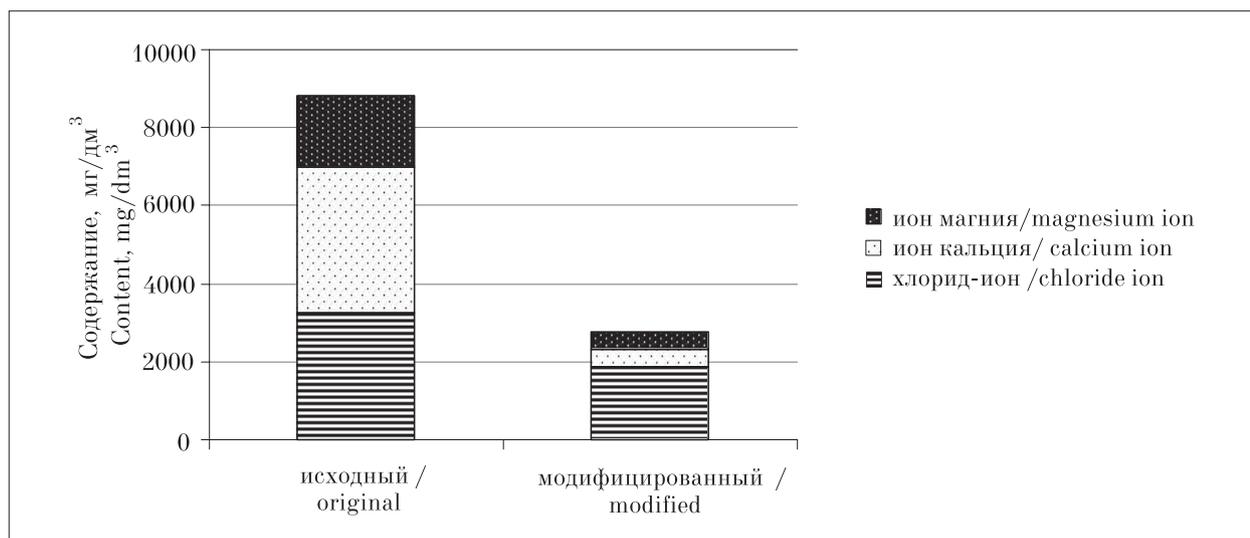


Рис. 2. Снижение вымывания водорастворимых примесей из образцов после их обработки кремнийорганическими жидкостями / Fig. 2. Reduction of leaching of water-soluble impurities from samples after their treatment with organosilicon liquids

носителем исходной составляет по бензину на 30%; по моторному маслу – на 80%; по нефти – на 73%.

Установлено, что формирование на поверхности образцов гидрофобной водоотталкивающей плёнки снижает их токсикологическую опасность, препятствуя выщелачиванию из них водорастворимых токсичных компонентов.

Результаты проведённых экспериментов по выщелачиванию из модифицированных образцов ионов кальция, магния и хлорид-ионов показали снижение растворимости (рис. 2). Содержание в водной вытяжке модифицированного сорбента снизилось относительно исходного ШСП по хлорид-ионам на 43%, по ионам магния – на 76%, по ионам кальция – на 88%, что приведёт к снижению экологической опасности полученных материалов.

При использовании сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефти и неф-

тепродуктов с поверхности водных объектов кроме нефтёмкости важным технологическим показателем является плавучесть сорбента на поверхности воды. В ходе исследований установлено, что наиболее высокой плавучестью (удерживание на воде более 40 сут.) обладают образцы ШСП-М_{АС} и ШСП-М_{ГКЖ} с фракцией менее 0,1 мм. Изучено влияние доли гидрофобной составляющей в массе сорбента на его плавучесть и определена её оптимальная доля – 1,5–1,8% масс. (рис. 3–4).

На плавучесть сорбентов оказывает влияние предварительная температурная обработка. Установлено, что при термообработке образцов при температуре выше 400 °С приводит к полной потере плавучести материала.

Заключение

Выполненные исследования позволили обосновать условия проведения процесса

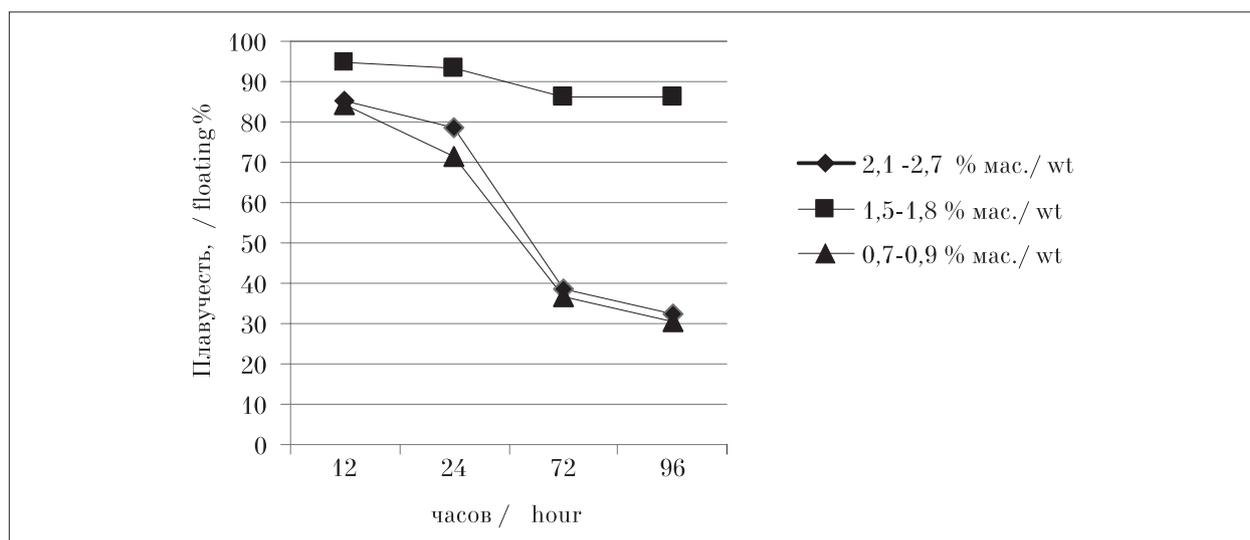


Рис. 3. Влияние дозы «Аквасил» на плавучесть модифицированных сорбентов.
Fig. 3. The influence of dose of «Akvasil» on the floating modified sorbents

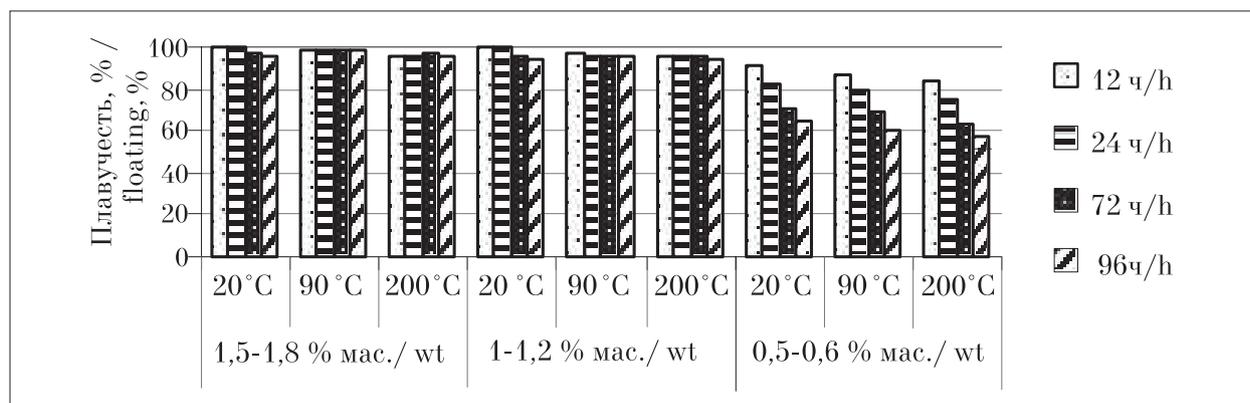


Рис. 4. Влияние дозы «ГКЖ-11 П» и температуры обработки на плавучесть модифицированных сорбентов.
Fig. 4. The influence of dose of «GKZH-11 P» and the temperature on the floating modified sorbents

модификации шлама в зависимости от его последующего применения.

Установлена возможность переработки шламов содового производства с получением модифицированных гидрофобных материалов, обладающих высокой сорбционной активностью к нефти и нефтепродуктам.

При получении модифицированных сорбентов целесообразна обработка шламов содового производства водным раствором метилсиликоната натрия или метилсиликоната калия с рабочей дозой 1,3–1,5% масс. и сушка при температуре 20 °С. Нефтеёмкость модифицированных сорбентов составляет по бензину 1,2, по моторному маслу – 1,6; по нефти – 1,3 г/г.

При получении модифицированных сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности водных объектов целесообразно проводить обработку шламов содового производства с размером фракции менее 0,1 мм раствором метилсиликоната натрия или метилсиликоната калия с рабочей дозой 1,5–1,8% масс. с последующей термообработкой при 90 °С. Плавуемость модифицированных сорбентов составляет за 96 часов около 98%. Общее время плавуемости модифицированных сорбентов на поверхности воды составляет более 40 суток.

Результаты проведённых исследований по переработке шламов содового производства позволили расширить области их использования и получить на их основе сорбционные материалы экологического назначения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-45-590169.

Литература

1. Кудайбергенов К.К. Разработка и изучение карбонизованных сорбентов для очистки воды от нефтяных загрязнений: Дис. ... д-ра философии. Алматы: КНУ. 2012. 101 с.
2. Flaherty L.M., Jordan J.M. Sorbent performance study for crude and refined petroleum products // International Oil Spill Conference, IOSC. 2005. P. 7852.
3. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта. Москва – Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2005. 528 с.
4. Zaloznaya E.P., Grigirov V.V., Grigiryev G.V., Ras-kach O.V. The use of natural sorbents to clean oily wastewater in the reservoir pressure maintenance systems // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. No. 7 (6). P. 679–684.

5. Galblaub O.A., Shaykhiev I.G., Stepanova S.V., Timirbaeva G.R. Oil spill cleanup of water surface by plant – based sorbents: Russian practices // Process Safety and Environmental Protection. 2016. No. 101. P. 88–92.
6. Sundaravadivelu D., Suidan M.T., Venosa A.D., Rosales P.I. Characterization of solidifiers used for oil spill remediation // Chemosphere. 2016. No. 144. P. 1490–1497.
7. Adebajo M.O., Frost R.L., Klopogge J.T., Carmody O. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties // Journal porous materials. 2003. V. 10. P. 159–170.
8. Sayed S.A., Zayed A.M. Investigation of effectiveness of some absorbent materials in oil spill clean-ups // Desalination. 2006. V. 194. P. 90–100.
9. Rajakovic V., Aleksic G., Radetic M., Rajakovic Lj. Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials // Journal of hazardous materials. 2007. V. 143. P. 494–499.
10. Motoyuki S. Adsorption engineering. Tokyo: Kodansha LTD. Amsterdam: Elsevier science publishers, 1990. 295 p.
11. Jacques F. Physical adsorption: experiment, theory and applications. Springer, 1997. 619 p.
12. Ягафарова Г.Г., Рахматуллин В.Р., Рахматуллин Д.В., Ягафаров И.Р., Московец А.В., Сафаров А.Х. Способ утилизации отходов бурения // Патент Российской Федерации 2413835. Заявка: 20091379443/03, 13.10.2009. Дата публикации: 10.03.2011. Бюл. № 7. 7 с.
13. Логунова Ю.В. Совершенствование технологии и оборудования для обезвреживания нефтезагрязнённых материалов методом реагентного капсулирования: Дис. ... канд. техн. наук. Омск: ОГТУ. 2009. 148 с.
14. Gao P., Zhang Y., Zhao L. Synthetic zeolites derived from fly ash as effective mineral sorbents for diesel fuel spill remediation // Clay and Clay Minerals. 2016. No. 64 (5). P. 552–559.
15. Степанова С.В., Кондаленко О.А., Трушков С.М., Доможиров В.А. Ликвидация разливов нефти сорбционным методом с применением новых материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 10. С. 159–160.
16. Сироткина Е.Е., Борило А.В. Способ получения сорбента для очистки водной поверхности и почвы от нефти и нефтепродуктов // Патент Российской Федерации 2463106. Заявка: 201111226/05, 24.03.2011. Дата публикации: 10.10.2012. Бюл. № 28.
17. Хоанг К. Б., Тёмкин О.Н., Полникова Т.И., Валитова Э.Р., Каляя О.Л., Кузнецова Н.А. Способ получения плавающего углеродного сорбента для очистки гидросферы от нефтепродуктов // Патент Российской Федерации 2527095. Заявка: 2012153888/05, 13.12.2012. Дата публикации: 27.08.14. Бюл. № 24.
18. Голубчиков М.А. Очистка сточных вод от нефтепродуктов модифицированными адсорбентами на основе карбонатного шлама: Дис. ... канд. техн. наук. Казань: КГЭУ. 2015. 154 с.

19. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А., Макарычева А.И. Способ получения сорбента для очистки воды от углеводородов и их производных // Патент Российской Федерации 2579123. Заявка: 14.11.2014. Дата публикации: 27.03.16. Бюл. № 9.

20. Губкина Т.Г., Беляевский А.Т., Маслобоев В.А. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами // Вестник МГТУ. Т. 14. № 4. С. 767–773.

21. Глазунова И.В. Абсорбционно-структурные характеристики каолинита, модифицированного органосилоксанами: Дис. ... канд. хим. наук. Липецк: ЛПТУ. 2003. 155 с.

22. Shtyka O.S., Blaszczyk M.M., Sek J.P. Analysis of emulsions concentration changes during imbibition in porous sorbents // International Journal of Environmental Science and Technology. 2016. No. 13 (10). P. 2401–2414.

References

1. Kudaybergenov K.K. Development and study of carbonized sorbents for water purification from oil pollution: Dis. ... d-ra filosofii. Almaty: Kazakhskiy natsionalnyy universitet. 2012. 101 p. (in Russian).

2. Flaherty L.M., Jordan J.M. Sorbent performance study for crude and refined petroleum products // International Oil Spill Conference, IOSC. 2005. P. 7852.

3. Kamenshchikov F.A., Bogomolnyy E.I. Removal of oil products from the water surface and soil. Moskva – Izhevsk: Institut kompyuternykh issledovaniy. 2005. 528 p. (in Russian).

4. Zaloznaya E.P., Grigorov V.V., Grigoryev G.V., Raskach O.V. The use of natural sorbents to clean oily wastewater in the reservoir pressure maintenance systems // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. No. 7 (6). P. 679–684.

5. Galblaub O.A., Shaykhiev I.G., Stepanova S.V., Timirbaeva G.R. Oil spill cleanup of water surface by plant – based sorbents: Russian practices // Process Safety and Environmental Protection. 2016. No. 101. P. 88–92.

6. Sundaravadevelu D., Suidan M.T., Venosa A.D., Rosales P.I. Characterization of solidifiers used for oil spill remediation // Chemosphere. 2016. No. 144. P. 1490–1497.

7. Adebajo M.O., Frost R.L., Klopogge J.T., Carmody O. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties // Journal porous materials. 2003. V. 10. P. 159–170.

8. Sayed S.A., Zayed A.M. Investigation of effectiveness of some absorbent materials in oil spill clean-ups // Desalination. 2006. V. 194. P. 90–100.

9. Rajakovic V., Aleksic G., Radetic M., Rajakovic Lj. Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials // Journal of hazardous materials. 2007. V. 143. P. 494–499.

10. Motoyuki S. Adsorption engineering. Tokyo: Kodansha LTD. Amsterdam: Elsevier science publishers, 1990. 295 p.

11. Jacques F. Physical adsorption: experiment, theory and applications. Springer, 1997. 619 p.

12. Yagafarova G.G., Rakhmatullin V.R., Rakhmatullin D.V., Yagafarov I.R., Moskovets A.V., Safarov A.Kh. Method of disposal of drilling wastes // Patent RU 2413835 C1. Application: 20091379443/03, 13.10.2009. Date of publication: 10.03.2011. Bull. 7 (in Russian).

13. Logunova Yu.V. Improvement of technology and equipment for neutralization of oil-contaminated materials by chemical encapsulation: Dis. ... kand. tekhn. nauk. Omsk: Omskiy gosudarstvennyy tekhnicheskiy universitet. 2009. 148 p. (in Russian).

14. Gao P., Zhang Y., Zhao L. Synthetic zeolites derived from fly ash as effective mineral sorbents for diesel fuel spill remediation // Clay and Clay Minerals. 2016. No. 64 (5). P. 552–559.

15. Stepanova S.V., Kondalenko O.A., Trushkov S.M., Domozhirev V.A. Elimination of oil spills by sorption method using new materials // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2011. No. 10. P. 159–160 (in Russian).

16. Cirotkina E.E., Borilo A.V. A method for producing sorbent for cleaning the water surface and soil from oil and oil products // Patent RU 2463106 C1. Application: 2011111226/05, 24.03.2011. Date of publication: 10.10.2012. Bull. 28 (in Russian).

17. Khoang K. B., Temkin O.N., Polnikova T.I., Valitova E.R., Kaliya O.L., Kuznetsova N.A. A method of producing a floating carbon sorbent for purification of water from petroleum products // Patent RU 2527095 C 1 Application: 2012153888/05, 13.12.2012. Date of publication: 27.08.14. Bull. 24 (in Russian).

18. Golubchikov M.A. Wastewater treatment from oil products by modified adsorbents based on carbonate sludge: Dis. ... kand. tekhn. nauk. Kazan: Kazanskiy gosudarstvennyy energeticheskiy universitet. 2015. 154 p. (in Russian)

19. Slizhov Yu.G., Gavrilenko M.A., Makarycheva A.I. A method for producing sorbent for purification of water from hydrocarbons and their derivatives // Patent RU 2579123 C 1. Application: 14.11.2014. Date of publication: 27.03.16. Bull. 9 (in Russian).

20. Gubkina T.G., Belyayavskiy A.T., Maslobovav V.A. Methods for obtaining hydrophobic sorbents of oil by modification of the surface of vermiculite by organosiloxanes // Vestnik MGTU. V. 14. No. 4. P. 767–773 (in Russian).

21. Glazunova I.V. Absorption and structural characteristics of kaolinite modified by organosiloxanes: Dis. ... kand. khim. nauk. Lipetsk: Lipetskiy gosudarstvennyy tekhnicheskiy universitet. 2003. 155 p. (in Russian).

22. Shtyka O.S., Blaszczyk M.M., Sek J.P. Analysis of emulsions concentration changes during imbibition in porous sorbents // International Journal of Environmental Science and Technology. 2016. No. 13 (10). P. 2401–2414.

Technology for conversion of whey into organic-mineral fertilizers with amino acids

© 2018. Yu. N. Terentyev¹, N. V. Syrchina², T. Ya. Ashikhmina^{2,3},
A. V. Sazanov², M. L. Sazanova², V. A. Kozvonin², D.V. Petukhov²,

¹JSC “Energogazinzhiniring”, ORP KCh,
23 Lunacharsky St., Kirovo-Chepetsk, Russia, 613050,

²Vyatka State University,

36 Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

³Institute of Biology of Komi Scientific Centre

of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,

28 Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 167982,

e-mail: usr11759@vyatsu.ru, teryun@yandex.ru

Rational processing of whey is one of the most important problems of the dairy industry. Less than 50% of this waste is processed in Russia. Unprocessed whey is discharged into the sewage systems, which significantly increases the degree of contamination of the process waste water. Basically, processing of whey in commodity products is limited by economic factors. At the enterprises of small and average capacity high costs of introducing processing technologies do not pay off proceeds from realization of the received products. The authors of the research have used the method of cryogenic concentration (freezing) which provided the complete conservation of bioactive substances (proteins, vitamins, enzymes) in whey. Proteins of the received concentrate were subjected to enzymatic hydrolysis to free amino acids. The mineral salts complex (which contains plant-available forms of nitrogen, phosphorus, potassium, magnesium and trace elements) was dissolved in the hydrolysate. As a result, the researchers have got a marketable product – liquid organic-mineral fertilizer with natural amino acids. Whey-fraction that remained after cryogenic concentration contained no more than 1.2% of dry substances. For its removal there was used glauconite-containing eifel as sorbent (the waste of phosphorite ore enrichment, it is a quartz-glauconite sand containing up to 45% glauconite). The waste sorbent was dried up and used as the second commercial product – solid organic-mineral fertilizer (S-OMF). The S-OMF included only natural ingredients, which made this product suitable for use as a fertilizer in natural farming systems.

The simplicity and high market value of the received marketable products make it economically viable to introduce the proposed technology into practice. The calculated payback period of the offered technology at the enterprises of a mean power is less than two years.

Keywords: whey, organic-mineral fertilizers, fertilizers with amino acids, sorbents, glauconite, non-waste technologies.

Whey is the main residue left after the processing of milk into cheese (cheese whey), curd (curd whey), casein (casein whey). The chemical composition of the residue mainly depends on the quality of the source raw material, the technology of its processing, and the characteristics of the products obtained. The main components of whey are lactose, proteins, fats, organic acids, inorganic compound and vitamins. The total concentration of solids in whey is on average 5.5–7.0%, i.e. more than 40% of the dry substances contained in natural cow milk become residue. The valuable chemical composition makes whey a promising raw material for recycling. Currently, there are technologies that allow to process whey into dry or condensed foods, to isolate lactose, protein components, vitamins from lactose, to produce lactic acid, ethanol, food and feed additives, sports and health food supplements, various drinks, biodegradable polymers, nutrient media for microorganisms

and other products [1–3]. Despite the wide possibilities for organizing whey processing, the problem of rational utilization of residue is still far from the solution and remains one of the most important problems of the dairy industry. The transition to non-waste technologies is a fundamental element of the successful development of the national economy and the most important condition for protecting the environment from pollution [4].

According to various estimates, Russia process from 20 to 50% of whey. Unprocessed whey goes to the sewage system, which leads to a significant increase in the degree of contamination of technological waste water of milk processing plants with biodegradable substances [5–7]. The discharge of whey into the sewage system causes a sharp increase in the chemical and biochemical consumption of runoff oxygen, since up to 50 dm³ of oxygen is necessary to oxidize 1 dm³ of whey in sewage waters [8]. Pollution of sewage with

they leads to disruption of the normal operation of treatment facilities, as this residue worsen sedimentation properties of activated sludge [9, 10].

Volumes of unutilized whey can be estimated from the amount of cheese and cottage cheese produced in the country. In 2015, the Russian Federation produced 1375 thousand tons of cottage cheese, cheese and cheese products [11]. In 2016 and 2017, according to the Milknews Analytical Center, the volume of cheese production slightly increased (by 2% in 2016 and 4% in 2017) [12]. With such volumes of production, the mass of whey should be 11.5 million tons. Assuming that about half of whey (about 6 million tons) goes into the sewage system, the level of environmental pollution is very significant. Economic losses from the loss of valuable secondary raw materials is also very significant, as the loss of 6 million tons of whey is equivalent to a loss of 2.5 million tons of milk (8% of the total milk produced in Russia in 2016).

Analysis of the current situation shows that the implementation of technologies for the complete processing of whey has economic prospects only at large dairy processing enterprises. The introduction of appropriate technologies at small enterprises is limited by such factors as high costs for the acquisition and maintenance of equipment; extremely limited shelf life of whey; low content of solids; complex and unstable chemical composition of the corresponding secondary raw materials; a limited sales market for whey processing products; insignificant profit in comparison with expenses for residue processing. Inclusion of natural whey in rations of agricultural animals is also usually not justified due to the high costs of transporting a low-concentrated product and its rapid microbiological damage.

This situation requires the development of new technologies of whey recycling suitable for small and medium-sized enterprises. One of the possible directions of processing whey can be its use for the production of organomineral fertilizers. A number of domestic and foreign scientists prove the prospects of this direction in their researches [13–16].

Features of the chemical composition make it possible to use whey as a source of amino acids and other biologically active substances that have a positive effect on the growth and development of plants (succinic and chlorogenic acids, vitamins, enzymes, carbohydrates, etc.). The demand for fertilizers with biologically active components has increased significantly in recent years. The use of such fertilizers contributes to an increase in the yield of agricultural plants, ensure high quality of cultivated products, shorten maturation

periods, increase plant resistance to unfavorable environmental conditions [17, 18]. Prices for fertilizers containing amino acids as biologically active components are significantly higher than prices for such products as whey powder or food lactose. In 2017 wholesale prices for food lactose were 60–80 rubles/kg, for whey powder – 45–60 rubles/kg. At the same time fertilizer with Aminoazol amino acids (Lebozol Dünger GmbH, Germany) was sold at a price of 990 rubles for 500 ml; fertilizer Quantum-AminoMax (Amino acids) (NPK “Kvadrat”, Ukraine) at a price of 550 rubles per liter; Radifarm (Valagro, Italy) at a price of 462 rubles for 100 ml [12]. Thus, the development and implementation of low-cost technologies for the production of organo-mineral fertilizers with amino acids based on whey can be of great interest to enterprises both from the ecological and economic point of view.

The purpose of the research is to develop a technology for processing whey into organo-mineral fertilizers with amino acids suitable for use in low and medium milk processing plants.

The tasks of the research are:

- to develop a non-waste technological scheme for processing whey into organo-mineral fertilizers containing a complex of amino acids and other biologically active substances. To ensure the maximum extraction of solids from whey, the process flow diagram should include a step of concentrating the initial waste in order to process the concentrate obtained into a liquid organomineral fertilizer (L-OMF) and a sorptive post-treatment of a low concentration whey fraction, followed by using the spent sorbent as a solid organomineral fertilizer (S-OMF).

- to determine the optimal way of preparing the components extracted from whey in order to add liquid organomineral fertilizers in the composition ;

- to determine the composition of mineral components that allow to obtain a balanced and stable organomineral fertilizer during storage;

- to choose a sorbent for post-treatment of low-concentration whey fraction. The spent sorbent should be suitable for use as a fertilizer;

- to perform calculations that allow to assess the economic feasibility of introducing the developed technology into practice.

Materials and methods

For our experiments we used curd whey obtained from one of the milk processing enterprises of the Kirov region. Table 1 gives data on the chemical composition of whey.

Table 1

Chemical composition of curds

Indicators	Value	Methods of analysis
Acidity active, pH	4.9±0.1	Potentiometric method, according to GOST 32892-2014. Milk and dairy products. Method for measuring active acidity (with amendment)
Acidity total (titrated), °T	69±2	Titrimetric method, according to GOST 3624-92. Milk and dairy products. Titrimetric methods for measuring acidity
Total solids content, %	6.8±0.4	Gravimetric method, according to GOST 3626-73. Milk and dairy products. Methods for measuring moisture and dry matter
Protein content, %	1.7±0.1	Kjeldahl method, according to GOST R 53951-2010. Dairy products, dairy components and milk-containing products. Determination of the mass fraction of protein by the Kjeldahl method
Sugar content, %	4.8±0.2	Iodometric method, according to GOST R 54667-2011. Milk and milk processing products. Methods for determining the mass fraction of sugar
Fat content, %	0.12±0.01	Acid method, according to GOST 5867-90. Milk and dairy products. Methods for measuring fat
Calcium content, мг/кг	480±14	Titrimetric method, according to GOST R 55331-2012. Milk and dairy products. Titrimetric method for measuring calcium content

Table 2

Bacteriological characteristics of whey sample*

Microorganisms	Duration of storage, days	
	2	4
	Number of microorganisms, thousand cells / cm ³	
Lactic Acid Bacteria		
– mesophilic	4984	9915
– aroma forming	1.13	0.98
– thermophilic	45.92	58.8
Acetic acid bacteria	0.62	1.47
Group of <i>E. coli</i>	4.81	6.47
Yeast, mold micromycetes	894	4497

Note: “*” – microbiological research of whey was made according to standard methods used in the dairy industry [19].

Table 2 gives data on the microbiological contamination of whey used in the research.

Microbiological composition of whey is quite diverse. It leads to rapid deterioration of residue during storage in processing conditions. However, microorganisms found in whey are not dangerous in terms of bacterial pollution of the environment. It should be noted that the composition of whey microflora depends on the spectrum of microorganisms present in the source raw material, the leaven used, features of the technological process and compliance with the sanitary standards for the production of dairy products [20].

To increase the content of dry substances in whey, the cryoconcentration (freezing) method was used. The initial whey was frozen at -15 °C. When 85–87% of the whey get solid, the remaining (unfrozen) part was drained and used for further processing into a liquid organomineral fertilizer. The content of dry matter in the unfro-

zen fraction (concentrate) was 30±2%. We chose the method of cryoconcentration due to the fact that, unlike evaporation and drying methods, low-temperature technologies allow to provide the most complete preservation of biologically active substances (proteins, vitamins, enzymes) contained in whey [21].

While melting, the frozen part of whey was divided into two fractions with a solids content of 6.0 to 0.4% and 1.2 to 0.1%. A more concentrated fraction was used for further concentration by the freezing method [22]. A less concentrated fraction was passed through a sorption column to maximize the removal of solids. The fraction of the low concentration fraction was 10% of the total mass of the cryoconcentrated whey.

As a sorbent for removal of residual solids from whey, we used the glauconite-containing efel – a waste of phosphate after processing at the Verkhnekamsk phosphorite mine. The com-

position of the efel included (% by weight): Al_2O_3 – 2.3; MgO: – 0.9; K_2O – 1.4; Fe_2O_3 – 4.4; SiO_2 – 49.3; CaO – 41. The content of glauconite in the ephel was $40 \pm 5\%$. The content of heavy metals (Cu, Zn, Hg, Cd) and arsenic did not exceed the content of these elements in phosphorite flour. To obtain data on the elemental composition of the efel, we used an atomic-emission method with inductively coupled plasma.

The choice of a sorbent for isolating dry substances from a low concentration whey fraction was due to the following reasons:

- composition which allows to use efel as agro-ore;
- size of particles allows to use it as a sorbent;
- low cost and availability;
- sorption properties concerning a wide range of organic and inorganic components;
- having calcareous components in the sorbent composition which are necessary for neutralization of acids contained in whey.

During the sorption of solids from whey, the glauconite-containing sorbent was enriched with nitrogen-containing components, which increased the value of this material as a fertilizer.

The spent sorbent was dried in a thermostat at a temperature of 104 ± 1 °C to a residual moisture content of 11–12%. The dried form was a loose material suitable for adding to the soil without further processing.

For the hydrolysis of proteins in whey concentrate, a chymotrypsin enzyme was used [23]. Before adding the enzyme, the concentrate was neutralized with a solution of potassium hydroxide to pH 7.5. The choice of chymotrypsin is due to the high selectivity of this enzyme to whey proteins, as well as the virtual absence of analogues with necessary properties and affordable cost.

Potassium sulfate (source of potassium and sulfur), potassium dihydrogenphosphate (source of potassium and phosphorus), ammonium nitrate (source of nitrogen), magnesium sulfate (magnesium source), were used as the mineral components included in the hydrolyzate of whey; and sulfates of copper(II), zinc and manganese (II) were sources of microelements. The amino acids obtained during the proteolysis of whey proteins allowed the transfer trace elements to a complex-bound (chelate) state, which increased their biological activity [24].

Mineral components were added to the whey hydrolyzate in a crystalline form and mixed until the crystals dissolved completely. The prepared composition was settled for 24 hours and then filtered with a vacuum filter.

Results and discussion

The finished form of liquid organomineral fertilizer obtained by the proposed method was a clear solution of turquoise color with a light smell of whey. The total content of dry substances was $56 \pm 3\%$. The pH of the finished form was within 5.0–5.5. The content of amino acids determined by the method of high-performance liquid chromatography was $4.1 \pm 0.3\%$.

The introduction of mineral salts into whey hydrolyzate provided the effect of conservation of the organic matrix of L-OMF. In the conditions of high osmotic pressure created by a complex of mineral salts, the reproduction of bacterial flora is impossible, therefore the final product was not subjected to microbiological damage. Fertilizer was stable during storage for 6 months at a temperature of 22 ± 3 °C.

Based on the results of laboratory experiments, we created a technological scheme for processing whey into liquid and solid organomineral fertilizers (Fig.).

According to the proposed scheme, whey, which is formed during the processing of milk, is sent to a special container – a storage reservoir of a 24-hour whey stock with a volume of $50 m^3$. From the storage tank, whey is pumped into a tank for freezing. Freezing is carried out by immersion coils at the temperature of direct brine -20 °C and reverse brine -17 °C. Freezing of the main body of water occurs within 8–10 hours, while the dissolved substances in whey are concentrated in the liquid phase. The resulting concentrate is drained into a pre-freezer with a volume of $30 m^3$. The freezer is equipped with coils, which are fed with a cold brine to freeze the remaining water for 2–4 hours. The brine heated in the freezer is sent to a heat exchanger-evaporator of an ammonia refrigerating machine with a cooling capacity of 800 kW for cooling in the forced circulation circuit.

After freezing the water and draining the unfrozen concentrate, a hot brine is fed into the pre-freezing coil to thaw the ice. The cooled brine is sent to a heat exchanger in which it is heated by heating water to 50 °C. From the heat exchanger, the brine is fed into the forced circulation circuit of the hot brine. The thawed ice is sent to a melt water collector with a volume of $40 m^3$.

Drain of the unfrozen whey concentrate into a collector occurs with the help of a heating coil. The volume of the collection is $10 m^3$. The concentrate, heated to room temperature, by a centrifugal pump is pumped to the fermentation hydrolysis reactor with a volume of $10 m^3$.

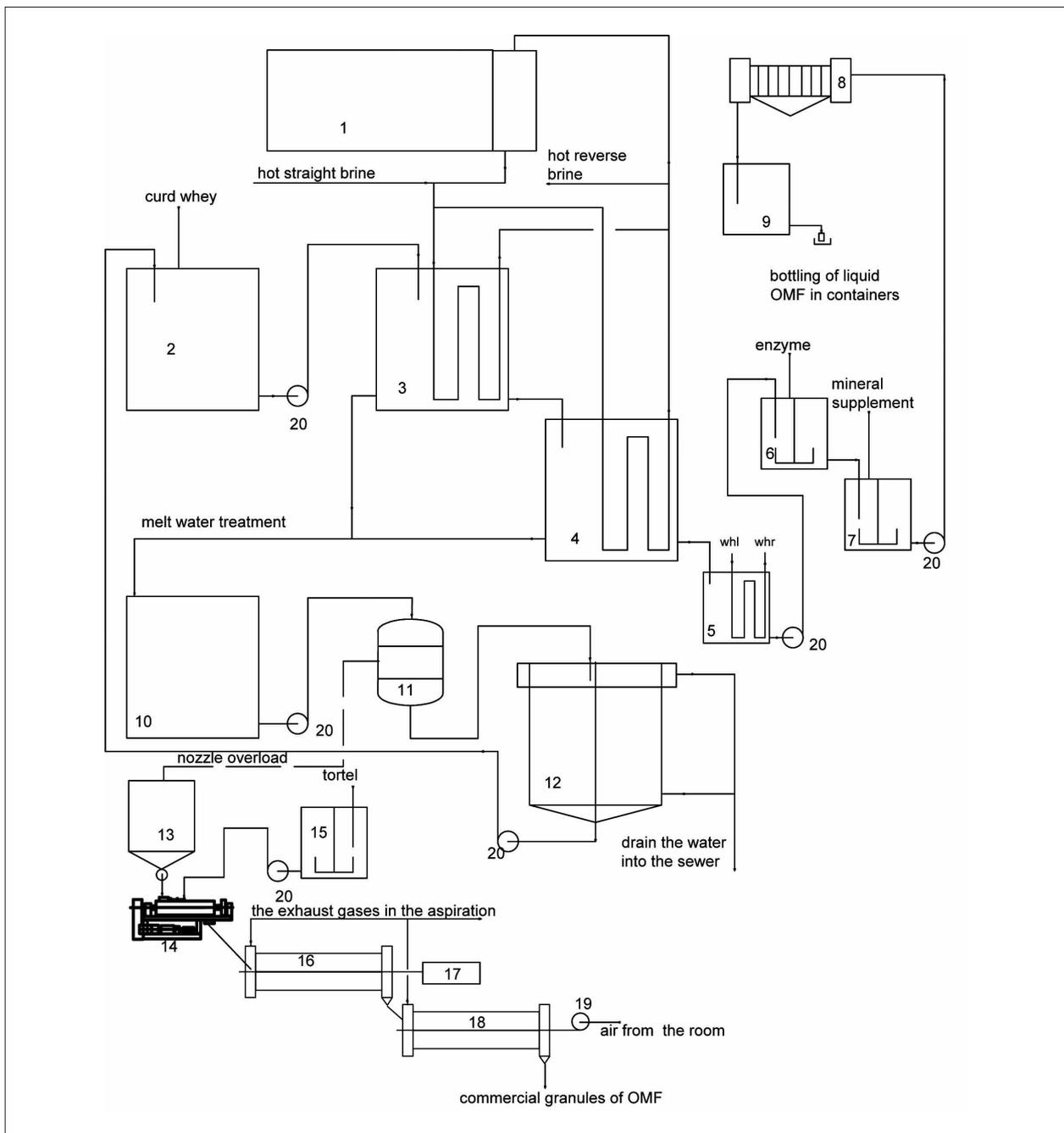


Fig. Technological scheme for processing of whey into organic-mineral fertilizers with amino acids: 1. Ammonia refrigerator. 2. Collector of the initial serum. 3. 1st stage freezer. 4. 2nd stage freezer. 5. Collector with concentrate preheater. 6. Reactor of enzymatic hydrolysis. 7. Reactor additives. 8. Filter press. 9. Collection of liquid OMF 10. Collector of thawed whey. 11. Packing filter with glauconite. 12. Radial settler. 13. Hopper waste bunker. 14. Turbofast mixer-granulator. 15. Collector of peat binder. 16. Drum dryer granules. 17. Gas heater. 18. Drum-freezer granules. 19. Blowing fan. 20. Pump.

The reactor is equipped with a stirrer, which allows to mix the concentrate with the addition of components neutralizing excess acidity and proteolytic enzymes. Dosage of alkaline components and enzyme preparations is carried out manually. The hydrolyzate from the reactor is drained into a collector with a mixer of 10 m³ volume for mixing with mineral salts. Mineral salts in the hydrolyzate are dosed by hand. The

components are mixed until the salts are completely dissolved.

The resulting liquid fertilizer is pumped by a centrifugal pump to a filter press for control filtration. The filtrate is fed to the pressure tank, from which it is bottled.

The melt water (low concentration whey fraction) is pumped out for sorption cleaning by a centrifugal pump. Removal of the residual

quantity of the dissolved components from this fraction is carried out by the method of filtration under pressure on a packed filter with a glauconite ephel nozzle. The volume of the packed filter is 5 m³, the diameter is 2 m.

Before draining into the sewage system, the filtrate is sent to a sump with a volume of 50 m³. The resulting sediment from the cone bottom of the settler is pumped out to the collection of 24-hour storage of whey, and the clarified water is drained into the sewage system.

The spent sorbent from the packed filter is discharged into the collector and fed to a turbo-plastic mixer-granulator for producing fertilizer grits (S-OMF). As a binder at this stage, peat gels are used (peat processing product by the method of mechanical activation). The resulting grits are dried in a drum dryer and then cooled from 100 °C to 40 °C in an air cooler. The finished product is packaged in bags and sent for sale as a granular organomineral fertilizer.

The feasibility of implementing the proposed technology in production is confirmed by calculations. Assuming that the company will process 50 tons of whey per day and receive 10 tons of L-OMF, the payback period of all costs will be about two years, and the net profit from the sale of fertilizers is more than 20 million rubles a year. The corresponding calculations are given below.

Cost of the project are:

- costs for the acquisition and installation of equipment – 25.6 million rubles (the cost of a refrigeration unit is 10 million rubles; capacity and heat exchange equipment, circulating pumps is 6 million rubles; electrical equipment, instrumentation, automation, water supply and water disposal is 9.6 million rubles);

- costs of raw materials (excluding whey) are 100 thousand rubles per ton of finished product (mineral components, enzymes, sorbent);

- rent is not included in the cost of the project, as it is assumed that there are free production areas in the enterprise.

Income of the project is:

- reduction of payments for dumping of whey into the sewerage (according to calculations, the cost of daily dumping of fifty tons of whey into the sewer is 9.4 million rubles per year and includes water costs for dilution of whey up to normative indices of the pollutants content, as well as the cost of processing sewage effluent at sewage treatment plants of communal systems);

- revenue from the sale of L-OMF is approximately 912.5 million rubles per year (sale of 10 tons of L-OMF per day at a price of 250 000 rubles per ton during the year). If we assume

that the net profit from the fertilizer sales does not exceed 10% (taking into account the costs of raw materials, energy carriers, staff salaries, tax deductions, product certification, etc.), and the volume of fertilizer sales does not exceed 10% (since the demand for this fertilizer is not fully understood and additional expenses for marketing activities will be required, as well as the development of a dealer network), then in this case the net profit of the enterprise will be about 10–12 million rubles a year.

The total income from the sale of fertilizers and the reduction of payments for the discharge of whey into the sewage system is approximately 20 million rubles per year, i.e. all the cost of equipment, documentation and marketing preparation of a new product should be paid off in about 18 months.

Additional income can be obtained from the sale of S-OMF. It can be used as a natural fertilizer for local needs.

Conclusion

The present research shows that whey is a valuable raw material for processing it into organomineral fertilizers containing a complex of biologically active substances (amino acids, vitamins, enzymes, salts of organic acids, etc.). To increase the concentration of dry substances in whey, the cryoconcentration method can be used which prevents the destruction of the corresponding organic components in the source material and increases the dry matter content to 30%. The enzyme chymotrypsin can be used for the hydrolysis of protein components in the cryoconcentrate.

Unlike other types of organic raw materials used for the production of organomineral fertilizers with amino acids, whey contains lactose. The presence of lactose in the whey concentrate contributes to the beneficial effect of the finished form of fertilizer on the complex of soil microorganisms possessing economic-useful traits, which significantly increases the value of fertilizer.

Dissolution of salts used as mineral fertilizers in whey hydrolyzate allows to obtain a wide range of fertilizers adapted for different cultures and different types of soils. The mineral complex of salts allows not only to vary properties and purpose of fertilizers, but also provides a preservative effect and stability of the agricultural product during storage.

To isolate dry components from the low concentration whey fraction, a sorption method

can be used. The use of glauconite concentrate as a sorbent possessing a complex of valuable agrochemical properties makes it possible to use the spent sorbent as an effective organomineral fertilizer for local application to the soil or as an additive to artificial soils.

The proposed technological scheme of whey processing can be implemented at milk processing plants of small and medium capacity. The introduction of the technology of whey processing into fertilizer will allow to significantly reduce the pollution of the environment by the enterprises of the dairy industry and to obtain additional income.

References

1. Koller M., Salerno A., Muhr A., Reiterer A., Chielini E., Casella S., Horvat P., Braunegg G. Whey lactose as a raw material for microbial production of biodegradable polyesters [Internet resource] <http://dx.doi.org/10.5772/48737> (Accessed: 15.06.2018).
2. Božanić R, Barukčić I, Jakopović K., Tratnik L. Possibilities of whey utilisation // *Austin J. Nutri Food Sci.* 2014. No. 2 (7). P. 1036.
3. Lustrato G., Salimei E., Alfano G., Belli C., Fantuz F., Grazia L., Ranalli G. Cheese whey recycling in traditional dairy food chain: effects of vinegar from whey in dairy cow nutrition // *Special issue on Vinegar and Other products (acetic acid bacteria)*. 2013. V. 2. No. 1. P. 1.
4. Sazanov A.V., Syrchina N.V., Ashihmina T.Ya., Kozvonin V.A. Production of bioorganomineral fertilizers as the direction of realization of wastefree technologies in pig-breeding // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekhologiya*. 2017. No. 3. P. 85–90 (in Russian) .
5. Timkin B.A., Lazarev V.A., Minuhin L.A. Pressure-membrane whey processing technology as a factor of regional food security // *Izvestiya Ural'skogo gosudarstvennogo ehkonomicheskogo universiteta*. 2013. No. 3–4 (47–48). P. 130–135 (in Russian).
6. Danilovich D.A. Intensification of wastewater treatment of dairy enterprises under anaerobic conditions: Diss. ... kand. tekhn. nauk. Moskva. 2005. 215 p. (in Russian).
7. Dorohova A.S., Shchetinin M.P. Production and processing of whey in Russia and the Altai Territory // *Polzunovskij Vestnik*. 2013. No. 3–4. P. 80–84 (in Russian).
8. Maksimyuk N.N., Denisenko A.N., Misak D.S. Biotechnological aspects of processing of protein waste of animal origin // *Fundamental'nye issledovaniya*. 2006. No. 9. P. 44–45 (in Russian).
9. Epoyan S., Fomin S., Fomina I. Intensification of biological sewage treatment of milk processing plants // *MOTROL. Commission of motorization and energetics in agriculture*. 2013. V. 15. No. 6. P. 133–140.
10. Ghaly A.E., Mahmoud N.S., Rushton D.G., Arab F. Potential environmental and health impacts of high land application of cheese whey // *American J. of Agricultural and Biological Science*. 2007. No. 2. P. 106–117.
11. Russia in figures. 2016: coll. of articles. Moskva: Rosstat, 2016. 250 p. (in Russian).
12. Cheese production in Russia in 2017 will grow by 4%. *Novosti molochnogo rynka* [Internet resource] http://milknews.ru/index/novosti-moloko_15736.html (Accessed: 01.06.2018) (in Russian).
13. Pashkova G.I., Kuz'minyh A.N. Influence of whey solutions and growth stimulants on productivity and quality of grain of spring wheat // *Agrarnaya nauka Evro-Severo-Vostoka*. 2016. No. 2 (51). P. 9–14 (in Russian).
14. Plyushch E.V. Technology development for obtaining plant growth regulators from whey using electroactivated water, sorption and fermentation processes: Diss. ... kand. tekhn. nauk. Stavropol. 2005. 162 p. (in Russian).
15. Gagnonand B., Berrouard S. Effects of several organic fertilizers on growth of greenhouse tomato transplants // *Can. J. Flant Sci.* 1994. No. 74 (4). P. 167–168.
16. Lehrsch G.A., Robbins C.W. Cheese whey effects on surface soil hydraulic properties // *Soil Use and Management*. 1996. No. 12. P. 205–208.
17. Mervat S. Sadak, Magdi T. Abdelhamid, Schmidhalter U. Effect of foliar application of aminoacids on plant yield and some physiological parameters in bean plants irrigated with seawater // *Acta Biol. Colomb.* 2015. V. 20. No. 1. P. 140–152.
18. Selivanova M.V., Romanenko E.S., Sosyura E.A., Esaulko N.A., Ajsanov T.S. Productivity of tomatoes when using trace elements and biologically active substances // *Agrosnabforum*. 2017. No. 8 (156). P. 58–62 (in Russian).
19. Bannikova L.A., Koroleva N.S., Semenihina V.F. Microbiological bases of dairy production: directory. Moskva, 1987. 400 p. (in Russian).
20. Zalashko M.V. Biotechnology for whey processing. Moskva: Agropromizdat, 1990. 192 p. (in Russian).
21. Shamarov M.V., Luginin M.I. Low-temperature concentration // *Pishchevaya industriya*. 2011. No. 4/9. P. 65–66 (in Russian).
22. Janson J. C., Ersson B., Porath J. The concentration of protein solutions by normal freezing // *Biotechnology and Bioengineering*. January 1974. V. 16. No. 1. P. 21–39.
23. Custódio M.F., Goulart A.J., Marques D.P., Giordano R.C., Giordano R.L. C., Monti R. Hydrolysis of cheese whey proteins with trypsin, chymotrypsin and carboxypeptidase // *A Alim. Nutr., Araraquara. Abr./jun.* 2005. V. 16. No. 2. P. 105–109 (in Spanish).
24. Vildflush I.R., Tsyganov A.R., Murzova O.V., Tsuyko S.R. Efficiency of new fertilizers and growth regulators forms applications for cultivation of winter wheat, hullless and chaffy oat // *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Agrarian series*. 2017. No. 2. P. 58–67 (in Russian).

Оценка загрязнения почв рекреационных территорий промышленного города соединениями тяжёлых металлов и мышьяка

© 2018. Т. А. Трифонова, д. б. н., профессор,
А. А. Подолец, эколог, инженер,
О. Г. Селиванов, инженер-исследователь,
А. А. Марцев, к. б. н., эколог,
А. А. Подолец, студентка,
Владимирский государственный университет
им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых,
600000, Россия, г. Владимир, ул. Горького, 87,
e-mail: aleksei_podolec@mail.ru

В статье представлены результаты определения валового содержания тяжёлых металлов (ТМ) и мышьяка в городских почвах рекреационных территорий г. Кольчугино Владимирской области. Наиболее загрязнены рекреационные территории города, которые находятся рядом с промышленной зоной и в центральном районе. Содержащиеся в почвах города Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co и Cr, согласно проведённому пространственному корреляционному анализу находятся примерно в равных соотношениях на всех реперных участках, что может свидетельствовать о совместном поступлении этих поллютантов. С целью получения научно-обоснованных результатов антропогенного накопления ТМ и мышьяка в почве, был проведён анализ отношения содержания поллютантов в верхнем слое к его содержанию в нижнем по коэффициенту радиальной дифференциации (R). Установлено, что поллютанты концентрируются главным образом в верхних слоях почвы, а их накопление имеет антропогенный характер. Для выявления приоритетных загрязнителей использовался показатель накопления (Пн), который убывает в ряду: Cu > Zn > Pb > Ni > As > Co = Cr > V > Sr. По рассчитанному уровню загрязнения почвенного покрова отдельными поллютантами (К_о), были установлены превышения ПДК в следующем ряду: Zn > Cu > As > Pb > Ni. Наибольшие значения коэффициента опасности (К_о) отмечены в районе завода «Кольчугцветмет». Проведённый корреляционный анализ между концентрациями поллютантов выявил статистически достоверные положительные зависимости (p < 0,05) между Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co и Cr. Исходя из этого, можно предположить, что эти элементы поступают в почву города из одного источника.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, серая лесная почва, рекреационные территории, коэффициент радиальной дифференциации, показатель накопления, коэффициент опасности.

Assessment of soil contamination in the recreational areas of the city by the industrial compounds of heavy metals and arsenic

© 2018. T. A. Trifonova, A. A. Podolets, O. G. Selivanov,
A. A. Martsev, A. A. Podolets,
Vladimir State University named after
Alexander Grigorievich and Nikolai Grigorievich Stoletovs,
87, Gorky St., Vladimir, Russia, 600000,
e-mail: aleksei_podolec@mail.ru

The article presents the results of determination of total content of heavy metals (HM) and arsenic in urban soils of recreational areas in the city of Kolchugino of Vladimir Region. The most polluted recreational areas of the city that are close to the industrial area and in the Central area. According to a spatial correlation analysis, the elements Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co and Cr contained in the soils of the city are in approximately equal ratio in all reference areas that may indicate the joint intake of these pollutants. With the aim of obtaining justified results of anthropogenic accumulation of HM and arsenic in the soil, an analysis of ratio of the content of pollutants in the upper layer to its content in the bottom was conducted using the radial differentiation coefficient (R). It is established that the pollutants are concentrated mainly in the upper layers of the soil, and their accumulation has an anthropogenic character. To identify priority of pollutants, the index of accumulation was used, which decreases in the series: Cu > Zn > Pb > Ni > As > Co = Cr > V > Sr. On the calculated level of soil pollution by separate pollutants, the the excess over maximum permissible concentration was revealed in the following series: Zn > Cu > As > Pb > Ni. The highest values of the hazard coefficient were noted in the

area of the plant "Kolchugsvetmet". The correlation analysis between the pollutant concentrations revealed statistically significant positive dependences ($p < 0.05$) between Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co and Cr. Based on this, it can be assumed that these elements enter the soil of the city from one source.

Keywords: heavy metals, gray forest soil, recreational areas, the coefficient of radial differentiation, the rate of accumulation, the hazard ratio.

Антропогенный процесс способствует формированию в урбандиапозах хемозёмов – почв, подвергшихся химическому загрязнению соединениями тяжёлых металлов (ТМ) и мышьяка, содержание которых часто превышает существующие нормативы. В то же время лесопарки, парки и другие рекреационные территории города при разумной их эксплуатации выполняют важные санитарно-гигиенические функции [1, 2]. Так, крупные «клинья» лесопарков могут служить мощными проводниками чистого воздуха в центральные районы города. Воздушные массы в значительной мере очищаются, проходя над лесопарками и парками [3–6].

Наиболее опасными загрязнителями почв промышленных городов России являются соединения ТМ, которые поступают в почву с газопылевыми выбросами промышленных и теплоэнергетических предприятий, а также с выхлопными газами автотранспорта [7, 8].

Большая часть ТМ характеризуется малой подвижностью и высокой аккумулярующей способностью в живых организмах и депонирующих средах (почвы, донные отложения), что приводит к их интенсивному накоплению и длительному сохранению [9, 10]. Период полувыведения из почвы, например, свинца в результате вымывания, потребления растениями, эрозии и дефляции составляет с 740 до 5900 лет, меди – от 310 до 1500 лет, цинка – от 70 до 510 лет, кадмия – от 13 до 110 лет [10, 11].

Опасность загрязнения почв населённых мест высокими концентрациями ТМ заключается в возможности вторичного загрязнения воздуха почвенной пылью. Вместе с растительной продукцией, выращенной на личных приусадебных участках, расположенных в зоне загрязнения, поллютанты могут попадать в организм. В результате воздействия ТМ, угнетается микрофлора и микрофауна почвы, её биохимические процессы, ухудшается состояние растительности этих территорий, что может оказывать негативное влияние на здоровье проживающего здесь населения [12–16]. Поэтому исследование данных территорий на предмет их экологического состояния является актуальной задачей [17].

Цель исследования – оценка уровня загрязнения почв рекреационных территорий

г. Кольчугино Владимирской области ТМ и мышьяком.

Объекты и методы исследования

Объектом данного исследования являются почвы рекреационных территорий г. Кольчугино, в основном это серые лесные почвы. Город Кольчугино является административным центром Кольчугинского района Владимирской области, центром муниципального образования «город Кольчугино», промышленным центром района. Согласно собственным данным [18] и данным Департамента природопользования и охраны окружающей среды Администрации Владимирской области [19], Кольчугинский район является одним из районов области, воздушный бассейн которых ежегодно подвергается серьёзной нагрузке со стороны промышленных предприятий. Загрязнение почв происходит, главным образом, за счёт газопылевых выбросов предприятий: ЗАО «Кольчугцветмет», «АО «Электрокабель Кольчугинский завод», ООО «Кольчугцветметобработка», ЗАО «Кольчуг-Мицар» и отработанных газов автотранспорта.

Определение ТМ проводили рентгенофлуоресценным методом на спектрометре «Spektroskan MAK-S-G» в соответствии с ПНД Ф 16.1.42-04.

Для оценки уровня загрязнения почв поллютантами использовали коэффициент радиальной дифференциации металла по профилю (R), показатель накопления (Пн), коэффициент опасности (К_о).

Для учёта поступления ТМ и мышьяка на поверхность почвы, были использованы коэффициенты радиальной дифференциации поллютантов R относительно почвообразующей породы:

$$R = \frac{C_A}{C_C},$$

где C_A и C_C – содержание металла и мышьяка в верхнем и нижнем горизонтах [20, 21].

Показатель накопления рассчитывали по формуле:

$$Пн = \frac{C_i - C_{\phi}}{C_{\phi}} \cdot 100\%,$$

где C_i – концентрация металла и мышьяка в почве мг/кг, C_{ϕ} – фоновое содержание ТМ и мышьяка в почве мг/кг. Фоновые концентрации ТМ и мышьяка в почве взяты из работы [22].

Коэффициенты опасности рассчитывались по формуле:

$$Ko = \frac{C_i}{ПДК_i},$$

где C_i – концентрация металла и мышьяка в почве, мг/кг, $ПДК_i$ – предельно-допустимая концентрация ТМ и мышьяка в почве, мг/кг [23, 24].

Обработку данных и корреляционный анализ проводили в программе «Statistica». Статистически значимыми признавались результаты с уровнем значимости $p < 0,05$.

Результаты и их обсуждение

Пробы почв для анализа отбирали на реперных участках рекреационных территорий,

расположенных в различных районах города, из горизонта 0–20 и 20–40 см методом конверта в пяти повторностях.

Участок 1 находится в городском парке, он наиболее удалён от городских строений и промышленной зоны. Участок 2 располагается в небольшом сквере на территории центральной районной больницы (ЦРБ). Участок 3 – это небольшая скверовая территория на территории школы № 1. Участок 4 находится в центральном парке «Комсомольский». Участок 5 – скверовая территория у завода «Кольчугцветмет», располагается в непосредственной близости от промышленной зоны. Участок 6 – рекреационная территория школы № 6. Участок 7 – сквер на территории, прилегающей к дому культуры (ДК).

Общий уровень загрязнения почв рекреационных территорий г. Кольчугино ТМ представлен в таблице 1.

Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что выбросы с предприятий города содержат

Таблица 1 / Table 1

Общий уровень загрязнения почв рекреационных территорий г. Кольчугино ТМ и мышьяком / The total level of soil contamination in recreational areas in the city of Kolchugino, heavy metals and arsenic

Участки отбора Selection sites	Гори зонт, см horizon, cm	Содержание ТМ, мг/кг / The contents of HM, mg/kg								
		Sr	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	V
1	0–20	120±3	53±2	8±1	165±4	74±7	36±4	12±1	96±3	63±4
	20–40	123±9	34±4	3,0±2	94±4	81±9	32±4	21±3	91±5	90±8
2	0–20	120±6	52±7	7±1	160±12	88±7	47±4	14±3	87±3	74±5
	20–40	123±5	58±3	8±1	158±18	97±10	46±2	17±4	92±6	85±10
3	0–20	100±4	49±4	6±1	116±5	72±8	36±4	7±1	89±3	62±5
	20–40	87±2	34±3	4±1	91±4	80±5	37±1	16±2	96±2	81±5
4	0–20	129±4	101±7	18±1	1140±50	458±5	90±1	14±2	125±2	65±5
	20–40	127±6	66±5	10±1	217±8	136±5	46±3	16±1	78±4	68±3
5	0–20	157±11	331±14	57±3	3430±310	3180±260	820±50	34±1	149±12	86±4
	20–40	153±6	348±13	57±2	5080±150	7350±220	19670±290	42±2	110±5	91±6
6	0–20	155±5	109±7	17±1	753±12	210±5	68±2	13±1	86±7	58±2
	20–40	172±7	98±8	14±1	365±10	146±7	55±3	18±1	88±3	62±1
7	0–20	120±5	106±9	18±3	1281±54	373±23	92±6	13±2	85±1	50±3
	20–40	134±5	87±4	14±1	954±35	334±18	75±4	15±1	96±4	69±7
Среднее по городу / The average over the city		130	109	17	1000	906	246	18	98	72
Фоновые значения / Background values		300	16	5	74	35	42	10	56	66
ПДК/ МРС		–	32	2	100	55	85	50	100	150

Примечание: в таблице представлены средние арифметические с ошибкой средней. Жирным шрифтом выделены значения, превышающие ПДК.

Note: the table presents average values with an error of average. The excess over MPC is highlighted with bold font.

Таблица 2 / Table 2

Корреляционный анализ пространственной зависимости между поллютантами / Correlation analysis of spatial dependencies between pollutants

Элемент	Sr	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	V
Sr	1	0,7347	0,7331	0,6891	0,6355	0,6319	0,7218	0,5272	0,3948
Pb	0,7347	1	0,9985*	0,9808*	0,984*	0,979*	0,962*	0,8272*	0,6467
As	0,7331	0,9985*	1	0,9884*	0,9810*	0,9731*	0,9614*	0,8426*	0,6331
Zn	0,6891	0,9808*	0,9884*	1	0,9566*	0,9419*	0,9322*	0,8325*	0,5551
Cu	0,6355	0,984*	0,981*	0,9566*	1	0,9982*	0,97*	0,8623*	0,739
Ni	0,6319	0,979*	0,9731*	0,9419*	0,9982*	1	0,9697*	0,8401*	0,7538
Co	0,7218	0,962*	0,9614*	0,9322*	0,97*	0,9697*	1	0,8357*	0,7739
Cr	0,5272	0,8272*	0,8426*	0,8325*	0,8623*	0,8401*	0,8357*	1	0,7327
V	0,3948	0,6467	0,6331	0,5551	0,739	0,7538	0,7739	0,7327	1

Примечание: "*" – достоверно при $p < 0,05$.
 Note: "*" – authentically at $p < 0.05$.

Таблица 3 / Table 3

Коэффициенты радиальной дифференциации (R) ТМ и мышьяка относительно почвообразующей породы / The radial differentiation coefficients (R) of heavy metals and arsenic relative to parent rocks

Участки отбора Sites of selection	Sr	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	V
1	1,0	1,6	2,3	1,7	0,9	1,1	0,6	1,0	0,7
2	1,0	0,9	0,9	1,0	0,9	1,0	0,8	0,9	0,9
3	1,1	1,4	1,4	1,3	0,9	1,0	0,5	0,9	0,8
4	1,0	1,5	1,8	5,2	3,4	2,0	0,9	1,6	1,0
5	1,0	1,0	1,0	0,7	0,4	0,4	0,8	1,3	1,0
6	0,9	1,1	1,2	2,1	1,4	1,2	0,7	1,0	0,9
7	0,9	1,2	1,3	1,3	1,1	1,2	0,9	0,9	0,7

такие поллютанты, как Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co, Cr. Наибольшее содержание ТМ и мышьяка обнаружено в центральной части города, где располагаются основные промышленные предприятия. При удалении от центра города содержание ТМ и мышьяка снижается.

Проведённый корреляционный анализ между концентрациями поллютантов по местам отбора выявил статистически достоверные положительные зависимости ($p < 0,05$) (табл. 2). То есть (на примере таких элементов, как Pb и As, из таблицы 1) с изменением концентраций одного поллютанта по местам отбора, происходит изменение концентрации и другого в близких пропорциях. Исходя из этого, можно предположить, что такие элементы, как Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co и Cr поступают в почву города из одного источника.

Для характеристики почвенно-геохимических процессов перераспределения ТМ и мышьяка в почве используется коэффициент радиальной дифференциации (R), который представляет собой отношение содержания (валового или подвижного) химического элемента в верхнем почвенном слое к его содержанию в нижнем слое.

В таблице 3 приведены результаты коэффициентов радиальной дифференциации ТМ и мышьяка в почве.

Согласно методике, при $R > 1$ следует говорить о загрязнении верхнего горизонта, что может свидетельствовать о техногенном накоплении ТМ в почве. При $R < 1$ повышенное содержание поллютантов отмечается в нижнем горизонте. На основании проведённого анализа можно констатировать, что почва г. Кольчугино характеризуется антропогенным характером накопления загрязнителей, основная доля которых находится в верхних слоях почвы. Наименьшее загрязнение верхних горизонтов отмечается в районе сквера около ЦРБ (участок 2), наибольший – в районе центрального парка (участок 4). В районе завода ЗАО «Кольчугцветмет» (участок 5) содержание цинка, меди и никеля в нижних горизонтах значительно больше. Эти данные говорят о том, что городская почва часто содержит строительные и промышленные отходы, горизонты её перемешаны. Кроме того, в городах почвы отличаются высокой контрастностью, их профиль неоднороден и несёт на себе печать сложной истории развития города [25, 26].

Таблица 4 / Table 4

Показатель накопления (Пн) ТМ и мышьяка в почвах рекреационных территорий г. Кольчугино / The index of accumulation of heavy metals and arsenic in soils of recreational areas in the city of Kolchugino

Участки отбора Sites selection	Горизонт, см horizon, cm	Sr	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	V
1	0–20	-60	233	60	123	112	-15	24	71	-5
	20–40	-59	112	-30	28	131	-24	114	63	36
2	0–20	-60	224	34	117	151	12	40	55	12
	20–40	-59	265	55	113	178	9	65	64	28
3	0–20	-67	206	22	57	105	-14	-28	60	-7
	20–40	-71	112	-11	23	129	-12	56	72	23
4	0–20	-57	531	252	1438	1210	115	40	123	-1
	20–40	-58	313	99	194	287	9	61	39	3
5	0–20	-49	2075	1045	6760	20898	4582	322	97	37
	20–40	-48	1967	1030	4540	8996	1843	235	165	31
6	0–20	-48	584	242	918	500	62	30	54	-11
	20–40	-43	512	187	393	317	30	75	57	-6
7	0–20	-60	563	269	1631	965	119	30	52	-25
	20–40	-55	446	180	1189	854	80	53	72	4

Таблица 5 / Table 5

Коэффициенты опасности (К_о) ТМ и мышьяка в почвах рекреационных территорий почв г. Кольчугино / The coefficients of risk (R_c) for heavy metals and arsenic in soils of recreational areas, city of Kolchugino

Участки отбора Sites of selection	Горизонт, см horizon, cm	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Cr	V
1	0–20	1,7	4,0	1,7	1,7	0,4	1,0	0,4
	20–40	1,1	1,7	0,9	0,9	0,4	0,9	0,6
2	0–20	1,6	3,3	1,6	1,6	0,6	0,9	0,5
	20–40	1,8	3,9	1,6	1,6	0,5	0,9	0,6
3	0–20	1,5	3,0	1,2	1,2	0,4	0,9	0,4
	20–40	1,1	2,2	0,9	0,9	0,4	1,0	0,5
4	0–20	3,2	8,8	11,4	11,4	1,1	1,3	0,4
	20–40	2,1	5,0	2,2	2,2	0,5	0,8	0,5
5	0–20	10,3	28,3	34,3	34,3	9,6	1,5	0,6
	20–40	10,9	28,6	50,8	50,8	23,1	1,1	0,6
6	0–20	3,4	8,5	7,5	7,5	0,8	0,9	0,4
	20–40	3,1	7,2	3,6	3,6	0,6	0,9	0,4
7	0–20	3,3	9,2	12,8	12,8	1,1	0,8	0,3
	20–40	2,7	7,0	9,5	9,5	0,9	1,0	0,5
Среднее К _о по городу / The average R _c over the city		3,4	8,6	10,0	10,0	2,9	1,0	0,5

Для выявления приоритетных загрязнителей почв нами использовался показатель накопления (Пн) (табл. 3).

Показатель накопления ТМ и мышьяка в почве рекреационных территорий г. Кольчугино убывает в ряду: Cu > Zn > Pb > Ni > As > Co = Cr > V > Sr. Стронций имеет отрицательный ПН, что может свидетельствовать о вымывании этого элемента из почвы. Для

ванадия ПН говорят о том, что соединения этого элемента на некоторых участках отбора вымываются из почвы, но в целом их содержание остаётся на уровне фоновых значений.

Для оценки уровня загрязнения почвенного покрова отдельными поллютантами был проведён расчёт коэффициентов опасности (К_о) каждого из них (табл. 5).

Установлено, что средние показатели K_0 в исследуемых почвах по цинку и меди превышают ПДК в 10 раз, по мышьяку – 8,6 раз, по свинцу – в 3,4 раз, никелю – в 2,9 раз. Содержание Cr и V в почве не превышает ПДК практически на всех участках отбора. Наибольшие значения K_0 отмечены в районе завода «Кольчугцветмет».

Заключение

В ходе исследования выявлено, что территории, находящиеся в непосредственной близости к промышленной зоне, имеют повышенное загрязнение ТМ и мышьяком, что может свидетельствовать о загрязнении рекреационных почв г. Кольчугино в результате работы заводов.

В почвах города Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co, Cr на всех реперных участках содержатся в равных соотношениях, что может свидетельствовать о совместном поступлении этих поллютантов в почву с газопылевыми выбросами

Наибольшее загрязнение имеет верхний горизонт рекреационных почв г. Кольчугино, что свидетельствует о техногенном характере привноса поллютантов с аэровыпадениями; степень накопления ТМ в почве убывает в ряду: Cu > Zn > Pb > As > Cr > Co > Ni > V > Sr.

Наибольшие значения K_0 в городе Кольчугино отмечены по цинку, меди и мышьяку, особенно в районе завода «Кольчугцветмет».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-05-41034 РГО_а.

Литература

1. Габбасова И.М., Афзалов Р.Ш. Агроэкологическая оценка почв парков мегаполисов // Вестник Оренбургского университета. 2006. № 10. С. 362–367.
2. Stroganova M.N. The role of soils in urban ecosystems // Eurasian Soil Science. 1997. V. 30. No. 1. P. 82–86.
3. Дабахов М.В., Чеснокова М.В. Тяжёлые металлы в парковых почвах города // Экология урбанизированных территорий. 2007. № 3. С. 41–46.
4. Calculation of critical loads of air pollutants at ecosystems of East Europe / Eds. V.N. Bashkin, H.D. Gregor. Pushchino: ONTI Publishing House. Berlin: UBA. 1999. 132 p.
5. Lambert M., Leven B.A., Green R.M. New methods of cleaning up heavy metal in soils and water innovative solutions to an environmental problem // Environmental science and technology briefs for citizens. 2000. No. 2. P. 1–3.
6. Fontenele A.P.G., Fornaro A., Pedrotti Ja.J. Measurements of heavy metals in dry and wet deposition in São Paulo City // Highway and urban environment proceedings of the 9th highway and urban environment symposium. 2009. P. 105–113.
7. Pan H., Lu X., Lei K. Lead in roadway dusts from different functional areas in a typical valley city, NW China: contamination and exposure risk // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. V. 10. No. 7. P. 1–10.
8. Shirkin L.A., Trifonova T.A., Selivanova N.V., Gruzdkov D. The heavy metals migration from industrial wastes in soils // The international conference on soils urban industrial, traffic and mining areas, Nanjifg, China. 2007. P. 18–27.
9. Боев В.М., Быстрых В.В., Горлов А.В., Карпов А.И., Кудрин В.И. Урбанизированная среда обитания и здоровье человека. Оренбург: Димур, 2004. 240 с.
10. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. Boca-Raton; London; New-York; Washington: CRC Press. 2001. 403 p.
11. Kiekens L. Behaviour of heavy metals in soils – sawage sludge land ratios appl. and long-term eff // Metals. Proc. Semin. Uppsala. 1984. P. 126–134.
12. Wilk A., Wiszniewska B., Szypulska-Koziarska D., Kaczmarek P., Romanowski M., Róžański J., Słojewski M., Ciechanowski K., Marchelek-Myśliwiec M., Kalisińska E. The concentration of vanadium in pathologically altered human kidneys // Biological Trace Element Research. 2017. V. 180. No. 1. P. 1–5.
13. Rivai I.F. Heavy metals in human hair related to age groups and automotive pollution levels of Bandarlampung City, Indonesia // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2001. V. 66. No. 4. P. 443–448.
14. Jiang Y., Shi L., Guang A. Contamination levels and human health risk assessment of toxic heavy metals in street dust in an industrial city in Northwest China // Geochemistry and Health. 2017. No. 6. P. 1–14.
15. United States department of agriculture natural resources conservation service // Heavy Metal Soil Contamination. 2000. No. 3. P. 1–7.
16. Дорохова М.Ф., Кошелева Н.Е., Терская Е.В. Экологическое состояние городских почв в условиях антропогенного засоления и загрязнения (на примере северо-западного округа Москвы) // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 4. С. 16–24.
17. De Vries W., Bakker D.J. Manual for calculating critical loads of heavy metals for terrestrial ecosystems. The Netherlands. 1998. 144 p.
18. Марцев А.А. Влияние факторов окружающей среды на заболеваемость населения Владимирской области: Автореф. дис ... канд. биол. наук. Владимир: ВлГУ. 2015. 20 с.
19. О состоянии окружающей среды и здоровья населения Владимирской области в 2016 году: ежегодный доклад // Администрация Владимирской области. Департамент природопользования и охраны окружающей среды. Владимир: Транзит-ИКС, 2017. 118 с.
20. Гаврилова И.П., Касимов Н.С. Практикум по геохимии ландшафтов. М.: МГУ, 1989. 72 с.

21. Роде А.А. Система методов исследования в почвоведении. Новосибирск: Наука СО, 1971. 92 с.

22. Отчёт о результатах эколого-геохимических исследований антропогенного загрязнения почв и донных осадков, выполненных партией № 1/90 во Владимирской области за 1990–91 г. (в 2-х томах). Отв. исполнитель А.Н. Прилепский. Владимир, 1991. Т. 2. С. 25–50.

23. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населённых пунктов по их содержанию в снежном покрове и почве. / Утв. 15 мая 1990 г. № 5174-90. М.: ИМГРЭ, 1990. 15 с.

24. Предельно допустимые концентрации (ПДК) веществ в почве. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041–06. М.: Консультант Плюс. 2008.

25. Мартыненко И.А., Прокофьева Т.В., Строганова М.Н. Состав и строение почвенного покрова лесных, лесопарковых и парковых территорий г. Москвы // Лесные экосистемы и урбанизация. М.: Товарищество научных изданий КМК. 2008. С. 69–90.

26. Lehmann A., Stahr K. Nature and significance of anthropogenic urban soils // *J. of Soils & Sediments*. 2007. V. 7 (4). P. 247–260.

References

1. Gabbasova I.M., Afzalov R.Sh. Agroecological evaluation of soils in parks of big cities // *Vestnik Orenburgskogo Universiteta*. 2006. No. 10. P. 362–367 (in Russian).

2. Stroganova M.N., Myagkova A.D., Prokofieva T.V. The role of soils in urban ecosystems // *Eurasian Soil Science*. 1997. V. 30. No. 1. P. 82–86.

3. Dabakhov M.V., Chesnokova E.V. Heavy metals in Park soils of the city // *Ekologiya urbanizirovannykh territoriy*. 2007. No. 3. P. 44–46 (in Russian).

4. Calculation of critical loads of air pollutants at ecosystems of East Europe / Eds. V.N. Bashkin, H.D. Gregor. Pushchino: ONTI Publishing House. Berlin: UBA. 1999. 132 p.

5. Lambert M., Leven B.A., Green R.M. New methods of cleaning up heavy metal in soils and water innovative solutions to an environmental problem // *Environmental science and technology briefs for citizens*. 2000. No. 2. P. 1–3.

6. Fontenele A.P.G., Fornaro A., Pedrotti Ja.J. Measurements of heavy metals in dry and wet deposition in São Paulo City // *Highway and urban environment proceedings of the 9th highway and urban environment symposium*. 2009. P. 105–113.

7. Pan H., Lu X., Lei K. Lead in roadway dusts from different functional areas in a typical valley city, NW China: contamination and exposure risk // *Environ. Sci. Pollut. Res*. 2017. V. 10. No. 7. P. 1–10.

8. Shirkin L.A., Trifonova T.A., Selivanova N.V., Gruzdkov D. The heavy metals migration from industrial wastes in soils // *The international conference on soils urban industrial, traffic and mining areas, Nanjiftg, China*. 2007. P. 18–27.

9. Boyev V.M., Bystrykh V.V., Gorlov A.V., Karpov A.I., Kudrin V.I. Urban environment and human health-Orenburg: Dimur, 2004. 240 p. (in Russian).

10. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plant. Boca-Raton; London; New-York; Washington: CRC Press. 2001. 403 p.

11. Kiekens L. Behaviour of heavy metals in soils – sawage sludge land ratives appl. and long-term eff // *Metals. Proc. Semin. Uppsala*. 1984. P. 126–134.

12. Wilk A., Wiszniewska B., Szypulska-Koziarska D., Kaczmarek P., Romanowski M., Różański J., Słojewski M., Ciechanowski K., Marchelek-Myśliwiec M., Kalisińska E. The concentration of vanadium in pathologically altered human kidneys // *Biological Trace Element Research*. 2017. V. 180. No. 1. P. 1–5.

13. Rivai I.F. Heavy metals in human hair related to age groups and automotive pollution levels of Bandarlampung City, Indonesia // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2001. V. 66. No. 4. P. 443–448.

14. Jiang Y., Shi L., Guang A. Contamination levels and human health risk assessment of toxic heavy metals in street dust in an industrial city in Northwest China // *Geochemistry and Health*. 2017. No. 6. P. 1–14.

15. United States department of agriculture natural resources conservation service // *Heavy Metal Soil Contamination*. 2000. No. 3. P. 1–7.

16. Dorokhova M.F., Koshelev N.E. Terskaya E.V. The ecological state of urban soils under anthropogenic salinization and pollution (for example, the North-Western district of Moscow) // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2015. No. 4. P. 16–24 (in Russian).

17. De Vries W., Bakker D.J. Manual for calculating critical loads of heavy metals for terrestrial ecosystems. DLO Wmand Staring Centre, Report 166. The Netherlands. 1998. 144 p.

18. Martsev A.A. The influence of environmental factors on public health of Vladimir region: Avtoref. dis ... kand. biol. nauk. Vladimir: 2015. 20 p. (in Russian).

19. About the state of the environment and population's health Vladimir region in 2016: annual report of the mi. region, Department of natural resources and environmental protection. Vladimir: Transit-IKS, 2017. 118 p. (in Russian).

20. Gavrilova I.P., Kasimov N.S. Workshop on Geochemistry of landscapes. Moskva: MGU. 1989. 72 p. (in Russian).

21. Rode A.A. System of research methods in soil science. Novosibirsk: Nauka SO, 1971. 92 p. (in Russian).

22. Report on the results of ecological-geochemical studies of anthropogenic pollution of soils and sediments, done by the party No. 1/90 in the Vladimir region in 1990–91 (in 2 volumes). OTV. Contractor A.N. Prilepsky. Vladimir. 1991. V. 2. P. 25–50 (in Russian).

23. Guidelines for the assessment of the degree of air pollution in settlements according to their content in snow

cover and soil. / Ustv. 15 maya 1990 № 5174–90. Moskva: IMGRE, 1990. 15p. (in Russian).

24. The maximum permissible concentration (MPC) of substances in the soil. Hygienic standards GN 2.1.7.2041–06. Moskva: Consultant Plus. 2008 (in Russian).

25. Martynenko I.A., Prokofyeva T.V., Stroganova M.N. The composition and structure of soil cover

of forest, woodland and green areas of Moscow // Forest ecosystems and urbanization. Moskva: Tovari-schestvo nauchnykh izdaniy KMK. 2008. P. 69–90 (in Russian).

26. Lehmann A., Stahr K. Nature and significance of anthropogenic urban soils // J. of Soils & Sediments. 2007. V. 7 (4). P. 247–260.

UDC 543.645+57.044

doi: 10.25750/1995-4301-2018-2-101/2-107/1

Comprehensive chemical-toxicological research of copper(II) sulfate solutions containing reduced glutathione

© 2018. E. I. Lyalina¹, A. I. Fokina¹,
T. Ya. Ashikhmina^{1,2}, A. S. Olkova¹,
E. V. Beresneva¹, L. V. Darovskikh¹, A. S. Yarmolenko¹,
¹Vyatka State University,
36 Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
²Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28 Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: lyalina.ekaterina@inbox.ru

The composition and toxicological properties of copper(II) sulfate solutions containing reduced glutathione (GSH) have been studied. It was found that complex compounds Cu^{2+} with GSH are formed in the solution in the Cu(II):GSH molar ratios 1:1, 1:2, 1:3, 1:4. Simultaneously with the formation of complexes in solutions, oxidation-reduction reactions occur, accompanied by the formation of active forms of oxygen and oxidized glutathione (GSSG). All the described processes lead to a decrease in the active concentration of Cu^{2+} . The toxicological properties of solutions with a molar ratio of Cu(II):GSH 1:1, 1:2, 1:4 were determined. For this purpose, test objects of different systematic accessory were used: cyanobacterium *Nostoc linckia* 271, crustaceans *Daphnia magna* Straus, infusoria *Raramecium caudatum* Ehrenberg and bioassay “Ecolum”. The chemical composition of solutions was correlated with toxicity. Reduced glutathione has a protective effect on daphnia, which is most pronounced in the variant 1Cu(II):4GSH. However, the level of viability of cyanobacteria, in contrast to hydrobionts, decreases in the 1:1 → 1:2 → 1:4 range. The decrease is due to the bioaccumulation of copper, which increases with the increase in the fraction of reduced glutathione. Such an effect may be formed by complex compounds, which is consistent with the literature data. For *D. magna*, such a relationship is not observed, the resulting compounds and reduced glutathione do not affect the accumulation of metal.

Keywords: reduced glutathione, copper(II) ions, bioassay, active forms of oxygen.

Glutathione is a tripeptide consisting of amino acid residues: glutamic acid, cysteine and glycine. There are a reduced (GSH) and oxidized (GSSG) forms of glutathione. It is found in almost all living organisms. Glutathione acts as a broad-spectrum bioprotector, including protecting cells against the action of heavy metals (HM) [1, 2]. At the same time, there is information on the enhancement of the toxicity of the medium due to the fact that conjugates of HM ions (in particular Cu^{2+}) with GSH, are involved in the formation of products

of activation of molecular oxygen – active forms of oxygen (AFO), which are disastrous in high concentrations [3, 4].

According to the literature in a solution containing GSH and the Cu^{2+} ions, redox reaction may flow, accompanied by the formation of AFO [5–8] and complexation reactions [9, 10] to form complexes with certain properties [11–13]. The Cu^{2+} ions and GSH can simultaneously be present both inside the cells and in the surrounding environment of living organisms. The data available in the literature do not give a

general chemical-toxicological representation of solutions with different ratios of Cu²⁺ ions and GSH. Therefore, the goal of the study was to study the chemical-toxicological properties of model solutions CuSO₄ containing GSH with a different molar ratio Cu(II):GSH.

Objects of research

The composition of solutions obtained by mixing CuSO₄ solution (C(Cu²⁺) = 1.0 mg/dm³) with a solution of GSH in the Cu(II):GSH molar ratios of 1:0, 1:1, 1:2, 1:4 (hereinafter variants), and their toxic effect on the culture of cyanobacteria (CB) *Nostoc linckia* 271, crustaceans *Daphnia magna* Straus, infusoria *Paramecium caudatum* Ehrenberg and the bioassay "Ecolum" (lyophilized bacterial preparation based on the bioluminescent strain *Escherichia coli* Migula) were studied.

Methods of research

Study of the chemical composition of model solutions

The active concentration of Cu²⁺ ions was determined by potentiometry on the ionometer I-160 MI with the ion-selective ELIS-131 Cu electrode [14], GSH by spectrophotometry with Ellman reagent on the UNICO-2800 spectrophotometer [15], dissolved O₂ concentration by amperometry with using the HI 9143 HANNA oximeter according to ISO 5814-84, AFO – using the chemiluminescence method using the BHL-07 biochemiluminometer [16].

Study of the response of organisms

Biotesting using cyanobacteria N. linckia 271 (T = 1.2 · 10⁸ cells/cm³)

After 24 hours and 7 days of exposure, the intensity of biochemiluminescence (IBCL) in CB on the BCH-07 biochemiluminometer was measured in the solutions under study [17], the viability of microorganisms was determined by direct counting of stained cells using a monocular Micros MC-10 microscope (comparison was made with the distilled water as a control) [18], the content of copper (in the form of Cu²⁺) in the biomass of organisms – by the method of inversion voltammetry (IVA) on the analyzer of the brand Ecotest-VA [19, 20].

Bioassay using Daphnia magna Straus crustaceans

The duration of exposure of daphnia in model solutions was 24 days, during which the mortality and fecundity of organisms was determined according to FR.1.39.2007.03222.

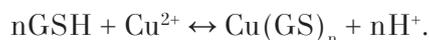
After 24 hours and 7 days, the content of copper (in the form of Cu²⁺) in biomass was determined by the IVA method on the analyzer of the brand Ecotest-VA [19].

Bioassay using the test system "Ecolum" and infusoria Paramecium caudatum Ehrenberg

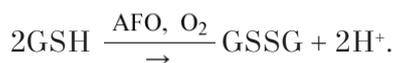
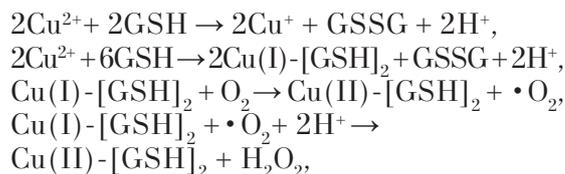
Immediately after the initial solutions of CuSO₄ and GSH were mixed in the explored ratios, the toxicity indices were determined using the Russian standard techniques of PND F T 14.1: 2: 3: 4.11-04 and PND F T 14.1: 2: 3: 4.2-98.

Results and discussion

According to the published data, during the interaction of Cu²⁺ and GSH, complexation reactions proceed according to the following scheme [9, 10]:



Redox reactions accompanied by the formation of oxidized forms of glutathione and AFO [3, 4]:



In this work, a study of the different composition of solutions of CuSO₄ with GSH was aimed at establishing the existence of complex compounds and the occurrence of oxidation-reduction reactions.

Chemical composition of CuSO₄ solutions containing GSH.

As a result of the study of model solutions of CuSO₄ containing GSH, the variants differ from each other by the presence of a specific complex compound of ratio of the reacting Cu(II):GSH components in the initial mixture: 1:1, 1:2, 1:3 and 1:4 (Fig. 1) [10, 22]. The composition of complex compounds is given from the considerations that glutathione replaces water in the coordination sphere of copper.

Data obtained by spectrophotometry showed that the compounds of Cu(II) with GSH begin to form at a 2Cu(II):1GSH molar ratio, assuming GSH can act as a bidentate ligand. As the fraction of GSH increases, the optical density of the resulting compounds increases and reaches a maximum at a ratio of 1:4. It was not possible

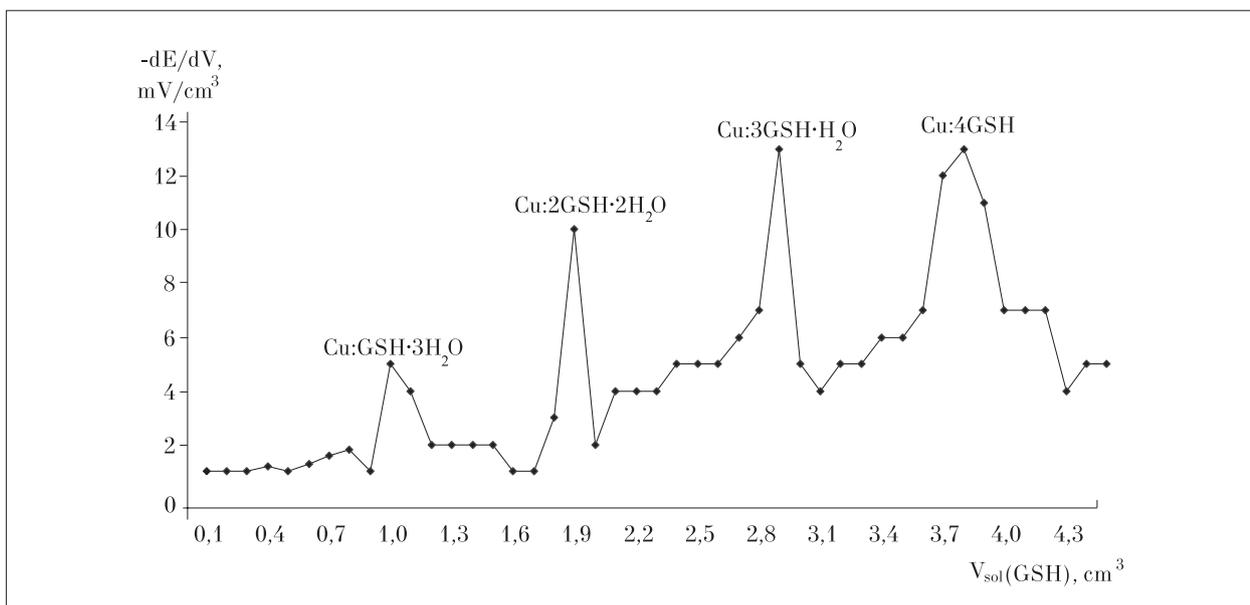


Fig. 1. Curve of potentiometric titration of $1 \cdot 10^{-5}$ M solution of CuSO_4 with $50 \cdot 10^{-4}$ M solution of GSH

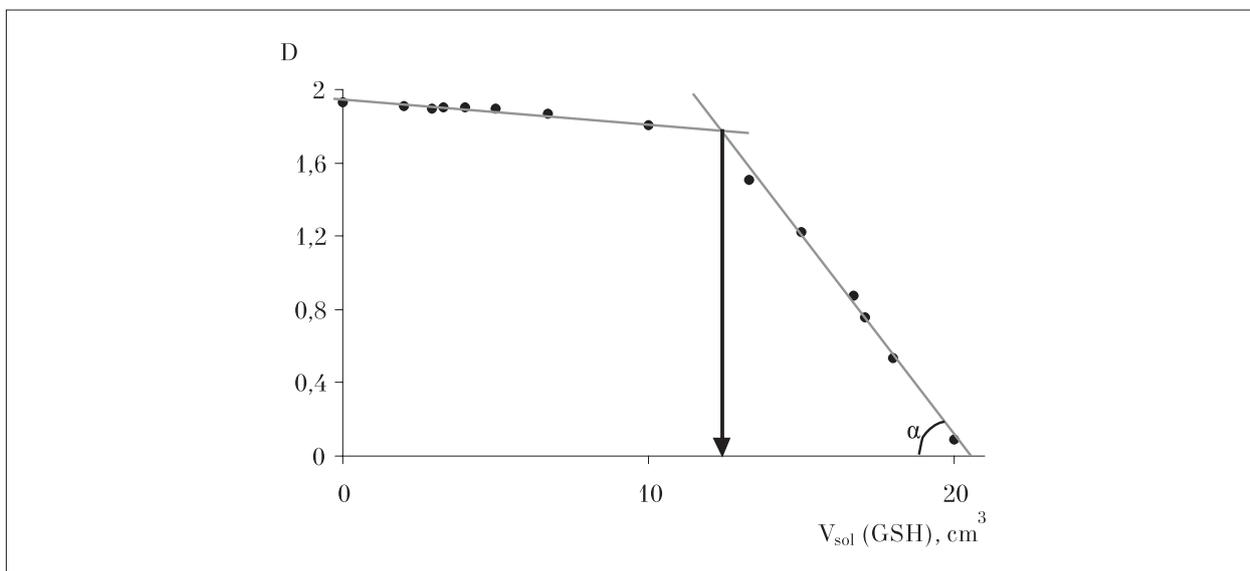


Fig. 2. Graph of isomolar series for determining the composition of the Cu(II) complex with GSH in solution. $C_{\text{GSH}} = C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ M, $\lambda = 208$ nm, and α is the slope angle of the saturation curve

to determine by this method the areas related to the different complexes of Cu^{2+} with GSH. This is due to the fact that the wavelengths at which the maximum absorption of solutions of individual compounds are observed are very close to each other, which does not allow us to reveal the composition of the complexes in an aqueous solution by this method.

The method of isomolar series showed that in the solution there is a compound corresponding to the molar ratio $1\text{Cu(II)}:1\text{GSH}$ (Fig. 2). The conclusion about the existence of a compound of this composition in the aqueous solution is

confirmed by the calculation of the slope of the saturation curve, which is numerically equal to the number of ligands ($\text{tg } \alpha = 1.19$).

Thus, the results obtained by potentiometry and spectrophotometry confirm and supplement each other. It was found that compounds Cu^{2+} with GSH with a molar ratio $\text{Cu(II)}:\text{GSH}$ 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 are formed in the solution. To determine the composition of aqueous solutions of CuSO_4 with GSH at low concentrations, the potentiometry method is the most optimal.

The formation of copper compounds with GSH leads to a decrease in the concentra-

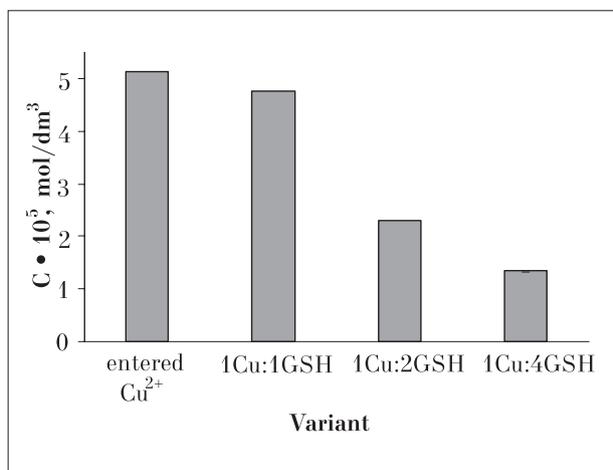


Fig. 3. Concentration of Cu²⁺ in CuSO₄ solutions containing GSH in the examined variants

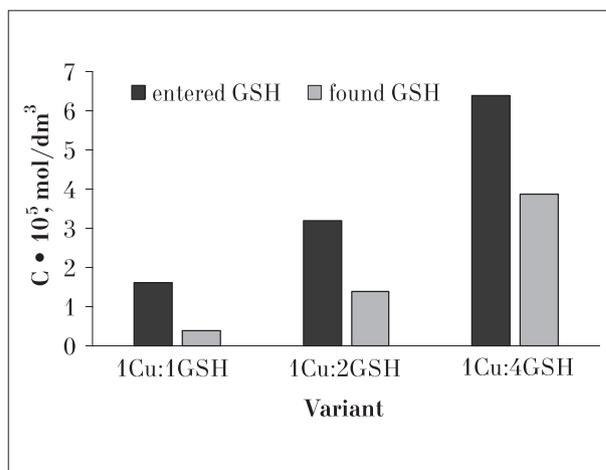


Fig. 4. Concentration of GSH in CuSO₄ solutions containing GSH in the examined variants

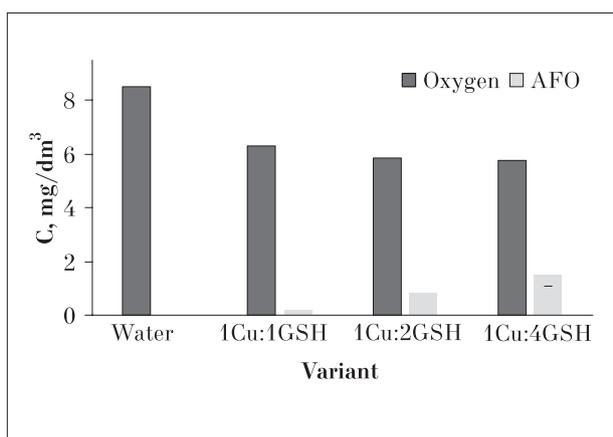


Fig. 5. Concentrations of O₂ and AFO in solutions of CuSO₄ containing GSH in the examined variants

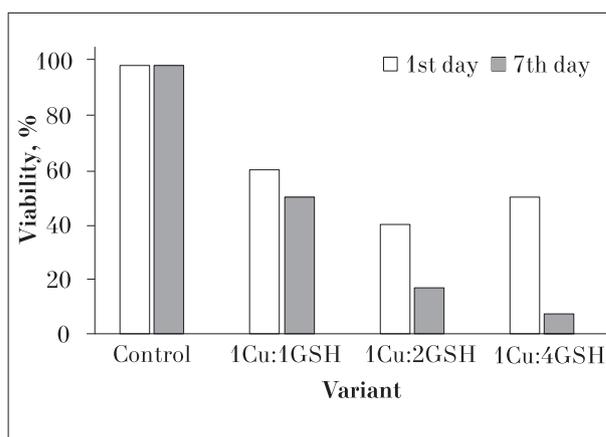


Fig. 6. Viability of *N. linckia* after contact with the solutions under study

tions of the initial components (Cu²⁺ and GSH) in the solution compared to their entered amounts (Fig. 3, 4). The value of the active concentration of Cu²⁺ decreases with the increase in the amount of GSH added. So, in the 1:1 variant, the active concentration of metal ions is 92.4±2.8% of the initial concentration, at 1:4 this index is reduced to 26.0±0.8% ($R = -0.90$, $P = 0.90$, $n = 3$) (Fig. 3). In parallel with the increase in GSH addition, the absolute value of the peptide found during the analysis increases (Fig. 4). The value characterizing the ratio of $[GSH]_{found}/[GSH]_{entered}$ in the series of options 1:1 → 1:2 → 1:4 increases from 0.25 to 0.60.

The difference in the amount of GSH found with the Ellman reagent after mixing from its entered value indicates a decrease in the concentration of Cu²⁺ and GSH not only due to the complexation processes. This statement is confirmed by the fact that in the 1:1 → 1:2 →

1:4 series, the concentration of O₂ dissolved in water significantly decreases with respect to the control (Fig. 5). The decrease is due to the consumption of O₂ for the oxidation of GSH ($R = -0.85$) and the formation of AFO, the concentration of which increases synchronously with the decrease in the O₂ concentration ($R = -0.93$). In the reactions of formation of AFO, Cu²⁺ ions can participate, as evidenced by a decrease in their concentration and an increase in the concentration of AFO ($R = -0.96$).

Effect of solution composition on toxicity

Theoretically, the bonding of copper ions Cu²⁺ to stable complexes should lead to a decrease in the toxic effect due to metal ions. However, the exposure of CB in glutathione-containing solutions of CuSO₄ within 24 hours leads to a decrease in the viability of CB in all variants compared to the control by 40–60% (Fig. 6). The toxicity level of solutions of variants 1:2 and 1:4 is interpreted as “toxicity”, since the number of

viable cells of CB after contact with these model solutions is less than $50 \pm 3\%$. By the seventh day in variants 1:2 and 1:4, the vitality is reduced to 17 ± 3 and $8 \pm 1\%$, respectively.

IBCL of the culture of *N. linckia*, in comparison with the control, decreases particularly noticeably in the 1:2 and 1:4 variant on the one day of exposure. After 7 days, the IBCL increases (Fig. 7) and exceeds the values in the control in all variants. The toxic effect in the first day was manifested in suppression, and on the seventh day in stimulation of IBCL. Stimulation of IBCL against the background of a decrease in viability can be explained by the course of oxidation-reduction processes. Essential importance belongs to the AFO, which arise as a response to the action of the stress factor [21, 22] and is capable of triggering chain reactions that last a fairly long time even after the death of the organism. The death of the organism promotes the course of reactions. This is explained by the fact that the work of many systems that attenuate

flares of redox reactions in the state of normal functioning when the organism is alive, almost completely stops after its death. In addition, AFO can be formed as a result of processes that are not related to the vital activity of the organism [8].

It was found that 7 days exposure of *N. linckia* with glutathione-containing solutions of CuSO_4 results in copper accumulation in biomass in amounts of $0.005\text{--}0.011$ mg/g of CB (in the control variant 0.00100 ± 0.00012 mg/g of CB). There is a direct relationship between the concentration of GSH in the solution and the copper content in the CB ($R = 0.97$). So in the 1:1 variant, the copper content is 0.0060 ± 0.0018 mg/g of CB, and in the variant 1:4 – 0.011 ± 0.003 mg/g of CB. With an increase in the copper content, the viability of the CB decreases ($R_{7\text{days}} = -0.80$).

Rapid methods of biotesting using *P. caudatum* and the bacterial bioassay “Ecolum” yield consistent results: a copper salt solution without glutathione and 1:1 belong to the third toxicity group (the sample is highly toxic), option 1:2 – second

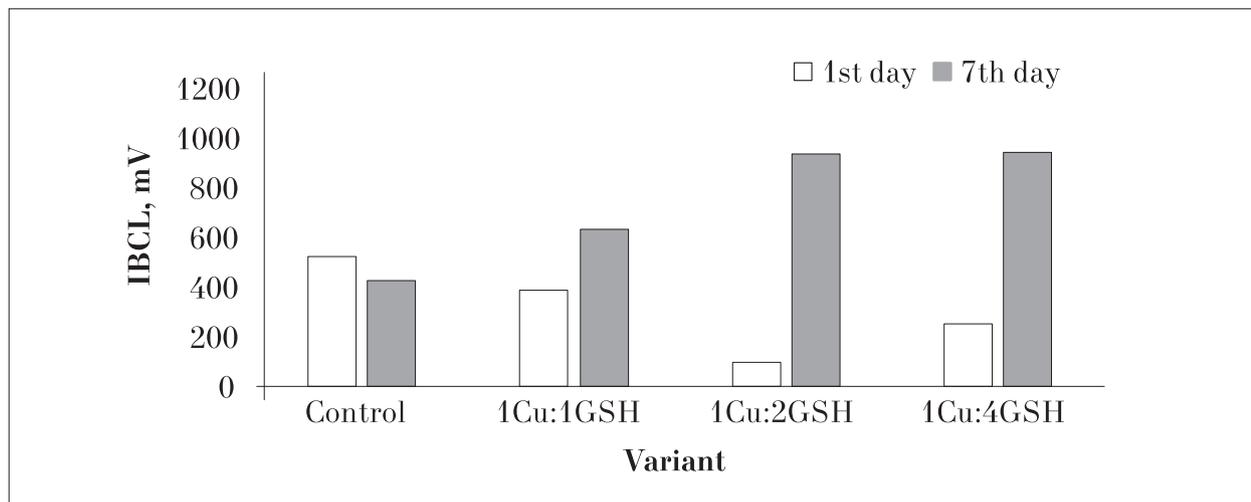


Fig. 7. IBCL of *N. linckia* after contact with the solutions under study

Table

Characteristics of the toxicity of CuSO_4 solutions containing GSH

Variant	Infuzoria <i>P. caudatum</i>		Test system “Ecolum”		Crustaceans <i>D. magna</i>		
	T index	T group	T index	T group	Duration of exposure / mortality, % of control		Fertility, % of control
					96 h	24 days	
1:0	0.78 ± 0.015	III	99.79 ± 0.03	III	100	–	–
1:1	0.85 ± 0.015	III	99.83 ± 0.09	III	100	–	0
1:2	0.66 ± 0.021	II	29.98 ± 9.17	II	53.3	70	0
1:4	0.26 ± 0.06	I	0.19 ± 4.87	I	0	3.3	101

Note: “–” – the death of daphnia occurred before the time of recording the indicator.

group (sample is medium toxic), 1:4 – first group (sample is nontoxic) (Table).

The results of establishing acute toxicity according to *D. magna* are consistent with the data obtained in the rapid bioassays (Table). Solutions 1:0, 1:1 and 1:2 had the maximum toxic effect, manifested in high mortality of the crustaceans in 96 hours of the experiment. The death time in the experiments naturally increased from several hours to the end of the acute experiment (96 hours) in the 1:0 → 1:1 → 1:2 series. In the 1:2 version, after only 96 hours, only half of the animals died. With the remaining daphnia, the experiment was continued. The crustaceans had a significant developmental retard compared to the control: a decrease in body size, pallor of the integuments, and disappearance of droplets of fat were observed. In addition, daphnia were infertile, brood chambers were not formed. As a result, in version 1:2, two main criteria for chronic toxic effects were realized: the death of individuals in 24 days significantly exceeded 20% (up to 70%), the ability to reproduce was not noted.

Reproduction of daphnia in a long-term experiment (24 days) was observed only in version 1:4. Fertility was almost equal to the control values. The copper content in the biomass of test objects on the 7th day of the experiment did not differ significantly from the control and was 0.03–0.04 mg/g of organisms.

Summarizing experiments carried out with the help of hydrobionts, it can be argued that glutathione has a protective action, which was most pronounced in the 1:4 variant.

Conclusions

As a result of studying the composition of CuSO_4 solutions containing GSH, it was found that complex compounds are formed in aqueous solutions, the composition of which corresponds to the molar ratio Cu(II): GSH to 1:1, 1:2, 1:3 and 1:4. The results of the study of the composition of solutions confirmed the literature data that in addition to the processes of complexation in glutathione-containing solutions of CuSO_4 , oxidation-reduction reactions associated with the formation of active forms of oxygen and GSSG can occur. Consequently, the toxicological properties of solutions can be manifested through the formation of complexes and products of redox reactions against the background of a decrease in the active concentration of Cu^{2+} .

2. Investigation of toxicological properties of solutions showed that for *D. magna*, *P. cau-*

datum and *E. coli*, an increase in the proportion of GSH with respect to Cu^{2+} ions leads to a decrease in toxicity, a reverse reaction is observed in *N. linckia*. The combination of chemical and toxicological methods has shown that the presence of GSH in CuSO_4 solutions influences the penetration of copper into living cells, namely *N. linckia*, but the formed compounds do not affect the accumulation of metal in *D. magna*. Thus, reduced glutathione has bioprotective properties, but the degree of their manifestation depends on the specific features of organisms.

The study was carried out with the support of the state task of the Vyatka State University on the topic "Mechanisms of adaptation and stability of soil microbiota to technogenic pollution" No. 5.4962.2017/BP.

References

1. Kulinskiy V.I., Kolesnichenko L.S. Biological role of glutathione // Uspekhi sovremennoy biologii. 1990. V. 110. No. 1 (4). P. 20–33 (in Russian).
2. Jiang J., St. Croix C.M., Sussman N., Zhao Q., Pitt B.R., Kagan V.E. Contribution of glutathione and metallothioneins to protection against copper toxicity and redox cycling: quantitative analysis using MT^{+/+} and MT^{-/-} mouse lung fibroblast cells // Chem. Res. Toxicol. 2002. V. 15 (8). P. 1080–1087.
3. Skurlatov Yu.I., Duka G.G., Miziti A.M. Introduction to environmental chemistry. Moskva: Vysshaya shkola, 1994. 400 p. (in Russian).
4. Speisky H., Gomez M., S. Lopez-Alarcon, Burgos-Bravo F., Jullian C., Olea-Azar C., Aliaga M. E. Generation of superoxide radicals by copper-glutathione complexes: redox-consequences associated with their interaction with reduced glutathione // Bioorg. Med. Chem. 2009. V. 17. No. 5. P. 1803–1810.
5. Speisky H. Cu(I)-Glutathione complex: A potential source of superoxide radicals generation // Bioorg. Med. Chem. 2008. No. 16. P. 6568–6574.
6. Hewitt N., Rauk A. Mechanism of hydrogen peroxide production by copper-bound Aamyloid beta peptide: A theoretical study // J. Phys. Chem. B. 2009. No. 113. P. 1202–1209.
7. Aliaga M. E., Lupez-Alarcon C., Barriga G., Olea-Azar C., Speisky H. Redox-active complexes formed during the interaction between glutathione and mercury and/or copper ions // Journal of Inorganic Biochemistry. 2010. No. 104. P. 1084–1090.
8. Ascone I., Longo A., Dexpert H., Ciriolo M.R., Rotilio G., Desideri A. An X-ray absorption study of the reconstitution process of bovine Cu, Zn superoxide dismutase by Cu(I)-glutathione complex // Federation of European Biochemical Societies. 1993. V. 322. No. 2. P. 165–167.

9. Garipov R.R., Shtyrlin V.G., Safin D.A., Zyavkina Y.I., Sokolov F.D., Konkin A.L., Aganov A.V., Zakharov A.V. Combined EPR and DFT study of the copper(II) complexes with N-phosphoryl thioureas // *Chemical Physics*. 2006. V. 320. P. 59–74.
10. Fokina A.I., Lyalina E.I., Ashikhmina T.Ya., Zhavoronkov V.I., Petrash V.V., Danilov D.N. Study of the composition, stability and toxicity of copper-containing glutathione compounds in aqueous solution // *Fundamentalnye issledovaniya*. 2014. No. 9. P. 757–762 (in Russian).
11. Shtyrlin V.G., Khafizyanova R.Kh., Zalyalyutdinova L.N., Mokrinskaya I.S., Zakharov A.V., Nazmutdinova G.A., Garayev R.S. Composition of amino acids with microelements, possessing antitumor and antihypoxic activity // Pat. RU 2125874. Application 04.07.1994. Date of publication: 10.02.1999. Bull. 4 (in Russian).
12. Lingtian X., Flippin J.L., Deighton N., Funk D.H., Dickey D.A., Buchwalter D.B. Mercury(II) bioaccumulation and antioxidant physiology in four aquatic insects // *Environ. Sci. Technol.* 2009. V. 43 (3). P. 934–940.
13. Maryon E.B., Molloy S.A., Kaplan J.H. Cellular glutathione plays a key role in copper uptake mediated by human copper transporter 1 // *Am. J. Physiol. Cell Physiol.* 2013. V. 304 (8). P. 768–779.
14. Fokina A.I., Lyalina E.I., Olkova A.S., Ashikhmina T.Ya. Investigation of the protective properties of reduced glutathione for test organisms in a solution containing copper // *Water: chemistry and ecology*. 2016. No. 2. P. 64–70.
15. Sokolova M.L. Metrological characteristics of the method for determining reduced glutathione by spectrophotometry // *Modern scientific research and development*. 2017. No. 4. (12). P. 487–489 (in Russian).
16. Vladykina V.E., Porina N.V., Sokolova M.L., Elkina Yu.S., Katargina V.S., Sivkova S.A., Lyalina E.I., Fokina A.I. The chemical basis of the mechanism of formation of reactive oxygen species in glutathione-containing solutions of copper(II) sulphate // *Ecology of the native land: problems and solutions: Materialy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem*. 2016. P. 170–173 (in Russian).
17. Fokina A.I., Ogorodnikova S.Y., Lyalina E.I., Gornostaeva E.A., Ashikhmina T.Ya., Kondakova L.V., Domracheva L.I. Cyanobacteria as test organisms and biosorbents // *Eurasian Soil Science*. 2017. V. 50. No. 1. P. 70–77.
18. Fokina A.I., Ogorodnikova S.Yu., Domracheva L.I., Gornostaeva E.A., Ashikhmina T.Ya., Kondakova L.V., Lyalina E.I. Cyanobacteria as test organisms and biosorbents // *Eurasian Soil Science*. 2017. V. 50. No. 1. P. 70–77.
19. Collection of methods for measuring the mass concentration of copper, lead, cadmium, zinc, bismuth, manganese, nickel, and cobalt ions by the voltammetry method on the voltammetric analyzer "Ecotest-VA". Moskva: OOO "Ekoniks-Ekspert". 2004. 61 p. (in Russian).
20. Vasilieva S.G., Tambiev A.Kh., Lukianov A.A., Sedykh E.M., Bannykh L.N. The investigation of the accumulation of vanadium and lithium by *Spirulina platensis* and *Spirulina maxima* cyanobacteria's cells // *Trace Elements in Medicine*. 2010. V. 11. No. 2. P. 48–49.
21. Voeikov V.L. Reactive oxygen species, water, photons, and life // *Rivista di biologia: Biology Forum*. 2001. V. 94. P. 193–214.
22. Stepanova M.A. Complexes of palladium and copper in the reactions of thiol oxidation with hydrogen peroxide. Avtoref. ... cand. khim. nauk. Sankt-Peterburg, 2012. 24 p. (in Russian).

UDC 550.47:631/416.9

doi: 10.25750/1995-4301-2018-2-107/2-112

Some aspects of aluminum detoxifying in plants: phytotoxic and genotoxic effects

© 2018. B. I. Synzynys¹, L. N. Ulyanenko²,

¹Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering
of the National Research Nuclear University MPhI (MIFI),
1 Studgorodok, Obninsk, Russia, 249040,

²A. Tsyb Medical Radiological Research Centre – Branch of the National Medical Research
Radiological Centre of the Ministry of Health of the Russian Federation,
4 Koroleva St., Obninsk, Russia, 249030,
e-mail: synzynys@obninsk.ru

The separate and combined impacts of aluminum, manganese and silver ions on onion (*Allium cepa* L.) have been studied. The experiments have been performed in several series with different solutions of metal salts: AlCl₃ • 6H₂O, KMnO₄, MnCl₂ • 4H₂O for the first and second series and Al(NO₃)₃ and AgNO₃ – in third series. The ion concentra-

tions of all studied metals amounted to 1 MPC according to the Russian health legislation and were 0.5 mg/L for Al, 0.1 mg/L for Mn and 50 µg/L for Ag. The phytotoxic effect and genotoxic effect (such as mitotic index and the frequency of chromosome aberrations) were estimated. It was showed that aluminum ions promote negative processes in all our experiments. We found that manganese in combined presence in solution with aluminum reduced the phytotoxic and genotoxic effects aluminum on *Allium cepa*: the coefficients of antagonism calculated for frequency of aberrant cells and mitotic index are equal to 0.2. We have the same tendency for the silver ions. Taking into account our previously obtained data (the reducing of genotoxic effect of aluminum ions by iron ions) it is possible to conclude about similar mechanism for manganese (regardless of valency) and silver. Thus our results demonstrated this unique and at the same time universal mechanism of interaction between two metals (aluminum and other) and their detoxification effect in plant. We anticipate our assay to be a new starting point in investigation of detoxification mechanisms for heavy metals in plants: it is found that a combination of several metals reduces the negative action of each of them.

Keywords: aluminum, manganese ions, silver ions, barley, separate and combined action, phytotoxicity and cytogenotoxicity of aluminum, antagonism indices.

It is known that the well-being of the world around is provided by harmonic combination of all components and appeared deviations should be compensated. Heavy metal contaminations of agricultural lands provide negative effect at all stage of plant growth as well as induce the genotoxic effects [4]. An important role is played by the impact of elevated concentrations of biologically important metals and another metal ions existing in the environment [2]. It has been shown that ions of Cu, Zn or Ni which present separately in the solution for germination of onion (*Allium cepa* test) inhibited onion root meristem cell division in varying degrees. On the other hand, the combine presence of these metals ions in solution for germination of onion reduces the level of genotoxic effect which was obtained in the case of the separate metal ions action. In addition, this effect was associated with the chemical characteristics of metal and its concentration in solution.

Generally, the model objects *Allium cepa* L. are used in many experimental studies for the investigations of genotoxic effects of various harmful and dangerous substances [3–6]. At the same time the presence of iron ions together with aluminum ions contributes to the removal of the negative influence of the latter, which is most pronounced on varieties of barley sensitive to the action of aluminum. It was suggested that a decrease in the phytotoxic effect of aluminum ions due to iron ions is associated with the induction of synthesis of proteins same as transferrin or lactoferrin in animals, organic acids or phytochelatin proteins that inactivate aluminum ions [7]. The influence of Ni and Zn on the synthesis of metallothioneins was noted in [8].

The main mechanisms of toxic effect of heavy metals are discussed in [1] but in most cases they concern the action of one particular metal. Data on the combined action of metals at concentrations actually existing in the environment are practically nonexistent, which prevents the development of standards to limit their impact on ecosystems and components of agrobiocenoses.

For plants it means that the entry of ions of any chemical element in quantities which adversely affect an organism should activate the mechanisms preventing negative reactions. This is also true for essential metals and also metal ions which are found in the same medium but have the capacity for neutralizing adverse effect. Our main aim was to study the phytotoxic and genotoxic effects of some ions of metals in plants and estimate the antagonistic interactions between them.

Objects and Methods

The separate and combined impacts of aluminum, manganese and silver ions have been studied using the *Allium* test recommended by the World Health Organization to assess mutagenic substances in the environment and to estimate 1) general toxicity from the root length inhibition and 2) genotoxicity from changes in the mitotic index value (MI), the frequency of aberrant cells (FAC) and the spectrum of chromosome aberrations (the type of chromosome anomalies).

The object of studies was Stuttgarter Riesen bulb onion (*Allium cepa* L.). This onion has 16 large well-karyotyped chromosomes. The experiments have been performed in several series in a quadruple number of replications. Ten seed onion bulbs of the same size (1.5–1.7 cm) were selected in a replication. The bulbs were preliminary watered in cold distilled water (4 °C) for more uniform germinating. Then the bulbs were being germinated during 72 hours in a germinator at 24.0 ± 0.5 °C: in the reference test – in distilled water, in the experiments – in aluminum and manganese salt solutions (KMnO_4 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). In studying a combined impact of silver and aluminum ions the salts AgNO_3 and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ were used. The ion concentrations of all studied metals amounted to 1 MPC according to the Russian health legislation and were 0.5 mg/L for Al, 0.1 mg/L for Mn and 50 µg/L for Ag, respectively. The hydrogen ion

concentration (pH) for all the studied and reference solutions was 4.5 (due to better solubility of aluminum salts at this pH value). The presence of manganese ions (and cations of relevant metals) in a solution did not result in chemical sedimentation of aluminum compounds: the pH value of a solution for germinating onion bulbs was retained by adding small amounts of concentrated HCl at pH = 4.5, whereby aluminum is in a form of Al^{3+} .

During the incubation in distilled water (reference) the length of bulb roots reached 15–20 mm and during the incubation in salt solutions it was close to these values or below them. The roots of about 10 mm in length in the experiment and in the reference test were cut off and preserved in the mixture of alcohol with glacial acetic acid in a 3:1 ratio during 24 hours, later the fixer was drawn off and the specimens were washed first in 80% and then in 70% ethanol. The pressed specimens were stained with hot aceto-orceine by 1–2 min heating of the glasses with an alcoholic lamp. The dividing cells were counted by Laboval's microscope with a 400X magnification. The mitotic index (MI) was found from the following equation:

$$MI = [(F + M + A + T) / (F + M + A + T + I)] \cdot 100 (\%),$$

where MI is the mitotic index, F is the fraction of cells in prophase, M is the fraction of cells in metaphase, A is the fraction of cells in anaphase, T is the fraction of cells in telophase, I is the fraction of cells in interphase (in fractions of 1).

The frequency of chromosome aberrations (FCA) was found by comparing the number of anaphases with aberrations and the total number of anaphases (not less than 500 per each experiment variant) in the division zone. The chromatid (single), chromosomal (double) and three-lane mitoses were counted. In assessing such aberrations as chromosome retardation, calculated were the chromosomes spaced by a fully two times larger distance from the divided chromatin "caps" than the chromosome depth. The following types of aberrations (mutations) have been considered: 1) a chromatid bridge (single) – the fusion of two chromatids, after an isolocus break; 2) a chromosome bridge (double) – the fusion of two chromosomes, after an isolocus break; 3) a fragment – the chromatid detachment from a chromosome, after an isolocus break; 4) retardation of the entire chromosome; 5) tripolar mitosis – the formation of three strands of a division spindle and the chromosome disjunction to three poles.

The coefficient of antagonism (C_{ant}) in a combined impact of two metals on onion roots was

calculated from $C_{ant} = S_{1+2} / (S_1 + S_2)$, where S_{1+2} is the parameter value determined in a combined impact of two chemical elements minus the reference value; S_1, S_2 is the parameter value determined in a separate impact of every chemical element minus the reference value.

The phytotoxic effect (PE) from degradation of the onion root length was calculated using:

$$PE = [(L_0 - L_x) / L_0] \cdot 100\%,$$

where L_0 is the length of onion roots after germinating in distilled water, mm; L_x is the length of onion roots after germinating in metal salt solutions.

The experimental results have been statistically processed with the Excel 2000 software. The reliability of differences was assessed by the Student's test. The differences at $p \leq 0.05$ were considered statistically significant.

Results and discussion

The problem of aluminum toxicity for plants is being considered by many research centers [9–11], the reason of aluminum toxicity is the ability to induce oxide radicals [12–14]. The modulation of toxic aluminum impacts in *Cassia tora* roots by salicylic acid is an indirect evidence of the fact that Al induces the oxidation stress for plants [15]. Cytogenetic effects of metal ions on apical meristem cells of *Allium cepa* L. seeding roots were discussed in [16]. In our experiment the toxic effect of aluminum ions (salt solution of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, ion concentration of Al was 0.5 mg/L) appeared in the degradation of growth processes and the changes in cytogenetic indices. The biochemical and molecular implications of metals on seeds and their significance for seeds germination were discussed in [17]. In the present investigation the degradation of onion roots length as the value of phytotoxic effect (PE) amounted to $(39.0 \pm 4.6)\%$ ($p < 0.05$ against the blank variant). On the contrary, onion germination in a potassium permanganate solution ($KMnO_4$, ion concentration of Mn was 0.1 mg/L) had stimulated the growth of onion roots. This effect can be explained by both the essential role of manganese (a vital microelement for plant growth) and the presence of potassium ions also important for the plant growth [18]. In germinating onion bulbs in aluminum and manganese salt solutions the growth of roots was inhibited: the PE value practically corresponded to that observed under the impact of Al ions.

It is found that Al and Mn ions in quantities coinciding with their typical concentrations in acid soil solutions [18] have a profound impact

on the onion root meristem cells: the reduction in a mitotic index (MI) against reference values and the increased frequency of aberrant cells (FAC) are noted (Table 1, the first series of experiments).

However, in their combined impact on the root meristem cells of onion the cytogenetic effect is not summarized, and on the contrary, there is antagonism: the coefficients of antagonism calculated for FAC and MI are equal to 0.2 in both cases. Thus, the fractions of dividing cells and cells with aberrations in the presence of these two metal ions are practically not different as compared to the blank.

In a type of chromosome aberrations, genome mutations (tripolar mitosis) are found only for the onion root meristem cells exposed to Al ions (separately or in combination with Mn ions) (Table 2). In this case Mn ions reduce their levels only partly. Single bridges and single fragments prevailed among other aberrations. A fraction of single (chromatid) bridges in the reference test (blank) is greater than in other variants of experiment and, on the contrary, a fraction of single fragments is less. The tendency to increase a fraction of single fragments is typical of Mn ions.

The experiment with concentration of Mn ions has demonstrated no impact of manganese (along with potassium) valency on cytogenetic reactions (MI, FAC) proceeding in the onion root meristem (Table 1, the second series of experiments) that may be stipulated by instability of seven-valent

manganese compounds and changes in the valency of metal in a solution.

Early we established that not only oxidants diminish the toxic Al impact on plants: iron(III) ions reduced the genotoxic effect of Al ions in the root meristem cells of barley sprouts [19]. The different response of various cultivars of spring barley to the modulating effect of Fe is the validation of genetically determined mechanisms of aluminum toxicity [20]. This and other results highlight the existence of a series of mechanisms of Al-tolerance.

One of physiological responses of plants to heavy and toxic metals as known is protein-phytochelatin synthesis. At the same time, it was showed that Al ions do not provoke phytochelatin synthesis in plants [21]. If we take into account that monovalent silver at 100 μ M concentration turned out to be the first in the ranked metals promoting phytochelatin synthesis it will be interested to estimate the effects of aluminum and silver ions separately or together. Based on the new information about the capacity of aluminum to induce oxide radicals [12–14], it can be expected that silver ions would indirectly reduce the genotoxic effect of Al ions.

In our experiment were showed that PE determined from the length of onion roots was $55.0 \pm 2.6\%$. The effect of silver ions on the root meristem cells of onion is also manifested in reducing the MI index value (approximately two fold) as well as in increasing the fraction of aberrant cells

Table 1
Cytogenetics effects of ions Al and Mn (VII and II valency) or Ag (separately and combined effects)

Variant	MI, %	FAC, %
I series of experiments		
Blank	8.7±0.8	0.9±0.7
Al (AlCl ₃)	4.6±0.7*	7.1±2.5*
Mn (KMnO ₄) (VII valency)	4.9±0.3	2.8±1.6
Al + Mn	6.9±0.6	2.4±1.1
II series of experiments		
Blank	8.2±0.6	1.4±0.8
Al (AlCl ₃)	5.1±0.5*	4.1±1.4
Mn (KMnO ₄) (VII valency)	7.0±0.9	2.2±0.4
Mn (MnCl ₂) (II valency)	6.2±0.7	1.3±0.6
Al + Mn (KMnO ₄) (VII valency)	6.9±0.6	2.4±1.1
Al + Mn (MnCl ₂) (II valency)	7.4±0.7	1.9±0.9
III series of experiments		
Blank	10.1±0.9	1.2±0.8
Al (Al(NO ₃) ₃)	5.9±0.5*	4.0±1.9
Ag (AgNO ₃)	6.6±0.9	3.5±1.2*
Ag + Al	7.0±0.6	2.2±1.1

Note: * – differences are significant at $p < 0.05$ compared with blank variant. The degree of MI and FAC in the onion root meristem on exposure to Al ions is more pronounced as compared to blank ($p < 0.05$) than on exposure to Mn ions (VII valency) ($p < 0.1$).

Table 2

Types of aberrations and their quantitative relations under the action of Al, Mn and Ag ions (separately or in combination) at the root meristem cells of onion

Variant	Type of aberrations*, %				
	m1	m2	f1	f2	g
Blank	51.85	7.41	37.04	3.70	–
Al	31.71	7.32	41.46	13.41	6.1
Mn(VII)	45.10	3.92	47.06	3.92	–
Ag	72.22	–	27.78	–	–
Al + Mn(VII)	33.33	4.77	47.62	9.52	4.76
Al + Ag	64.29	–	35.71	–	–

Note: * m1 – chromatid bridge (single); m2 – chromosomal bridge (double); f1 – fragment; f2 – retardation of the entire chromosome; g – tripolar mitosis; “–” – that type of aberration is missing.

($p < 0.05$ in comparison with blank, Table 1, the third series of experiments).

In a combined impact of Ag + Al ions the PE has gone down to $12.5 \pm 3.2\%$. It gives evidence of an obvious antagonism of silver ions relative to aluminum ions (the coefficient of antagonism for MI is 0.4, for FAC it is 0.2).

In a type of chromosome aberrations the impact of silver ions on the root meristem cells of onion was much different from that of aluminum ions (Table 2): only aluminum ions cause genomic violations. The silver ions has contributed only to the formation of single bridges and fragments in the ratio of 72.2:27.8 and 64.3:35.7 for Ag and Al + Ag variants respectively.

Conclusion

Thus among ecological problems the studying of the mechanisms ensuring plant resistance to the impact of aluminum are very important [22, 23]. When we investigating the impact of aluminum on plants, it is found that in a soil solution with which the root system comes into contact in the growth, there are not only Al ions, but also ions of other metals and nonmetals. And all the elements present in the environment can have a cross impact and due to this modify the toxic response of plants to aluminum impact. Particularly, the ions of Fe are capable of reducing both the phytotoxic and the genotoxic effect of Al ions [20]. It can be also expected that ions of other metals available in the rhizosphere are up to modify (and, perhaps, inhibit as Fe) the impact of aluminum.

The present studies of phytotoxic and cytogenotoxic effects of Al and Mn ions on the onion roots have shown that Mn ions (irrespective of valency) stimulate the process of onion root cell stretching and practically do not govern the rate of cell division. On the contrary, aluminum inhibits the processes of growth and causes genetic deviations. The effect of silver ions manifests itself in

some reduction of the cell division activity and does not cause a reliable increase of chromosome aberrations.

The simultaneous presence of Al and Mn ions in a solution for germinating onion bulbs reduces the cytotoxic impact of aluminum (reduction of MI) and its genotoxic effect (reduction of FAC and changes in the aberration spectrum – the reduction of genome aberrations most harmful for cells). The presence of manganese ions (and cations of relevant metals) in a solution did not result in chemical sedimentation of aluminum compounds: the pH value of a solution for germinating onion bulbs is retained by adding small amounts of concentrated HCl at pH = 4.5, whereby aluminum is in a form of Al^{3+} . Therefore it can be supposed that reduction of the phytotoxic Al impact on plants takes place at the level of metabolic reactions. The mechanisms of these reactions are in part known [11, 13, 22, 24] and the others are to be found [25].

Considering molecular aspects of the antagonistic interaction found between manganese and aluminum ions and silver and aluminum ions, it can be expected that the impact of manganese ions as well as silver ions results in the synthesis of phytochelatin proteins [21] binding aluminum ions in a complex. The alternative mechanisms of aluminum detoxication are also known [25]. As to manganese, it possesses a pronounced antagonistic (relative to aluminum) impact both in the septivalent and the bivalent states. In the first state manganese is a strong oxidizer, very unstable and therefore can change the valency in a solution.

The performed studies allow one to conclude:

– the simultaneous presence of manganese (valency VII) and aluminum ions in a solution for germinating onion bulbs favors the reduction of an adverse aluminum impact: the fraction of aberrant cells decreases and the MI value of root meristem cells increases; the coefficient of antagonism from these indices is similar and equal to 0.2;

– the ions of silver which are present simultaneously with aluminum ions in a solution for germinating onion bulbs reduce an adverse impact of aluminum ions on meristem cells: the antagonism coefficients are 0.4 for the MI and 0.2 for FAC, respectively.

References

1. Skugoreva S.G., Ashikhmina T.Ya., Fokina A.I., Lyalina E.I. Chemical grounds of toxic effect of heavy metals (review) // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2016. No. 1. P. 4–13 (in Russian).
2. Ulyanenko L.N., Reva E.V., Synzynys B.I. Cytogenetic effects in *Allium cepa* in the separate and combined effect of copper, zinc and nickel // *Sel'skokhozyaistvennaya biologiya*. 2017. V. 52. No. 1. P. 183–190 (in Russian).
3. Lerda D., Biagi Bistoni M., Pelliccioni P., Litterio N. *Allium cepa* as a biomonitor of ochratochin A and genotoxicity // *Plant Biology*. 2010. No. 12. P. 685–688.
4. Olorunfemi D., Iogieseri U.M., Akinboro A. Genotoxicity screening of industrial effluents using onion bulbs (*Allium cepa* L.) // *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. 2011. V. 15. No. 1. P. 211–216.
5. Leme D.M., Marin-Morales M.A. Chromosome aberration and micronucleus frequencies in *Allium cepa* cells exposed to petroleum polluted water – a case study // *Mutation Research*. 2008. V. 650. No. 1. P. 80–86.
6. Versienen L., Evers S., Smolder E., De Schamphelaere K., Blust R. Mixture toxicity and interactions of copper, nickel, cadmium and zinc to barley at low effect levels: something from nothing? // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2016. V. 35. No. 10. P. 2485–2492.
7. Amosova N.V., Synzynys B.I. About complex action by aluminum and iron ions on barley and wheat seedlings // *Sel'skokhozyaistvennaya biologiya*. 2005. No. 1. P. 85–87 (in Russian).
8. Carpena E., Andreani G., Isani G. Metallothionein functions and structural characteristics // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2007. V. 21. Suppl. 1. P. 35–39.
9. Klimashevsky E.E. Genetic aspect of mineral nutrition of plants. Moskva: Agropromizdat, 1991. P. 138–150 (in Russian).
10. Bulanova N.V., Synzynys B.I., Koz'min G.V. Aluminum induces chromosomal aberrations in root meristem cells of wheat // *Russian Journal of Genetics*. 2001. V. 37. No. 12. P. 1455–1458.
11. Kochian L.V. Cellular mechanism of aluminum toxicity and resistance in plants // *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*. 1995. No. 46. P. 237–260.
12. Boscolo P.R.S., Menossi M., Torge R.A. Aluminum-induced oxidative stress in maize // *Phytochemistry*. 2003. No. 62. P. 181–189.
13. Exley C. The pro-oxidant activity of aluminum // *Free Radical Biology and Medicine*. 2004. No. 36. P. 380–387.
14. Richards K.D., Schott E.J., Sharma Y.K., Davis K.R., Gardner R.C. Aluminum induced oxidative stress genes in *Arabidopsis thaliana* // *Plant Physiology*. 1998. V. 116. No. 3. P. 409–418.
15. Wang Y.-Sh., Wang J., Yang Z.-M., Wang Q.-Y. Salicylic acid modulates aluminum-induced oxidative stress of *Cassia tora* // *Acta Botanica Sinica*. 2004. V. 46. No. 7. P. 819–828.
16. Dovgaluk A.I., Kalinyak T.B., Blume Ya.G. Cytogenetic effects of toxic metal salts on apical meristem cells of *Allium cepa* L. seeding roots // *Tsitologiya i genetika*. 2001. No. 2. P. 3–10 (in Russian).
17. Kranmer I., Colville L. Metal and seeds: biochemical and molecular implications and their significance for seeds germination // *Environmental and Experimental Botany*. 2011. V. 72. P. 93–105.
18. Orlov D.S., Vasilevska V.D. Soil and environmental monitoring and protection of soils. Moskva: Izdatel'stvo Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta, 1994. P. 32–64 (in Russian).
19. Synzynys B.I., Amosova N.V., Reva E.V., Polyakova I.V., Simakova I.M., Necvet N.V. 100 anniversary of E.A. Mitcherlich law for combined action of ecological factors: principles of combined action of essential and toxic metals and radiation on a plants on the cytogenetical level // *Biological effects of low doses of ionizing radiation and radioactive contamination: Materialy mezhdunarodnoy konferentsii*. Syktyvkar, 2009. P. 371–373 (in Russian).
20. Synzynys B.I., Amosova N.V., Ulyanenko L.N. Sensitivity of barley varieties to aluminum ions: separately effects and combine with iron ions // *American Journal of Plant Science*. 2013. V. 4. No. 12A. P. 49–52.
21. Grill E., Winnacker E.-L., Zenk M.N. Phytochelatin, a class of heavy-metal-binding peptides from plants, are functionally analogous to metallothioneins // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 1987. No. 84. P. 439–443.
22. Amosova N.V., Nikolaeva O.N., Synzynys B.I. Mechanisms of aluminum tolerance in cultivated plants // *Sel'skokhozyaistvennaya biologiya*. 2007. No. 11. P. 36–42 (in Russian).
23. Ryan P.R., Bei D., Watt M., Kataoka T., Delhaize M. Strategies to isolate transporters that facilitate organic anion efflux from plant roots // *Plant and Soil*. 2003. No. 248. P. 61–69.
24. Grill E., Löffler S., Winnacker E.-L., Zenk M.H. Phytochelatin, the heavy-metal-binding peptides of plants, synthesized from glutathione by a specific glutamylcysteine dipeptidyl transpeptidase (phytochelatin synthase) // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 1989. No. 86. P. 6838–6842.
25. Peter W., Patino G.M., Chaves A.L., Mayer J.E., Idupulapati M.R. The high level of aluminum resistance in signalgrass is not associated with known mechanisms of external aluminum detoxification in root apices // *Plant Physiology*. 2001. V. 125. No. 3. P. 1473–1484.

Degradation of Acid Orange 7 in a persulfate-bisulfite system under visible light

© 2018. Heng Zhong¹, Jia Fang², Lei Sun^{1,2}, Hui Zhao^{1,2}, Aihua Xu², Dongsheng Xia², A. V. Nevsky¹,

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 7 Sheremetievskiy Prospect, Ivanovo, Russia, 153000,

²Wuhan Textile University, 1 Fangzhi Rd, Hongshan Qu, Wuhan Shi, Hubei Sheng, China, 430073
nevsky@isuct.ru

Textile industry is one of the most significant manufacturing sectors that produce large volumes of highly polluted and toxic wastewater. Dyes represent an important part of waste effluents. In this study, the degradation of Acid Orange 7 dye (AO7) in a persulfate-bisulfite (PS-BS) system under visible (Vis) light (wavelength more than 420 nm) was performed. All batch experiments were conducted in a 100 mL undivided glass beaker containing 50 mL solution at about 25 °C without irradiation or under irradiation by a direct exposure visible light power supply (CHF-XM-500W) from Beijing Trusttech Co. (China). After the desired amounts of AO7 and PS in 50 mL of the aqueous solution were added into the reactor, the reaction was initialized by adding BS. To monitor the degradation process of AO7, solution samples were taken out at given reaction time intervals and measured immediately on a METASH UV-5500PC spectrophotometer under the maximum absorption wavelength (484 nm) to record the temporal UV-vis spectral variations of the dye. The related reaction progress was monitored using the UV-vis absorption spectra of AO7 in terms of the percentage of degraded azo-dye. The activities of different systems including BS/Vis, PS/BS, PS/Vis and BS/PS/Vis were evaluated. It was found that the efficiency of PS/Vis system was negligible, and almost 29 and 40% of AO7 was oxidized by BS/Vis and BS/PS within 30 min, and it was further improved to almost 94% within 30 min by BS/PS/Vis system at room temperature. Various operational parameters, such as PS concentration, BS concentration and initial pH were investigated to optimize the process.

Keywords: Dye's degradation, Acid Orange 7, Bisulfite, Persulfate, Visible light, Inorganic negative ions.

Industrialization plays an important role in the development of the society, but it has led to severe environmental pollution. Dyes represent an important part of waste effluents, as they are discharged in abundance by many manufacturing industries. It is recorded that more than 100,000 commercially available textile dyes are present in the market and approximately 700000–1000000 tons of dyes are produced while 280000 tons are discharged via effluents generated from the textile industry to the global environment annually. Thus, textile industry is one of the most significant manufacturing sectors that produce large volumes of highly polluted and toxic wastewater. According to the World Bank estimates, the textile industry is the source of 17 to 20% of industrial pollution of water, which is highly colored with a significant amount of dyes. Because of toxicity, non-biodegradability and potential carcinogenicity, the discharge of colored wastewater without proper and adequate treatment negatively affects the aquatic biota and ecosystems.

A number of articles have appeared on the persulfate-bisulfite redox system, used industrially as a redox initiation system, during which free radicals, such as hydroxyl radical (OH•) and sul-

fate radical SO_4^- generated [1–6]. As the powerful oxidants, OH• with a redox potential of 1.8–2.7 V vs. NHE (normal hydrogen electrode), and SO_4^- with the same or even a higher redox potential of 2.5–3.1 V vs. NHE could degrade the organic contaminants efficiently [7, 8]. However, as per the literature, little is reported about the application of the persulfate-bisulfite couple to degrade organic compounds until now. To obtain some information about the degradation of organic pollutants by the persulfate-bisulfite couple, as a representative compound of azo dyes, AO7 was selected for this study. To further improve the efficiency of the persulfate-bisulfite couple, visible (Vis) light was introduced.

Experimental

Materials

Acid Orange 7 (AO7, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$) was purchased from Aladdin Industrial Corporation. Sodium hydrogen sulfite (NaHSO_3), sodium persulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) and other chemicals were of analytical grade if not noticed otherwise and were obtained from Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd. Acetonitrile was also purchased from

Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd. (Shanghai, China) but with HPLC grade. All chemicals were used as received without further purification. The sample solutions were prepared using deionized water (Aquapro, USA) throughout the experiments.

Degradation procedures

All batch experiments were conducted in a 100 mL undivided glass beaker containing 50 mL solution at about 25 °C without irradiation or under irradiation by a direct exposure Vis light power supply (CHF-XM-500W) from Beijing Trusttech Co. (China). After the desired amounts of AO7 and PS in 50 mL of the aqueous solution were added into the reactor, the reaction was initialized by adding HSO_3^- . Each reaction solution was constantly agitated by a magnetic stirrer (model 78-1, Hangzhou Instrument Motors Factory, China).

A stock solution of AO7 with the initial concentration (C_0) 20 mg/L was prepared freshly with deionized water before each run. Since PS is an acidic oxidant, the addition of PS led to a significant decrease of pH, and the experiment was conducted at acidic medium (pH 4.75, no adjustment). For studying the effect of solution pH on the rate of AO7 degradation, 0.1 M sulfuric acid (Pronolab, 98%, 1.84 g/cm³) and 0.1 M sodium hydroxide (Quimitécnica, 30% w/v, 1.33 g/cm³) were used to adjust the solution pH after PS was added into the solution. Before the beginning of reaction, PS solution and HSO_3^- solution were added to the reactor.

Analysis

To monitor the degradation process of AO7, solution samples were taken out at given reaction time intervals and measured immediately on a METASH UV-5500PC spectrophotometer under the maximum absorption wavelength (484 nm) to record the temporal UV-vis spectral variations of the dye. The related reaction progress was monitored using the UV-vis absorption spectra of AO7 in terms of the percentage of degraded azo-dye, which was calculated from the following equation (1):

$$\begin{aligned} \text{Decolorization efficiency (\%)} = \\ = (C_0 - C_t) / C_0 \cdot 100, \end{aligned} \quad (1)$$

where C_t is the absorbance at 484 nm for AO7 at a given reaction time t and C_0 is the related initial absorbance.

Results and discussion

Degradation efficiency of AO7 under different systems

To evaluate the activities of different systems, 20 mg/L AO7 was treated for 30 min by HSO_3^- /

PS process, PS/Vis process, HSO_3^- /Vis process and HSO_3^- /PS/Vis process. As shown in Figure 1 (see color insert), negligible removal was observed when AO7 was treated by PS/Vis; $\approx 29\%$ and $\approx 40\%$ of AO7 was oxidized by HSO_3^- /Vis and HSO_3^- /PS within 30 min respectively, while the oxidation efficiency was significantly improved under vis light: $\approx 94\%$ of AO7 was oxidized within 30 min. PS is relatively stable at ambient temperature and could hardly degrade AO7 via direct photolysis, as its oxidation potential was very limited ($E^0 = 2.01$ V vs. NHE) [9]. However, AO7 could be degraded by HSO_3^- /PS, and the efficiency of the system HSO_3^- /PS/Vis was much higher than that of HSO_3^- /PS.

Spectral change of AO7

AO7 degradation was monitored in the experimental runs by means of UV/Vis scanning of the whole range of wavelengths available for a diode array and UV/Vis spectra were recorded at different time intervals in Figure 2 (see color insert). As can be seen, the representative radiation absorption spectrum of the dye solution is characterized by the band in the Vis region, with the maxima located at 484 nm, corresponding to the $n-\pi^*$ transition of the azo chromophore ($-\text{N}=\text{N}-$), which accounts for the orange color of solution, and by two bands in the ultraviolet region located at 228 nm and 310 nm, considered to be associated with the $\pi-\pi^*$ transition in the benzene and naphthalene rings, respectively [10, 11].

It is observed that the intensity of the signal at 484 nm obviously decreased with the reaction time and finally to disappear, indicating the destruction of azo chromophore. At the meantime, the decrease of the bands at 228 and 310 nm in ultraviolet region was observed, due to the fragmentation of aromatic structures in the dye molecule and its intermediates [12–14].

In addition, the absorbance at 206 nm remarkably increased from 1.1846 to 1.4108 during the first 2.5 min, and then decreased to 1.3118 after 30 min. It could be speculated that colorless intermediates were produced and accumulated during the decolorization process, and then some of them were further degraded during the extended degradation period.

Effect of PS concentration

Different amounts of PS were used to investigate the effect of PS dosage on AO7 oxidation. Figure 3 (see color insert) illustrates the removal efficiency of AO7 at different PS concentrations with initial AO7 concentration 20 mg/L, HSO_3^- concentration 0.2 mM, initial

HENG ZHONG, JIA FANG, LEI SUN, HUI ZHAO, AIHUA XU,
DONGSHENG XIA, A. V. NEVSKY "DEGRADATION OF ACID ORANGE 7
IN A PERSULPHATE-BISULFITE SYSTEM UNDER VISIBLE LIGHT"

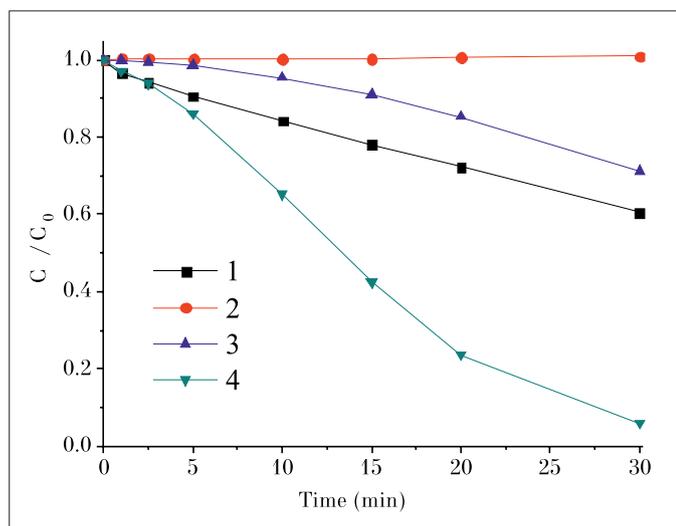


Fig. 1. Degradation of AO7 in different systems:
PS/HSO₃⁻ (1), PS/Vis (2),
HSO₃⁻/Vis (3), PS/HSO₃⁻/Vis (4)

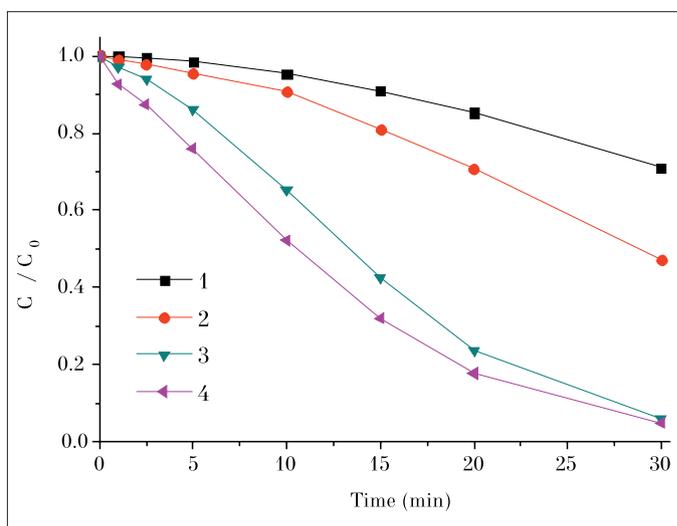


Fig. 3. The effect of PS concentration (g/L):
(1) 0, (2) 0.05, (3) 0.2, (4) 0.4.

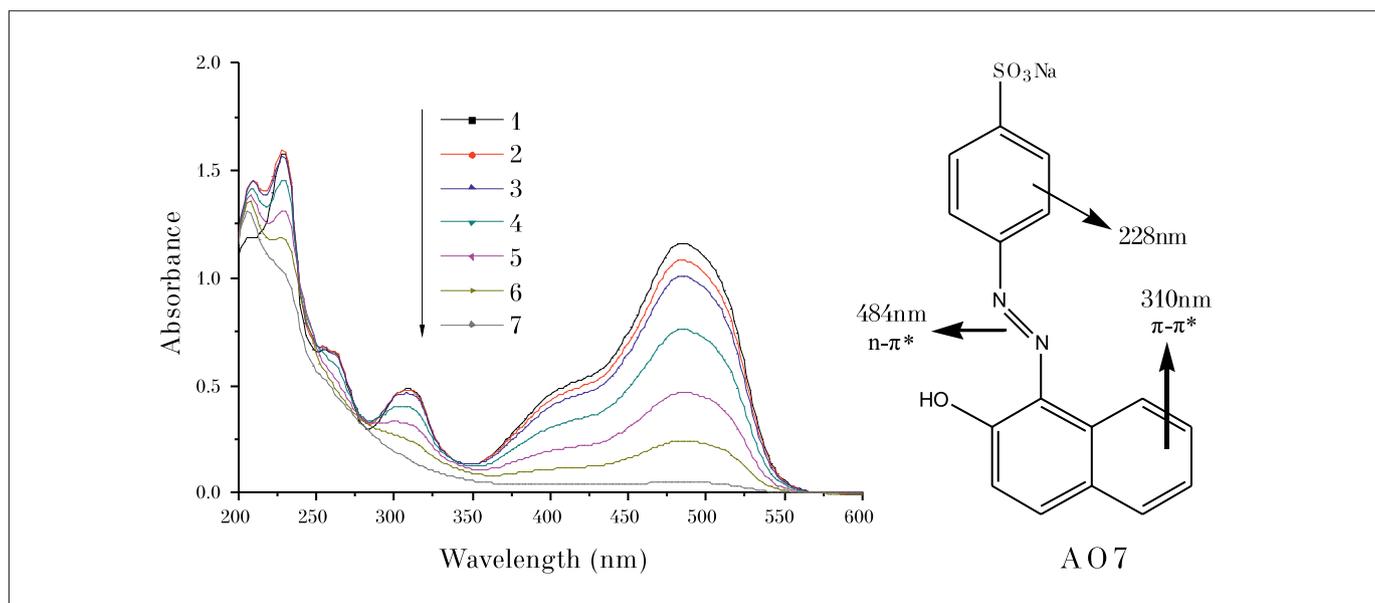


Fig. 2. UV/Vis light absorption spectrum decreasing for AO7 by Vis/HSO₃⁻/PS process (left-side) at different time (min): (1) 0, (2) 2.5, (3) 5, (4) 10, (5) 15, (6) 20, (7) 30. And the chemical structure of AO7 with assignments for the absorption maximum peaks (right-side)

**HENG ZHONG, JIA FANG, LEI SUN, HUI ZHAO, AIHUA XU,
DONGSHENG XIA, A. V. NEVSKY "DEGRADATION OF ACID ORANGE 7
IN A PERSULPHATE-BISULFITE SYSTEM UNDER VISIBLE LIGHT"**

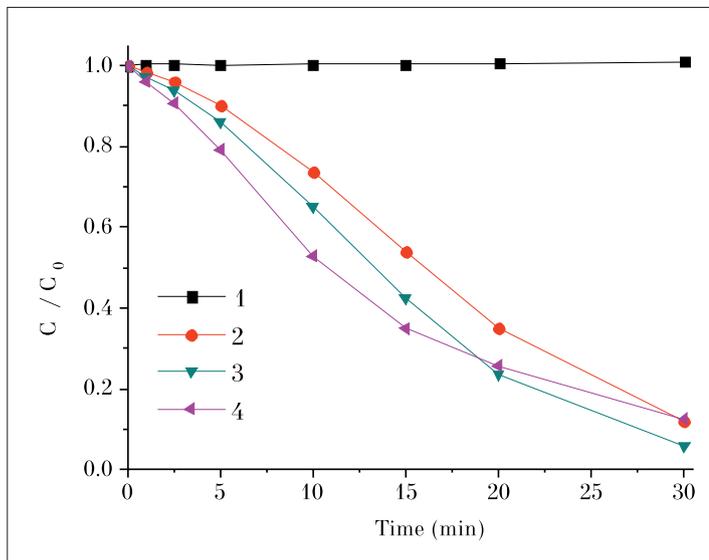


Fig. 4. The effect of HSO_3^- concentration (mM): (1) 0, (2) 0.5, (3) 2, (4) 4.

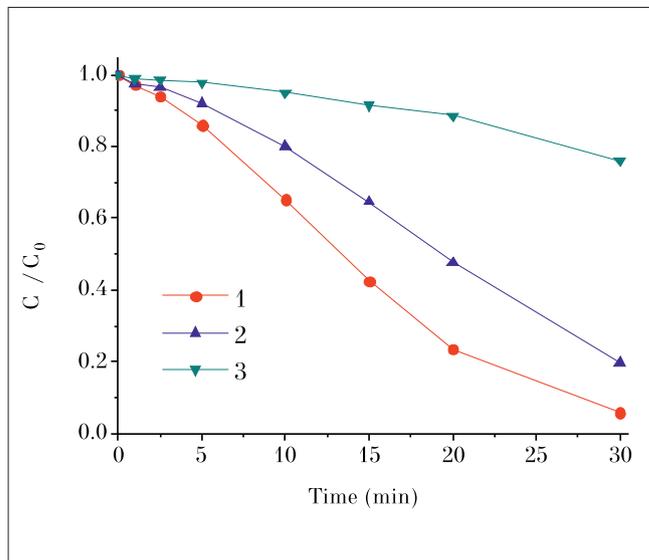


Fig. 5. The effect of AO7 concentration (mg/L): (1) 20, (2) 30, (3) 50

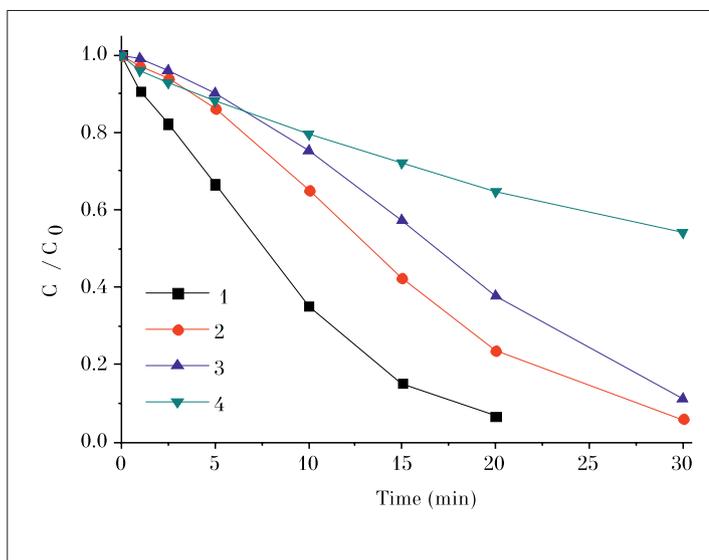


Fig. 6. The effect of pH: (1) 2.75, (2) 4.75, (3) 6.26, (4) 8.12

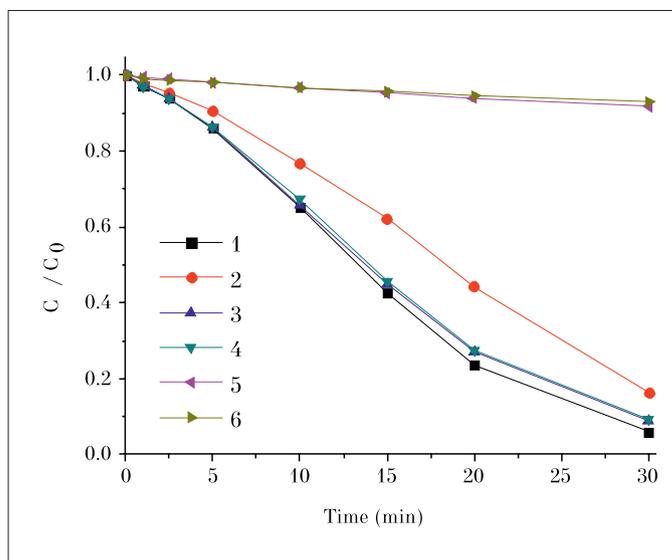


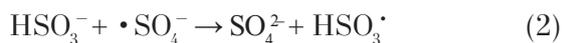
Fig. 7. The effect of negative ions on the initial rate: (1) Control, (2) NO_3^- , (3) Cl^- , (4) SO_4^{2-} , (5) HCO_3^- , (6) HPO_4^{2-}

pH 4.75 and the light intensity 500 W. When PS concentration increased from 0 to 0.2 g/L, the removal efficiency of AO7 increased from 29% to 94% within 30 min. However, further increase of the PS dosage to 0.4 g/L resulted in a slight increase to 95%.

Then, keeping the concentration of PS at 0.2 g/L, the effect of various HSO_3^- dosages on the AO7 degradation was studied in the subsequent experiments.

Effect of HSO_3^- concentration

The effect of HSO_3^- concentration on AO7 degradation efficiency was evaluated by conducting experiments at 0.5, 1, 2 and 4 mM, respectively. The initial AO7 concentration was fixed at 20 mg/L, PS concentration was 0.2 g/L, initial pH was 4.75 and the light intensity was 500 W. As shown in Figure 4 (see color insert), when HSO_3^- concentration varied from 0.5 to 2 mM, the removal efficiency of AO7 within 30 min reaction increased from 88% to 94%. The higher efficiency of AO7 removal at the higher HSO_3^- dosage might due to more radicals produced in the reaction. However, further increasing the HSO_3^- concentration to 4 mM resulted in a decrease of AO7 degradation to 87%. This can be explained by the unfavorable consumption of sulfate radicals by the excessive dosage of HSO_3^- , which could react with sulfate radicals (Eqs. (2) and (3)) [15].



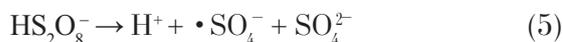
Therefore, 2 mM HSO_3^- is required to effectively activate PS to generate a sufficient amount of radicals in the process.

Effect of different initial concentrations of AO7

The initial concentration was 20, 30, and 50 mg/L, respectively, and the changes of AO7 relative concentration as a function of reaction time was shown in Figure 5 (see color insert). Even though the initial AO7 concentration is different, the degradation of AO7 has an identical trend of concentration decay as the reaction time. However, the higher the initial AO7 concentration is, the longer it takes to reach the same residual concentration (C/C_0), and the degradation efficiency decreased from 94 to 80% and to 24% within 30 min with increasing of the initial AO7 concentration, implying that the apparent rate of AO7 degradation decreases. This may be explained that the visible light transmittance could be decreased due to an increase of AO7 concentration in the solution, which led to scattering and shielding of the light.

Effect of initial pH

The solution pH can significantly affect degradation of organic pollutants in chemical oxidation processes. The effect of initial pH experiments were conducted over a wide pH range. Four levels of pH (2.75, 4.75, 6.26 and 8.12) were prevailed to evaluate the pH effect on AO7 degradation in Vis/ HSO_3^- /PS system under condition of 0.2 g/L PS, 2 mM HSO_3^- and 500 W visible light. As depicted in Figure 6 (see color insert), the best performance of Vis/ HSO_3^- /PS was observed in pH 2.75 with 93% decolorization efficiency of AO7 within 20 min, and 94%, 89% and 46% at initial pH 4.75, 6.26 and 8.12 within 30 min, respectively. In acidic condition with high concentration of protons, the generation of sulfate radical was enhanced through acid-catalyzation in accordance with Eqs. (4) and (5).



Effect of co-existing inorganic anions

Inorganic anions is usually present in real dye-containing wastewater, which may affect the efficiency of dye degradation reaction. To investigate the effects of the inorganic anions, such as HSO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- and HPO_4^{2-} , a series of experiments were conducted, and the results are given in Figure 7 (see color insert). It can obviously be found that SO_4^{2-} and Cl^- slightly affected the degradation of AO7 in HSO_3^- /PS/Vis system, and NO_3^- had certain influence on the AO7 degradation from 94% to 84% within 30 min. However, the addition of HCO_3^- and HPO_4^{2-} rather significantly inhibited the degradation of AO7 in Vis/ HSO_3^- /PS process.

However, the addition of HSO_3^- and HPO_4^{2-} almost completely inhibited the degradation of AO7 in Vis/ HSO_3^- /PS process. Their inhibiting effects can be ranked from low to high in an order of $\text{Cl}^- \approx \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{HCO}_3^- \approx \text{HPO}_4^{2-}$.

As the previous reports that phosphate and bicarbonate are efficient scavengers of hydroxyl radicals [16]. HCO_3^- and HPO_4^{2-} may act as radical scavengers, resulting in the inhibition of AO7 degradation.

Conclusion

In this study, the degradation of AO7 by HSO_3^- /PS/Vis treatment process was investigated. It was demonstrated that aqueous solutions of AO7 could be degraded in the HSO_3^- /PS/Vis process, in which the efficiency was enhanced greatly under the visible light. The optimal conditions were initial AO7 concentration 20 mg/L, PS concentration

0.2 g/L, HSO_3^- concentration 2 mM and Vis light 500 W. The effects of the inorganic anions that likely influence the degradation rate in $\text{HSO}_3^-/\text{PS}/\text{Vis}$ system were also investigated. NO_3^- , HCO_3^- and HPO_4^{2-} had a negative effect on AO7 degradation efficiency in $\text{HSO}_3^-/\text{PS}/\text{Vis}$ process. All of these results show that $\text{HSO}_3^-/\text{PS}/\text{Vis}$ is a simple and efficient oxidation technology for the remediation of wastewaters containing azo dyes. The obtained results will be useful for designing the energy-resource-saving chemical processes of water management systems of industrial plants according to the methodology [17–21].

The authors are grateful for financial support from Russian Ministry of Education and Science (grant No. 01.03.005), from Russian Foundation for Basic Research (grant No. 04–05–78035), from Chinese High Technology Project Fund (863, grant No. 2009AA063904).

References

1. Shi W.D., Dumont M.J., Ly E.B. Synthesis and properties of canola protein-based superabsorbent hydrogels // *European Polymer Journal*. 2014. V. 54. No. 1. P. 172–180.
2. Elkholy S.S., Khalek H.A., Elsabee M.Z. Grafting of 1-cyanoethanoyl-4-acryloylthiosemicabazide onto chitosan and biocidal activity of the graft copolymers // *Journal of Macromolecular Science Part A*. 2012. V. 49. No. 9. P. 720–728.
3. Elkholy S.S., Khalil K.D., Elsabee M.Z. Grafting of acryloyl cyanoacetohydrazide onto chitosan // *Journal of Polymer Research*. 2011. V. 18. No. 3. P. 459–467.
4. Yang X.W., Shen Y.D., Li P.Z. Solution properties of anionic hydrophobic association polyacrylamide modified with fluorinated acrylate // *Journal of Polymer Research*. 2010. V. 17. No. 4. P. 601–606.
5. Sun J.H., Xu X.H., Wang J.B., Zhang W., Yang H., Jing X.Y., Shi X.F. synthesis and emulsification properties of an amphiphilic polymer for enhanced oil recovery // *Journal of Dispersion Science & Technology*. 2010. V. 31. No. 7. P. 931–935.
6. Yang X.W., Shen Y.D., Li P.Z. Intrinsic viscosity, surface activity, and flocculation of cationic polyacrylamide modified with fluorinated acrylate // *Polymer Bulletin*. 2010. V. 65. No. 2. P. 111–122.
7. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O) in Aqueous Solution // *Journal of Physical & Chemical Reference Data*. 1988. V. 17. No. 2. P. 513–886.
8. Neta P., Huie R.E., Ross A.B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1988. V. 17. No. 3. P. 1027–1284.
9. Lei Y., Chen C.S., Tu Y.J., Huang Y.H., Zhang H. Heterogeneous degradation of organic pollutants by persulfate activated by $\text{CuO-Fe}_3\text{O}_4$: Mechanism, stability, and effects of pH and bicarbonate ions // *Environmental Science & Technology*. 2015. V. 49. No. 11. P. 6838–6845.
10. Wu F., Deng N.S., Hua H.L. Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions // *Chemosphere*. 2000. V. 41. No. 8. P. 1233–1238.
11. Styliadi M.S., Kondarides D.I., Vervikios X.E. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO_2 suspensions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004. V. 47. No. 3. P. 189–201.
12. Azam A., Hamid A. Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Orange 7 by UV/ H_2O_2 process // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. V. 133. No. 1–3. P. 167–171.
13. Zhang X.W., Wang Y.Z., Li G.T., Qu J.H. Oxidative decomposition of azo dye C.I. Acid Orange 7 (AO7) under microwave electrodeless lamp irradiation in the presence of H_2O_2 // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. V. 134. No. 1–3. P. 183–189.
14. Li H.Y., Gong Y.H., Huang Q.Q., Zhang H. Degradation of Orange II by UV-assisted advanced Fenton process: response surface approach, degradation pathway, and biodegradability // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. V. 52. No. 44. P. 15560–15567.
15. Flory P.J. Principles of polymer chemistry // Cornell University Press, Ithaca, New York. 1953.
16. Kochany J., Lipczynska-Kochany E. Application of the EPR Spin-trapping technique for the investigation of the reactions of carbonate, bicarbonate, and phosphate anions with hydroxyl radicals generated by the photolysis of H_2O_2 // *Chemosphere*. 1992. V. 25. No. 12. P. 1769–1782.
17. Nevsky A.V., Meshalkin V.P., Sharnin V.A. Analysis and synthesis of water resource-saving chemical processes // Moscow: Nauka, 2004. 212 p. (in Russian).
18. Nevsky A.V., Kashina O.V. Thermodynamic approach to the design of optimal energy-resource-saving water management systems // *Vodoochistka, vodopodgotovka, vodosnabzheniye*. 2015. No. 1. P. 22–31 (in Russian).
19. Nevsky A.V., Kashina O.V. Resource-saving system of water management of oil and fat production. LAP LAMBERT Academic Publishing, GmbH & Co. Saarbrücken, Germany. 2012. 254 p. (in Russian).
20. Kutepov A.M., Meshalkin V.P., Nevsky A.V. The designing of resource-saving chemical processes of water use system for bleaching shop of dyeing and finishing production using water pinch-method // *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2002. No. 2. P. 29–34 (in Russian).
21. Nevsky A.V. Resource-saving chemical processes of water management of textile plant // *Inzhenernaya ekologiya*. 2001. No. 5. P. 21–28 (in Russian).

Формирование и оценка фиторегуляторного потенциала мультивидовых биоплёнок на основе *Fischerella muscicola*

© 2018. Л. И. Домрачева^{1,2}, д. б. н., профессор, в. н. с.,
И. Г. Широких^{2,3,4}, д. б. н., профессор, в. н. с.,
Е. В. Товстик^{1,3,4}, к. б. н., магистрант, доцент, н. с.,
С. Г. Скугорева^{1,2,4}, к. б. н., магистрант, доцент, н. с., Е. Н. Резник, к.б.н., доцент⁴,

¹Вятская государственная сельскохозяйственная академия,
610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, 133,

²Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28,

³Федеральный аграрный научный центр Северо-Востока им. Н. В. Рудницкого,
610007, Россия, г. Киров, ул. Ленина, 166а,

⁴Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, 36,

e-mail: tovstik2006@inbox.ru, irgenal@mail.ru, dli-alga@mail.ru, skugoreva@mail.ru

В статье представлены результаты опытов по изучению особенностей формирования биоплёнок на основе двух- и трёхкомпонентных ассоциаций микроорганизмов с участием цианобактерии (ЦБ) *Fischerella muscicola* 300, стрептомицета *Streptomyces wedmorensis* 38.11 и микромицета *Fusarium avenaceum* 7/2. Показано, что при интродукции микроорганизмов в стерильную почву на её поверхности за три месяца экспозиции на свету, в вариантах с монокультурой ЦБ и с трёхкомпонентной ассоциацией формируются разрастания (биоплёнки) с плотностью популяций фототрофного компонента, превышающей 50 млн кл./см². Агрегирование клеток в подобных биоплёнках связано не только с выделением полисахаридной слизи ЦБ, но и с созданием сетчато-нитчатой структуры разрастания за счёт нитей ЦБ и мицелия гетеротрофных партнёров, суммарная длина которых может достигать показателей, превышающих 400 м/см². В опытах с инокуляцией семян *Triticum aestivum* L. установлено, что двухкомпонентную ассоциацию *Fischerella muscicola* + *Streptomyces wedmorensis* в перспективе можно использовать в качестве биологического агента для ограничения развития фузариозной инфекции в ризосфере высшего растения.

Ключевые слова: цианобактерии, стрептомицеты, микромицеты, биоплёнки, плотность популяций, ризосфера, микробная инокуляция.

Formation and assessment of the phyto regulatory potential of multispecies biofilms based on *Fischerella muscicola*

© 2018. L. I. Domracheva^{1,2}, I. G. Shirokikh^{2,3,4},
E. V. Tovstik^{1,3,4}, S. G. Skugoreva^{1,2,4}, E. N. Reznik⁴,

¹Vyatka State Agricultural Academy,
133 Oktyabrskiy Prospect, Kirov, Russia, 610017,

²Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS,
28 Kommunisticheskaya St., Syktvkar, Komi Republic, Russia, 167982,

³Federal Agricultural Research Centre of North-East named after N.V. Rudnitskiy,
166a Lenina St., Kirov, Russia, 610007,

⁴Vyatka State University,

36 Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

e-mail: tovstik2006@inbox.ru, irgenal@mail.ru, dli-alga@mail.ru, skugoreva@mail.ru

The results of experiments on the study of the features of the formation of biofilms on the basis of two- and three-component associations of microorganisms with the participation of *Fischerella muscicola* 300 cyanobacteria, *Streptomyces wedmorensis* streptomycete 38.11 and *Fusarium avenaceum* 7/2 micromycete are presented in the article. When microorganisms are introduced into sterile soil, over the three months of exposure to light, in variants with a monoculture of cyanobacteria and with a three-component association, growths (biofilms) with a population density of a phototrophic

component exceeding 50 million cells/cm² are formed. In biofilms formed by two-component associations, cyanobacteria experienced inhibition by partners, reducing the number of cells 2.4–7.0 times, and the length of filaments 3.6–7.0 times, depending on the nature of the associate. The growth of the *Fischerella* was limited by the streptomycete culture to a greater degree than by the fungus. In ground biofilms formed on the basis of cyanobacteria *Fis. muscicola*, the phytopathogenic fungus *F. avenaceum*, in the saprotrophic phase of development, is able to unite into single structured complexes with other participants in the multi-species consortium of microorganisms, including their antagonists. Aggregation of cells in biofilms is associated not only with the isolation of polysaccharide mucus cyanobacteria, but also with the creation of a net-thread structure of growth due to threads of cyanobacteria and mycelium of heterotrophic partners, the total length of which can reach values exceeding 400 m/cm². The development of such biofilms on the soil surface significantly increases its ability to retain moisture and prevent erosion. The two-component association of cyanobacteria and streptomycete can be considered as promising for biocontrol of fusarium infection. At the same time, under specific conditions of the rhizosphere, the nature of the interaction of the cultures of microorganisms under investigation may differ from that described for sterile soil lacking root exudates. Nevertheless, in experiments with the inoculation of *Triticum aestivum* L. seeds, it has been established that the two-component association of *Fischerella muscicola* + *Streptomyces wedmorensis* in perspective can be used as a biological agent to limit the development of fusarium infection in the higher plant rhizosphere.

Keywords: cyanobacteria, streptomycetes, micromycetes, biofilm, density of populations, rhizosphere, microbial inoculation.

Сосуществование в одной среде обитания различных видов микроорганизмов (МО) является предпосылкой к формированию многокомпонентных сообществ, участвующих в экосистемных процессах. Для облегчения совместного освоения экологических ниш у МО эволюционно сложились механизмы, регулирующие стратегию их роста [1].

В конце 70-х годов XX века в микробиологии сформировалось новое направление, связанное с изучением особой формы существования бактерий в виде биоплёнок (БП). Под БП понимают пространственно и метаболически структурированные сообщества МО, заключённые во внеклеточный полимерный матрикс и расположенные на границе раздела фаз. Исследования БП показали, что для природных популяций бактерий характерно так называемое «чувство кворума» (quorum sensing), которое обеспечивает межклеточную коммуникацию у бактерий посредством химических сигналов [2].

Среди длительно существующих природных БП, дающих макроскопические разрастания, выделяются многовидовые БП с доминированием ЦБ. Одна из особенностей мультивидовых биоплёнок на основе ЦБ состоит в том, что в них резко возрастает защитный эффект для всех партнёров [3–5]. Плотность популяций, видовой и групповой состав организмов в подобных образованиях регулируется триадой внешних факторов: потоком биогенных элементов, трофической активностью микробов-хищников и характером взаимоотношений между партнёрами БП [6]. Среди преимуществ БП отмечают способность использовать различные по составу субстраты; возможность саморегуляции за счёт изменения соотношения численности видов, входя-

щих в состав консорциума; обогащение среды экзометаболитами, ценными для партнёров; способность синтезировать антибактериальные и антигрибные вещества [7–10].

Актуальность изучения состава и структуры мультивидовых БП и формирования связей между входящими в них МО обусловлена возможностью практического использования БП в различных сферах человеческой деятельности, включая их применение в растениеводстве для ограничения численности фитопатогенов.

Технологические разработки по использованию БП могут основываться на природных БП, а также на искусственно сконструированных микробных консорциумах. Особый интерес при конструировании консорциумов вызывают типичные представители почвенных грамположительных бактерий – стрептомицеты, метаболиты которых обладают широчайшим потенциалом биологической активности, включая синтез антифунгальных антибиотиков [11] и фиторегуляторов [12]. Положительный тропизм стрептомицетов к ЦБ показан в экспериментах по созданию искусственных цианобактериально-актиномицетных талломов – актинолишайников [13, 14]. По сравнению с монокультурами ЦБ и стрептомицетов в экспериментальных ассоциациях наблюдали специфические адаптивные физиолого-биохимические изменения партнёров, включая антагонизм в отношении фитопатогенных грибов [15–19]. Отмечено существенное увеличение биомассы ЦБ в талломе ассоциации по сравнению с монокультурой ЦБ.

Поскольку изучение взаимодействия МО в природных БП затруднено в методическом отношении, выявление особенностей взаимодействия отдельных компонентов БП возмож-

но путём создания модельных ассоциаций. Изучение в экспериментальных системах характера взаимодействия партнёров может помочь выявлению разнонаправленных действий ассоциированных МО, определить стабильность существования и продуктивность симбиотической системы в целом.

В задачи работы входило изучение возможности создания структурированного сообщества (БП) на основе цианобактерии, стрептомицета и микромицета; выявление характера воздействия отдельных компонентов БП друг на друга и оценка фиторегуляторной активности экспериментально полученной ассоциации в условиях ризосферы высшего растения.

Объекты и методы

Объектами исследования служили культуры ЦБ *Fischerella muscicola* (Thur.) Gom. 300, актиномицета *Streptomyces wedmorensis* 38.11 и микромицета *Fusarium avenacium* 7/2, последовательно объединяемые в двух- и трёхкомпонентные ассоциации.

Антагонистическую активность монокультур стрептомицета, ЦБ и их бинарной ассоциации в отношении фитопатогенного гриба *F. avenacium* определяли методом диффузии в агар с использованием блочков. Диаметр зон подавления роста тест-культуры измеряли на четвёртые сутки инкубации при 27 °С. Каждый тест проводили в трёхкратной повторности.

Опыт по выявлению характера воздействия отдельных компонентов смешанных культур друг на друга проводили в микрокосмах со стерильной почвой в чашках Петри. В качестве субстрата использовали просеянную через сито с диаметром отверстий 2 мм дерново-подзолистую почву, которую трёхкратно стерилизовали автоклавированием при 1 атм. в течение 20 мин и увлажняли до 70% от полевой влагоёмкости. Агрохимические показатели почвы: содержание органического вещества 6,5%, $pH_{KCl} = 6,2$, содержание элементов минерального питания соответствовало среднему уровню обеспеченности почв.

Для интродукции в почву культуру *F. muscicola* выращивали в жидкой среде Громова № 6 без азота, культуру *S. wedmorensis* – на плотной среде Гаузе 1, *F. avenaceum* – на плотной среде Чапека [20].

Схема эксперимента включала следующие варианты: 1) *S. wedmorensis*; 2) *F. avenacium*; 3) *F. muscicola*; 4) *S. wedmorensis* + *F. avenacium*; 5) *S. wedmorensis* + *F. muscicola*; 6) *F. ave-*

nacium + *Fis. muscicola*; 7) *S. wedmorensis* + *F. avenacium* + *Fis. muscicola*. В соответствии со схемой эксперимента, в почву вносили, в зависимости от варианта, жидкую культуру цианобактерии *Fis. muscicola* ($8,4 \cdot 10^6$ кл./г) и/или споровые суспензии *S. wedmorensis* ($6,4 \cdot 10^6$ КОЕ/г) и *F. avenacium* ($8,3 \cdot 10^4$ КОЕ/г почвы).

После внесения культур чашки с почвой обёртывали пищевой прозрачной плёнкой и инкубировали на свету (естественная освещённость) при температуре 20 °С. По мере высыхания почвы, проводили её увлажнение стерильной водопроводной водой.

Через 3 месяца инкубации, когда разрастания МО покрывали всю поверхность почвы, проводили учёт численности клеток *F. muscicola* и фрагментов мицелия *F. avenacium* (с измерением их длины) в образцах БП и из периферической части почвы методом прямого счёта на мазках под микроскопом [6].

Для оценки антифузариозной активности монокультур *S. wedmorensis* и *F. muscicola* и двухкомпонентной ассоциации *S. wedmorensis* + *F. muscicola* проводили предпосевную обработку семян пшеницы сорта Приокская жидкими культурами МО. Культуру стрептомицета выращивали в жидкой питательной среде Гаузе 1 на качалке (120 об./мин), культуру ЦБ – на среде Громова № 6 без азота на свету, в течение 14 сут. Смешанную двухкомпонентную культуру получали путём объединения равных объёмов (1 мл) чистых культур стрептомицета и ЦБ в 50 мл минеральной среды ВГ-11. **Культивировали искусственную ассоциацию на свету (естественная освещённость) до появления видимых нитей ЦБ и глобул стрептомицетов.**

Семена пшеницы стерилизовали в течение 3-х минут смесью 3%-ного раствора пероксида водорода и 96%-ного этилового спирта в соотношении 1:1, с последующим 3-х кратным отмыванием дистиллированной водой. Стерильные семена раскладывали на голодный агар и выдерживали в термостате при 27 °С в течение суток для проращивания. Набухшие и проклюнувшиеся семена пшеницы обмывали в жидкие культуры МО, используя для инокуляции разведение дистиллированной водой 1:100. Контролем служил вариант замачивания семян в среде ВГ-11 в том же разведении. Инокулированные семена помещали в сосуды с песком и выращивали на двух фонах: 1 – контроль (неинфекционный фон); 2 – инфекционный фон по *F. avenaceum*. Каждый вариант опыта закладывали в трёх

повторностях. Сосуды помещали в климатическую камеру с фотопериодом 16/8 час (день/ночь). Полив растений осуществляли раствором Кнопа. Спустя 27 сут от начала опыта растения извлекали из песка, корни отмывали водопроводной водой, и определяли морфометрические показатели проростков.

Полученные данные обрабатывали с использованием пакета программ EXCEL и STATGRAFICS. В таблицах 1 и 2 и на рисунке представлены средние значения и ошибки средних.

Результаты и обсуждение

Особенности формирования двух- и трёхкомпонентных ассоциаций МО в почве. В четырёх вариантах эксперимента по интродукции в стерильную почву МО, там, где при закладке опыта вносили культуру *F. muscicola*, на поверхности почвы происходило постепенное развитие цианобактериальных налётов (БП – «цветение» почвы). Как и в природных условиях, первичным колонизатором поверхности стерильной почвы в модельном опыте явился представитель фототрофов – *F. muscicola*. Известно, что гетероцистные азотфиксирующие ЦБ, к которым относится и *F. muscicola*, могут выделять в окружающую среду до 50% продуктов анаболизма [21]. Фототрофные МО создают первичную (матричную) биоплёнку, в которую в дальнейшем и подселяются гетеротрофные микроорганизмы, для которых экзометаболиты фототрофов являются, по видимому, главным источником питания. Учёт количества спор гриба и стрептомицета в почве вариантов с интродукцией двухкомпонентных ассоциаций на основе *F. muscicola* показал, что в присутствии ЦБ популяционная

плотность *F. avenacium* увеличилась в 3,3 раза, а *S. wedmorensis* – в 300 раз (табл. 1).

Внесение в почву двухкомпонентной смешанной культуры *S. wedmorensis* + *F. avenacium*, по сравнению с монокультурой стрептомицета, привело к существенному увеличению количества стрептомицетных спор (в 100 раз), тогда как количество грибных спор в присутствии *S. wedmorensis* достоверно не изменялось по сравнению с монокультурой *F. avenacium*.

При развитии монокультуральной БП плотность популяции *F. muscicola* достигала свыше 50 млн кл./см², а суммарная длина трихомов – более 400 м/см². В БП, образованных двухкомпонентными ассоциациями, ЦБ испытывала угнетение со стороны партнёров, снижая численность клеток в 2,4–7,0 раз, а длину нитей в 3,6–7,0 раз в зависимости от природы ассоцианта (табл. 2).

В большей степени, чем грибом, рост фишереллы ограничивался культурой стрептомицета.

Почвенные МО, представленные в БП нитчатых и мицелиальных формами, являются сильными структурообразователями, придавая определённую текстуру и прочность биоплёнкам. Результаты измерения длины грибного и бактериального мицелия, а также длины нитей фишереллы, выполненного с помощью окуляр-микрометра при микроскопировании мазков, представлены в таблице 2. В БП, сформированной трёхкомпонентным консорциумом, интенсивность размножения фишереллы на поверхности почвы сохранялась практически на том же уровне (52,3±3,5) • 10⁶ кл./см², что и в монокультуре (54,3±7,0) • 10⁶ кл./см². Не изменялись в трёхкомпонентном консорциуме показатели роста

Таблица 1 / Table 1

Популяционная плотность интродуцированных в почву МО по данным посева на агаризованные среды / Population density of MO introduced into the soil according to the data of inoculation on agar media

Вариант опыта Variant of experiment	Численность, тыс. КОЕ/г Number, thous. CFU/g	
	<i>F. avenaceum</i> на солодовом агаре / malt agar	<i>S. wedmorensis</i> на агаре Гаузе 1 / Gauze agar 1
<i>S. wedmorensis</i>	–	2,4±0,9
<i>F. avenacium</i>	1,8±0,7	–
<i>S. wedmorensis</i> + <i>F. avenacium</i>	3,4±0,9	234,3±70,9*
<i>S. wedmorensis</i> + <i>F. muscicola</i>	–	719,7±72,5*
<i>F. avenacium</i> + <i>F. muscicola</i>	6,0±2,1	–
<i>S. wedmorensis</i> + <i>F. avenacium</i> + <i>F. muscicola</i>	2,3±1,1	5,7±1,4

Примечание / Note: «–» – не обнаружено / “–” – not detected; «*» – достоверные отличия вариантов при $p < 0,05$ / reliable differences of variants ($p < 0.05$).

Таблица 2 / Table 2

Популяционная плотность интродуцированных в почву микроорганизмов (по данным прямой микроскопии) / Population density of microorganisms introduced into the soil (according to the data of direct microscopy)

Вариант опыта / Variant of experiment	Численность клеток / фрагментов мицелия на 1 см ² ($\bullet 10^6$) Number of cells / fragments of mycelium per 1 cm ² ($\bullet 10^6$)			Длина нитей / мицелия, м/см ² Length of filaments / mycelium, m/cm ²			
	1	2	3	1	2	3	Общая Common
<i>Fis. muscicola</i>	54,3±7,0	–	–	407,2±52,5	–	–	407,2±52,5
<i>Fis. muscicola</i> + <i>S. wedmorensis</i>	7,6±1,3	–	0,7±0,2	57,7±9,7	–	27,9±2,0	85,6±11,7
<i>Fis. muscicola</i> + <i>F. avenacium</i>	22,3±9,0	0,9±0,2	–	112,2±21,7	66,4±9,0	–	178,6±30,7
<i>Fis. muscicola</i> + <i>F. avenaceum</i> + <i>S. wedmorensis</i>	52,3±3,5	0,4±0,1	0,6±0,1	390,0±26,2	28,2±5,4	25,5±5,4	443,7±37,0

Примечание/Note: 1 – *Fischerella*, 2 – *Fusarium*, 3 – *Streptomyces*, «–» обозначает «не обнаружено» / 1 – *Fischerella*, 2 – *Fusarium*, 3 – *Streptomyces*, “–” means “not detected”.

мицелиального гетеротрофа *S. wedmorensis*: количество пропагул (табл. 1) и длина мицелия (табл. 2) стрептомицета в этом варианте достоверно не отличались от показателей в почве с внесением монокультуры и смешанной культуры *S. wedmorensis* + *F. muscicola* соответственно. Развитие другого мицелиального гетеротрофа – гриба *F. avenacium* в составе трёхкомпонентной ассоциации было угнетённым по сравнению с монокультурой этого МО, а также смешанной культурой *F. avenacium* + *F. muscicola*. Так, количество фрагментов и длина мицелия *F. avenacium* в трёхкомпонентном консорциуме модельной БП снижалось в 2,3–2,4 раза, относительно двухкомпонентной ассоциации, где стрептомицет отсутствовал (табл. 2). Поскольку перед интродукцией культур в почву она была стерильной, то особенности формирования БП в различных вариантах определялись только характером взаимоотношения партнёров.

Тестирование антифузариозной активности исследуемых культур МО показало, что ЦБ *F. muscicola* не оказывает угнетающего действия на фитопатогенный гриб *F. avenaceum*, тогда как стрептомицет, напротив, проявил антифунгальную активность. Величина зон ингибирования роста гриба стрептомицетом составила 20±2 мм в случае монокультуры и 17±2 мм – в случае смешанной ассоциации *S. wedmorensis* + *F. muscicola*. Поэтому, вероятно, в бинарной ассоциации фузариума с фишереллой не наблюдали такого угнетения грибного роста, как в это имело место в тройном консорциуме БП, где стрептомицет,

обладая отчасти сходными с грибом пищевыми потребностями, продуцировал, к тому же, антифунгальные метаболиты.

Результаты выполненного эксперимента показывают, что в напочвенных БП, сформированных на основе ЦБ *F. muscicola*, фитопатогенный гриб *F. avenaceum* в сапротрофной фазе развития способен объединяться в единые структурированные комплексы с другими участниками многовидового консорциума МО, в том числе со своими антагонистами. Развитие подобных биоплёнок на поверхности почвы значительно повышает её способность удерживать влагу и предотвращать эрозию [22].

Выявленное угнетение роста гриба в составе трёхкомпонентного консорциума экспериментальных БП может служить основанием для выяснения возможности их использования в защите растений от болезней. Из полученных данных следует, что двухкомпонентную ассоциацию ЦБ и стрептомицета можно рассматривать как перспективную в отношении биоконтроля фузариозной инфекции. В то же время, в специфических условиях ризосферы, характер взаимодействия исследуемых культур МО может отличаться от того, что был описан для стерильной почвы, лишённой корневых экссудатов.

Влияние предпосевной обработки семян ассоциативными культурами МО на морфометрические показатели проростков пшеницы

Влияние на проростки пшеницы *F. muscicola* и *S. wedmorensis* в монокультурах и в бинарной ассоциации (*S. wedmorensis* + *F. muscicola*) изучали в обычных условиях и на искусственном инфекционном фоне по

F. avenaceum. В обычных условиях инокуляция семян исследуемыми культурами МО привела к изменению у проростков нормального соотношения показателей линейного роста (побег/корень) по сравнению с контролем без инокуляции (рис.).

Если у необработанных растений данное соотношение составляло 1,6, то в вариантах с обработкой семян монокультурами исследуемых МО оно увеличилось до 2,5 (*F. muscicola*) и 3,8 (*S. wedmorensis*), указывая на депрессию роста корня и перераспределение потока ассимилятов в надземную часть. Как следствие несбалансированного роста осевых органов в условиях экзогенного поступления микробных регуляторов, инокуляция сопровождалась у проростков снижением относительно контроля сухой биомассы.

Вместе с тем, при инокуляции семян бинарной ассоциацией *S. wedmorensis* + *F. muscicola* нормальное соотношение длины побега и корня у проростков не нарушалось (побег/корень = 1,6), соответственно и биомасса проростков в этом варианте была существенно выше, чем в вариантах обработки семян монокультурами ЦБ и стрептомицета.

При выращивании на инфекционном фоне у необработанных проростков соотношение побег/корень составило 4,1, а масса снизилась относительно контроля на 42%, как результат метаболического воздействия на растения фитопатогенного гриба *F. avenaceum*. Пред-

посевная обработка семян монокультурами *F. muscicola* и *S. wedmorensis*, в определённой степени, ограничивала угнетающее действие гриба на растения. Об этом говорят более низкие (2,5 и 3,1 соответственно для ЦБ и стрептомицета), чем без инокуляции, значения соотношения между линейными размерами побега и корня, свидетельствуя о большей направленности потоков питательных веществ в корень. При этом сухая биомасса проростков, как интегральный показатель их роста, на инфекционном фоне была сопоставима с биомассой в вариантах на неинфекционном фоне. В результате обработки семян бинарной ассоциативной культурой *S. wedmorensis* + *F. muscicola* наметилась тенденция к увеличению сухой биомассы проростков по сравнению с вариантом обработки семян монокультурой *F. muscicola*.

Таким образом, результаты модельного опыта по изучению влияния исследуемых МО на растения пшеницы, показали, что на ранних этапах онтогенеза для ограничения, обусловленных грибом *Fus. avenaceum* негативных эффектов, применение бинарной ассоциации *F. muscicola* + *S. wedmorensis* является более предпочтительным, чем использование монокультур ЦБ и стрептомицета.

Заключение

При интродукции в стерильную почву *Fis. muscicola*, *S. wedmorensis* и *Fus. avenaceum* в

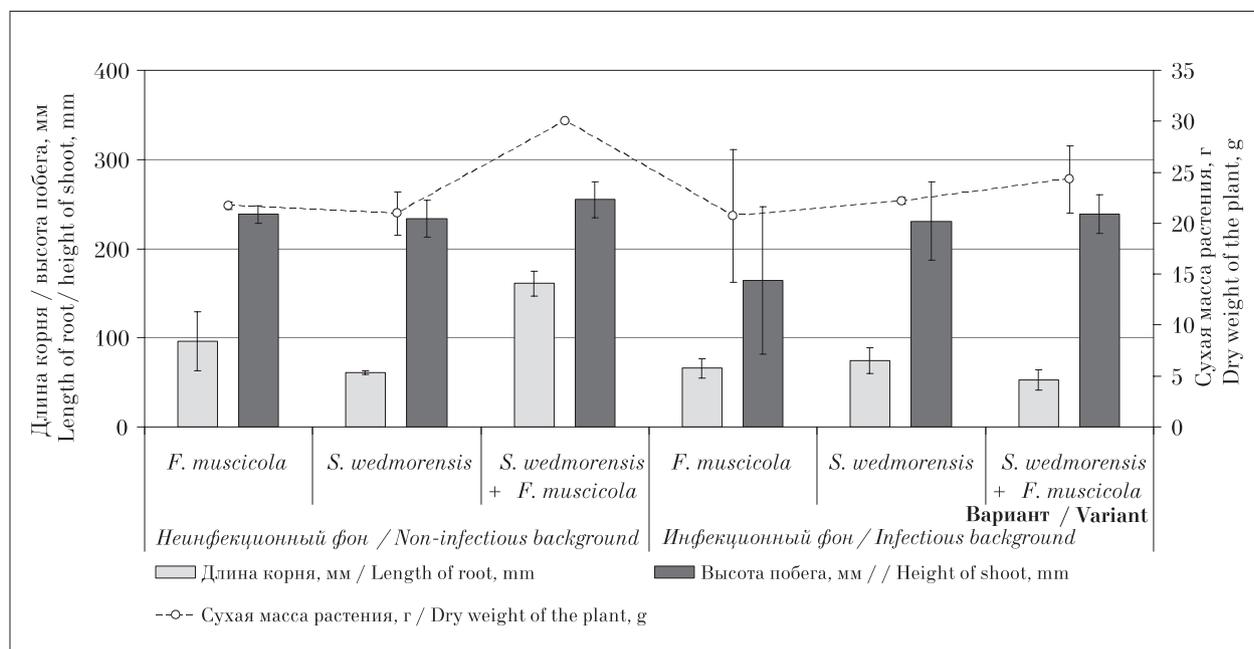


Рис. Влияние предпосевной обработки семян пшеницы на морфометрические показатели проростков в зависимости от фона выращивания.
 Fig. Effect of presowing treatment of wheat seeds on the morphometric parameters of seedlings depending on the background of cultivation

виде монокультур, бинарных и тройных ассоциаций в вариантах, включающих в качестве одного из компонентов ЦБ, происходит формирование БП. Среди всех рассмотренных вариантов экспериментально сформированных БП наибольшей плотностью популяций (свыше 50 млн кл./см²) отличались два варианта: 1) *F. muscicola* и 2) *F. muscicola* + *S. wedmorensis* + *F. avenacium*. Это свидетельствует об определённой степени совместимости и коадаптивного развития ЦБ с мицелиальными эукариотным и прокариотным МО. В этих же вариантах отмечен максимальный уровень агрегированности БП, обусловленный созданием сетчатой-нитчатой структуры на основе механического сплетения нитчатых и мицелиальных форм. Суммарная длина нитей ЦБ, грибного и актиномицетного мицелия в БП, сформированной тройной ассоциацией МО, достигала 444 м/см². В то же время, в бинарных композициях уровень развития ЦБ был намного ниже, что косвенным образом может свидетельствовать о существовании определённой степени конкуренции за ресурсы (пространство) между ЦБ и её гетеротрофными партнёрами.

Антагонизм *S. wedmorensis* в отношении фитопатогенного гриба *F. avenacium*, выявленный в чистых культурах, сохранялся в экспериментально сформированных БП, что подтверждается снижением числа фрагментов и длины мицелия гриба в почве, куда были интродуцированы стрептомицет-антагонист и ЦБ. Однако в условиях ризосферы высшего растения (проростки пшеницы), выращиваемого на искусственном фузариозном фоне, ожидаемые положительные эффекты бинарной ассоциации *F. muscicola* + *S. wedmorensis* оказались, на ранних этапах онтогенеза, недостоверными. Это, разумеется, не исключает возможность эффективного подавления этими агентами фузариозной инфекции на других стадиях развития растений или в иных почвенных условиях, что требует проведения дальнейших исследований.

Литература

1. Scherlach K., Hertweck C. Mediators of mutualistic microbe – microbe interactions // Natural Product Records. 2018. 8 September.
2. Miller M.B., Bassler B.L. Quorum sensing in bacteria // Annu Rev Microbiol. 2001. V. 55. P. 165–199.
3. Домрачева Л.И., Кондакова Л.В., Пегушина О.А., Фокина А.И. Биоплёнки *Nostoc commune* – особая микробная сфера // Теоретическая и прикладная экология. 2007. № 1. С. 15–19.

4. Nozhevnikova A.N., Botchkova E.A., Plakunov V.K. Multi-species biofilms in ecology, medicine, and biotechnology // Microbiology. 2015. V. 84. No. 6. P. 731–750.
5. Rossi F., De Philippis R. Role of cyanobacterial exopolysaccharides in phototrophic biofilms and in complex microbial mats // Life. 2015. V. 64. P. 153–166.
6. Домрачева Л.И. «Цветение» почвы и закономерности его развития. Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2005. 336 с.
7. Панкратова Е.М., Зяблых Р.Ю., Калинин А.А., Ковина А.Л., Трефилова Л.В. Конструирование микробных культур на основе синезелёной водоросли *Nostoc paludosum* Kütz. // Альгология. 2004. Т. 14. № 4. С. 445–458.
8. Pankratova E.M., Trefilova L.V., Zyblykh R.Yu., Ustyuzhanin I.A. Cyanobacterium *Nostoc paludosum* Kütz as a basis for creation of agriculturally useful microbial associations by the example of bacteria of the genus rhizobium // Microbiology. 2008. V. 77. No. 2. P. 228–234.
9. Rudrappa T., Biedrzycki M.L., Bais H.P. Causes and consequence of plant associated biofilms // FEMS Microbiol. Ecol. 2008. V. 64. P. 153–166.
10. Zayadan B.K., Baimakhanova G.B., Bolathan K., Oraz G.D., Matorin D.N., Sadanov A.K. Promising microbial consortia for producing biofertilizers for rice fields // Microbiology. 2014. V. 83. No. 4. P. 391–397.
11. Strohl W.R. Antimicrobials // Microbial diversity and bioprocessing. American Society for Microbiology / Ed. A.T. Bull. Washington DC, 2004. P. 336–355.
12. Hamed J., Mohammadipannah F. Biotechnological application and taxonomical distribution of plant growth promoting actinobacteria // Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. 2015. V. 42 (2). P. 157–171.
13. Зенова Г.М., Лобакова Е.С., Широких И.Г., Иванова Е.А. Актиномицеты – ассоциативные компоненты цианобактериальных сообществ и симбиозов // Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 2. С. 11–20.
14. Зенова Г.М., Орлеанский В.К. Альго-бактериально-актиномицетные ассоциации в микросомах // Автотрофные микроорганизмы: Материалы 5-й Всероссийской конференции с международным участием. М.: МАКС Пресс, 2015. С. 45.
15. Zvyagintsev D.G., Zenova G.M., Lobakova E.S., Nikolaev G.M., Omarova E.O., Ivanova E.A., Savelyev I.B. Morphological and physiological modifications of cyanobacteria in experimental cyanobacterium-actinomycete associations // Microbiology. 2010. V. 79. No. 3. P. 314–320.
16. Широких И.Г., Зиновьева Д.А., Огородникова С.Ю., Широких А.А. Экспериментальное получение симбиотических ассоциаций почвенных стрептомицетов с цианобактериями // Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 1. С. 101–106.
17. Domracheva L.I., Shirokikh I.G., Fokina A.I. Anti-*Fusarium* activity of cyanobacteria and actinomycetes in soil and rhizosphere // Microbiology. 2010. V. 79. No. 6. P. 871–876.

18. Широких И.Г., Домрачева Л.И. Особенности взаимодействия цианобактерий с ризосферными и почвенными стрептомицетами // Водоросли и цианобактерии в природных и сельскохозяйственных экосистемах: Матер. II Междунар. научно-практической конференции, посвященной 105-летию со дня рождения профессора Эмили Адриановны Штиной. Киров: Вятская ГСХА, 2015. С. 305–308.

19. Товстик Е.В., Широких И.Г., Домрачева Л.И. Оценка совместного действия цианобактерии *Fischerella muscicola* и стрептомицетов на растения в модельном опыте // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 1. С. 83–88.

20. Нетрусов А.И., Егорова М.А., Захарчук Л.М. Практикум по микробиологии. М.: Академия, 2005. 608 с.

21. Kumar B.N.P., Mahaboobi S., Satyam S. Cyanobacteria: a potential natural source for drug discovery and bioremediation // *Jr. of Industrial Pollution Control*. 2016. V. 32. No. 2. P. 508–517.

22. Roeselers G., van Loosdrecht M.C.M., Muyze G. Phototrophic biofilms and their potential applications // *J. Appl. Phycol.* 2008. V. 20. P. 227–235.

References

1. Scherlach K., Hertweck C. Mediators of mutualistic microbe – microbe interactions // *Natural Product Records*. 2018. 8 September.

2. Miller M.B., Bassler B.L. Quorum sensing in bacteria // *Annu Rev Microbiol.* 2001. V. 55. P. 165–199.

3. Domracheva L.I., Kondacova L.V., Pegushina O.A., Fokina A.I. A biofilm of *Nostoc commune* as a special sphere of microbiota // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2007. No. 1. P. 15–19 (in Russian).

4. Nozhevnikova A.N., Botchkova E.A., Plakunov V.K. Multi-species biofilms in ecology, medicine, and biotechnology // *Microbiology*. 2015. V. 84. No. 6. P. 731–750.

5. Rossi F., De Philippis R. Role of cyanobacterial exopolysaccharides in phototrophic biofilms and in complex microbial mats // *Life*. 2015. V. 64. P. 153–166.

6. Domracheva L.I. “Flowering” of the soil and the laws of its development. Syktyvkar: Komi Science Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2005. 336 p. (in Russian).

7. Pankratova E.M., Zyabli R.Ju., Kalinin A.A., Kovina A.L., Trefilova L.V. Construction of the microbial culture on the base of blue-green algae *Nostoc paludosum* Kütz. // *Algologiya*. 2004. V. 14. No. 4. P. 445–458 (in Russian).

8. Pankratova E.M., Trefilova L.V., Zyablykh R.Yu., Ustyuzhanin I.A. Cyanobacterium *Nostoc paludosum* Kütz as a basis for creation of agriculturally useful microbial associations by the example of bacteria of the genus rhizobium // *Microbiology*. 2008. V. 77. No. 2. P. 228–234.

9. Rudrappa T., Biedrzycki M.L., Bais H.P. Causes and consequence of plant associated biofilms // *FEMS Microbiol. Ecol.* 2008. V. 64. P. 153–166.

10. Zayadan B.K., Baimakhanova G.B., Bolathan K., Oraz G.D., Matorin D.N., Sadanov A.K. Promising microbial consortia for producing biofertilizers for rice fields // *Microbiology*. 2014. V. 83. No. 4. P. 391–397.

11. Strohl W.R. Antimicrobials // *Microbial diversity and bioprocessing*. American Society for Microbiology / Ed. A.T. Bull. Washington DC, 2004. P. 336–355.

12. Hamed J., Mohammadipanah F. Biotechnological application and taxonomical distribution of plant growth promoting actinobacteria // *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2015. V. 42 (2). P. 157–171.

13. Zenova G.M., Lobacova E.S., Shirokikh I.G., Ivanova E.A. Actinomycetes as associative components of cyanobacterial communities and symbioses // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2013. No. 2. P. 11–20 (in Russian).

14. Zenova G.M., Orleansky V.K. Algo-bacterial-actinomycete associations in microcosms // *Autotrophic microorganisms: Materialy 5-y Vserossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem*. Moskva: MAX Press, 2015. P. 45 (in Russian).

15. Zvyagintsev D.G., Zenova G.M., Lobakova E.S., Nikolaev G.M., Omarova E.O., Ivanova E.A., Savelyev I.B. Morphological and physiological modifications of cyanobacteria in experimental cyanobacterium-actinomycete associations // *Microbiology*. 2010. V. 79. No. 3. P. 314–320.

16. Shirokikh I.G., Zinovieva D.A., Ogorodnikova S.Yu., Shirokikh A.A. Experimentally obtained symbiotic associations of cyanobacteria with soil streptomycetes // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2013. No. 1. P. 101–106 (in Russian).

17. Domracheva L.I., Shirokikh I.G., Fokina A.I. Anti-*Fusarium* activity of cyanobacteria and actinomycetes in soil and rhizosphere // *Microbiology*. 2010. V. 79. No. 6. P. 871–876.

18. Shirokikh I.G., Domracheva L.I. Features of the interaction of cyanobacteria with rhizosphere and soil streptomycetes // *Algae and cyanobacteria in natural and agricultural ecosystems: Mater. II Mezhdunar. nauchno-prakticheskoy konferentsii, posvyashchennoy 105-letiyu so dnya rozhdeniya professora Emilii Adrianovny Shtinoy*. Киров: Vyatskaya GSKhA, 2015. P. 305–308 (in Russian).

19. Tovstik E.V., Shirokikh I.G., Domracheva L.I. Effect of cyanobacteria *Fischerella muscicola* and streptomycetes on plants in the model experiment // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2017. No. 1. P. 83–88 (in Russian).

20. Netrusov A.I., Egorova M.A., Zakharchuk L.M. Workshop on microbiology. Moskva: Akademiya, 2005. 608 p. (in Russian).

21. Kumar B.N.P., Mahaboobi S., Satyam S. Cyanobacteria: a potential natural source for drug discovery and bioremediation // *Jr. of Pollution Control*. 2016. V. 32. No. 2. P. 508–517.

22. Roeselers G., van Loosdrecht M.C.M., Muyze G. Phototrophic biofilms and their potential applications // *Appl. Phycol.* 2008. V. 20. P. 227–235.

О. И. КАДЕБСКАЯ, Ю. В. ДУБЛЯНСКИЙ
“ХАРАКТЕРИСТИКА КРИОГЕННОГО КАЛЬЦИТА ИЗ ПЕЩЕРЫ
ГРАНДИОЗНАЯ (ИМ. В. А. АНУФРИЕВА), ЮЖНЫЙ УРАЛ”, С. 17

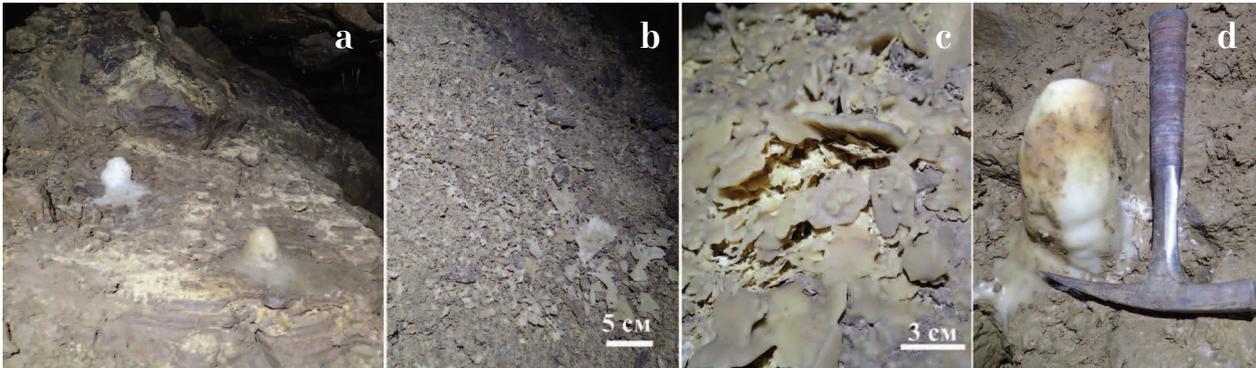


Рис. 2. Криогенный кальцит и сталагмиты в гроте Памелы Андерсон пещеры Грандиозная: а – осыпь у северной стены зала (светлые пятна на осыпи – скопления криогенного кальцита; ширина участка, показанного на фотографии, около 1,5 м); б – скопление криогенных кальцитовых корочек на осыпи; с – кальцитовые корочки, частично перекрытые натечной корой, д – сталагмит, отобранный на $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ датирование

Fig. 2. Occurrence of cryogenic calcite and stalagmites in “Hall of Pamela Anderson”, Grandioznaya cave: а – scree slope at the northern wall of the cave (light-colored patches are accumulations of cryogenic calcite; width of photograph is ca. about 1,5 m); б – accumulation of cryogenic calcite crusts of the scree slope; с – calcite crusts partly coated with flowstone crust; d – stalagmite collected for $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating

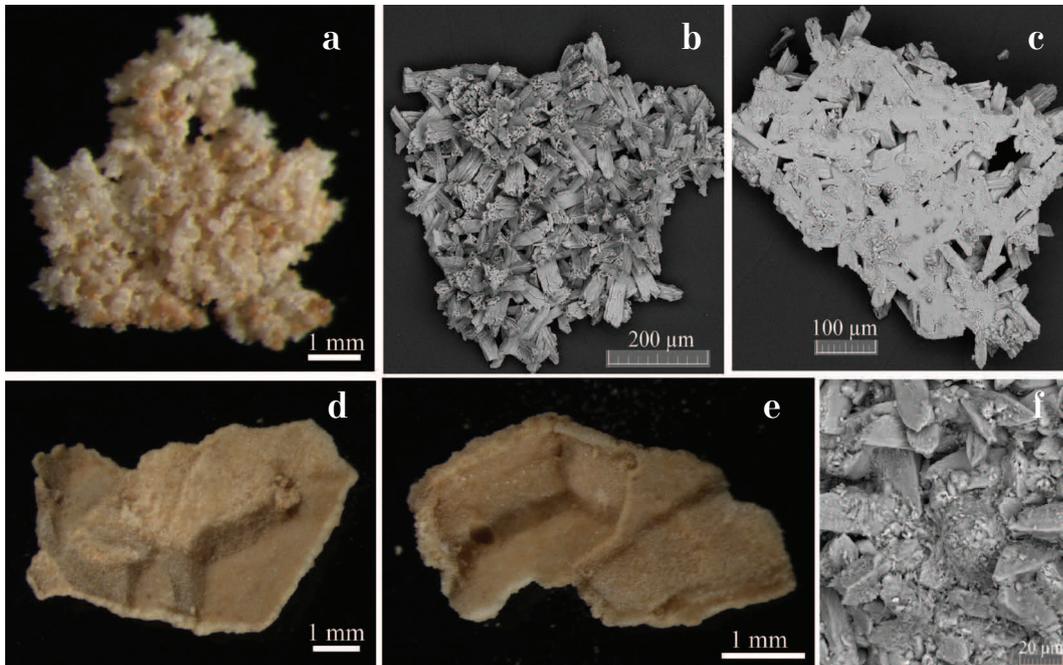


Рис. 3. Морфология кальцита из пещеры Грандиозная (Южный Урал): а – общий вид поверхности корочек; б – морфология агрегатов кристаллов кальцита, из которых состоят корочки; с – плоское основание агрегатов; д, е – отпечатки ныне не существующей минеральной фазы (льда?) на нижней поверхности кальцитовых корочек; ф – глинистые частицы между кристаллами кальцита в корочка.

Fig. 3. Morphological features of calcite from cave Grandioznaya: а – surface of crusts; б – morphology of calcite crystal aggregates; с – flat base aggregates; д, е – “molds” of a presently absent mineral phase (ice?) on the basal surface of calcite crusts; ф – clay particles trapped between calcite crystals in the crusts

Индекс 82027, 48482



ISSN 1995-4301



9 771995 430004