



2021

*Теоретическая
и прикладная*

ЭКОЛОГИЯ

ISSN 1995-4301 (PRINT)
ISSN 2618-8406 (ONLINE)

№ 1

Theoretical and
Applied Ecology



**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ЭКОЛОГИИ**

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

**МОНИТОРИНГ
ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННО
НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ**

**ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ
СРЕД И ОБЪЕКТОВ**

**ПОПУЛЯЦИОННАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

**СОЦИАЛЬНАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

**ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА**

АГРОЭКОЛОГИЯ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

<http://envjournal.ru>



*Главный редактор журнала
Тамара Яковлевна
Ашихмина*

2021 ГОД – ГОД НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

О целях и задачах предстоящего 2021 г. – Года науки и технологий Президент РФ В.В. Путин заявил на заседании попечительского совета МГУ 24 декабря 2020 г.

25 декабря 2020 г. Президентом РФ В.В. Путиным был подписан Указ о проведении в 2021 г. в РФ Года науки и технологий. В Указе отмечается, что тематика года заявлена «в целях дальнейшего развития науки и технологий в РФ». Без науки сегодня невозможно успешно провести ни экономические, ни социальные преобразования, уходящий год подтвердил значимость научных достижений для безопасности человека и качества его жизни. Согласно Указу Президента РФ, важным является эффективная реализация сквозных образовательных и научных программ, более активное, энергичное внедрение в обучение и в научные исследования перспективного междисциплинарного подхода, что позволит добиваться настоящих прорывов, находить и предлагать комплексные, нетривиальные решения фундаментальных вопросов технологического развития.

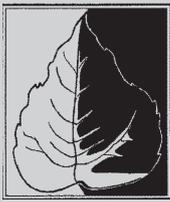
Проведение Года науки и технологий по предложению Президента РФ – это посыл всем ветвям и уровням власти, всем коллективам учёных, всем нам на решение нетандартных, грандиозных задач по развитию научных исследований, по внедрению научных достижений в практику.

2021 г. должен объединить всех, чтобы наша наука вышла на новый уровень и задавала мировые тренды в развитии современных технологий. Научные достижения должны быть ощутимы, в первую очередь, по разработке и внедрению современных, высокопроизводительных, экономически эффективных и экологически безопасных технологий во всех сферах социально-экономического развития страны. Для этого необходимо серьёзно приумножить интеллектуальный потенциал, чтобы соответствовать всем совре-

менным вызовам; мобилизовать научные коллективы НИИ, вузов, учёных, экспертов; подключить к этой работе федеральные органы власти, госкорпорации, институты развития. При этом наука должна активно пополняться молодыми талантами и, как справедливо отметил Президент, нужна нацеленность на результат. А для того, чтобы эта сфера подпитывалась молодыми талантами необходимо создавать благоприятные условия для учёбы, работы и открывать широкие возможности для самореализации молодёжи.

На страницах журнала в этом году планируется активнее отражать научные достижения, опыт и разработки отечественных и зарубежных учёных в области создания новых, современных, экологически безопасных технологий, внедрения новой техники во всех сферах социально-экономического развития. Особое внимание планируется уделить представлению новых авторских разработок по внедрению инструментов автоматизации и цифровизации производственных процессов; по сохранению и эффективному использованию водных и лесных ресурсов; по получению новых органоминеральных удобрений на основе природного сырья для органического земледелия; по решению проблем космического мусора, разработке технологий утилизации и обезвреживания промышленных и бытовых отходов, внедрению безотходного производства; научных исследований в области прогнозирования и моделирования последствий природных и техногенных ситуаций.

Редакция журнала выражает уверенность, что объявленный Президентом РФ Год науки и технологий внесёт достойный вклад в решение задач по дальнейшему развитию науки и технологий в нашей стране и благодарит авторский коллектив журнала «Теоретическая и прикладная экология» за многолетнее сотрудничество.



Теоретическая и прикладная ЭКОЛОГИЯ

№ 1, 2021
<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 (№ 2178 по состоянию на 01.03.2021).

Журнал включён в каталог периодических изданий Ульрих (Ulrich's Periodicals Directory), в библиографические базы Scopus (SourceID 21100828916), Web of Science Core Collection, RSCI на платформе WoS, Google Scholar и Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Журнал издаётся с 2007 года.

Учредители журнала: ООО ИД «Камертон», ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет». Журнал издаётся при поддержке ФГУП «Федеральный экологический оператор».

Главный редактор Т.Я. Ашихмина, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник, зав. лабораторией Института биологии Коми НЦ УрО РАН и Вятского государственного университета
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., доцент, научный сотрудник Института биологии Коми НЦ УрО РАН
Технические секретари:
Т.И. Кутявина, к.б.н., старший научный сотрудник Вятского государственного университета,
В.В. Рутман, младший научный сотрудник, Вятского государственного университета

Адрес редакции:
610000, Кировская область, г. Киров, ул. Московская, 36.
Тел. (8332) 37-02-77. E-mail: envjournal@vyatsu.ru

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. Регистрационный номер и дата принятия решения о регистрации: серия ПИ № ФС77-74434 от 23 ноября 2018 г. 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>

Издательство: ООО «О-Краткое»
Адрес издательства: 610020, Кировская область, г. Киров, Динамовский проезд, 4.

Оригинал-макет – Татьяна Коршунова, фото на 4-й стр. обложки – Александр Широких, перевод – Григорий Кантор, администратор сайта журнала – Вячеслав Рутман, выпускающий редактор – Мария Зелаева.

Директор издательства «О-Краткое» Евгений Дрогов © Оформление. Издательство «О-Краткое»

Дата выхода номера: 23.03.2021.
Тираж 250 экз. Заказ № 0543. Цена свободная.

Отпечатано в «Кировской цифровой типографии», ИП Плюсин Н.В.
Адрес типографии: 610017, Кировская область, г. Киров, ул. Молодой Гвардии, 57 а

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

- А.М. Асхабов** д.г.-м.н., академик РАН, научный руководитель Федерального исследовательского центра «Коми НЦ УрО РАН»
- Т.К. Головки** д.б.н., профессор, главный научный сотрудник Института биологии Коми НЦ УрО РАН
- А. Гросс** д.х.н., профессор Орхусского университета (Дания)
- Е.В. Дабах** к.б.н., старший научный сотрудник Института биологии Коми НЦ УрО РАН
- М.В. Дородников** к.с.-х. н., научный сотрудник Университета Гёттингена им. Георга Августа (Германия)
- 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. Литвинцев** к.с.-х.н., проректор по науке и инновациям Вятского государственного университета
- В.А. Малинников** д.т.н., профессор Московского государственного университета геодезии и картографии
- 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
- В.С. Петросян** д.х.н., профессор, зав. лабораторией Московского государственного университета
- С.А. Рубцова** д.х.н., директор Института химии Коми НЦ УрО РАН
- В.П. Савиных** д.т.н., академик 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.А. Терехова** д.б.н., ведущий научный сотрудник Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН
- Е.И. Тихомирова** д.б.н., профессор, зав. кафедрой Саратовского государственного технического университета
- Т.А. Трифонова** д.б.н., профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- Б.Н. Хойницки** д.б.н., профессор Познаньского университета наук о жизни (Польша)
- В.И. Холстов** д.х.н., руководитель центра ФГУП «ГосНИИОХТ»
- М.Х. Хусейн** д.б.н., профессор Университета Ассиут (Египет)
- В.Т. Юнблюд** д.и.н., профессор Вятского государственного университета

12+

1



Theoretical and Applied ECOLOGY

No. 1, 2021

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 (SourceID 21100828916), Web of Science Core Collection, RSCI on WoS, Google Scholar and Russian Science Citation Index (RSCI).

The journal is published since 2007.

The founders of the journal: Publishing house "Kamerton", Vyatka State University. The journal is published with the support of the Federal State Unitary Enterprise "Federal Ecological Operator".

Editor-in-Chief T.Ya. Ashikhmina,

Doctor in Technical Sciences, Professor, Chief Researcher, Head of Laboratory of Vyatka State University, Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of 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 the Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of RAS

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

Doctor in Biology, Federal Agricultural Research Center of North-East named N.V. Rudnitsky

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

Doctor in Geography, Professor, 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 Branch of RAS

Technical Secretaries:

T.I. Kut'yavina, PhD in Biology,
Senior Researcher of Vyatka State University,

V.V. Rutman,

Junior Researcher of Vyatka State University

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.

Editorial Address: 36 Moskovskaya St., Kirov, Kirov region, Russia, 610000
phone/fax: (8332) 37-02-77, e-mail: envjournal@vyatsu.ru

The edition is registered by Federal service for supervision in the sphere of communication, information technology and mass communications. Registration number and date of the decision on registration: series PI No. FS77-74434 on November 23, 2018.

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>

Publisher: the publishing house of "O-Kratkoe"

Publisher's Address: 4 Dynamoskiy proezd,

Kirov region, Russia, Kirov, 610020. E-mail: okrat@okrat.ru.

Designer – Tatiana Korshunova. Back cover photo – Aleksandr

Shirokikh. Translation – Grigoriy Kantor. Administrator of Web site –

Vyacheslav Rutman. Managing editor – Mariya Zelayeva

Director of the publishing house "O-Kratkoe" Evgeniy Drogov

© Publishing house "O-Kratkoe".

Release date: 23 March 2021.

Circulation 250 copies. Order No. 0543. Free price.

"Kirov digital printing house"
Printing Address: 57 a Molodoy Gvardii St., Kirov, Russia, 610017

THE EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL "THEORETICAL AND APPLIED ECOLOGY"

- A.M. Askhabov** Doctor in Geology and Mineralogy, Academician of RAS, Scientific Director of the Federal Research Center "Komi Science Center of the Ural Branch of RAS"
- T.K. Golovko** Doctor in Biology, Professor, Chief Researcher of Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of RAS
- A. Gross** Doctor in Chemistry, Professor of Aarhus University (Denmark)
- E.V. Dabakh** PhD in Biology, Senior Researcher of Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of RAS
- M.V. Dorodnikov** PhD in Agricultural Sciences, Georg August University of Göttingen (Germany)
- 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 Branch of RAS
- V.L. Kovalenko** PhD in Technical Sciences, Associate Professor of Ukrainian State University of Chemical Technology
- E.Yu. Kolbovsky** Doctor in Geography, 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 of Institute of Chemistry of the Komi Science Centre of the Ural Branch 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
- 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 Branch of RAS
- S.V. Pestov** PhD in Biology, Associate Professor of Vyatka State University
- V.S. Petrosyan** Doctor in Chemistry, Professor, Head of Laboratory of Moscow State University
- S.A. Rubtsova** Doctor in Chemistry, Director of the Institute of Chemistry of the Komi Science Centre of the Ural Branch of RAS
- V.P. Savinykh** Doctor in Technical Sciences, Academician 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 N.V. Rudnitsky
- V.A. Terekhova** Doctor in Biology, Leading Researcher of A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution of RAS
- E.I. Tikhomirova** Doctor in Biology, Professor, Head of Department of Saratov State Technical University
- T.A. Trifonova** Doctor in Biology, Professor of Lomonosov Moscow State University
- V.I. Kholstov** Doctor in Chemistry, Professor, Head of the Center of the Federal State Unitary Enterprise "State Scientific Research Institute of Organic Chemistry and Technology"
- B.H. Chojnicki** Doctor in Biology, Professor of Poznan University of Life Sciences (Poland)
- M.H. Hussein** Doctor in Biology, Professor of University of Assiut University (Egypt)
- V.T. Yungblud** Doctor in History, Professor of Vyatka State University

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ЭКОЛОГИИ

- Л. И. Домрачева, А. И. Фокина, С. Г. Скугорева, Т. Я. Ашихмина* Почвенные грибы рода *Fusarium* и их метаболиты: опасность для биоты, возможность использования в биотехнологии (обзор)6
- А. А. Semenov, А. G. Enikeev, Т. А. Babenko, Т. N. Shafikova, А. G. Gorshkov* Phthalates – a strange delusion of ecologists 16
- Н. В. Сырчина, Т. Я. Ашихмина, Г. Я. Кантор* Получение неорганических пигментов из отходов гальванических производств 22
- А. В. Сальников* Эффективность нефтесборных устройств в ледовых условиях и методы её повышения30

СТАТЬИ

МЕТОДОЛОГИЯ
И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ.
МОДЕЛИ
И ПРОГНОЗЫ

- Б. А. Ананченко, С. Г. Литвинец, Е. А. Мартинсон, А. В. Николаева, М. А. Трошин* Лабораторные методы оценки эффективности диспергентов, применяемых в различных странах при ликвидации разливов нефти в морских условиях 40
- С. А. Дубровская, Р. В. Ряхов* Картографическое моделирование урболандшафтов степной зоны России с использованием нейронных сетей 53
- Б. И. Кочуров, Р. Ф. Маликов, А. Р. Исхаков, Г. Т.-Г. Турикешев, А. Р. Усманова, Е. Б. Кратынская* Исследование динамики площади озера Аслыкуль (Южное Предуралье) методом обработки изображений космических снимков на основе алгебраического подхода 58
- А. R. Pirali Zefrehei, M. Fallah, A. Hedayati* Applying remote sensing techniques to changes of water body and aquatic plants in Anzali International Wetland (1985–2018) 65
- М. А. Шумилова, В. Г. Петров* Адсорбция ионов цинка почвами Удмуртской Республики 73

МОНИТОРИНГ
ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННО
НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ

- В. М. Рябов, Т. Я. Ашихмина* Фаунистическая характеристика и данные мониторинга позвоночных животных на территории государственного природного заказника «Былина» 79
- И. В. Агаркова-Лях, А. М. Лях* Антропогенная трансформация ландшафтов Юго-Западного Крыма в окрестностях Балаклавы за период с 1836 по 2017 гг. 85
- В. В. Тужилкина* Влияние аэротехногенного загрязнения целлюлозно-бумажного производства на пигментный комплекс сосны обыкновенной 90
- Р. Э. Авалян, Э. А. Агаджанян, А. Л. Атоянц, Р. М. Арутюнян* Биотестирование воды городских речных систем Армении с применением модельной тест-системы 97
- Т. Я. Ашихмина, С. Г. Скугорева, Т. А. Адамович, Е. В. Товстик* Оценка состояния поверхностных водных объектов в районе полигона захоронения ядохимикатов 104
- В. Н. Тарасова, В. И. Андросова, В. В. Горшков, Р. В. Игнатенко, И. Ю. Баккал, Р. О. Обабко* Изучение восстановления лишайникового покрова после катастрофических нарушений в бореальных лесах: методические аспекты и исследуемые характеристики 112

АГРОЭКОЛОГИЯ

- З. Ш. Шамсутдинов, Э. З. Шамсутдинова, В. Н. Нидюлин, Н. З. Шамсутдинов, В. В. Санжеев, А. А. Хамидов* Биолого-экологические основы введения в культуру кохии прорострой в полупустынной зоне Северо-Западного Прикаспия 119
- Н. Н. Бондаренко, Е. М. Лаптева* Изменение аминокислотного состава гумусовых веществ подзолистых почв в процессе естественного лесовосстановления после рубок главного пользования 126
- А. В. Козлов, А. Х. Куликова, И. П. Уромова, Р. И. Румянцев* Эффекты стабилизации гумусовых соединений под действием бентонитовой породы как критерии экологической устойчивости агроэкосистемы дерново-подзолистых почв 133

**ХИМИЯ
ПРИРОДНЫХ
СРЕД
И ОБЪЕКТОВ**

- Е. В. Дабах, А. П. Кислицына, Е. А. Домнина* Сравнительное изучение содержания микроэлементов в системе почва – растения луговых биоценозов 139
- В. В. Крячунас, И. А. Кузнецова, С. А. Игловский, А. В. Баженов, С. В. Дружинин, Е. И. Котова* Пространственное распределение естественных и техногенных радионуклидов в арктических почвах побережья залива Моллера, архипелаг Новая Земля 147
- О. В. Шопина, Н. Г. Кадетов, И. Н. Семенков* Микроэлементный состав флювиогляциальных песков как фактор повышенного фиторазнообразия в полесских ландшафтах 154
- Е. С. Новосёлова, Л. Н. Шихова, Е. М. Лисицын* Содержание тяжёлых металлов в дикорастущих растениях на выработанных торфяниках 159
- Н. Н. Роева, О. А. Орловская, С. С. Воронич, Д. А. Зайцев* Разработка схемы разделения химических форм кадмия в поверхностных водах 166

**ЭКОТОКСИ-
КОЛОГИЯ**

- И. Г. Широких, Я. И. Назарова, А. В. Бакулина, Р. И. Абубакирова* Новые штаммы стрептомицетов как перспективные биофунгициды 172
- А. В. Сазанов, Е. В. Товстик, В. А. Козволин, А. А. Казакова* Оценка биодоступности хелатного цинка в различных типах почвы 181
- О. М. Плотникова, А. В. Шаров* Моделируемое на мышах изменение токсичности ионов марганца (II) при использовании активированных углей 188
- А. А. Самков, Н. Н. Волченко, А. А. Худокормов, С. М. Самкова, Э. В. Карасева* Оптимизация условий иммобилизации микробных клеток при создании биопрепаратов для биодеградации углеводов 194

**ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА**

- И. Ю. Шлёкова, А. И. Кныш* Повышение эффективности аэробной биологической очистки нефтесодержащих сточных вод 203

**ПОПУЛЯЦИОННАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

- Г. В. Кондакова, Д. А. Ступин* Особенности распространения эпифитной лишенобиоты в условиях города 210
- В. А. Лукьянов, С. Ю. Горбунова, И. В. Грибовская* Сравнительная оценка биохимического состава биомассы микроводорослей *Chlorella vulgaris* и *Scenedesmus obliquus* 216
- И. Н. Юранёва, В. Г. Зайнуллин* Динамика дисгенной стерильности потомства из экспериментальных хронически облучаемых в малых дозах популяций дрозофилы 222

**СОЦИАЛЬНАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

- В. В. Володин, В. И. Ветошева, С. О. Володина* Коррекция адаптивных реакций сердечно-сосудистой системы с помощью эрдистероидсодержащего средства Адастен во время интенсивной физической работы на Севере 227

ИНФОРМАЦИЯ

- А. А. Широких* Записки фотоохотника 235

**THEORETICAL
PROBLEMS
OF ECOLOGY**

- L. I. Domracheva, A. I. Fokina, S. G. Skugoreva, T. Ya. Ashikhmina* Two sides of soil fungi of the genus *Fusarium* and their metabolites: danger to biota and the possibility of use in biotechnology (review) 6
- A. A. Semenov, A. G. Enikeev, T. A. Babenko, T. N. Shafikova, A. G. Gorshkov* Phthalates – a strange delusion of ecologists 16
- N. V. Sychina, T. Ya. Ashikhmina, G. Ya. Kantor* Obtaining inorganic pigments from galvanic waste 22
- A. V. Salnikov* The effectiveness of oil gathering devices in ice conditions and methods for its increase 30

**METHODOLOGY
AND RESEARCH
METHODS.
MODELS AND
FORECASTS**

- ARTICLES**
- B. A. Ananchenko, S. G. Litvinets, E. A. Martinson, A. V. Nikolaeva, M. A. Troshin* Laboratory methods for assessing the effectiveness of dispersants used in various countries for oil spill response in offshore conditions 40
- S. A. Dubrovskaya, R. V. Ryakhov* Cartographic modeling of the Russian steppe-zone urban landscapes with the use of neural networks 53
- B. I. Kochurov, R. F. Malikov, A. R. Iskhakov, G. T.-G. Turikeshev, A. R. Usmanova, E. B. Kratynskaya* The study of Lake Aslykul (Southern Cis-Ural) area dynamics by processing the satellite images on the basis of the algebraic approach 58
- A. R. Pirali Zefrehei, M. Fallah, A. Hedayati* Applying remote sensing techniques to changes of water body and aquatic plants in Anzali International Wetland (1985–2018) 65

CONTENTS

REVIEWS

ARTICLES

**MONITORING
OF ANTHROPO-
GENICALLY DIS-
TURBED AREAS**

M. A. Shumilova, V. G. Petrov Zinc ion adsorption by soils of the Republic of Udmurtia 73

V. M. Ryabov, T. Ya. Ashikhmina Faunistic characteristics and monitoring of vertebrates on the territory of the State Nature Reserve “Bylina” 79

I. V. Agarkova-Lyakh, A. M. Lyakh Anthropogenic transformation of the landscapes of Southwestern Crimea in the vicinity of Balaklava for the period from 1836 to 2017 85

V. V. Tuzhilkina Effect of aerotechnogenic impact of pulp and paper production on the pigment complex of Scots pine 90

R. E. Avalyan, E. A. Aghajanyan, A. L. Atoyants, R. M. Aroutiounian Bioassay of water from urban river systems of Armenia using model test system 97

T. Ya. Ashikhmina, S. G. Skugoreva, T. A. Adamovich, E. V. Tovstik Assessment of the state of surface water bodies in the area of the landfill for pesticides 104

V. N. Tarasova, V. I. Androsova, V. V. Gorshkov, R. V. Ignatenko, I. Yu. Bakkal, R. O. Obabko Study of lichen recovery after catastrophic disturbances in boreal forests: methodological aspects and evaluated characteristics 112

AGROECOLOGICAL

Z. Sh. Shamsudinov, E. Z. Shamsutdinova, V. N. Nidyulin, N. Z. Shamsutdinov, V. V. Sanzheev, A. A. Chamidov The biological and ecological basics of Kochia prostrata introduction to culture in the Northwest Circum-Caspian semi-desert zone 119

N. N. Bondarenko, E. M. Lapteva Changes in the amino acid composition of humic substances of podzolic soils during forest regeneration after harvest cutting 126

A. V. Kozlov, A. H. Kulikova, I. P. Uromova, R. I. Rumyantsev Effects of humus compounds stabilization by influence of bentonite rock as criteria for environmental sustainability of sod-podsolic soil agroecosystems 133

**CHEMISTRY
OF NATURAL
ENVIRONMENTS
AND OBJECTS**

E. V. Dabakh, A. P. Kislitsina, E. A. Domnina Comparative study of the content of trace elements in the system soil – plants of meadow biocenoses 139

V. V. Kriauciunas, I. A. Kuznetsova, S. A. Iglovsky, A. V. Bazhenov, S. V. Druzhinin, E. I. Kotova Spatial distribution of natural and technogenic radionuclides in arctic soils of the Moller gulf, Novaya Zemlya archipelago 147

O. V. Shopina, N. G. Kadetov, I. N. Semenov Microelemental composition of fluvioglacial sands as a factor of increased phytodiversity in the polissya landscapes 154

E. S. Novoselova, L. N. Shikhova, E. M. Lisitsyn Heavy metal content in wild plants on worked-out peatlands 159

N. N. Roeva, O. A. Orlovskaya, S. S. Voronich, D. A. Zaytsev Creation of scheme of separation chemical forms of cadmium in surface water 166

ECOTOXICOLOGY

I. G. Shirokikh, Ya. I. Nazarova, A. V. Bakulina, R. I. Abubakirova New *Streptomyces* strains as promising biofungicides 172

A. V. Sazanov, E. V. Tovstik, V. A. Kozvonin, A. A. Kazakova Assessment of the bioavailability of chelated zinc in various soil types 181

O. M. Plotnikova, A. V. Sharov Mouse-modeled change in the toxicity of manganese(II) ions when using activated carbons 188

A. A. Samkov, N. N. Volchenko, A. A. Khudokormov, S. M. Samkova, E. V. Karaseva Optimization of the conditions of microbial cells immobilization for the creation of hydrocarbons-degrading biopreparations ... 194

**ECOLOGIZATION
OF PRODUCTION**

I. Yu. Shlekova, A. I. Knysh Improving the efficiency of aerobic biological treatment of oily wastewater 203

**POPULATION
ECOLOGY**

G. V. Kondakova, D. A. Stupin Features of the distribution of epiphytic lichens in the urban conditions 210

V. A. Lukyanov, S. Yu. Gorbunova, I. V. Gribovskaya Comparative evaluation of biochemical composition of microalgae biomass *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus obliquus* 216

I. N. Yuraneva, V. G. Zainullin Dynamics of disgenic sterility of the offspring from the *Drosophila* populations chronically exposed to low doses irradiation 222

SOCIAL ECOLOGY

V. V. Volodin, V. I. Vetosheva, S. O. Volodina Correction of adaptive reactions of the cardiovascular system using the ecdysteroid-containing remedy Adasten during intensive physical work in the North 227

INFORMATION

A. A. Shirokikh Notes of photo-hunter 235

Почвенные грибы рода *Fusarium* и их метаболиты: опасность для биоты, возможность использования в биотехнологии (обзор)

© 2021. Л. И. Домрачева^{1,2}, д. б. н., профессор, в. н. с.,
 А. И. Фокина³, к. б. н., доцент, С. Г. Скугорева¹, к. б. н., н. с.,
 Т. Я. Ашихмина^{1,3}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
¹Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
²Вятская государственная сельскохозяйственная академия,
 610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,
³Вятский государственный университет,
 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
 e-mail: dli-alga@mail.ru

В литературном обзоре обобщены экспериментальные данные о роли грибов рода *Fusarium* и их токсинов в развитии патологических процессов в организме человека, животных и растений. Наибольшую опасность представляют фузариотоксины (ФТ) (Т-2 токсин, НТ-2 токсин, дезоксиниваленол, ниваленол, диацетоксисцирпенол, монилиформин), которые, попадая в продукты питания и корма, оказывают угнетающее действие на живые организмы. Различные ФТ могут оказывать разное действие, при этом летальные дозы ЛД₅₀ для мышей и птиц составляют от 3,8 до 140 мг/кг живой массы.

Приводятся сведения о том, каким образом ФТ способствуют развитию заболеваний различных систем органов, становятся провокаторами канцерогенеза, индуцируют повышенную активность патогенных вирусов, бактерий, грибов и простейших, вызывают изменения метаболизма и химического состава культурных растений. Часто ФТ могут действовать одновременно на несколько мишеней в организме и по-разному, в зависимости от токсичности самого соединения, а также дозы, времени воздействия, наличия других микотоксинов и т. д. Большинство заболеваний возникает в результате изменения систем репарации и активации молекул, ответственных за воспаление и апоптоз, индуцированных активными формами кислорода, образующимися после интоксикации клеток. В целом ФТ вызывают в организме ряд вредных эффектов, таких как окислительный стресс, повреждение ДНК, блокаду клеточного цикла, ингибирование синтеза белка, некроз. В определённых случаях ФТ вступают в прямую реакцию с ферментативными белками или коферментами.

В то же время исследования последних лет показывают перспективы использования данной группы почвенных микромицетов и их метаболитов, например, в подавлении развития раковых клеток, антагонистической активности по отношению к ряду вирусов, патогенных бактерий, грибов и простейших, как сорбентов и деструкторов поллютантов, стимуляторов роста. Создание биопрепаратов на основе грибов рода *Fusarium* и их метаболитов позволит решать такие задачи, как борьба с сорняками, фито- и зоопатогенами, использовать биологически активные вещества микромицетов для повышения иммунитета человека и животных.

Ключевые слова: *Fusarium*, фузариотоксины, токсикозы, сорбция, антагонизм, биологически активные вещества.

Two sides of soil fungi of the genus *Fusarium* and their metabolites: danger to biota and the possibility of use in biotechnology (review)

© 2021. L. I. Domracheva^{1,2} ORCID: 0000-0002-7104-3337
 A. I. Fokina³ ORCID: 0000-0001-8265-8882, S. G. Skugoreva¹ ORCID: 0000-0003-2371-4949
 T. Ya. Ashikhmina^{1,3} ORCID: 0000-0003-4919-0047

¹Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch of RAS,
 28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

²Vyatka State Agricultural Academy,
 133, Oktyabrskiy Prospekt, Kirov, Russia, 610017,

³Vyatka State University,
 36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
 e-mail: dli-alga@mail.ru

The literature review summarizes experimental data on the role of fungi of the genus *Fusarium* and their toxins in the development of pathological processes in humans, animals and plants. The greatest danger is posed by fusariotoxins (FT) (T-2 toxin, NT-2 toxin, deoxynivalenol, nivalenol, diacetoxyscirpenol, moniliformin), which, getting into food and feed, have a depressing effect on living organisms. Different FT can have different effects, with the LD₅₀ lethal doses for mice and birds ranging from 3.8 to 140 mg/kg of live weight.

Information is given on how FT promotes the development of diseases of various organ systems, become provocateurs of carcinogenesis, induce increased activity of pathogenic viruses, bacteria, fungi and protozoa, and cause changes in the metabolism and chemical composition of cultivated plants. FT can often act simultaneously on several targets in the body and in different ways, depending on the toxicity of the compound itself, as well as the dose, exposure time, the presence of other mycotoxins, etc. Most diseases arise as a result of changes in the repair systems and activation of the molecules responsible for inflammation and apoptosis induced by reactive oxygen species formed after cell intoxication. In general, FT causes a number of harmful effects in the body, such as oxidative stress, DNA damage, blockade of the cell cycle, inhibition of protein synthesis, and necrosis. In certain cases, FT enters into a direct reaction with enzymatic proteins or coenzymes.

At the same time, recent studies show the prospects for the use of this group of soil micromycetes and their metabolites, for example, in suppressing the development of cancer cells, antagonistic activity against a number of viruses, pathogenic bacteria, fungi and protozoa, as sorbents and destructors of pollutants, growth stimulants. The creation of biological products based on fungi of the genus *Fusarium* and their metabolites will allow solving problems such as combating weeds, phyto- and zoopathogens, using biologically active substances of micromycetes to increase the immunity of humans and animals.

Keywords: *Fusarium*, fusariotoxins, toxicosis, sorption, antagonism, biologically active substances.

Почвенные микромицеты р. *Fusarium* обладают чрезвычайно высокой агрессивностью по отношению к растениям, что приводит к распространению эпифитотий сельскохозяйственных и лесных культур [1], а образуемые ими фузариотоксины (ФТ) становятся причиной возникающих острых и хронических интоксикаций людей и животных [2, 3]. Поэтому происходит постоянный поиск способов ограничения их размножения, в частности, подбором про- и эукариотных микроорганизмов или их смеси с выраженной антифузариозной активностью [4–7].

С другой стороны, известны примеры использования фузариев и продуктов их метаболизма для ограничения размножения нежелательных организмов и в других прикладных аспектах [1].

Цель работы – анализ нежелательных последствий воздействия фузариотоксинов на живые организмы и рассмотрение возможных путей использования этой группы организмов в биотехнологическом направлении.

Химическая природа и механизм действия фузариотоксинов на живые организмы

В целом классификация и номенклатура микотоксинов (МТ) отсутствует: в одних случаях в основу группового деления МТ положена их химическая структура, в других – характер токсического действия, в третьих – видовая принадлежность грибов-продуцентов [8].

Однако в литературе отчётливо прослеживается приоритетность в исследовании свойств некоторых МТ, зависящая от их

распространённости и характера токсического действия [9, 10]. Среди микромицетов-токсикообразователей особое место занимают грибы р. *Fusarium*. Они способны продуцировать свыше 150 ФТ [3, 11, 12], из которых основными считают дезоксиниваленол (ДОН), ниваленол (НИВ), Т-2 токсин (Т-2), дицетоксисцирпенол (ДАС), зеараленон (ЗЕН), монилиформин (МОН), фумонизины (ФУМ). При этом некоторые ФТ вызывают одинаковый эффект, попадая в клетки растений, животных и человека. Для других ФТ характерно специфическое воздействие на организмы разной систематической принадлежности. При этом синтез ФТ грибами как генетически обусловлен, имеет определённый годовой циркадный ритм [13], так и зависит от ряда абиотических факторов [14].

Отрицательное воздействие ФТ на здоровье человека и животных включает эффекты канцерогенности, мутагенности, генотоксичности, иммунотоксичности, нейротоксичности, гепатотоксичности, нефротоксичности и др. [15]. Часто ФТ могут действовать одновременно на несколько мишеней в организме и по-разному, в зависимости от токсичности самого соединения, а также дозы, времени воздействия, наличия других МТ и т. д. [16]. Большинство заболеваний возникает в результате изменения систем репарации и активации молекул, ответственных за воспаление и апоптоз, индуцированных активными формами кислорода, образующимися после интоксикации клеток [17]. В целом ФТ вызывают в организме ряд вредных эффектов, таких как окислительный стресс (ОС), повреждение ДНК, блокаду клеточного цикла,

ингибирование синтеза белка, некроз [18]. В определённых случаях ФТ вступают в прямую реакцию с ферментативными белками или коферментами.

Анализ результатов воздействия определённых ФТ показывает, что последствия для организмов-мишеней могут быть различны. Так, трихотеценовые ФТ считаются мощными ингибиторами белкового синтеза [19]. Наиболее токсичными представителями трихотеценов являются трихотецены, не имеющие макроциклов в структуре, например, ДОН.

Дезоксиниваленол – один из распространённых фузариотоксинов. Двойная связь C₉/C₁₀, эпоксидная группа на C₁₂/C₁₃ и свободная гидроксильная группа являются основными причинами токсичности ДОН. Прямая токсичность ДОН основывается на эпоксидной части структуры соединения. Дезоксиниваленол индуцирует ОС [10], вызывая воспалительную реакцию, влияя на клеточный цикл и приводя к апоптозу [20]. Токсин дифференцированно экспрессирует гены, относящиеся к различным функциональным категориям, включая гены, участвующие в метаболическом процессе, клеточном цикле, окислительно-восстановительных процессах и апоптозе [21]. В основном влияние на различные метаболические процессы обусловлено изменением функционирования ферментов. Данный ФТ может индуцировать цитотоксичность и апоптоз через активацию аутофагии путём подавления сигнального пути PI3K-AKT-mTOR [22].

Другие **трихотецены**, которые также не являются макроциклическими, такие как **токсин Т-2** и **диацетоксисцирпенол**, проявляют иммунодепрессивное действие. Иммунная система является одной из основных мишеней Т-2, проявляя иммуномодулирующую активность, например, через стимулирование (низкие дозы) или ингибирование (высокие дозы) активности иммунной системы в зависимости от времени и дозы. Апоптотические эффекты в пейеровских бляшках, мезентериальных лимфатических узлах и тимусе были описаны у мышей [23]. Помимо этого, Т-2 и ДАС цитотоксичны, что снижает устойчивость к инфекционным заболеваниям. Поскольку Т-2 имеет эпоксидное кольцо и боковые цепи, на которых находит несколько ацетильных и гидроксильных заместителей, ему присуща высокая биотоксичность, проявляющаяся угнетением синтеза ДНК и РНК путём последовательной индукции апоптоза [24].

Появление в организме Т-2 может увели-

чивать содержание активных форм кислорода и малонового диальдегида. Амфифильный характер позволяет молекуле встраиваться в двухслойные мембраны. Затем образуются радикалы, в то время как уменьшается общая антиоксидантная способность, нарушающая метаболизм и структуру клеток в организме [25]. Предполагают, что Т-2 взаимодействует с пептидилтрансферазой 60S субъединицы рибосомы, ингибируя образование новой пептидной связи [19]. Показательно, что Т-2 более чем в 400 раз превышает по токсичности такое сера- и хлорорганическое отравляющее вещество, как 2,2'-дихлордиэтилсульфид [3].

Зеараленон – нестероидный вторичный эстрогенный метаболит, в основном вырабатывается в зерновых культурах: кукурузе, овсе, пшенице и рисе. Это соединение действует как конкурентный субстрат для гидроксистероиддегидрогеназы, фермента, участвующего в синтезе и метаболизме стероидов. Другими важными производными зеараленона являются зеараланол и зеараланон, которые обладают иммунотоксичностью. У человека изменения могут быть выражены разными иммунными реакциями, приводящими к дисфункции лимфоидных органов, атрофии тимуса и изменениям фенотипа лимфоцитов, а также снижается выработка пероксидазы [19, 26].

Фумонизины – гидрофильные ФТ, способные вызывать ОС, выраженный в повышении концентрации биомаркеров клеточного ОС и перекисного окисления липидов, каталазы и супероксиддисмутазы [27], экспрессию генов образования белков [28, 29], нарушение метаболизма сфинголипидов, индукцию ОС, активацию стресса эндоплазматического ретикулума, модуляцию аутофагии и изменение метилирования ДНК [30].

Из-за структурного сходства со сфинганином основная биологическая активность фумонизинов относится к нарушению начальных стадий синтеза сфинголипидов, в результате ингибирования церамидсинтазы. Также возникают другие нарушения сигнализации [18]. Апоптоз, вызванный нарушением клеточного баланса и митоза, приводит к канцерогенезу. Влияние этих микотоксинов на пути синтеза сфинголипидов вызывает также лейкоэнцефаломалицию (у лошадей), отёк лёгких (скопление жидкости в лёгких), гидроторакс (скопление жидкости в плевральной полости) [15].

Фумонизины уменьшают экспрессию метилтрансфераз, в то время как деметилазы усиливают. Это приводит к гипометилирова-

Таблица / Table

Показатель LD_{50} для микотоксинов, поступающих через желудочно-кишечный тракт [33]
 LD_{50} index for mycotoxins entering through the gastrointestinal tract [33]

Микотоксин Mycotoxin	LD ₅₀ для мышей LD ₅₀ for mice	LD ₅₀ для птиц LD ₅₀ for poultry
	мг/кг ЖМ mg/kg LW	мг/кг ЖМ mg/kg LW
Т-2 токсин / T-2 toxin	5,2	5,0
НТ-2 токсин / NT-2 toxin	9,2	7,2
Дезоксиниваленол / Deoxynivalenol	70,0	140,0
Ниваленол / Nivalenol	4,1	–
Диацетоксисцирпенол Diacetoxyscirpenol	23,0	3,8
Монилиформин / Moniliformin	20,0	5,4

Примечание: ЖМ – живая масса; LD₅₀ – средняя доза вещества, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы.

Note: LW – live weight; LD₅₀ is the average dose of a substance that causes the death of half of the members of the test group.

нию ДНК и деметилированию гистонов, дезорганизации хроматина, а также к активации транскрипции и может играть определённую роль в процессах, зависящих от данных показателей [31].

Фузариевая кислота – один из мощнейших по своему действию МТ, который вызывает повреждение ДНК, индуцирует апоптоз, влияя на экспрессию белков [32].

Показатели токсичности некоторых ФТ для представителей млекопитающих (мыши) и птиц приведены в таблице.

Более того, ФТ в организме животных усугубляют протекание таких инфекционных процессов, вызванных вирусами, бактериями, грибами и простейшими, как сальмонеллёз у свиней и мышей, колибациллёз и некротический энтерит у свиней; вирусные инфекции у мышей и свиней, аспергиллёз у мышей и кроликов, кокцидиоз у домашней птицы [34].

Окислительный стресс, вызванный ФТ, проявляется не только при воздействии на организм человека и животных, но и растений [12]. Как следствие, происходит изменение фотосинтеза и метаболизма в листьях, а также гибель растения в целом. Установлено наличие экспрессии синтеза белка [35, 36]. Может изменяться химический состав поражённых растений. В частности, для фузариопоражаемых сортов пшеницы показана существенная связь между содержанием общего глютенина, высокомолекулярных глютениновых единиц и глиадин/глютениновым соотношением, с одной стороны, и содержанием образуемого фузариумом ДОН в муке, – с другой. Фракция запасных белков, особенно глютенинов, уменьшалась до 50% [37, 38].

Итак, приведённые выше примеры показывают очень сильное негативное разнонаправленное воздействие ФТ на человека, животных и растения, что заставляет рассматривать грибы этого рода как чрезвычайно опасные организмы, за распространением которых необходим постоянный мониторинг и разработка методов их подавления.

Прикладные аспекты использования физиологических и биохимических особенностей фузариев

Несмотря на то, что представители р. *Fusarium* известны, прежде всего, как опасные фитопатогенные и токсиногенные микромицеты, намечается несколько направлений их практического использования. Краткий обзор литературных источников демонстрирует потенциальные пути использования полезных свойств данного гриба как биосорбентов, антагонистов и продуцентов биологически активных соединений.

Использование микромицетов р. *Fusarium* как сорбентов и деструкторов поллютантов

Фузарии как сорбенты тяжёлых металлов. Фузарии являются эффективными сорбентами тяжёлых металлов (ТМ). Установлено, что живая культура микромицета *F. oxysporum* является хорошим сорбентом по отношению к Cu^{2+} и Ni^{2+} [39], а его сухая биомасса – по отношению к Pb^{2+} [40]. Живой мицелий *F. culmorum* является эффективным сорбентом Pb^{2+} , а его сухая биомасса – Cu^{2+}

и Pb^{2+} [41, 42]. Способность к сорбции у *F. culmorum* значительно выше по сравнению с традиционным сорбентом – активированным углём [43, 44].

Изучение кинетики сорбции ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} из растворов их нитратов сухой биомассой различных видов микромицетов р. *Fusarium* показало, что наибольшей скоростью сорбции по отношению к Cu^{2+} и Pb^{2+} характеризовались *F. oxysporum* и *F. poae*, а к Cd^{2+} – *F. culmorum* и *F. sporotrichioides* [45]. Сорбция Cd^{2+} протекала с более низкой скоростью по сравнению с другими ионами (до 48 раз).

Сорбция Cr^{+6} живыми клетками *F. solani* снижалась с увеличением pH и увеличивалась с ростом исходной концентрации Cr^{+6} в растворе до 500 мг/л. Ёмкость сорбции Cr^{+6} оставалась почти постоянной за счёт роста концентрации биомассы с 2,4 до 5,2 г/л [46].

Наивысший потенциал биосорбции ионов Zn^{2+} природной биомассой *F. solani* был зарегистрирован при pH 5,0, концентрации Zn^{2+} 600 мг/л, температуре 30 °С и времени контакта 6 ч. В ответ на 200 мг/л Zn^{2+} содержание щавелевой кислоты *F. solani* увеличивалось в 10,5 раз по сравнению с контролем [47].

Удаление нефти и полициклических ароматических углеводородов. Фузариум обладает высокой способностью разлагать углеводороды до C_{31} [48]. На основе этого свойства микромицетов разработаны препараты для очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. Одной из их составляющих является гидрофобный сорбент нефти на основе торфа, второй – биомасса микромицетов р. *Fusarium*: *F. lateritium* НК-204 [49]; *F. solani* ЦБ-МГУ 1 или *F. moniliforme* ИБ-МГУ 2 [50]. Данные сорбенты характеризуются высокой биодеструкционной активностью при ликвидации сильных загрязнений в возрасте более 3 месяцев.

В работе [51] из загрязнённой почвы было выделено три штамма *F. solani*, способных разлагать более 60% пирена (100 мг/л) через 2 недели после внесения их в среду выращивания. Эти же изоляты сорбировали ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} из загрязнённой среды, что позволяет рассматривать их как перспективные биотехнологические объекты, используемые для биодegradации пирена и удаления меди и цинка из отходов.

У *F. oxysporum* IBPRM 543 выявлена нефтеокисляющая активность: утилизация нефти проходила на 82% от исходной концентрации (5 г/л) за 14 сут. [52]. *F. oxysporum*

окислял фенантрен и флуорен на 20 и 40%. При деградации флуорена грибом наблюдалось образование и последующая утилизация 9-флуоренола, 9-флуоренона и 2-карбоксібензальдегида. Деградация ПАУ грибами *F. oxysporum* происходила через образование и последующее разрушение хинонов, без накопления токсичных метаболитов. Из микромицета был получен фермент пероксидаза, который окислял как нативные ПАУ (на 5–30%), так и продукт окисления флуорена – 9-флуоренон (на 20%).

Роль грибов р. *Fusarium* как антагонистов вредных организмов

В настоящее время интенсивно изучается возможность использования непатогенных штаммов *Fusarium* sp. для защиты растений от возбудителей болезней. В частности, установлено, что механизм действия непатогенного *Fusarium* sp. основан, вероятно, на конкуренции и индукции системной устойчивости. Конкуренция может быть далее разделена на сапротрофное соревнование за питательные вещества в почве и ризосфере и паразитическое соревнование за места инфекции на корнях. Системную индуцированную устойчивость относят к защитной реакции растения, вызванной биотической или абиотической индукцией. При этом биологические агенты колонизируют корневую систему и вызывают в различной степени устойчивость к патогену. [53].

Роль непатогенных грибных штаммов *Fusarium* (при взаимодействии: авирулентный гриб – растение – фитопатоген) целиком вписывается в схему вакцинации при условии, что грибные организмы непосредственно друг с другом не взаимодействуют. Так, при выделении со здоровых растений батата нескольких непатогенных изолятов *F. oxysporum* было показано, что они вызывали перекрёстную защиту батата от фузариоза [53].

Для непатогенного изолята *F. sambucinum* выявлена способность продуцировать экстрацеллюлярные метаболиты, препятствующие развитию септориоза пшеницы [54]. Показано, что микогербицид *F. oxysporum* f. sp. *strigae* вызывает остановку развития фитопатогена *F. proliferatum*, препятствуя его проникновению в корень сорго [55]. Для биологической борьбы с фузариозным увяданием томатов можно использовать *F. equiseti*, который активно подавлял развитие *F. oxysporum* f. sp. *lycopersici* на томате в условиях гидропоники

на каменной вате и при выращивании в почве [56].

В качестве потенциального агента биологической борьбы с различными сорняками рассматривают один из штаммов *F. oxysporum*, токсичные метаболиты которого вызывают некроз и увядание листьев таких сорняков, как заразиха, вероника, марь [14].

Биологически активные соединения энниатины (циклические депсипептиды по химической природе), образованные некоторыми штаммами видов р. *Fusarium*, обладают антибиотической активностью в отношении 9 видов патогенных кишечных бактерий, а также оказывают цитотоксическое действие на клетки аденокарциномы человека Сасо-2 [57]. Противоопухолевое действие токсинов, продуцируемых *F. sporotrichiella*, было продемонстрировано в опытах на мышах ещё в 40–60-е годы XX века при изучении саркомы Крокера и лейкозов. Введение токсина в организм мышей приводило к торможению роста опухоли и даже её рассасыванию. Однако животные гибли вследствие интоксикации организма от распада опухоли. При лейкоцитозе введение ФТ снижало количество лейкоцитов в крови мышей [58]. В последние годы показано, что некоторые ФТ, например, фумонизины при инкубации опухолевых клеток человека и животных вызывают высокий процент их гибели путём апоптоза [59]. Мишенью действия фумонизинов в опухолевых клетках являются митохондрии, что сопровождается падением митохондриального мембранного потенциала. *In vivo* фумонизины дозозависимо обуславливают подавление роста метастаз.

Доказано, что антагонистическую активность против раковых клеток человека могут проявлять спиртовые экстракты двух эндифитных штаммов *F. oxysporum*, выделенных из многолетних травянистых растений семейства астровых [60]. По химической природе данные фузариозные метаболиты являются жирными кислотами и алканами.

Микромицеты р. *Fusarium* как продуценты ценных веществ

Среди многочисленных видов фузариума выделяются штаммы, обладающие ценными в биотехнологическом плане свойствами. В частности, указывается на возможность использования сухой массы гриба *F. sambucinum* для получения комплекса биологически активных веществ: низкомолекулярных олигопептидных соединений, 18 аминокислот,

углеводов, органических кислот, витаминов группы В и убихинонов Q6, Q9, Q10 [61].

Препараты на основе *F. sambucinum* («Милайф», «ФлоравитЭ», «Минро-ВИТ», «Ликаром») обладают общеукрепляющим действием. Повышают физическую и умственную работоспособность, ускоряют восстановление организма после перенесённых нагрузок и заболеваний различной этиологии. Оказывают гепатопротекторное действие. Кофермент Q10 используется при лечении сердечной недостаточности, получения некоторых противоопухолевых антибиотиков и психотропных средств [61–64].

Отмечен ещё один интересный аспект использования *F. oxysporum* f. sp. *cubense* JT [65]. Так, при инкубации данного гриба в растворе хлорида золота мицелий его синтезировал наночастицы золота размером 22 нм, покрытые белком и обладающие антимикробной активностью по отношению к *Pseudomonas* sp.

Выделен факультативный теплолюбивый вид *Fusarium* sp. для производства α -амилазы. Данный вид может продуцировать большое количество амилазы на дешёвых и легкодоступных основаниях. При этом амилаза является термостойкой и сохраняет активность в присутствии низких концентраций ионов ТМ [66].

Авторами [67] сообщается о штамме *F. solani*, способном продуцировать одновременно все три основных лигнолитических фермента (лакказы, марганецпероксидазу и лигнинпероксидазу). Показана перспективность использования микромицетов *F. culmorum* 3, *F. sporotrichioides* 12 и *F. solani* 52, выделенных из объектов окружающей среды в Кировской области, в качестве продуцентов лигнолитических ферментов [68]. Все микромицеты секретировали данные ферменты в среду выращивания, выход ферментов в культуральную жидкость достигал 75,5–91,9%.

Изучены красные пигменты *F. solani* BRM054066, в состав которых входят два нафтохинона, фузарубин и дигидрофузарубин, а также антрахинон, бострикоидин, являющийся основным соединением фузарубина [69]. Красный пигмент проявлял антиоксидантную активность, улавливая 50% хромогенрадикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила в концентрации 24 мкг/мл. Пигмент также показал эффективную противовоспалительную способность за счёт снижения сверхэкспрессии провоспалительных цитокинов TNF- α , IL-1 β и IL-6 и стимулирования про-

дукции противовоспалительных IL-10 и IL-17 в макрофагах мыши.

Этилацетатные экстракты культур *F. oxysporum* SS46, выделенного из лекарственного растения якон *Smallanthus sonchifolius* (Поерр.) Н. Роб., проявили значительную цитотоксическую активность при тестировании *in vitro* против раковых клеток человека. В ходе хроматографического разделения установлено, что это ангидрофузарубин и боверицин. Оба соединения показали самую сильную цитотоксическую активность против различных линий раковых клеток. Боверицин также показал многообещающую активность против паразита животных и человека *Leishmania braziliensis* [60].

Показано, что *Fusarium equiseti* T-14 обладает ингибирующей активностью в отношении вируса простого герпеса типа 2, вируса гриппа A/H1N1/California/2009 и цитостатической противораковой активностью в отношении ларингокарциномы, миеломы костного мозга человека и лимфаденомы [70].

Заключение

Таким образом, анализ литературных источников показывает, что роль грибов р. *Fusarium* и их метаболитов в жизни человека можно рассматривать в двух аспектах. С одной стороны, инфицируя продукты питания и корма, они становятся причиной тяжёлых заболеваний человека и животных, обладают канцерогенным эффектом, провоцируют в организме млекопитающих и птиц повышение агрессивности патогенных вирусов, бактерий, грибов и простейших. Действие ФТ непосредственно в растениях нарушает ход естественных процессов метаболизма, включая фотосинтез, меняет химический состав растений, в первую очередь, белковый.

С другой стороны, метаболиты фузариума и его мицелий обладают большим биотехнологическим потенциалом в качестве микогербицидов, сорбентов ТМ и других поллютантов, стимуляторов роста, антагонистических и антиканцерогенных агентов, источников витаминов, липидов и других биологически активных веществ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

References

1. Domracheva L., Trefilova L., Fokina A. Fusaria: biological control, sorption capabilities. LAP Lambert Academic Publishing, 2013. 182 p. (in Russian).
2. Walter S., Nicholson P., Doohan F.M. Action and reaction of host and pathogen during *Fusarium* head blight disease // *New Phytologist*. 2010. V. 185. P. 54–66.
3. Okhapkina V.Yu., Khanzhin A.A. Ecological and epidemiological significance of micromycetes of the genus *Fusarium* // *Theoretical and Applied Ecology*. 2012. No. 2. P.5–14 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2012-2-005-014
4. Shirokikh I.G., Merzaeva O.V. Biological activity of *Streptomyces hygroscopicus* against the phytopathogenic fungus *Fusarium avenaceum* in the rhizosphere // *Mikologiya i Fitopatologiya*. 2008. V. 42. No. 6. P. 586–591 (in Russian).
5. Bressan W., Fontes Figueiredo J.E. Chitinolytic *Bacillus* spp. isolates antagonistic to *Fusarium moniliforme* in maize // *J. Plant Pathol.* 2010. V. 92. No. 2. P. 343–347.
6. Gaifutdinova A.R., Domracheva L.I., Trefilova L.V. Prospects for the use of *Fischerella muscicola* and sodium azide to suppress the development of *Fusarium solani* // *Theoretical and Applied Ecology*. 2013. No. 2. P. 124–128 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2013-2-124-128
7. Cordero P., Principe A., Jofre E., Mori G. Inhibition of the phytopathogenic fungus *Fusarium proliferatum* by volatile compounds produced by *Pseudomonas* // *Arch. Microbiol.* 2014. V. 196. No. 11. P. 803–809. doi: 10.1007/s00203-014-1019-6
8. Tutelyan V.A., Kravchenko L.V. Mycotoxins (medical and biological aspects). Moskva: Meditsina, 1985. 320 p. (in Russian).
9. Somoskői B., Kovács M., Cseh S. Effects of T-2 mycotoxin on *in vitro* development and chromatin status of mouse embryos in preimplantation stages // *Toxicology and Industrial Health*. 2016. V. 32. No. 7. P. 1260–1265. doi: 10.1177/0748233714555394
10. Yang J.H., Wang J.H., Guo W.B., Ling A.R., Luo A.Q., Liu D.Y., Yang X.L., Zhao Z.H. Toxic effects and possible mechanisms of deoxynivalenol exposure on sperm and testicular damage in BALB/c mice // *J. Agric. Food Chem.* 2019. V. 67. No. 8. P. 2289–2295. doi: 10.1021/acs.jafc.8b04783
11. Askun T. Introductory Chapter: *Fusarium* – pathogenicity, infections, diseases, mycotoxins and management // *Fusarium – plant diseases, pathogen diversity, genetic diversity, resistance and molecular markers*. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.76507
12. Bryła M., Waśkiewicz A., Ksieniewicz-Woźniak E., Szymczyk K., Jędrzejczak R. Modified *Fusarium* mycotoxins in cereals and their products-metabolism, occurrence, and toxicity: an updated review // *Molecules*. 2018. V. 23. No. 4. Article No. 963. doi: 10.3390/molecules23040963
13. Monastyrskiy O.A., Svirelis L.V. Circadian rhythms of toxin formation of fungi of the genus *Fusarium* // *Agrokhi-miya*. 2004. No. 8. P. 54–60 (in Russian).

14. Dor E., Evidente A., Amalfitano C., Agrelli C., Hershenhorn J. The influence of growth conditions on biomass, toxins and pathogenicity of *Fusarium oxysporum* f. sp. *orthoceras*, a potential agent for broomrape biocontrol // Weed Research. 2007. V. 47. No. 4. P. 345–352. doi: 10.1111/j.1365-3180.2007.00567.x
15. Pleadin J., Frece J., Vasilj V., Markov K. *Fusarium* mycotoxins in food and feed // Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition. 2015. V. 10 (1–2). P. 6–13 (in Bosnian).
16. Bennett J.W., Klich M. Mycotoxins // Clinical Microbiology Reviews. 2003. V. 16. No. 3. P. 497–516. doi: 10.1128/CMR.16.3.497-516.2003
17. Gacem M.A., Gacem H., Telli A., Khelil A.O.E.H. Mycotoxin-induced toxicities and diseases // Nanomycotoxicology. Treating Mycotoxins in the Nano Way. 2020. Chapter 6. P. 117–154. doi: 10.1016/B978-0-12-817998-7.00006-9
18. Wen J., Mu P., Deng Y. Mycotoxins: Cytotoxicity and biotransformation in animal cells. Toxicology Research. 2016. V. 5. No. 2. P. 377–387. doi: 10.1039/c5tx00293a
19. Bertero A., Moretti A., Spicer L.J., Caloni F. *Fusarium* molds and mycotoxins: potential species-specific effects // Toxins. 2018. V. 10. No. 6. Article No. 244. doi: 10.3390/toxins10060244
20. Wang J., Jin Y., Wu S., Yu H., Zhao Y., Fang H., Shen J., Zhou C., Fu Y., Li R., Wang R., Wang J., Zheng K., Fan Q., Chen B., Zhang J. Deoxynivalenol induces oxidative stress, inflammatory response and apoptosis in bovine mammary epithelial cells // J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. 2019. V. 103. P. 1663–1674. doi: 10.1111/jpn.13180
21. Li D., Ye Y., Deng L., Ma H., Fan X., Zhang Y., Yan H., Deng X., Li Y., Ma Y. Gene expression profiling analysis of deoxynivalenol-induced inhibition of mouse thymic epithelial cell proliferation // Environmental Toxicology and Pharmacology. 2013. V. 36. No. 2. P. 557–566. doi: 10.1016/j.etap.2013.06.002
22. Gu X., Guo W., Zhao Y., Liu G., Wu J., Chang C. Deoxynivalenol-induced cytotoxicity and apoptosis in IPEC-J2 Cells through the activation of autophagy by inhibiting PI3K-AKT-mTOR signaling pathway // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 18478–18486. doi: 10.1021/acsomega.9b03208
23. Nagata T., Suzuki H., Ishigami N., Shinozuka J., Uetsuka K., Nakayama H., Doi K. Development of apoptosis and changes in lymphocyte subsets in thymus, mesenteric lymph nodes and Peyer's patches of mice orally inoculated with T-2 toxin // Exp. Toxicol. Pathol. 2001. V. 53. P. 309–315. doi: 10.1078/0940-2993-00196
24. Torp M., Langseth W. Production of T-2 toxin by *Fusarium* resembling *Fusarium poae* // Mycopathologia. 1999. V. 147. P. 89–96. doi: 10.1023/a:1007060108935
25. Yang X., Zhan X., Zhang J., Ji Q., Huang W., Zhan X., Li Y. Spermatogenesis disorder caused by T-2 toxin is associated with germ cell apoptosis mediated by oxidative stress // Environmental Pollution. 2019. V. 251. P. 372–379. doi: 10.1016/j.envpol.2019.05.02
26. Buszewska-Forajta M. Mycotoxins, invisible danger of feedstuff with toxic effect on animals // Toxicon. 2020. V. 182. P. 34–53. doi: 10.1016/j.toxicon.2020.04.101
27. Theumer M.G., Canepa M.C., Lopez A.G., Mary V.S., Dambolena J.S., Rubinstein H.R. Subchronic mycotoxicoses in Wistar rats: Assessment of the in vivo and in vitro genotoxicity induced by fumonisins and aflatoxin B1, and oxidative stress biomarkers status // Toxicology. 2010. V. 268. No. 1–2. P. 104–110. doi: 10.1016/j.tox.2009.12.007
28. Arumugam T., Ghazi T., Abdul N.S., Chuturgoon A.A. A review on the oxidative effects of the fusariotoxins: Fumonisin B1 and fusaric acid // Toxicology. Oxidative Stress and Dietary Antioxidants / Eds. V.B. Patel, V.R. Preedy. Academic Press, 2021. P. 181–190. doi: 10.1016/B978-0-12-819092-0.00019-4
29. Lala B., Santos C., Roldi G., Roça R., Sampaio G., Garcia A., Garrido B., Ricci G., Refundin G., Braccini G., Porto C., Gasparino E., Claudino-Silva S.C. Fumonisin alter redox balance in Nile tilapia fingerlings // Aquaculture. 2021. V. 530. Article No. 735735. doi: 10.1016/j.aquaculture.2020.73573
30. Liu X., Fan L., Yin Sh., Chen H., Hu H. Molecular mechanisms of fumonisin B1-induced toxicities and its applications in the mechanism-based interventions // Toxicon. 2019. V. 167. P. 1–5. doi: 10.1016/j.toxicon.2019.06.009
31. Braun M.S., Wink M. Exposure, occurrence, and chemistry of fumonisins and their cryptic derivatives // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2018. V. 17. P. 769–792. doi: 10.1111/1541-4337.12334
32. Ghazi T., Nagiah S., Tiloke C., Abdul N.S., Chuturgoon A.A. Fusaric acid induces DNA damage and post-translational modifications of p53 in human carcinoma (HepG₂) cells // Journal of Cellular Biochemistry. 2017. V. 118. No. 11. P. 3866–3874. doi: 10.1002/jcb.26037
33. Crop Science – Russia. Educational project on treatment of grain fusariosis [Internet resource] <https://www.cropscience.bayer.ru/fusarium> (Accessed: 20.10.2020).
34. Antonissen G., Martel A., Pasmans F., Ducafelle R., Verbrugge E., Vandenbroucke V., Li S., Haesebrouck F., Immerseel F.V., Croubels S. The impact of *Fusarium* mycotoxins on human and animal host susceptibility to infectious diseases // Toxins. 2014. V. 6. P. 430–452. doi: 10.3390/toxins6020430
35. Kumar V., Harikesh S., Singh B., Upadhyay R.S. Role of fusaric acid in the development of 'Fusarium wilt' symptoms in tomato: Physiological, biochemical and proteomic perspectives // Plant Physiology and Biochemistry. 2017. V. 118. P. 320–332. doi: 10.1016/j.plaphy.2017.06.028
36. Pomothy J.M., Barna R.F., Czimmermann Á.E., Szóládi Á., Pásztiné Gere E. The toxic effects of the my-

cotoxin, deoxynivalenol on livestock animals Literature review // Magyar Állatorvosok Lapja. 2020. V. 142. No. 2. P. 117–127 (in Hungarian).

37. Kreuzberger M., Pawelzik E. Changes in the string protein in the wheat grain after *Fusarium* infestation // Julius-Kühn-Arch. 2012. No. 438. P. 161 (in German).

38. Trümper C., Eggert K., Smit I., Pawelzik E. Proteome profiles in Emmer and Nackigerste depending on *Fusarium* infestation and degree of maturity of the grains // Julius-Kühn-Arch. 2012. No. 438. P. 161–162 (in German).

39. Fokina A.I., Zlobin S.S., Domracheva L.I., Trefilova L.V. Properties of some types of fungi of the genus *Fusarium* – the basis for the creation of biosorbent of heavy metals // Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. 2012. No. 2. P. 49–52 (in Russian).

40. Abdel-Galil E.A., Abdel Aziz O.A., Zhuran M., Amin M. Characterization and sorption behavior of some toxic metal ions on *Fusarium oxysporum* as biomass adsorbent // Desalination and water treatment. 2018. V. 133. P. 134–145. doi: 10.5004/dwt.2018.23010

41. Skugoreva S.G., Domracheva L.I. Investigation of sorption of lead ions by fungus mycelium *Fusarium culmorum* from lead nitrate solution // Biodegradation of natural and natural-technogenic systems: Materialy XV Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov: VyatGU, 2017. V. 2. P. 122–126 (in Russian).

42. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I., Fokina A.I. Sorption of lead(II) ions by the mycelium of the fungus *Fusarium culmorum* // Successes in medical mycology. 2018. V. XIX. P. 56–61 (in Russian).

43. Kantor G.Ya., Skugoreva S.G., Domracheva L.I. A comparative analysis of the kinetics of sorption of lead(II) ions by various sorbents // Ecology of the native land: problems and solutions: Materialy XIII Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kniga 2. Kirov: Vyatskiy gosudarstvennyy universitet, 2018. P. 96–100 (in Russian).

44. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I., Kut'yavina T.I. Comparative analysis of the effectiveness of the use of sorbents of different nature with respect to copper(II) ions // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 3. P. 12–18 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-012-018

45. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I., Sheshegova T.K. Assessment of sorption abilities of various species of *Fusarium* micromycetes in relation to heavy metal ions // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 4. P. 102–109 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-4-103-109

46. Sen M., Ghosh Dastidar M. Biosorption of Cr(VI) by resting cells of *Fusarium solani* // Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng. 2011. V. 8. No. 2. P. 153–158.

47. El-Sayed M.T., El-Sayed A.S.A. Bioremediation and tolerance of zinc ions using *Fusarium solani* // Heliyon. 2020. V. 6. Article No. e05048. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e050489

48. Hoang A.T., Pham V.V., Nguyen D.N. A report of oil spill recovery technologies // International Journal of Applied Engineering Research. 2018. V. 13. No. 7. P. 4915–4928.

49. Khabibullina F.M., Arhegova I.B., Ibatullina I.Z., Taskaev A.I., Tulyankin G.M., Zhuchikhin Yu.S., Kozminykh A.N. Biosorbent for cleaning the water surface from oil and oil products // Patent RU2299181C2. Application: 2005124814/13, 03.08.2005. Date of publication: 20.05.2007. Bull. 14 (in Russian).

50. Khabibullina F.M., Terekhova V.A., Arhegova I.B., Ibatullina I.Z., Yakovlev A.S., Trofimov S.Ya., Taskaev A.I., Tulyankin G.M., Zhuchikhin Yu. S., Kozminykh A.N. Micosorbent for cleaning the water surface from oil pollution // Patent RU2313498C2. Application: 2005125503/13, 2005.08.10. Date of publication: 27.12.2007. Bull. 36 (in Russian).

51. Hong J.W., Park J.Y., Gadd G.M. Pyrene degradation and copper and zinc uptake by *Fusarium solani* and *Hypocrea lizii* isolated from petrol station soil // Journal of Applied Microbiology. 2010. V. 108. No. 6. P. 2030–2040. doi: 10.1111/j.1365-2672.2009.04613.x

52. Turkovskaya O.V., Dubrovskaya E.V., Grinev V.S., Balandina S.A., Pozdnyakova N.N. Destructive activity and production of extracellular peroxidases in micromycetes with different ecological strategies // Selskokhozyaystvennaya biologiya. 2019. V. 54. No. 1. P. 65–75 (in Russian). doi: 10.15389/agrobiology.2019.1.65rus

53. Alabouvette C., Olivain C., L-Haridon F., Aimé S., Steinberg C. Using strains of *Fusarium oxysporum* to control *Fusarium* wilts: dream or reality? // Novel Biotechnologies for Biocontrol Agent Enhancement and Management / Eds. M. Vurro, J. Gressel. NATO Security through Science Series. Springer, Dordrecht, 2007. P. 157–177. doi: 10.1007/978-1-4020-5799-1

54. Semina Yu.V., Shcherbakova L.A., Devyatkina G.A. Antiseptoria activity of filtrates of the culture fluid of the fungus *Fusarium sambucinum* and its dependence on the composition of nutrient media // Mikologiya i fitopatologiya. 2011. V. 45. No. 6. P. 563–570 (in Russian).

55. Ndambi B., Cadisch G., Elzein A., Heller A. Tissue specific reactions of sorghum roots to the mycoherbicide *Fusarium oxysporum* f. sp. *strigae* versus the pathogenic *F. proliferatum* // Biocontr. Sci. and Technol. 2012. V. 22. No. 1–2. P. 135–140. doi: 0.1080/09583157.2011.644760

56. Horinouch H., Watanabe H., Taguchi Y., Muslim A., Hyakumachi M. Biological control of *Fusarium* wilt of tomato with *Fusarium equiseti* GF191 in both rock wool and soil systems // Biocontrol. 2011. V. 56. No. 6. P. 915–923. doi: 10.1007/s10526-011-9369-3

57. Meca G., Sospedra I., Valero M.F., Manes J., Font G., Ruiz M. Antibacterial activity of the enniatin B, produced by *Fusarium tricinctum* in liquid culture, and cytotoxic effects of Caco-2 cells // Toxicol. Mech. and Meth. 2011. V. 21. No. 7. P. 503–512. doi: 10.3109/15376516.2011.556202

58. Bilay V.I., Pidoplichko N.M. Toxin-forming microscopic fungi. Kiev: Naukova Dumka, 1970. 291 p. (in Russian).
59. Martynova E.A. Antitumor activity of mycotoxins produced by molds p. *Fusarium* // Modern mycology of Russia: Materials of the 3rd Congress of Russian Mycologists. Moskva, 2012. V. 3. P. 222–223 (in Russian).
60. do Nascimento A.M., Raphael C., Turatti I.C.C., Cavalcanti B.C., Costa-Lotufu L.V., Pessoa C., de Moraes M.O., Manfrim V., Toledo J.S., Cruz A.K., Pupo M.T. Bioactive extracts and chemical constituents of two endophytic strains of *Fusarium oxysporum* // Revista Brasileira de Farmacognosia Brazilian Journal of Pharmacognosy. 2012. V. 22. No. 6. P. 1276–1281. doi: 10.1590/S0102-695X2012005000106
61. Bragintseva L.M., Ustynyuk T.K., Zeleneva R.N., Kovalenko V.A., Lebedeva N.R. Method of obtaining biologically active substances // Patent RU2054484C1. Application: 5055932/13, 23.07.1992. Date of publication: 20.02.1996 (in Russian).
62. Shirokikh I.G. Microscopic fungi – a unique source of natural biologically active compounds // Theoretical and Applied Ecology. 2009. No. 2. P. 13–20 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2009-2-013-020
63. Morozova G.R., Morozov A.L. A drug affecting tissue metabolism and the use of a strain of the fungus *Fusarium sambucinum* Fuckel var. *ossiculum* (Berk et Curt) Bilai for its production // Patent RU2040932C1. Application: 93057876/14, 21.12.1993. Date of publication: 08.09.1995 (in Russian).
64. Khalmuradov A.G., Yuldasheva L.S., Ulanova R.V., Chepenko L.I. *Fusarium sambucinum* fungus strain – producer of ubiquinone Q10 // Patent RU2064499C1. Application: 5068099/13, 24.09.1992. Date of publication: 07.27.1996 (in Russian).
65. Thakker J.N., Dalwadi P., Dhandhukia P.C. Biosynthesis of gold nanoparticles using *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense* JT1, a plant pathogenic fungus // International Scholarly Research Notices. 2013. Article No. 515091. doi: 10.5402/2013/515091
66. Nwagu T.N., Okolo B.N. Extracellular amylase production of a thermotolerant *Fusarium* sp. isolated from Eastern Nigerian soil // Brazilian Archives of Biology and Technology. 2011. V. 54. No. 4. P. 649–658. doi: 10.1590/S1516-89132011000400002
67. Obruca S., Marova I., Matouskova P., Haronikova A., Lichnova A. Production of lignocellulose-degrading enzymes employing *Fusarium solani* F-552 // Folia Microbiol. (Prague). 2012. V. 57. No. 3. P. 221–227. doi: 10.1007/s12223-012-0098-5
68. Darmov I.V., Gorshunova E.I., Tarasova T.S. Study of natural isolates of micromycetes *Fusarium* spp. – producers of lignolytic enzymes // Uchenye zapiski Kazanskogo universiteta. Seriya estestvennyye nauki. 2017. V. 159. Book 1. P. 72–84 (in Russian).
69. Conceição A.A., Junior M.N.S., Leal P.L., de Brito E.S., Canuto K.M., Mendonça S., de Siqueira F.G., Marques L.M. Pigment production by *Fusarium solani* BRM054066 and determination of antioxidant and anti-inflammatory properties // AMB Expr. 2020. V. 10. P. 117. doi: 10.1186/s13568-020-01054-y
70. Teplyakova T.V., Mikhailova O.M., Lapin B.P., Nechaeva E.A., Radaeva I.F., Dumchenko N.B., Ilyicheva T.N., Vorobieva I.G., Bystrova O.V. Strain of microfungus *Fusarium equiseti*, containing biologically active substances, with anticancer and antiviral activity // Patent RU2664252C1. Application: 2017139043, 09.11.2017. Date of publication: 15.08.2018. Bull. 13 (in Russian).

Phthalates – a strange delusion of ecologists

© 2021. A. A. Semenov¹ ORCID: 0000-0001-7158-884X, A. G. Enikeev¹ ORCID: 0000-0002-4111-0412,
T. A. Babenko² ORCID: 0000-0002-0095-5574, T. N. Shafikova¹ ORCID: 0000-0002-1099-4235,
A. G. Gorshkov² ORCID: 0000-0003-4833-810X

¹Siberian Institute Plant Physiology and Biochemistry Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences,
132, Lermontova St., Irkutsk, Russia, 664033,

²Limnological Institute Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
3, Ulan-Batorskaya St., Irkutsk, Russia, 664033,
e-mail: enikeev@sifibr.irk.ru, gorshkov_ag@mail.ru

The environment is polluted with *ortho*-phthalic acid esters (phthalates). There is a steady and generally accepted opinion that the reason for this is human production activities. The global annual production of phthalic esters is estimated at 4.9 million tons. It is believed that part of this amount enters into the environment as a harmful industrial pollutant and has an adverse effect on the health of the human population. However, from a large number of publications it is clear that phthalates, as natural metabolites, are also produced in living nature: bacteria, algae, fungi, plants and other organisms. Dibutyl phthalate and di-2-ethylhexyl phthalate are the main ingredients among natural phthalic acid metabolites. The green cover of the planet simultaneously contains these substances many times more than their annual industrial production. The unicellate inhabitants of the oceans, soils, and other planetary spaces make a big contribution to the phthalates entering in the nature. The lifetime of phthalates in the environment is short and their long-term accumulation is impossible. The observed level of these pollutants in the environment is the result of a dynamic equilibrium process with the participation of natural biosynthesis and industrial production, on the one hand, and biota absorption and natural degradation, on the other. The proportion of biosynthesis and degradation in this equilibrium is seen to be predominant. Therefore, the recommended measures and efforts to limit the production and use of *ortho*-phthalic acid esters are of little use and make little sense. The observed level is supported by constant feeding from wildlife. Throughout human history, people have received and are receiving phthalates with plant foods without visible consequences. Their harmful effects on the health of the human population are exaggerated. And in the process of evolution, effective endogenous ways of detoxification have been developed.

Keywords: *ortho*-phthalic acid esters, environment, natural origin, industrial production.

УДК 504.064.2:581.192

Фталаты – странное заблуждение экологов

© 2021. А. А. Семёнов¹, д. х. н., с. н. с., А. Г. Еникеев¹, к. б. н., в. н. с.,
Т. А. Бабенко², ведущий инженер, Т. Н. Шафикова¹, к. б. н., с. н. с.,
А. Г. Горшков², к. х. н., в. н. с.,

¹Сибирский институт физиологии и биохимии растений
Сибирского отделения Российской академии наук,
664033, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 132,

²Лимнологический институт Сибирского отделения
Российской академии наук,
664033, Россия, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, д. 3,
e-mail: enikeev@sifibr.irk.ru, gorshkov_ag@mail.ru

Фталаты (ФТ) – сложные эфиры *орто*-фталевой кислоты, производятся химической промышленностью в объёмах, достигающих 4,9 млн т в год. Экологи традиционно рассматривают их как промышленные поллютанты-ксенобиотики, опасные для здоровья человека. Вместе с тем, эти соединения продуцируются высшими растениями, водорослями, грибами, бактериями и животными. Несмотря на то, что в настоящее время получены убедительные доказательства биосинтеза ФТ в живых организмах, вопрос об их биогенном происхождении остаётся открытым. Теоретический расчёт содержания ФТ на основе установленного среднего уровня содержания ФТ в растениях по-

казал, что одновременное содержание этих соединений в растениях превышает их годовое производство в десятки раз. Поэтому уровень ФТ в окружающей среде (ОС) является следствием конкуренции его поступления в результате техногенных и природных процессов, с одной стороны, и потреблением биотой и естественной деградацией, с другой. Подчеркивается необходимость разграничения ФТ биогенного и техногенного происхождения при оценке их содержания в объектах ОС и последующих мероприятий, необходимых для регулирования состояния экосистемы изучаемой территории.

Ключевые слова: эфиры *орто*-фталевой кислоты, окружающая среда, природное происхождение, антропогенное происхождение.

Nowadays, the problem of the effects of environmental pollution has received much attention worldwide [1]. Significant funds are allocated for the monitoring of compounds hazardous to human health in natural objects. The effectiveness of these investments largely depends on the perfection of the methodological approaches used in such studies. *Ortho*-phthalic acid esters, or phthalates (PH), are produced by the chemical industry in amounts reaching 4.9 million tons per year [2]. Phthalates are widely used as ingredients in cosmetic products, insect repellents, dielectrics. However, the bulk of the synthesized phthalates is used as plasticizers in the polymeric materials production. Since phthalates are not chemically bound to the polymer matrix, they can migrate into the environment (EN) during the operation and disposal of plastics. According to most environmentalists, the widespread detection of PH in the air, water, bottom sediments, soil is conditioned upon this fact [3–6].

However, PH were found in natural sources long before the organization of mass industrial production [7, 8]. At a later time, they were found in grapes, poppies, strawberries, tobacco, fungi, algae, and bacteria, as well as in tissues of invertebrates and fish [9–16]. Endogenous PH are found in bacterial pathogens culture collection of mammals and plants. The inhibitory effect of these compounds on the biofilm formation process is shown [17, 18]. Have PH been released to wildlife from the EN or synthesized *in vivo*? Many data speak for their natural origin. The present paper provides a critical review of the study of PH in the EN (considering them to be the result of man-made pollution) and the biosynthesis of PH in the natural world.

The purpose of the article is to conduct a comparative analysis of the volume of phthalates entering the environment from man-made and natural sources.

Phthalates: man-made pollutants or natural compounds?

The release of PH into EN with industrial emissions into the atmosphere or wastewater characterizes this class of compounds as

man-made pollutants. Since PH are listed as persistent organic pollutants, a number of six compounds of this class are selected to control them in EN objects. These compounds include di-*n*-methyl phthalate (DMP), di-*n*-ethyl phthalate (DEP), di-*n*-butyl phthalate (DBP), benzylbutyl phthalate (BBP), di-*n*-ethylhexyl phthalate (DEHP), and di-*n*-octyl phthalate (DOP) [19–21]. Possessing hydrophobic properties (k_{ow} for a priority range from 1.60 to 8.10) [22], PH are strongly associated with particles of atmospheric aerosol and of suspended matter in water. As a result of dry sedimentation, they fall to the earth's surface with precipitation or evolve into bottom sediments of water bodies.

Phthalates content in wastewater can reach a level of 20–140 mg/L [23]. Their purification reduces the amount of PH by three orders of magnitude. In purified waters, DEP and DEHP with concentrations from 1.6 to 72.0 µg/L are usually present [24]. The release of PH into the EN during disposing of plastic materials is rather slow due to colonization of microorganisms on the plastic surface, which carry out an effective plasticizers' degradation [25]. PH from wastewater of individual dwellings also make a minimum input on the environmental pollution. In wastewater from washing machines, dishwashers, bathrooms, and after cleaning the apartments, DEHP was identified as dominant in the priority PH range from 6.2 to 100.0 µg/L [26].

Phthalates found in representatives of all the kingdoms of living organisms from bacteria to mammals. In aquatic organisms, PH undergo a relatively rapid metabolism, at the first stage of which the *ortho*-phthalic acid monoesters are formed [25]. In particular, in the tissues of fish (the Yangtze River, the delta of the East China Sea), the dominant phthalates among those found were DBP and DEHP, an average content of which was estimated at 80 µg/kg and 1900 µg/kg wet weight, respectively. The concentration of the corresponding monoesters reached 50 µg/kg wet weight in fish and 60 µg/kg wet weight in shrimps [15]. The determination of phthalic acid monoesters [14] showed that mono-butyl phthalate (75–590 µg/kg dry

weight) was the dominant monoester, while in crab tissues, ethyl phthalate, butyl phthalate (MBP), and ethylhexyl phthalate (MEHP) monoesters are found at concentration levels of 0.3–2.6, 8.7–38, 0.4–1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dry weight, respectively. The content of MBP and MEHP in fish was found in the concentration range from 6.6 to 61 and from 0.2 to 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dry weight.

In the composition of 40 species of higher plants selected randomly, PH were found at a concentration level of 11 to 300 $\mu\text{g}/\text{g}$ dry weight. In addition to the above, the ability to produce phthalates *de novo* by plants *in vitro* and cell cultures cultivated in media free from pollutants and environmental contact was shown [27]. DEHP was isolated in optically active form from the brown sugar [28] and the cultured *Aconitum baicalense* Turcz. ex Rapaics cells [29]. The fact of isolation of one of four possible diastereomers unambiguously indicates the natural origin of DEHP.

Special attention should be paid to the detection of phthalates in marine and freshwater algae, the primary producers of organic matter in aquatic ecosystems. DBP and DEHP were identified in the tissues of *Bangia atropurpurea*, *Phaenomenella angusta*, and *Pheidole dentate* [9]. Their content ranged from 33.0 to 62.0 mg/kg and from 6.3 to 35.0 mg/kg dry weight, respectively. According to Babu & Wu [30], the amount of phthalates in freshwater algae and cyanobacteria can reach 160 mg/kg (DBP) and 420 mg/kg dry weight (MEHP).

Convincing evidence of PH biosynthesis by algae were obtained using isotope methods. The determination of the content of the ^{14}C natural isotope in DBP isolated from the brown algae *Undaria pinnatifida*, *Laminaria japonica*, in the green alga *Ulva* sp., confirmed the biogenic pathway of PH formation. The natural content of ^{14}C in DEHP obtained from the same algae was approximately 50–80% of the standard sample, and the content of ^{14}C in DBP and DEHP industrial products was below the detection limit [12].

When monitoring PH in surface waters [5, 24, 31–38] the dominant components of this xenobiotic series are DBP and DEHP, concentrations of which were found in wide ranges: DBP from 0.01 to 180 and DEHP from 0.06 to 80 $\mu\text{g}/\text{L}$. The minimum PH content was found in the rivers of Spain, France and in Lake Baikal. Special attention should be paid to the results of the PH monitoring of the waters of Lake Baikal. This lake is notable for the purity of its waters; the presence of persistent organic pollutants, in particular, such man-made xenobiotics as

polychlorinated biphenyls (PCB), is at the trace level of concentrations [39]. The number of PCB indicator congeners in the upper water layer corresponds to the range from 0.01 to 0.80 ng/L [40], whereas the concentration of phthalates is three orders of magnitude higher: DBP from 0.06 to 3.10 and DEHP from 0.03 to 0.79 $\mu\text{g}/\text{L}$ [38, 41].

When identifying the sources of PH found in Lake Baikal, it is necessary to take into account the absence of man-made sources of pollutants of this class on its coast and in the Baikal region, as well as the stability of PH under long-range atmospheric transport, as in abiotic conditions (photolysis plus hydrolysis), the half-life ($t_{1/2}$) of DEHP, in particular, ranged from 390 to 1600 days [42]. The detected amounts of PH in the upper water layer ranged from 40 to 200 tons for DEHP and from 220 to 560 tons for DBP, that correspond to the world level of man-made planet pollution with PH as a result of their potential accumulation during a year. Since phthalates are rapidly biodegraded in aquatic ecosystems (DEHP $t_{1/2}$ is 3.2), and in bottom sediments it is 14 days [25], their residual amounts in the upper water layer should be significantly lower. For instance, global atmospheric transport is attributed to the dominant source of PCB in the aquatic ecosystem of the Baikal [40, 43], and the total amounts of PCB with maximum stability in water do not exceed 1.8–4.1 tons in the upper water layer of the lake.

Detection of an increased amount of PH in the upper photic layer of the Baikal in spring is associated with their intake from the atmosphere, accumulation in snow cover during the cold season and subsequent rapid penetration of pollutants into the lake waters. On the other hand, the same effect should occur when PH are supplied with melt waters coming from the surrounding forests because a significant amount of PH is reserved in the fallen needles and leaves [27]. It may also be related to the life cycle of the Baikal phytoplankton [38]. If the annual industrial production of phthalates (4.9 million tons) is evenly distributed over the entire area of the Earth (510 million km^2), the density of distribution can be 9.8 kg/km^2 . Thus, the proportion of the water surface of Lake Baikal (31,500 km^2) accounts for up to 310 tons. In fact, according to the data, DEHP alone contains about 300 tons. Considering the rapid degradation of PH, such a number is only possible if there is a constant supply from biogenic sources, in particular, from forests.

The study of sixteen species of freshwater algae and cyanobacteria showed that some of them

are capable of producing DBP or MEHF, or both. The cultivation of cells in a medium containing $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ as the sole carbon source confirmed the idea that both PH are synthesized *de novo* by the studied cells. The authors also noted that phthalic acid esters synthesized by algae are released into the environment under stress [30, 37]. This observation points to freshwater microalgae as to potential sources of phthalates in aquatic ecosystems.

Summary and conclusion

The biosynthesis of PH by higher plants should obviously be attributed to the general property of the plant world. The biosynthesis of these compounds is carried out along the shikimate pathway common to plants [44]. According to our data, the PH content in air dry biomass corresponds to an average of 80 mg/kg [27]. Considering the dry mass of the Earth's vegetation equal to 220 billion tons [45], the mass of PH contained simultaneously in the vegetation cover of the planet will correspond to 176 million tons (if not to consider PH of bacteria, fungi and algae that cannot be quantified). Despite the approximations of such a calculation, this value is up to 36 times more than industrial annual production (4.9 million tons) [2]. Therefore, the proportion of natural PH in the EN should be much higher than that from industrial sources. The afterlife of PH synthesized by higher plants is determined by their life cycle, the cycle in terrestrial ecosystems, entering the soil, groundwater and the atmosphere, for example, in case of forest fires.

Thus, the widespread opinion about PH as technogenic pollutants requires revision. Their level in the environment does not depend much on anthropogenic activity. It is a competition consequence of constant entry from wildlife and intense degradation by biota and by physical and chemical factors. The proportion of man-made pollution may be insignificant.

In this regard, it is necessary to pay attention to the fact that DEHP considered as the most toxic PH is almost always present in the living organisms studied so far as well as in the EN. Meanwhile, the toxicological studies were carried out on a synthetic, racemic product. The natural stereoisomer is not necessary to have the same physiological properties.

In the context of this article, it should be recognized that humanity has received PH with plant food throughout its existence. That fact is unlikely to have affected the population health.

Therefore, the attitude to the monitoring of PH as industrial pollutants and toxicants needs to be rethought.

A work was carried out within the framework of the State Task, project No. 0345-2016-0008 (AAAA-A16-116122110065-4) and project No. 0279-2021-0005.

References

1. Declaration of the Sixth Ministerial Conference on Environment and Health. EURO/Ostrava2017/6 [Internet resource] http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0007/341944/OstravaDeclaration_SIGNED.pdf?ua=1 (Accessed: 22.05.2019).
2. Calvin E. Plasticizer market update. SPI Vinyl Products Division 22nd Vinyl Compounding Conference July 10–13, 2011, PhD BASF Corporation [Internet resource] <http://www.cpsc.gov/PageFiles/126090/spi.pdf> (Accessed: 22.05.2019).
3. Xie Z., Ebinghaus R., Temme C., Lohmann R., Caba A., Ruck W. Occurrence and air-sea exchange of phthalates in the Arctic // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. No. 13. P. 4555–4560. doi: 10.1021/es0630240
4. Das M.T., Ghosh P., Thahur I.S. Intake estimates of phthalate esters for South Delhi population based on exposure media assessment // *Environmental Pollution*. 2014. V. 189. P. 118–125. doi: 10.1016/j.envpol.2014.02.021
5. Zheng X., Zhang B.-T., Teng Y. Distribution of phthalate acid esters in lakes of Beijing and its relationship with anthropogenic activities // *Sci. Total Environ.* 2014. V. 476–477. P. 107–113. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.111
6. Net S., Sempéré R., Delmont A., Palusell A., Oudane B. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices // *Environ. Sci. Technol.* 2015. V. 49. No. 7. P. 4019–4035. doi: 10.1021/es505233b
7. Parry E.J. The chemistry of essential oils and artificial perfumes. V. II. London: Scott, Greenwood and Son. 1922. 365 p. [Internet resource] http://www.sciencemadness.org/library/books/the_chemistry_of_essential_oils_and_artificial_perfumes_ii.pdf (Accessed: 22.05.2019).
8. Graham P.R. Phthalate ester plasticizers-why and how they are used // *Environmental Health Perspectives*. 1973. V. 3. P. 3–12. doi: 10.2307/3428023
9. Lin Z.-P., Ikonomou M.G., Jing H., Mackintosh C., Gobas F.A.P.C. Determination of phthalate ester congeners and mixtures by LC/ESI-MS in sediments and biota of an urbanized marine inlet // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. No. 10. P. 2100–2108. doi: 10.1021/es026361r
10. Chen C.Y. Biosynthesis of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-n-butyl phthalate (DBP) from red alga – *Bangia atropurpurea* // *Water Res.* 2004. V. 38. No. 4. P. 1014–1018. doi: 10.1016/j.watres.2003.11.029

11. Vethaak A.D., Lahr J., Schrap S.M., Belfoid A.C., Rijs G.B.J., Gerritsen A., de Boer J., Bulder A.S., Grinwis G.C.M., Kniper R.V., Legler J., Murk I.A.J., Peijnenburg W., Verhaar H.J.M., de Voogt P. An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands // *Chemosphere*. 2005. V. 59. No. 4. P. 511–524. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.12.053
12. Namikoshi M., Fujiwara T., Nishikawa T., Ukai K. Natural abundance ¹⁴C content of dibutyl phthalate (DBP) from three marine algae // *Marine Drugs*. 2006. V. 4. No. 4. P. 290–297. doi: 10.3390/md404290
13. Heudorf U., Mersch-Sundermann V., Angerer J. Phthalates: toxicology and exposure // *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2007. V. 210. No. 5. P. 623–634. doi: 10.1016/j.ijheh.2007.07.011
14. Blair J.D., Ikononou M.G., Kelly B.C., Surridge B., Gobas F.A.P.C. Ultra-trace determination of phthalate ester metabolites in seawater, sediments, and biota from an urbanized marine inlet by LC/ESI-MS/MS // *Environ. Sci. Technol.* 2009. V. 43. No. 16. P. 6262–6268. doi: 10.1021/es9013135
15. Hu X., Gu Y., Huang W., Yin D. Phthalate monoesters as markers of phthalate contamination in wild marine organisms // *Environ. Pollut.* 2016. V. 218. P. 410–418. doi: 10.1016/j.envpol.2016.07.020
16. Rowdhwal S.S.S., Chen J. Toxic effects of di-2-ethylhexyl phthalate: an overview // *BioMed Research International*. 2018. Article No. 1750368. doi: 10.1155/2018/1750368
17. Shafikova T.N., Omelichkina Y.V., Enikeev A.G., Boyarkina S.V., Gvildis D.E., Semenov A.A. *Ortho*-phthalic acid esters suppress the phytopathogen capability for biofilm formation // *Doklady Biological Sciences*. 2018. V. 480. No. 3. P. 107–109. doi: 10.1134/S0012496618030092
18. Shafikova T.N., Omelichkina Y.V., Boyarkina S.V., Enikeev A.G., Maksimova L.A., Semenov A.A. Detection of endogenous phthalates in bacterial pathogens of plants and animals // *Doklady Biological Sciences*. 2019. V. 484. No. 1. P. 13–15. doi: 10.1134/S0012496619010022
19. Kuvichkina T.N., Budina D.V., Olkova A.S., Reshetnikov A.N., Ashikhmina T.Ya. Detection di-(2-ethylhexyl)phthalate in polyvinylchloride compound of mass spectrometric and biosensor methods // *Theoretical and Applied Ecology*. 2015. No. 4. P. 11–15 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-4-011-015
20. Priority Pollutant List EPA USA [Internet resource] <https://www.govinfo.gov/content/pkg/CFR-2014-title40-vol29/pdf/CFR-2014-title40-vol29-part423-appA.pdf> (Accessed: 22.05.2019).
21. Rowdhwal S.S.S., Chen J. Toxic effects of di-2-ethylhexyl phthalate: an overview // *Biomed Research International*. 2018. Article No. 1750368. doi: 10.1155/2018/1750368
22. Ellington J.J., Floyd T.L. Octanol/water partition coefficients for eight phthalate esters // *Research and Development EPA/600/S-96/006* [Internet resource] <https://p2infohouse.org/ref/03/02822.pdf> (Accessed: 22.05.2019).
23. Ogunfowokan A.O., Torto N., Adenuga A.A., Okoh E.K. Survey of levels of phthalate ester plasticizers in a sewage lagoon effluent and a receiving stream // *Environ. Monit. Assess.* 2006. V. 118. No. 1–3. P. 457–480. doi: 10.1007/s10661-006-1500-z
24. Dargnat C., Blanchard M., Chevreuil M., Teil M.J. Occurrence of phthalate esters in the Seine River estuary (France) // *Hydrological Processes*. 2009. V. 23. No. 8. P. 1192–1201. doi: 10.1002/hyp.7245
25. Benjami S., Pradee S., Jos M.S., Kumar S., Masai E. A monograph on the remediation of hazardous phthalates // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 298. P. 58–72. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.05.004
26. Deshayes S., Eudes V., Bigourie M., Droguet C., Moilleron R. Alkylphenol and phthalate contamination of all sources of greywater from French households // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 599–600. P. 883–890. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.038
27. Enikeev A.G., Semenov A.A., Permyakov A.V., Sokolova N.A., Gamburg K.Z., Dudareva L.V. Biosynthesis of *ortho*-phthalic acid in the plant and cell cultures // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2019. V. 55. No. 3. P. 294–297. doi: 10.1134/S0003683819020066
28. Chernykh E.A., Semenov A.A. Chemical structure of brown sugar. Separation *bis-2(R)*-ethylhexylphthalate // *Chem. Nat. Compd.* 1980. V. 2. P. 247–248 (in Russian).
29. Semenov A.A., Enikeev A.G., Snetkova L.V., Permyakov A.V., Sokolova L.A., Dudareva L.V. *Ortho*-phthalic acid esters in lipophilic extract from the cell culture of *Aconitum baicalense* Turcz ex Rapaics 1907 // *Doklady Biochemistry and Biophysics*. 2016. V. 471. No. 1. P. 424–422. doi: 10.1134/S1607672916060120
30. Babu B., Wu J-T. Production of phthalate esters by nuisance freshwater algae and cyanobacteria // *Sci. Total Environ.* 2010. V. 408. No. 21. P. 4969–4975. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.07.032
31. Penalver A., Pocurull E., Borrull F., Marce R.M. Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection // *J. Chromatography A*. 2000. V. 872. No. 1–2. P. 191–201. doi: 10.1016/S0021-9673(99)01284-4
32. Dargnat C., Teil M.J., Chevreuil M., Blanchard M. Phthalate removal throughout wastewater treatment plant Case study of Marne Aval station (France) // *Sci. Total Environ.* 2009. V. 407. No. 4. P. 1235–1244. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.10.027
33. Vozhdaeva M.Yu., Wagner E.V., Cantor L.I., Konstantinov A.I., Perminova I.V., Cantor E.A., Trukhanova N.V., Melnitsky I.A. Effect of seasonal dynamics and chemical treatment on the quality of dissolved organic matter in water sources and potable water of Ufa // *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2012. V. 72. No. 3. P. 154–159. doi: 10.3103/S0027131416050126

34. He W., Qin N., Kong X., Liu W., He Q., Ouyang H., Yang C., Jiang Y., Wang Q., Yang B., Xu F. Spatio-temporal distributions and the ecological and health risks of phthalate esters (PAEs) in the surface water of a large, shallow Chinese lake // *Sci. Total Environ.* 2013. V. 461–462. P. 672–680. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.049
35. Uskov T.N. Phthalate content in water of the Novosibirsk reservoir at various hydrological periods // *Water: chemistry and ecology.* 2013. No. 3. P. 100–105 (in Russian).
36. Net S., Dumoulin D., El-Osmani R., Rabodonirina S., Ouddane B. Care study of PAHs, Me-PAHs, PCBs, phthalates and pesticides contamination in the Somme River water, France // *International Journal of Environmental Research.* 2014. V. 8. No. 4. P. 1159–1170.
37. Wu X., Hong H., Liu X., Guan W., Meng L., Ye Y., Ma Y. Graphene-dispersive solid-phase extraction of phthalate acid esters from environmental water // *Sci. Total Environ.* 2013. V. 444. P. 224–230. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.11.060
38. Gorshkov A.G., Babenko T.A., Kustova O.N., Izosimova O.N., Shishlyannikov S.M. Priority phthalates in the Lake Baikal pelagic zone and coastal area // *Chemistry for Sustainable Development.* 2017. V. 25. No. 4. P. 375–383. doi: 10.15372/KhUR20170403
39. Gorshkov A.G., Kustova O.N., Izosimova O.N., Babenko T.A. POPs monitoring system in Lake Baikal – impact of time or the first need? // *Limnology and Freshwater Biology.* 2018. No. 1. P. 43–48. doi: 10.31951/2658-3518-2018-A-1-43
40. Gorshkov A.G., Kustova O.N., Dzyuba E.V., Zakharova Yu. Polychlorinated biphenyls in Lake Baikal ecosystem // *Chemistry for Sustainable Development.* 2017. V. 25. P. 269–278. doi: 10.15372/KhUR20170305
41. Baram G.I., Azarova I.N., Gorshkov A.G., Vereshchagin A.L., Lang B., Kiryukhina E.D. Determination of bis(2-ethylhexyl)phthalate in water by high-performance liquid chromatography with direct on-column preconcentration // *J. Anal. Chem.* 2000. V. 55. No. 8. P. 750–754. doi: 10.1007/BF02757910
42. Lertsirisopon R., Soda S., Sei K., Ike M. Abiotic degradation of four phthalic acid esters in aqueous phase under natural sunlight irradiation // *Journal of Environmental Sciences.* 2009. V. 21. No. 3. P. 285–290. doi: 10.1016/S1001-0742(08)62265-2
43. Samsonov D.P., Kochetkov A.I., Pasyukova E.M., Zapevalov M.A. Levels of persistent organic pollutants in the components of the Lake Baikal unique ecosystem // *Russian Meteorology and Hydrology.* 2015. V. 42. No. 5. P. 345–352. doi: 10.3103/S1068373917050119
44. Tian C., Ni J., Chang F., Liu S., Xu N., Sun W., Xie Y., Guo Y., Ma Y., Yang Z., Dang C., Huang Y., Tian Z., Wang Y. Bio-Source of di-n-butyl phthalate production by filamentous fungi // *Scientific Reports.* 2016. V. 6. Article No. 19791. doi: 10.1038/srep19791
45. Bar-On Y.M., Phillips R., Milo R. The biomass distribution on Earth // *PNAS.* 2018. V. 115. No. 25. P. 6506–6511. doi: 10.1073/pnas.1711842115
46. Zenkevich I.G., Rotaru K.I., Selivanov S.I., Kostikov R.R. Determination of dialkyl phthalates in different objects (problems for discussion) // *Bulletin SPbSU.* 2015. Ser. 4. V. 2. No. 60. P. 386–394 (in Russian).

Получение неорганических пигментов из отходов гальванических производств

© 2021. Н. В. Сырчина¹, к. х. н., доцент, с. н. с.,
Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
Г. Я. Кантор^{1,2}, к. т. н., н. с.,

¹Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

²Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: nvms1956@mail.ru, ecolab2@gmail.com

Особенностью отходов гальванических производств является высокое содержание тяжёлых металлов (ТМ), проявляющих хромофорные свойства. Благодаря хромофорным элементам, гальванические отходы (ГО) могут найти применение в качестве вторичных материальных ресурсов для синтеза неорганических пигментов (НП). В настоящее время разработаны технологии получения НП широкой цветовой гаммы на основе моно- и полихромофорных ГО. Для производства НП могут быть использованы ГО, содержащие в своём составе такие элементы, как цинк, железо, хром, никель, свинец, медь. Основным методом получения НП является селективное осаждение солей ТМ с последующим прокаливанием осадка.

Для достижения необходимого цветового эффекта возможно сочетание шламов различного состава. Наиболее перспективным направлением переработки ГО может стать производство НП для окрашивания керамических изделий. Высокотемпературная обработка способствует переходу ТМ в неопасную для окружающей среды форму за счёт иммобилизации соответствующих катионов в керамической матрице. Полученные в результате научных исследований данные создают надёжную экспериментальную базу для внедрения перспективных технологических решений в практику.

Ключевые слова: гальванические отходы, вторичные материальные ресурсы, неорганические пигменты, тяжёлые металлы.

Obtaining inorganic pigments from galvanic waste

© 2021. N. V. Syrchina¹ ORCID: 0000-0001-8049-6760^{*}

T. Ya. Ashikhmina^{1,2} ORCID: 0000-0003-4919-0047^{*}

G. Ya. Kantor^{1,2} ORCID: 0000-0002-6462-6702^{*}

¹Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

²Institute of Biology of Komi Science Center of the Ural Branch of RAS,

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

e-mail: nvms1956@mail.ru, ecolab2@gmail.com

A feature of waste from galvanic industries (GW) is a high content of heavy metals (HM) exhibiting chromophore properties. Thanks to the chromophore elements, GW can be used as secondary material resources for the synthesis of inorganic pigments (IP). At present, technologies have been developed for producing IPs of a wide color range based on mono- and polychromophoric GW. For the production of IPs, GW containing in their composition elements such as zinc, iron, chromium, nickel, lead, copper can be used. The main method for obtaining IP is the selective precipitation of HM salts with subsequent calcination of the precipitate. To achieve the desired color effect, it is possible to combine slimes of various compositions. The most promising direction of GW processing can be the production of IPs for dyeing ceramic products. High-temperature treatment promotes the transition of HM into an environmentally friendly form due to the immobilization of the corresponding cations in the ceramic matrix. The data obtained as a result of scientific research creates a reliable experimental base for the implementation of promising technological solutions into practice.

Keywords: galvanic waste, secondary material resources, inorganic pigments, heavy metals.

Характерной особенностью отходов гальванических производств является высокое содержание соединений тяжёлых металлов (ТМ). Специфика состава, с одной стороны, обуславливает высокую экологическую опасность гальванических отходов (ГО), с другой – делает их перспективным сырьём для вторичной переработки. Вместе с тем, имеющиеся технологии переработки ГО весьма сложны и затратны, что ограничивает возможность их внедрения в практику. Исследования показывают, что выделение цветных металлов из гальванических шламов (ГШ) представляет экономический интерес лишь в тех случаях, когда в отходах содержатся соединения одного–двух металлов, причём в значительных количествах. Такие отходы можно получить при внедрении способа разделения стоков и их селективной очистки, что в реальной практике встречается достаточно редко [1]. Переработка многокомпонентных шламов представляет сложную технологическую проблему [2, 3], а достигаемый экономический эффект чаще всего не окупает затраты. Не находящие применения ГШ складываются на территориях предприятий или специальных полигонах, что приводит к серьёзным экологическим проблемам. Поиск рациональных способов решения соответствующих проблем привлекает внимание учёных разных стран мира [4–10].

Целью настоящего обзора является систематизация опубликованных материалов, посвящённых проблеме использования отходов гальванических производств в качестве вторичных материальных ресурсов для получения неорганических пигментов, выявление современных тенденций и перспектив рационального решения соответствующей проблемы.

Гальванические отходы как вторичное сырьё для производства неорганических пигментов

В число ГО входят отработанные технологические растворы (ОР), промывные воды, а также шламы, образующиеся в ходе технологических процессов и при очистке сточных вод (гальваностоков). Соответствующие отходы содержат широкий спектр соединений, характеризующихся высокой токсичностью и экологической опасностью (соединения ТМ, неорганические кислоты и щёлочи, поверхностно-активные вещества, органические и неорганические лиганды, блескообразователи, смачиватели, выравнивающие добавки и др.) [11–16].

Для очистки гальваностоков от соединений ТМ наиболее часто применяется метод осаждения. Данный метод является достаточно простым, легко реализуемым и наименее затратным [17, 18]. Тяжёлые металлы, содержащиеся в гальваностоках, переводят в твёрдую фазу в форме малорастворимых гидроксидов или карбонатов, реже в форме фосфатов, силикатов, сульфатов или сульфидов. Существенным недостатком метода осаждения является большое количество образующихся шламов [19].

Гальванические шламы представляют собой пастообразную массу, состав которой определяется спецификой очищаемых стоков и особенностями реализуемой на предприятии технологической схемы очистки. В число наиболее опасных компонентов ГШ входят соединения хрома (Cr), цинка (Zn), меди (Cu), свинца (Pb), кадмия (Cd), никеля (Ni), марганца (Mn), мышьяка (As), а также высокотоксичные анионы (фториды, цианиды) [20–23]. Содержание и соотношение ТМ в ГШ изменяется в широких пределах. В зависимости от профиля предприятия шламы в среднем содержат (%): кальция (Ca) – 6–25; Fe – 0,4–5; Zn – 0,2–5; Cd – 0,1–0,5; Cu – 0,2; Cr(III) – 0,15–8; Ni – 0,14–2,5. В некоторых случаях содержание цветных металлов в ГШ сопоставимо с содержанием их в полиметаллических рудах (Zn – до 8%, Cr – до 12%, Cu – до 20%) [24, 25].

Одним из перспективных направлений переработки ГШ может стать их использование в качестве сырья для производства неорганических пигментов (НП). Возможность получения пигментов на основе ГШ обусловлена наличием в их составе d-элементов, характерной особенностью которых является способность образовывать окрашенные соединения. Выраженные хромофорные свойства проявляют присутствующие в составе ГШ соединения Cr, Ni, Zn, Fe, Cu и др. [26–28]. Разработка и внедрение технологий получения пигментов на основе отходов гальванических производств позволяет решить две важные проблемы: использовать ГО в качестве вторичных материальных ресурсов и перевести токсичные соединения ТМ в относительно безопасную для окружающей среды форму.

Цинксодержащие пигменты

Выделение Zn и его соединений из промышленных отходов и включение их во вторичный оборот имеет большое экономи-

ческое и природоохранное значение [29]. Из гальванических стоков ионы Zn^{2+} обычно осаждают в виде фосфатов, карбонатов или гидроксидов. Соответствующие соединения имеют белый цвет и могут быть использованы в производстве пигментов [3–32]. Наиболее широкое применение находят пигменты на основе фосфатов цинка [33]. Установлено, что при осаждении Zn^{2+} из ОР цинкования раствором фосфата натрия (Na_3PO_4) с последующим высушиванием и прокаливанием осадка при $550\text{ }^\circ\text{C}$ получается смесь метафосфата цинка $Zn_2(PO_3)_4$ (основная фаза) с дифосфатом $Zn_2P_2O_7$ и ортофосфатом $Zn_3(PO_4)_2$. Замена Na_3PO_4 на раствор Na_2HPO_4 и прокаливание полученного осадка при $750\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить монофазный дифосфат цинка $Zn_2P_2O_7$. Получаемые таким образом соединения пригодны для использования в качестве пигментов с выраженными хромофорными и антикоррозионными свойствами [34–37].

Для переработки шламов, содержащих несколько хромофорных элементов, может быть использован метод обработки их раствором серной кислоты (H_2SO_4) [38] с последующим многоступенчатым селективным осаждением ТМ и выделением Zn в форме $ZnCO_3$. Эффективность извлечения Zn из шламов соответствующим методом составляет около 63–65% [39]. Селективное осаждение гидроксида цинка раствором щёлочи возможно и из кислых растворов, характеризующихся высоким содержанием совместно присутствующих ионов Zn^{2+} , Fe^{3+} и наличием незначительной примеси других хромофорных элементов. Селективно осаждённые гидроксиды цинка и железа после соответствующей термообработки могут быть использованы в качестве пигментов-наполнителей для лакокрасочных материалов [40].

Никельсодержащие пигменты

Для получения никельсодержащих пигментов могут быть использованы ОР никелирования. Осаждение ионов Ni^{2+} может проводиться в форме гидроксидов или фосфатов. Следует отметить, что состав, структура и свойства получаемых осадков существенно зависят от состава электролита и условий осаждения [41]. Наиболее полное осаждение ионов Ni^{2+} наблюдается при $pH > 13$. Образующийся осадок имеет зелёный цвет. Термообработка осадка при $350\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию оксида никеля чёрного цвета. Осаждение Ni^{2+} раствором Na_3PO_4 с последующим прокаливанием

осадка при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить безводный ортофосфат никеля $Ni_3(PO_4)_2$ с примесью пирофосфата никеля $Ni_2P_2O_7$ жёлтого цвета. Соответствующий пигмент может быть использован для окрашивания керамических изделий [42]. При прокаливании осаждённого гидрата фосфата никеля(II) при температуре $860\text{ }^\circ\text{C}$ получается соединение никеля тёмно-зелёного цвета, а при прокаливании осаждённого гидроксида никеля(II) при $230\text{ }^\circ\text{C}$ – оксид никеля(II) серо-зелёного цвета [43].

Хромсодержащие пигменты

Гальванические отходы могут найти применение для синтеза многих Cr-содержащих пигментов [44, 45]. Исследования показывают, что практически все Cr-содержащие ОР (кроме растворов электрополирования, содержащих фосфорную кислоту, и растворов пассивации кадмиевых покрытий) могут быть использованы для получения свинцовых кронов. По химическому составу свинцовые кроны представляют собой совместно осаждённые хромат и сульфат свинца или оксихромат свинца. Чем больше в осадке сульфата свинца, тем светлее цвет получаемого пигмента. Для осаждения хромат-ионов из ОР могут использоваться растворы солей свинца (химический способ синтеза) или продукты анодного растворения свинцовых электродов в растворах, содержащих Cr(VI) (электрохимический способ синтеза). Химический способ синтеза позволяет получить пигменты лимонного цвета, электрохимический – жёлтого [46–48].

Результаты лабораторных исследований показывают, что ГШ, содержащие соединения хрома(III), могут быть успешно использованы для получения термически и химически стабильных соединений кристаллического строения, способных окрашивать керамику в различные цвета. Соответствующие ГШ были использованы в качестве источника Cr_2O_3 в синтезе пигментов розового ($CaCr_{0,04}Sn_{0,97}SiO_5$) и зелёного ($Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$) цветов. Цвет пигментов на основе отходов соответствовал цвету пигментов, полученных с применением товарно-чистого Cr_2O_3 [49]. Пигменты, окрашивающие керамические глазури в красновато-коричневый и чёрный цвета, были синтезированы на основе ОР с высоким содержанием Cr(VI). Соответствующие отходы очищали методом электрокоагуляции с использованием железных электродов, при этом в осадок переходили как соединения Cr,

так и соединения Fe. Осаждаемый Cr-Fe шлам применялся для получения керамических пигментов [50].

Из ГО, содержащих соединения Cr(III), можно выделить оксид Cr_2O_3 , пригодный для окрашивания керамики в тёмно-зелёный цвет. Примеси посторонних ТМ придают пигменту более тёмный оттенок, по сравнению с пигментами, получаемыми на основе Cr_2O_3 товарной чистоты [54].

Сточные воды, содержащие Cr(VI), могут быть использованы для легирования минерала малайита $\text{CaSnO}(\text{SiO}_4)$ методом жидкофазного синтеза [52]. Включение Cr(VI) в кристаллическую решетку $\text{CaSnO}(\text{SiO}_4)$ позволяет получить пигмент насыщенного красного цвета [53]. Легированные хромом фиолетовый касситерит $(\text{Sn,Cr})\text{O}_2$ и розовый малайит $\text{Ca}(\text{Cr,Sn})\text{O}_5$, используемые в керамической промышленности для окрашивания глазурей, в настоящее время являются единственной альтернативой токсичным Cd-содержащим пигментам [54, 55].

Железосодержащие пигменты

Железосодержащие неорганические пигменты (ЖНП) пользуются большим спросом в различных отраслях производства. К числу наиболее востребованных ЖНП следует отнести железооксидные пигменты, цвет которых в основном определяется особенностями их состава и строения. Основу пигментов жёлтого цвета составляют гидраты оксидов Fe(III); красного – оксиды Fe(III); чёрного – Fe_2O_3 ; коричневого – гидраты оксидов Fe(III) или смесь жёлтых и красных пигментов. Соответствующие пигменты могут быть успешно получены на основе железосодержащих ГО [56–58]. Оксиды железа могут входить не только в состав собственно железооксидных пигментов, но и в состав получаемых из ГШ смешанных пигментов, обладающих повышенной устойчивостью к коррозии. Повышение антикоррозионных свойств обусловлено присутствием в ГШ соединений Zn, Cr, Ni, Cu, которые в той или иной степени переходят в состав получаемых пигментов [59]. Разработка технологии смешанных пигментов позволяет рационально утилизировать ГШ сложного состава [59, 60].

Выраженные антикоррозионные свойства проявляют пигменты, содержащие феррит кальция. В производстве таких пигментов могут использоваться смеси ГШ, получаемых при очистке гальваностокков реагентным и

электрокоагуляционным методами. Соотношение оксида железа к оксиду кальция в предназначенной для переработки смеси шламов должно составлять 1:2–1:4. Прокаливание смеси при 900 °С позволяет получить феррит кальция, пригодный для применения в качестве антикоррозионного пигмента [61, 62].

Медьсодержащие пигменты

Медь относится к числу элементов, обладающих выраженными хромофорными свойствами. Осаждение ионов Cu^{2+} из ОР для получения пигментов целесообразно проводить в форме фосфатов. При нагревании до 600 °С осаждаемый кристаллогидрат полностью обезвоживается, при этом получается безводный $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ бирюзового цвета. Данное соединение обладает не только красивым цветом, но и проявляет антикоррозионные свойства [63].

Отработанные растворы травления Cu и гальванического меднения могут найти применение для получения таких пигментов сине-зелёной гаммы, как моногидрат фосфата меди(II)-аммония, моногидрат ацетата меди(II), ацетат меди(II), основной карбонат меди(II), а также ярко-красного оксида меди(I) [64–66].

Пигменты, содержащие сложную смесь хромофорных элементов

В последнее время опубликовано большое число работ, обосновывающих возможность переработки ГШ в пигменты без использования сложных технологий разделения отходов на отдельные компоненты. Такие пигменты наиболее часто применяются для окрашивания керамических изделий. Включение ГШ в составы на основе глины с последующим высокотемпературным обжигом способствует надёжной иммобилизации ТМ в керамической матрице [67, 68]. Испытания образцов керамики, окрашенных пигментами, полученными при переработке ГШ, доказали их безопасность. Было установлено, что количество ТМ (Cr, Pb, Cd, Zn, Fe), переходящих из образцов такой керамики в выщелачивающие растворы, было значительно ниже предельных значений, установленных действующим законодательством [69].

Результаты выполненных исследований показывают, что для синтеза керамических пигментов чёрного цвета подходят ГШ с высоким содержанием Cr и Ni, а также шламы цинкования с высоким содержанием Fe [70].

Пигменты чёрного и коричневого цветов могут быть получены на основе смеси двух опасных отходов: ГШ Cr-Ni и красного шлама (отход переработки бокситов, характеризующийся высоким содержанием оксидов железа). Отходы смешиваются в определённой пропорции и прокаливаются при 1200 °С. Для получения чёрного пигмента красный шлам и ГШ смешиваются в пропорции по массе 1 : 3; для получения коричневого – 1 : 1 [71]. Синтез пигментов коричнево-бордового цвета возможен на основе смеси трёх отходов: ГШ Cr-Ni, мраморной крошки и отходов производства титана [72]. Пигменты для окрашивания глазурей и керамогранита в различные оттенки бежево-коричневой гаммы можно получить на основе смеси отходов гранита, мрамора и ГШ Cr-Ni [73]. Нейтрализованный известью кислый ГШ, содержащий сульфат кальция (CaSO₄) и соединения Cr, Ni, Cu, после высушивания и обжига при 1100 °С пригоден для использования в качестве пигмента для окрашивания глазури в желтовато-чёрный цвет [74].

Заключение

Широкий ассортимент НП, которые можно получить на основе ГО свидетельствует о перспективности проведения научных исследований в данном направлении. Для синтеза пигментов могут быть использованы ГШ, содержащие один хромофорный элемент, или шламы, представляющие собой сложную смесь различных неорганических хромофоров.

Основным методом получения НП является селективное осаждение солей ТМ с последующим прокаливанием осадка. Трудными учёных разных стран разработаны и апробированы различные технологические подходы к синтезу НП на основе ГО, пригодные для внедрения в практику. Показана возможность сочетания шламов различного состава для достижения необходимого цветового эффекта. Обоснована целесообразность использования ГО для синтеза пигментов с антикоррозионными свойствами.

Доказано, что включение соединений ТМ в керамическую матрицу способствует надёжной иммобилизации токсичных элементов и снижению их опасности для окружающей среды. Полученные в результате научных исследований данные создают надёжную экспериментальную базу для внедрения перспективных технологических решений в практику. В решении проблемы обработки,

утилизации и обезвреживания отходов I и II классов опасности в рамках Национального проекта «Экология», к которым отнесены отходы гальванических производств, наиболее востребованными должны стать экологически и экономически обоснованные технологии переработки гальванических отходов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

References

1. Sinyushkin A.N., Suprunchuk V.I., Ivanyuk E.V., Kostoglod O.B. Disposal of galvanic sludge // Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy. 2012. No. 14 (56). P. 58–61 (in Russian).
2. Trifonova T.A., Selivanova N.V., Selivanova O.G., Shirkin L.A., Mikhaylov V.A. Utilization of complex galvanic sludge // Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN. 2012. No. 5–3. P. 849–851 (in Russian).
3. Selivanova N.V., Trifonova T.A., Shirkin L.A. Disposal of waste from galvanic production // Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk. 2011. V. 13. No. 1–8. P. 2085–2088 (in Russian).
4. Kuznetsova E.Yu., Akulova A.K., Motovilov A.V. Problems and solutions of processing and utilization of waste water from galvanic industries // Evraziyskiy Soyuz Uchenykh. Khimicheskiye nauki. 2016. No. 3 (24). P. 109–112 (in Russian).
5. Selivanova O.G., Shirkin L.A., Il'ina M.E., Vasiliev A.N. Development of technology for processing waste of galvanic production on an experimental installation of modular type // Fundamentalnyye issledovaniya. 2015. No. 7. Part 3. P. 568–572 (in Russian).
6. Silva J.E., Soares D., Paiva A.P., Labrincha J.A., Castro F. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media // Journal of Hazardous Materials. 2005. V. B121. P. 195–202. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.02.008
7. Mărcu M.I., Vlad M., Mițiu A.M. Influence of different galvanic sludge types on the extraction efficiency of chromium ions // Advanced Materials Research. 2017. V. 1143. P. 108–113. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.1143.108
8. Babu B.R., Bhanu S.U., Meera K.S. Waste minimization in electroplating industries: a review // Journal of Environmental Science and Health. Part C. Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews. 2009. V. 27. No. 3. P. 155–77. doi: 10.1080/10590500903124158
9. Kochetov G., Kovalchuk O., Samchenko D. Development of technology of utilization of products of ferritiza-

tion processing of galvanic waste in the composition of alkaline cements // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. V. 5. No. 10 (107). P. 6–13.

10. Król A. Effect of high temperature on immobilization of heavy metals in concrete with an addition of galvanic sludge // *Waste Management and the Environment IV*. 2008. V. 109. P. 331–339. doi: 10.2495/WM080351

11. Yarynkina E.A., Buzaeva M.V., Gusarova V.S., Klimov E.S. Utilization of waste water sludge from galvanic industries using complexones // *Vestnik Yuzhno-Uralskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya*. 2019. V. 11. No. 2. P. 28–38 (in Russian). doi: 10.14529/chem190203

12. Selivanova N.V., Trifonova T.A., Shirkin L.A. Utilization of waste from galvanic production // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*. 2011. V. 13. No. 1–8. P. 2085–2088 (in Russian).

13. Ozdemir O.D., Piskin S. Characterization and environment risk assessment of galvanic sludge // *Journal Chemical Society of Pakistan*. 2012. V. 34. No. 4. P. 1032–1036.

14. Beyazit N. Copper(II), chromium(VI) and nickel(II) removal from metal plating effluent by electrocoagulation // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2014. V. 9. P. 4315–4330.

15. Akbal F., Camcı S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation // *Desalination*. 2011. V. 269. No. 1–3. P. 214–222.

16. Krstić I., Zec S., Lazarević V., Stanisavljević M., Golubović T. Use of sintering to immobilize toxic metals present in galvanic sludge into a stabile glass-ceramic structure // *Science of Sintering*. 2018. V. 50. P. 139–147. doi: 10.2298/SOS1802139K

17. Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J.-E. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation // *Journal of Hazardous Materials*. 2004. V. B112. P. 207–213. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.04.018

18. Oliveira Neto G.C., Santana J.C.C., Filho M.G., Jabbour C.J.C. Assessment of the environmental impact and economic benefits of the adoption of cleaner production in a brazilian metal finishing industry // *Environmental Technology*. 2018. V. 41. P. 1–32. doi: 10.1080/09593330.2018.1551426

19. Basha C.A., Bhadrinarayana N.S., Anantharaman N., Meera Sheriffa Begum K.M. Heavy metal removal from copper smelting effluent using electrochemical cylindrical flow reactor // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 152. P. 71–78. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.069

20. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // *Arabian Journal of Chemistry*. 2011. V. 4. P. 361–377. doi: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019

21. Oliveira C.L.M., Paula Filho F.J., Moura V.B., Freitas D.M.G., Santiago M.O. Characterization of galvanic sludges waste derived of the metal plating industry from

Cariri Region, Northeastern of Brazil // *Materials Science Forum*. 2018. V. 930. P. 541–545. doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.930.541

22. Kazakov V.A., Vinogradov O.S., Gulyaeva N.A., Tarantseva B.L. Reducing the environmental hazard of electrochemical production // *Izvestiya Penzenskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta imeni V. G. Belinskogo. Estestvennyye nauki*. 2011. No. 25. P. 579–581 (in Russian).

23. Ainetdinov R.M. Experience in the implementation of the developed technologies for treating waste water from electroplating industries at the enterprises of the Nizhny Novgorod region // *Privolzhskiy nauchnyy zhurnal*. 2016. No. 4. P. 39–44 (in Russian).

24. Eshchenko L.S., Zhuk G.M., Tsyukhai A.A. Study of the composition and properties of the products of heat treatment of modified galvanic sludge // *Proceedings of Belarus State Technological University. No. 3. Chemistry and technology of inorganic substances*. 2014. No. 3 (167). P. 59–62 (in Russian).

25. Mostalygina L.V., Kostin A.V., Sherstobitov G.S., Prokop'eva E.A., Mostalygin A.G., Biryukov M.F. Study of the qualitative composition of galvanic waste from cleaning a galvanic bath and the possibilities of its neutralization // *Vestnik Kurganskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2014. No. 2 (33). P. 88–90 (in Russian).

26. Becker J., Selbach I.C., Souza J.D., Brehm F.A. Viability for the production of inorganic pigments from galvanic sludge // *International Journal of Research in Advanced Engineering and Technology*. 2019. V. 5. No. 3. P. 98–103. doi: 10.6084/m9.figshare.12317375

27. Magalhães J.M., Silva J.E., Castro F.P., Labrincha J.A. Role of the mixing conditions and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics // *Journal of Hazardous Materials*. 2004. V. 106B. P. 169–176.

28. Martsul V.N., Zalygina O.S., Shibeka L.A., Likhacheva A.V., Romanovsky V.I. Some directions of using waste from galvanic production // *Trudy Berorusskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2012. No. 3. Chemistry and technology of inorganic substances. P. 70–75 (in Russian).

29. Olshanskaya L.N., Lazareva E.N., Egorov V.V., Yakovlev A.V. Processing of iron- and zinc-containing sludge from galvanic industries // *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Prikladnaya ekologiya. Urbanistika*. 2016. No. 1 (21). P. 40–49 (in Russian). doi: 10.15593/2409-5125/2016.01.03

30. Osmond G. Zinc white: a review of zinc oxide pigment properties and implications for stability in oil-based paintings // *AICCM Bulletin*. 2012. V. 33. No. 1. P. 20–29. doi: 10.1179/bac.2012.33.1.004

31. Rahman M.M., Qadir M.R., Neger A.J.M.T., Kurny A.S.W. Studies on the preparation of zinc oxide from galvanizing plant waste // *American Journal of Materials Engineering and Technology*. 2013. V. 1. No. 4. P. 59–64.

32. Lazareva E.N., Olshanskaya L.N., Egorov V.V., Strizhenko A.A. The use of galvanic sludge in the manufacture of consumer goods // *Vestnik Kharkovskogo avtomobilno-dorozhnogo universiteta*. 2011. No. 52. P. 83–86 (in Russian).
33. Grzmił B., Kic B., Lubkowski K. Studies on obtaining of zinc phosphate nanomaterials // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2007. V. 14. P. 46–48.
34. Kandidatova I.N., Stepansevich A.V., Alekseeva T.A. Synthesis of zinc-containing pigments from waste zinc-plating electrolytes // *Izvestiya Natsionalnoy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk*. 2016. No. 1. P. 100–104 (in Russian).
35. Shao Y., Jia C., Meng G., Zhang T., Wang F. The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel // *Corrosion Science*. 2009. V. 51. No. 2. P. 371–379. doi: 10.1016/j.corsci.2008.11.015
36. Amo B., Romagnoli R., Vetere V.F., Hernández L.S. Study of the anticorrosive properties of zinc phosphate in vinyl paints // *Progress in Organic Coatings*. 1998. V. 33. No. 1. P. 28–35. doi: 10.1016/S0300-9440(97)00124-0
37. Cheprasova V.I., Zalygina O.S., Martsul V.N. Investigation of the possibility of obtaining pigments from used zincating electrolytes // *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2016. No. 1 (30). P. 105–116 (in Russian).
38. Silva J.E., Soares D., Paiva A.P., Labrincha J.A., Castro F. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media // *Journal of Hazardous Materials*. 2005. V. B121. P. 195–202. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.02.008
39. Jandová J., Maixner J., Grygar T.M. Reprocessing of zinc galvanic waste sludge by selective precipitation // *Ceramics-Silikaty*. 2002. V. 46. No. 2. P. 52–55.
40. Olshanskaya L.N., Bulkina L.A., Lazareva E.N., Shaikhiev I.G. Technological aspects of the extraction of toxic metals from galvanic waste for secondary use // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014. V. 17. No. 7. P. 195–198 (in Russian).
41. Sulegin D.A., Yurasova I.I. Obtaining hydroxosalts of nickel // *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii*. 2014. No. 8. P. 1–16 (in Russian).
42. Cheprasova V.I., Zalygina O.S. Waste electrolytes of nickel plating as a secondary material resource for obtaining nickel-containing pigments // *Prirodnyye resursy*. 2017. No. 2. P. 126–133 (in Russian).
43. Ashuyko V.A., Kandidatova I.N., Novikova L.N. Obtaining nickel-containing pigments by precipitation from spent electrolytes of nickel plating // *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2015. No. 3 (176). P. 127–131 (in Russian).
44. Mărcu M.-I., Vlad M., Mîiu I., Mîiu M.A. Selective recovery by solubilization of metals ions of chromium, iron and zinc from electroplating sludge to develop pigments for ceramics industry // *The annals of “Dunarea De Jos” university of Galati Fascicle IX: Metallurgy and materials science*. 2015. No. 2. P. 17–21.
45. Marcus M.I., Vlad M., Deák G., Moncea A., Panait A.M., Movileanu G. Thermal stability of inorganic pigments synthesized from galvanic sludge // *Revista de Chimie – Bucharest – Original Edition*. 2020. V. 71 (8). P. 13–20. doi: 10.37358/RC.20.8.8274
46. Zainullin Kh.N., Babkov V.V., Zakirov D.M., Chulkov A.N., Iksanova E.M. Utilization of sewage sludge from electroplating industries. Moskva: Izdatelskiy dom “Ruda i metally”, 2003. 272 p. (in Russian).
47. Goreva T.V., Khranilov Yu.P. Theoretical foundations and technology of an electrochemical method for producing a lead crown from waste of galvanic production // *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2007. V. 80. No. 1. P. 63–67 (in Russian).
48. Khranilov Yu.P., Goreva T.V. Obtaining a lead crown by electrolysis of spent chromium-containing solutions // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Seriya: Estestvennyye nauki*. 2008. No. S. P. 92–93 (in Russian).
49. Andreola F., Barbieri L., Bondioli F., Cannio M., Ferrari A.M., Lancellotti I.L. Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 156. No. 1–3. P. 466–471. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.075
50. Un T.U., Onpeker S.E., Ozel E. The treatment of chromium containing wastewater using electrocoagulation and the production of ceramic pigments from the resulting sludge // *Journal of Environmental Management*. 2017. V. 200. P. 196–203. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.05.075
51. Gayo G.X., Lavat A.E. Green ceramic pigment based on chromium recovered from a plating waste // *Ceramics International*. 2018. V. 44. No. 18. P. 22181–22188. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.08.336
52. Costa G., Ribeiro M. J., Labrincha J.A., Dondi M., Matteucci F., Cruciani G. Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge // *Dyes and Pigments*. 2008. V. 78. No. 2. P. 157–164. doi: 10.1016/j.dyepig.2007.11.004
53. Zhang L., Pi Z., Yang C., Tian X. Synthesis of chromium-doped malayaite pigments from wastewater containing low chromium(VI) // *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2010. V. 60. P. 1257–1261. doi: 10.3155/1047-3289.60.10.1257
54. Costa G., Ribeiro M. J., Trindadr T., Labrincha J.A. Development of waste-based ceramic pigments // *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*. 2006. V. 46. No. 5. P. 363–366.
55. Costa G., Ribeiro M. J., Trindadr T., Labrincha J.A. Development of waste-containing malayaite ceramic pigments // *Advances in Science and Technology*. 2006. V. 45. P. 2229–2234. doi: 10.4028/www.scientific.net/AST.45.2229
56. Chen Z., Wang X., Ge Q., Guo G. Iron oxide red wastewater treatment and recycling of iron-containing sludge // *Journal of Cleaner Production*. 2015. V. 87. No. 1. P. 558–566. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.10.057

57. Barkhatov V.I., Dobrovolsky I.P., Kapkaev Yu.Sh. Waste from production and consumption as a reserve of building materials. Chelyabinsk: Izdatelstvo Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta, 2017. P. 226–231 (in Russian).
58. Barkhatov V.I., Dobrovolsky I.P., Kapkaev Yu.Sh., Golovachev I.V. A method for processing spent acidic solutions of galvanic industries // Patent RU No. 2690328. Application: 2018117779, 14.05.2018. Date of publication: 31.05.2019 (in Russian).
59. Orlova A.M., Slavin A.M. Investigation of the possibility of using galvanic sludge as a pigment // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo stroitel'nogo universiteta. 2009. No. S3. P. 154–159 (in Russian).
60. Orlova A.M., Slavin A.M. Methods for the synthesis of mixed iron oxide pigments and paint compositions based on them // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo stroitel'nogo universiteta. 2010. No. 2. P. 219–224 (in Russian).
61. Ladygina O.V., Makarov V.M., Indeikin E.A., Tarkhunov N.A. Study of anticorrosive properties of low-toxic pigments – ferrites based on galvanic sludge and primers containing them // Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye. 2000. No. 4. P. 26–28 (in Russian).
62. Kalaev R.E., Makarov V.M., Markelova N.L. Anticorrosion pigments based on galvanic sludge // Vestnik Rybinskoy gosudarstvennoy aviatsionnoy tekhnologicheskoy akademii im. P.A. Solovyeva. 2019. No. 4 (51). P. 93–96 (in Russian).
63. Cheprasova V.I., Zalygina O.S. Investigation of the possibility of obtaining pigments from spent electrolytes of copper and nickel plating // Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Mashinostroyeniye. 2016. No. 4 (100). P. 40–44 (in Russian).
64. Afonin E.G. Method for producing copper(+2)-ammonium phosphate monohydrate from production waste // Patent RU No. 2579107. Application: 2014143330/05, 27.10.2014. Date of publication: 27.03.2016 (in Russian).
65. Afonin E.G. The method of obtaining monohydrate of copper(II) acetate // Patent RU No. 2246480. Application: 2003131016/04, 21.10.2003. Date of publication: 20.02.2005 (in Russian).
66. Ashuiko V.A., Akulich N.E., Ivanova N.P., Kandidatova I.N. Obtaining colored copper compounds from spent copper plating electrolytes and studying the possibility of their use as anticorrosive pigments // Sviridovskiy chteniya: sbornik statey. Vypusk 12. Minsk: Belorusskiy gosudarstvennyy universitet, 2016. P. 40–46 (in Russian).
67. Magalhães J.M., Silva J.E., Castro F.P., Labrincha J.A. Kinetic study of the immobilization of galvanic sludge in clay-based matrix // Journal of Hazardous Materials. 2005. V. 121. No. 1–3. P. 69–78. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.01.022
68. Milanez K.W., Kniess C.T., Bernardin A.M., Riella H.G., Kuhnen N.C. Characterization of Fe-, Zn- and Cr-based inorganic pigments using galvanic solid waste // Cerâmica. 2005. V. 51. No. 318. P. 107–110. doi: 10.1590/S0366-69132005000200006
69. Mitu M.A., Marcus M.I., Vlad M., Balaceanu C.M. Stability of ceramic glazes obtained by valorification of anorganic pigments extracted from electroplating sludge // Revista de Chimie – Bucharest – Original Edition. 2018. V. 69. No. 3. P. 571–574. doi: 10.37358/RC.18.3.6151
70. Costa G., Della V.P., Ribeiro M.J., Oliveira A.P.N., Monró G., Labrincha J.A. Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials // Dyes and Pigments. 2008. V. 77. No. 1. P. 137–144. doi: 10.1016/j.dyepig.2007.04.006
71. Carneiro J., Tobaldi D.M., Capela M.N., Novais R.M., Seabra M.P., Labrincha J.A. Synthesis of ceramic pigments from industrial wastes: Red mud and electroplating sludge // Waste Management. 2018. V. 80. P. 371–378. doi: 10.1016/j.wasman.2018.09.032
72. Hajjaji W., Zanelli C., Seabra M.P., Dondi M., Labrincha J.A. Cr-doped perovskite and rutile pigments derived from industrial by-products // Chemical Engineering Journal. 2011. V. 171. No. 3. P. 1178–1184. doi: 10.1016/j.cej.2011.05.021
73. Carneiro J., Tobaldi D.M., Capela M.N., Seabra M.P., Labrincha J.A. Waste-based pigments for application in ceramic glazes and stoneware bodies // Materials. 2019. V. 12. No. 20. P. 3396. doi: 10.3390/ma12203396
74. Gargori C., Prim S.R., Lusara M.L., Folgueras M.V., Monró G. Recycling of Cr/Ni/Cu plating wastes as black ceramic pigments // Materials Letters. 2018. V. 218. P. 341–345. doi: 10.1016/j.matlet.2018.02.047

Эффективность нефтесборных устройств в ледовых условиях и методы её повышения

© 2021. А. В. Сальников, к. т. н., начальник технической службы,
ООО «Транснефть – Порт Приморск»,
188910, Россия, Ленинградская область,
Выборгский район, г. Приморск, а/я 4,
e-mail: ugtusovet@yandex.ru

В статье представлен мировой опыт испытаний по оценке эффективности нефтесборных устройств (скиммеров) различных конструкций при их эксплуатации при пониженных температурах и в ледовых условиях. Рассмотрены условия и факторы, влияющие на эффективность скиммеров при такой эксплуатации, а также пути и методы её повышения. Определены показатели, позволяющие количественно оценить эффективность реализации механического метода ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов, и проанализированы на предмет применимости в условиях ледовой обстановки.

Актуальность статьи связана с постоянной потребностью повышения промышленной безопасности при работе на водных (морских) объектах, акваториях и использования энергетической ценности отработанных нефтяных отходов. Новизна обусловлена детальным анализом опыта тестирования существующих современных нефтесборных устройств и оценкой их эффективности в ледовых условиях.

Ключевые слова: ликвидация разлива нефти, утилизация нефтяных отходов, ледовые моря, сплочённость льда, шуга, битый лёд, скиммеры, нефтесборное оборудование.

The effectiveness of oil gathering devices in ice conditions and methods for its increase

© 2021. A. V. Salnikov ORCID: 0000-0002-9768-5522,
Transneft – Primorsk port, LLC,
PO Box 4, Primorsk, Vyborgsky District,
Leningrad Region, Russia, 188910,
e-mail: ugtusovet@yandex.ru

The article presents the world experience of testing to assess the effectiveness of oil-gathering devices (skimmers) of various designs during their operation at low temperatures and in ice conditions. The conditions and factors affecting the efficiency of skimmers during such operation, as well as ways and methods of its improvement are considered. Indicators are determined that allow to quantify the effectiveness of the implementation of the mechanical oil spill response method, and analyzed for applicability in ice conditions.

The relevance of the article is associated with the constant need to improve industrial safety when working at water (marine) objects and water areas and the use of the energy value of oil waste. The novelty is due to a detailed analysis of the experience of testing modern existing oil-gathering devices and an assessment of their effectiveness in ice conditions.

Keywords: oil spill response, disposal of oil waste, icy seas, ice concentration, sludge ice, broken ice, skimmers, oil gathering equipment.

Обеспечение утилизации значительного объёма нефтяных отходов, возникающих в процессе эксплуатации объектов трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов, с соблюдением действующих экологических норм, является затратным процессом. В то же время такие отходы обладают определённой энергетической ценностью, а развитие техно-

логий их использования в качестве топлива не только снижает затраты на хранение и утилизацию, но и позволяет достичь значительного энергосберегающего эффекта [1–4]. При ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на водных акваториях Крайнего Севера и арктической зоны указанные выше задачи приобретают особую актуальность,

при этом вовлечение нефтяных отходов в энергооборот возможно только при их сборе механическим способом.

Несмотря на значительные проблемы использования скиммерных систем в условиях ледовых морей [3, 5–8], их применение остаётся действенным методом ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов (ЛАРН) в мелкобитом льду с размером льдин до 2 м и показателем сплочённости от 3 до 7 баллов [4, 5–7]. При этом, в случае, когда размер ледовых образований не превышает 0,1 м, ледяные иглы, сало, снежура, шуга и обломки льда, как правило, собираются нефтесборщиками вместе с нефтью [5, 8–11].

Целью данной работы является обобщение и анализ мирового опыта испытаний по оценке эффективности скиммеров различных конструкций, проведённых в ледовых условиях и при пониженных температурах, для определения количественных показателей, позволяющих оценить эффективность таких скиммерных устройств, а также анализ условий и факторов, влияющих на эффективность механической уборки нефтяных разливов в ледовых условиях, для определения путей и методов её повышения.

Классификация скиммерных устройств для ЛАРН в ледовых условиях

Все системы сбора, применяемые в мировой практике для ЛАРН на морских аквато-

риях, можно разделить по принципу действия на три категории (рис. 1):

- гравитационные (пороговые), в которых тонкий поверхностный слой нефти протекает через пороговое устройство в специальную область под скиммером для дальнейшего отделения от воды и откачки в нефтесборную ёмкость;

- вакуумные (всасывающие), в которых поверхностный слой водонефтяной эмульсии всасывается в отстойно-вакуумный резервуар, после чего нефть отделяют от воды;

- адгезионные (олеофильные), основанные на использовании в конструкции скиммеров олеофильных поверхностей [6, 12, 13].

Гравитационные скиммерные системы отличаются простотой конструкции, эксплуатационной надёжностью и малочувствительны к изменению вязкости собираемых продуктов. Однако при ликвидации разлива высоковязких нефтей и нефтепродуктов при низких температурах такими системами зачастую требуется дополнительное введение воды в собранную эмульсию либо её подогрев для перекачки в сборный резервуар.

Вакуумные системы сложны по конструкции и в эксплуатации, а их применение затруднительно для сбора тяжёлых нефтей и исключено по противопожарным соображениям для легкоиспаряющихся нефтепродуктов [14–16].

Кроме того, гравитационные и вакуумные системы характеризуются значительной

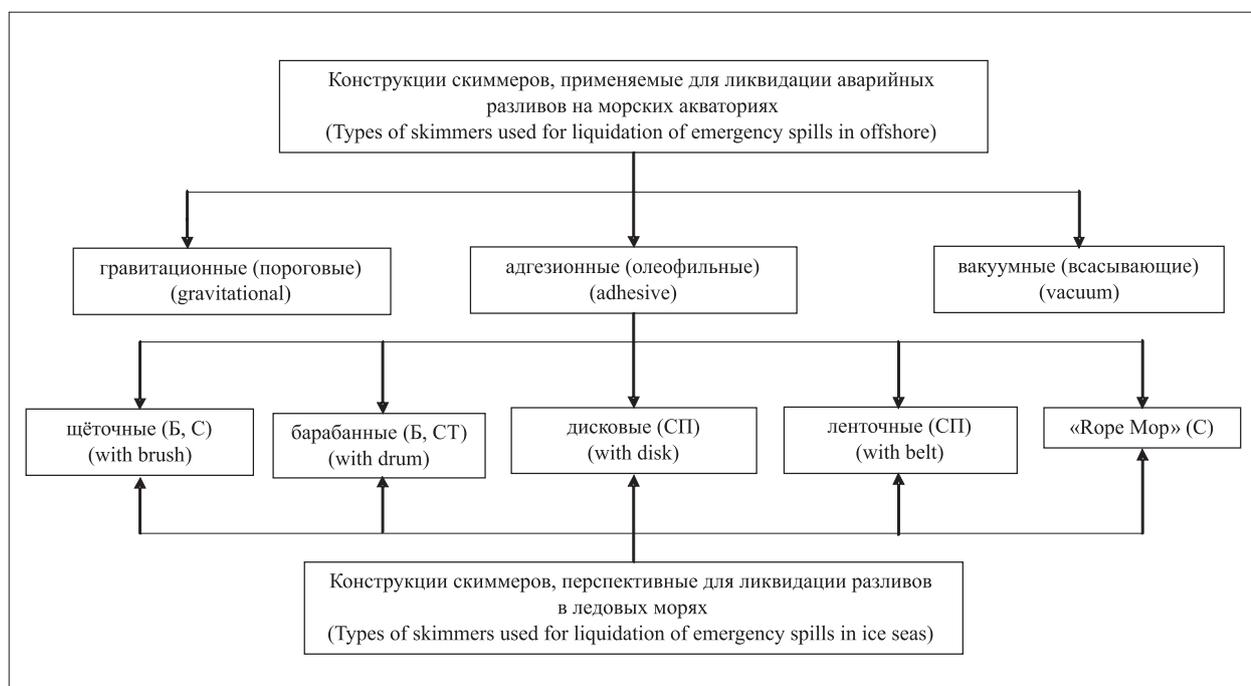


Рис. 1. Классификация скиммеров / Fig. 1. Skimmer classification

обводнённости собранной нефти, подразумевающей наличие в составе данных систем резервуаров большого объёма и насосов высокой производительности, что при реализации ЛАРН в ледовых условиях приводит к значительному росту экономических и ресурсных затрат.

Этого недостатка лишены адгезионные системы сбора, поскольку отделение нефти и нефтепродуктов от водонефтяной эмульсии происходит одновременно с процессом сбора за счёт конструктивных особенностей скиммера, когда извлечённые из эмульсии за счёт сил адгезии углеводороды удаляются с рабочих олеофильных поверхностей механическим способом, например, при помощи скребковых и гребнечесальных механизмов или отжимных (роллерных) устройств [17, 18].

По способу передвижения скиммеры можно подразделить на:

- стационарные (СТ) – используются в закреплённом положении, как правило, в соединении с боновыми ограждениями;
- буксируемые (Б) – передвигаемые судами, кранами и выносными стрелами по направлению нефтяного пятна, чем обеспечивается подача разлитого продукта к всасывающей системе скиммера;
- самоходные (С) – скиммеры, оборудованные двигателями, запитанными от находящегося неподалёку судна;
- стационарно-передвижные (СП) – обычно используются в стационарном режиме, но также могут медленно передвигаться как самостоятельно, так и при помощи буксировки [19–22].

Щёточные скиммеры используются в режиме движения по воде (Б, С). Большинство конструкций дисковых скиммеров стационарны, но некоторые из них могут также работать и в двигающемся режиме (СП). Обычно барабанные скиммеры стационарны (СТ), но также могут быть использованы совместно со специальным судном (Б), что позволяет использовать их в двигающемся режиме. Ленточные скиммеры могут использоваться как стационарно, так и в движении, в зависимости от конфигурации (СП). Скиммеры типа «Роуп Мор», в которых олеофильными поверхностями являются трос-швабры – длинные петли, закреплённые на канате, используются в стационарном режиме (СТ).

В 1992 г. обнародованы результаты исследований, выполненных по заказу Канадской нефтяной ассоциации (Canadian Petroleum Association) [7, 23, 24]. Проведённые изы-

скания позволили сделать вывод о том, что щёточные и щёточно-барабанные олеофильные скиммеры обладают максимальным потенциалом для ликвидации разливов нефти в ледовых условиях. Данная работа послужила отправной точкой для развития механического метода ЛАРН на замерзающих акваториях.

Проект MORICE

Полученные в ходе работ выводы были подтверждены в результате совместной работы норвежских, канадских, американских и немецких исследователей в рамках проекта MORICE (Mechanical Oil Recovery in Ice) с 1996 по 2000 гг. [7].

В ходе исследований [8] были отобраны и испытаны в ледовых условиях в Гамбургском ледовом закрытом бассейне и в Прадхо-Бей (море Бофорта) четыре щёточных и щёточно-барабанных олеофильных скиммерных устройства: Aqua-Guard RBS-10 (Канада), Lori BD и Lori BP (Финляндия), а также разработанный непосредственно в ходе проекта MORICE BD, оснащённый шнековой подачей флюида.

Особое внимание при проведении исследований уделялось эффективности работы скиммеров совместно с подъёмным решётчатым конвейером (рис. 2) [8].

Испытания в Гамбургском ледовом бассейне проходили при температурах воздуха в диапазоне $-5-0$ °С. Сплочённость льда достигала 70%. В качестве модельной нефти использовалось судовое топливо марки IFO-45 (вязкость при -1 °С составляла 1300 сП при скорости сдвига 10 с⁻¹).

Для обеспечения чистоты эксперимента полевые испытания проводились на той же модельной нефти, что и в Гамбургском ледовом бассейне. Температура воздуха при проведении испытаний находилась в диапазоне от -2 до -10 °С, температура воды – $-0,6-0$ °С. Сплочённость льда составляла порядка 80%.

В ходе полевых исследований в Прадхо-Бей (море Бофорта, Аляска) результаты тестирования совместной работы модифицированной модели Lori BD и подъёмного решётчатого конвейера в ледовых условиях были оценены как положительные. Несмотря на то, что толщина ледовых образований достигала 15 см, накопления значительного количества льда внутри конвейера перед скиммером отмечено не было. Размеры фрагментов льда, извлечённых из собранного

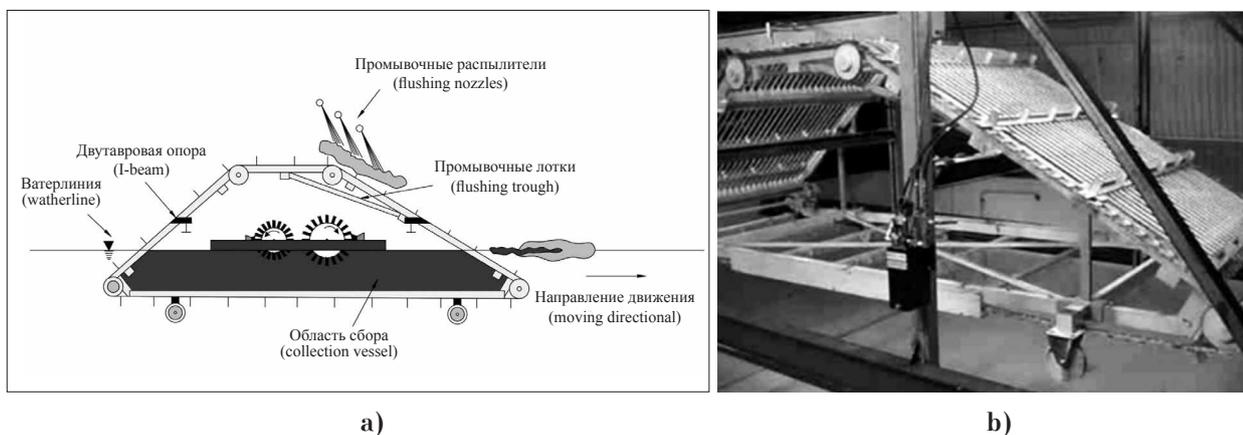


Рис. 2. Подъёмный решётчатый конвейер (ПРК):
 а – принципиальная схема работы ПРК; б – установка конвейера в бассейне [8]
Fig. 2. Lifting grated belt (LGB): a – LGB work concept; b – LGB installed in the testing pool [8]

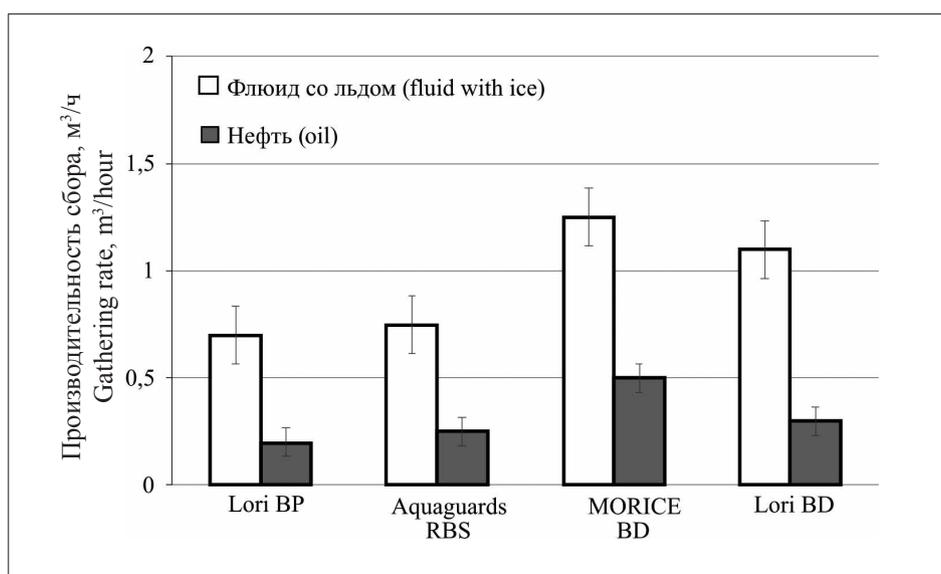


Рис. 3. Сравнительные результаты проекта MORICE
Fig. 3. Comparative results of the MORICE project

скиммером флюида, составляли порядка 5 см, твёрдость и сплочённость шуги в ходе полевых испытаний была меньше модельной, применяемой при аналогичном тесте в Гамбургском ледовом бассейне.

Наибольшую эффективность при полигонных и полевых исследованиях продемонстрировал разработанный непосредственно в ходе проекта MORICE щёточно-барабанный скиммер, получивший одноимённое название (рис. 3).

Конструкция скиммера MORICE BD (рис. 4) включает в себя передний барабан диаметром 45 см и барабан диаметром 32 см, установленный позади него.

Большой барабан предназначен для ледоотклонения и сбора нефти со льда, для чего его

щетина имеет большую жёсткость, чем щетина меньшего барабана, предназначенного только для нефтесбора. Конструкция скиммера позволяет регулировать установку каждого барабана по высоте для изменения глубины погружения в воду.

Два гидравлических мотора приводят барабаны в движение, причём вращение барабанов разнонаправлено: большой барабан вращается по часовой стрелке, малый – против часовой. Каждый из щёточных барабанов имеет персональное скребковое устройство и жёлоб для собранного флюида. Винтовые шнеки, установленные в жёлобах, приводятся во вращение гидравлическим приводом и подают собранный флюид в центр жёлобов, где подсоединены шланги перекачивающих насосов.

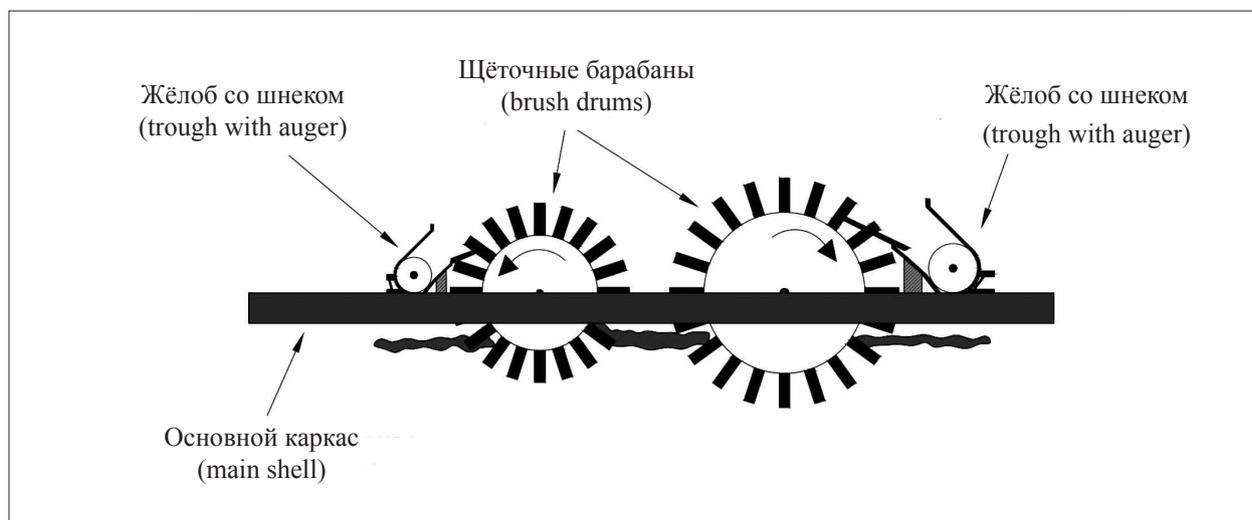


Рис. 4. Принципиальная схема работы скиммера MORICE BD
Fig. 4. MORICE BD skimmer work concept

Совместная отраслевая программа по предотвращению разливов нефти в Арктике и покрытых льдом водах

В период с 2006 по 2009 годы Фондом научных и промышленных исследований SINTEF и шестью нефтегазовыми компаниями (Statoil, Shell, ConocoPhillips, Chevron, Agip KCO и Total) была реализована Совместная отраслевая программа по предотвращению разливов нефти в Арктике и покрытых льдом водах (The Joint Industry Program on oil spill contingency for Arctic and ice-covered waters – JIP Oil in Ice). Программа завершилась двумя полевыми испытаниями скиммеров в Баренцевом море в 2008 и 2009 гг. [9].

В ходе Программы в ледяном бассейне SINTEF были испытаны в присутствии шуги и небольших льдин (размером до 1 м) при температуре воздуха до $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ пять моделей скиммеров, две из которых – щёточно-барабанный LRB 150 производства Lamor (Финляндия) и пороговый щёточный Helix 1000 фирмы DESMI (Дания) – отобраны по результатам исследований для полевых испытаний в Баренцевом море в мае 2008 г., как потенциально перспективные для использования в ледовых условиях [8, 9]. Испытания в Баренцевом море проходили с мазутом IF-30 (6–8 сП) при температурах воздуха и воды до -10 и $-1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Базовая модель стационарно-передвижного скиммера LRB 150 предназначена для эксплуатации в ледовых условиях при помощи крана и активно использовалась в то время для

ликвидации разливов нефти в ледовых водах Финляндии. В ходе полевых испытаний 2008 г. скиммер был испытан на открытой воде, при сплочённости мелкобитого льда 50–90% и наличии шуги при толщине слика 20–25 см. Для имитации шуги в ходе полевых испытаний был использован мелкодроблённый морской лёд. Несмотря на положительные результаты тестирования при наличии шуги, с повышением сплочённости льда эффективность скиммера резко снижалась.

В ходе полевых испытаний кольцевой стационарно-передвижной скиммер Helix 1000 был испытан на открытой воде, при сплочённости мелкобитого льда 50% и наличии шуги при толщине слика 10–15 см. Результаты испытаний были признаны неудовлетворительными, вследствие чего конструкция скиммера Helix 1000 была значительно изменена. Модифицированная модель получила название Polar Bear и была испытана в ледовом бассейне SINTEF [12] и в полевых условиях в Баренцевом море в мае 2009 г. на открытой воде, при сплочённости мелкобитого льда 30–70% и наличии шуги при толщине слика 7–10 см [13]. Проведённые модификации позволили значительно повысить эффективность скиммера при наличии шуги, однако эффективность в условиях мелкобитого льда ($> 50\%$) осталась низкой.

Анализ результатов полевых испытаний скиммеров в ходе реализации проекта JIP Oil in Ice привёл к разработке принципиально новой конструкции скиммера для ледовых условий, которая была реализована норвежской фирмой FRAMO [9, 13].

Опыт полевых испытаний LRB 150, Helix 1000 и Polar Bear позволил разработчикам FRAMO выбрать оптимальные параметры щетины, барабанов и поплавков для обеспечения плавучести и осадки скиммера. Кроме того, для обеспечения манёвренности и возможности проникновения в карманы между битым льдом щёточно-барабанный скиммер FRAMO был спроектирован треугольной формы и оснащён управляемым оператором с судна подруливающим устройством в виде двух погружных винтов, что по прогнозам изготовителя позволит скиммеру быть эффективным при сплочённости льда более 70% [9, 13].

Исследования Национального института по изучению разливов нефти и возобновляемой энергии (США)

В период с 18 февраля по 15 марта 2013 г. по инициативе Бюро безопасности и охраны окружающей среды Министерства внутренних дел США (U.S. Department of the Interior's Bureau of Safety and Environmental Enforcement – BSEE) были проведены полигонные испытания Skimmer Tests in Drift Ice: Ice Month 2013 at Ohmsett (SL Ross and MAR, 2013) десяти моделей олеофильных скиммеров различных конструкций, представленных на мировом рынке и потенциально пригодных для ЛАРН в арктических условиях [14, 25–28].

Тестирование проходило в открытом волновом бассейне американского Национального исследовательского центра ликвидации аварийных разливов нефти и возобновляемых источников энергии (OHMSETT) с имитацией сплочённости в 30 и 70% выращенным из морской воды льдом. Температура воды во время проведения испытаний составляла от 0 до 3 °С, а её солёность – 30,5‰. Для имитации сырой нефти Alaska North Slope (ANS) в арктических условиях использовалось смазочное масло Hidrocal 300. Толщина slicka при проведении испытаний составляла 25 мм.

Все скиммеры, кроме JBF DIP 400, проходили испытание в огороженной болами площади 7,6 × 12,8 м в стационарном положении или с медленной буксировкой краном. Скиммер JBF DIP 400 тестировался на большей площади (7,6 м × 30,5 м) из-за специфики конструкции, требующей горизонтального продвижения в направлении нефтяного пятна.

JBF DIP 400 – единственный из тестируемых скиммеров, использующих в работе принцип динамической наклонной плоскости

(Dynamic Inclined Plane – DIP), когда нефть, находящаяся на поверхности воды, попадает в рабочую зону скиммера при его продвижении и толкается под скиммер нисходящим олеофильным ремнём. Затем нефть из-под скиммера засасывается в сборный шланг для перекачки в сборную ёмкость [29–33].

Буксировка JBF DIP 400 со скоростью 0,51 м/с в ходе испытаний осуществлялась за счёт движения буксировочного моста бассейна, передвигающегося вдоль бассейна и предназначенного для симуляции реальной буксировки или движения потока со скоростью до 3,3 м/с.

Скиммер DESMI Sea Mop 3060 является типичным представителем олеофильных скиммеров типа «Rope Mop», в которых олеофильными поверхностями являются трос-швабры.

Рабочими органами данного скиммера являются три канатные петли, вращающиеся в слике для сбора нефти. Desmi Sea Mop 3060 в процессе работы всегда остаётся подвешенным надо льдом при помощи крана, поэтому сплочённость льда не оказывает влияния на его продвижение.

Конструкции барабанных олеофильных скиммеров без щетины были представлены на испытаниях двухбарабанным скиммером Elastec TDS 118G и четырёхбарабанным скиммером Elastec Magnum 100G.

Класс безщетинных дисковых скиммеров был представлен на испытаниях скиммером Elastec X30. Рабочим органом скиммера является вертикальный рифлёный диск диаметром 760 мм, имеющий на торце и боковых плоскостях олеофильные желобки и вращающийся по направлению нефтяного slicka. Нефть, прилипая к олеофильным поверхностям, увлекается под скиммер, где собирается и откачивается в сборную ёмкость [34–36].

Продукция финской фирмы LORI была представлена на испытаниях в бассейне OHMSETT дисковым щёточным скиммером LORI Mini. Пакет из семи щёточных дисков вращается в направлении нефтяного slicka, увлекая нефть внутрь скиммера, где щетина очищается от нефти в верхней точке скребковым механизмом. Конструкция LORI Mini оснащена устройствами плавучести.

Финская фирма Lamog предоставила для сравнительных испытаний две модели скиммеров: ленточный скиммер LAM50, оснащённый щёточным конвейерным ремнём с возможностью реверсивного движения, и щёточно-барабанный скиммер LRB 150,

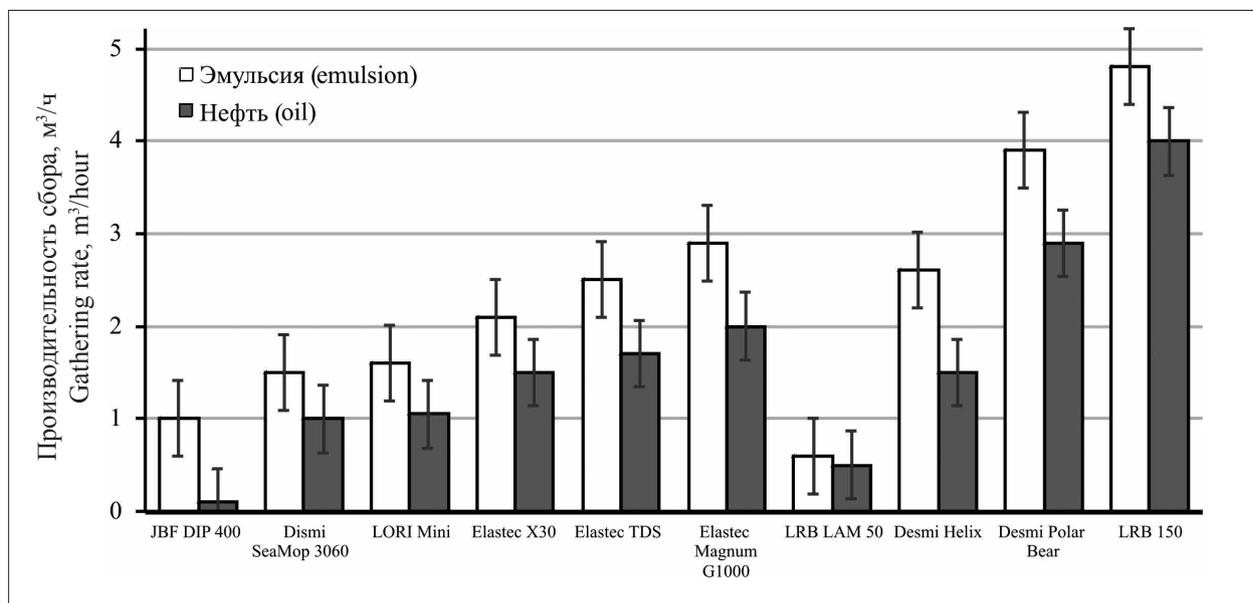


Рис. 5. Сравнительные результаты испытаний скиммеров в бассейне OHMSETT при сплочённости льда 70%

Fig. 5. Comparative test results of skimmers in the OHMSETT basin with 70% ice concentration

прошедший полевые испытания 2008 г. в Баренцевом море [37–41].

Кроме модели **Sea Mop 3060**, датский производитель скиммеров DESMI на испытаниях в волновом бассейне OHMSETT был представлен пороговым щёточным скиммером Helix 1000, оснащённым элементами плавучести, и щёточно-дисковым скиммером Polar Bear, конструкция которого была разработана в ходе Программы JIP Oil in Ice. Оба скиммера прошли полевые испытания в Баренцевом море в 2008 и 2009 гг., описанные ранее в данной статье.

Каждый из представленных скиммеров был протестирован в двух степенях сплочённости льда (30% и 70%) по три раза. Эффективность при 30%, по большей части, соответствовала заявленной производителями, при сплочённости в 70% результативность скиммеров падала (рис. 5) [14, 15, 25–28].

Заключение

В настоящее время в мировой практике выделяют два показателя, позволяющие количественно оценить эффективность реализации механического метода ЛАРН:

– производительность сбора нефти – ORR (Oil Recovery Rate), определяемая как объём нефти, отобранный скиммерным устройством за единицу времени;

– эффективность сбора нефти – ORE (Oil Recovery Efficiency), рассчитываемая как отно-

шение объёма отобранной нефти к объёму отобранного флюида (водонефтяной эмульсии).

Оценка по ORE и ORR в ледовых условиях вызывает некоторые затруднения при наличии шуги и ледяной каши и требует корректировки.

Проведение экспериментальных исследований в полигонных и полевых условиях с контролируемым разливом позволяет также оценить эффективность испытываемой модели скиммера по показателю эффективности, определяемому как отношение объёма собранной и деэмульгированной нефти к её разлитому объёму. Однако данная оценка является в определённой степени условной и может использоваться лишь для предварительного сравнения из-за доли погрешности, связанной с потерями разлитой нефти, например, при её инкапсуляции и адгезии ко льду, бонам, элементам самих скиммерных устройств, а также дисперсии в воду и неполной деэмульсации собранного флюида.

Эффективность ЛАРН с использованием скиммеров снижается в ледовых условиях за счёт следующих факторов:

– гидрометеорологические (ветер, волнение моря, снегопад, плохая видимость, низкая температура воды и воздуха), оказывающие воздействие на элементы скиммерных систем, вязкость нефти, персонал, интенсивность образования вторичного льда;

– ледовые образования (ледяные иглы, ледяное сало, снежура, шуга, битый лёд),

снижающие интенсивность притока нефти к нефтесборным устройствам и затрудняющие их продвижение, повышающие риск механических повреждений скиммеров, а также инкапсуляции нефти в лёд и адгезию к его поверхности.

Отдельно стоит выделить «человеческий» фактор. В работе [14] авторами было введено понятие «эффективность оператора». В ходе проводимых испытаний по оценке эффективности различных конструкций скиммеров в ледовых условиях длительность работ по ЛАРН увеличивалась с повышением сплочённости льда за счёт дополнительных временных затрат на поиск свободных карманов между ледовыми образованиями и перенос туда скиммеров.

Такие задержки во времени авторы [14] предложили оценить количественно, введя коэффициент эффективности оператора (ОП. EFF, %), рассчитываемый как отношение времени непосредственного сбора нефти скиммером к общей продолжительности испытания. Очевидно, что проведение работ в условиях низких температур и плохой видимости приведёт к повышению значения данного коэффициента.

Кроме того, при ведении работ с типами скиммеров, позволяющими регулировать скорость вращения щёток, барабанов и дисков, а также управлять движением самоходных нефтесборщиков, скорость и эффективность производства работ во многом будет зависеть и от опыта оператора.

Повысить эффективность скиммерных систем в ледовых условиях позволит ещё одна группа факторов, которые можно характеризовать как «конструктивные». Так, в первом приближении, к ним следует отнести адгезионные свойства материала рабочего органа, длину и жёсткость щетины, диаметр барабана, количество и скорость вращения щёточно-барабанных узлов, угол атаки «рабочий орган – очищаемая поверхность», размер отверстий в леодоотводных элементах и угол их наклона к поверхности ледовых образований, скорость продвижения скиммеров, их плавучесть и манёвренность.

Перспективным направлением в плане роста эффективности является также модификация и комбинирование систем подогрева и аэрации для управления вязкостью собираемого флюида, борьбы с обледенением конструктивных элементов и повышения качества очистки битого льда.

Ещё одним потенциально перспективным методом развития скиммерных систем

может стать технология ЛАРН, основанная на комплексном подходе, комбинирующем использование диспергирования нефтяного слика твёрдыми тонкодисперсными частицами с механической уборкой скиммерами повышенной эффективности, которая достигается за счёт применения магнитных полей, а также ультразвукового воздействия.

Повышение эффективности сбора нефти с водной поверхности в ледовых условиях делает экономически целесообразным вовлечение данного вида отходов в энергооборот в качестве топлива для блочно-модульных инсинераторных установок, что позволит снизить затраты на хранение, вывоз и утилизацию собранной нефти и использовать её энергетическую ценность для получения тепла на собственные нужды производств, расположенных в арктической зоне и на Крайнем Севере.

References

1. Nikolaeva A.V., Kozhevnikov V.A., Chernykh V.A. Analysis of the potential for using waste oil products for own needs of “Transneft” // *Nauka i tekhnologii truboprovodnogo transporta nefti i nefteproduktov*. 2020. V. 10. No. 1. P. 70–83 (in Russian). doi: 10.28999/2541-9595-2020-10-1-70-83
2. Kozhevnikov V.A., Popov S.K. Energy efficient use of waste oil products as fuel // *Vestnik MEI*. 2020. No. 2. P. 42–51 (in Russian). doi: 10.24160/1993-6982-2020-2-42-51
3. Salnikov A.V., Gribov G.G. Issues of localization and elimination of oil spills in the Arctic seas // *Stroitelstvo neftyanykh i gazovykh skvazhin na sushe i na more*. 2016. No. 5. P. 30–34 (in Russian).
4. Mansurov M.N., Surkov G.A., Zhuravel V.I., Marichev A.V. Issues of localization and elimination of oil spills in the Arctic seas / Ed. M.N. Mansurova. Moskva: OOO “IRTs Gazprom”, 2004. 423 p. (in Russian).
5. Jensen H.V., McHale J. Mechanical oil recovery in ice infested waters (MORCE) // *Proc. of 2-nd “Ice Scour and Arctic Marine Pipelines Workshop”*. Mombetsu, 2000. P. 53–86.
6. Potter S., Byust I., Trudel K. Elimination of oil spills on the Arctic shelf / Ed. D. Shtolts. Moskva: Shell Exploration & Production Services, 2013. 140 p. (in Russian).
7. Solsberg L.B., McGrant M. State of the art review: oil-in-ice recovery // *Technical Report Number 92-02*. Prepared for the Canadian Petroleum Association, Alaska Clean Seas, Environmet Canada, and Marine Spill Response Corporation by Counterspell Research Inc. as part of the Task Force on Oil Spill Preparedness. Calgary, Can.: Canadian Petroleum Association, 1992. 57 p.
8. Jensen H.V., Solsberg I. The program for mechanical oil recovery in ice-infested waters // *MORICE, Phase 5*, Trondheim, Norway, Project No. 661222, 2001. 91 p.

9. Sørstrøm S.E., Brandvik P.J., Buist I., Daling P., Dickins D., Faksness L.G., Potter S., Rasmussen J.F., Singsaas I. Joint industry program on oil spill contingency for arctic and ice-covered waters // Summary Report, SINTEF, Trondheim, Norway, OilInIceJIP Report No. 32. 2010. 40 p.
10. Singsaas I., Leirvik F., Johansen B. Testing of Lamor GT 185 Skimmer and LRB 150 Skimmer in SINTEF ice basin // JIP Joint industry program on oil spill contingency for Arctic and ice covered waters, Trondheim, Norway, Project No. 800533, 2008. 21 p.
11. Singsaas I., Leirvik F., Johansen B. Testing of Ro-Clean Desmi ice skimmer and Helix skimmer in SINTEF ice basin // JIP Joint industry program on oil spill contingency for Arctic and ice covered waters, Trondheim, Norway, Project No. 800533, 2008. 18 p.
12. Leirvik F., Solsberg L., Johansen B. Testing of Ro-Clean Desmi Polar bear skimmer in SINTEF ice basin // JIP, task 3.2: Testing of new concept and units, Trondheim, Norway, Project No. 800533, 2010. 22 p.
13. Singsaas I., Sorheim K., Johansen B. Testing of oil skimmers via field experiments in the Barents Sea // JIP Joint industry program on oil spill contingency for Arctic and ice covered waters, Trondheim, Norway, Project No. 800533, 2010. 50 p.
14. Schmidt B., Meyer P., Potter S. Testing of oil recovery skimmers in ice at Ohmsett // OHMSETT The National Oil Spill Response Research & Renewable Energy Test Facility, Ottawa, Canada, Rpt: AMOP2014, 2014. 15 p.
15. ASTM, ASTM Annual book of standards, F2709, Standard test method for determining nameplate recovery rate of stationary oil skimmer systems // American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2013. 6 p.
16. Dickins D. Behavior of oil spills in ice and implications for Arctic spill response // Proceedings of the Arctic Technology Conference, Houston, TX: 2011: 22126, 2011. 15 p.
17. Buist I., Dickins D. Experimental spills of crude oil in pack ice // Proceedings 1987 International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute. Washington, 1987. P. 373–381.
18. Buist I., Dickins D., Majors L., Linderman K., Mullin J., Owens C. Tests to determine the limits to in-situ burning in Brash and Frazil ice // Proceedings Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar. No. 26. V. 2. Ottawa, Canada, 2003. P. 629–648.
19. Brandvik P.J., Faksness L.G. Weathering processes in Arctic oil spills: meso-scale experiments with different ice conditions // Cold Regions Science and Technology. 2009. No. 55. P. 160–166.
20. Yapa P.D., Weerasuriya S.A. Spreading of oil spilled under floating broken ice // Journal of Hydraulic Engineering. 1997. V. 123 (8). P. 676–683. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9429(1997)123:8(676)
21. Dickins D.F. Associates Ltd., in association with Fleet Technology Ltd. Behaviour of spilled oil at sea (BOSS): oil-in-ice fate and behavior // Report to Environment Canada, U.S. Minerals Management Service and the American Petroleum Institute. Canada. August 1992. 200 p.
22. Farmer D., Li M. Behavior of oil spills in cold and ice-infested waters – analysis of experimental data on oil spreading // Proceedings of the 7th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar. Environment Canada, 1994. P. 337–354.
23. Faksness L.G., Brandvik P.J. Dissolution of water soluble components from oil spills encapsulated in ice // Proceedings of the 28th Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar. Calgary, Canada, 2005. P. 59–73.
24. Gjøsteen K.Ø. A model for oil spreading in cold waters // Cold Regions Science and Technology. 2004. V. 38. No. 2–3. P. 117–125.
25. Guenette C.C., Sveum P. *In situ* burning of emulsions R&D in Norway // Spill Science and Technology Bulletin. 1995. V. 2. No. 1. P. 75–77. doi: 10.1016/1353-2561(95)00018-Y
26. Fingas M.F., Hollebone B.P. Review of behaviour of oil in freezing environments // Marine Pollution Bulletin. 2003. V. 47. P. 333–340. doi: 10.1016/S0025-326X(03)00210-8
27. Jensen H.V., Mullin J.V. MORICE-new technology for mechanical recovery in ice infested waters // Marine Pollution Bulletin. 2003. V. 47. No. 9–12. P. 453–469.
28. Johansen Ø., Skognes K. Oil drift in ice model // Oceanor report OCN 95026 to Offshore Operators Committee Nord, Stavanger, Norway. 1995. 23 p.
29. Løset S., Shkhinek K., Strass P., Gudmestad O.T., Michalenko E.B., Kärnä T. Ice conditions in the Barents and Kara Seas // Proceedings of the 16th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering. Yokohama, 1997. V. IV. P. 173–181.
30. Makshtas A., Marchenko A., Shoutilin S. New schemes of accounting ice ridges in models of sea ice cover dynamics // 17th International Symposium on Ice. St.-Petersburg, Russia, IAHR. 2004. V. 1. P. 61–68.
31. Marchenko A.V. On the propagation of discontinuities in a drifting ice cover // Journal of Applied Mathematics and Mechanics. 1992. V. 56. No. 3. P. 346–358.
32. Payne J.R., McNabb Jr.G.D., Lon E. Hachmeister, Kirstein B.E., Clayton Jr.J.R., Phillips C.R., Redding R.T., Clary C.L., Smith G.S., Farmer G.H. Development of a predictive model for the weathering of oil in the presence of sea ice // U.S. Dept. Commerce, NOAA, OCSEAP Final Rep. 1987. V. 59. P. 147–465.
33. Reed M., Johansen Ø., Brandvik P.J., Daling P., Lewis A., Fiocco R., Mackay D., Prentki R. Oil spill modeling towards the close of the 20th century: overview of the state of the art // Spill Science and Technology Bulletin, Elsevier. 1999. V. 5. P. 3–16.
34. Lepparanta M., Hakala R. The structure and strength of first-year ice ridges in the Baltic Sea // Cold Region Science and Technology. 1992. V. 20. No. 3. P. 295–311. doi: 10.1016/0165-232X(92)90036-T

35. Bobra A.M., Fingas M.F. The behavior and fate of arctic oil spills // *Water Science Technology*. 1986. V. 18. No. 2. P. 13–23.
36. Claus G.F., Kuhnlein W.L. Efficiency of selected oil skimming systems in irregular seas // *Oil Spill Conference*. Washington, DC: American Petroleum Institute. 1991. P. 115–124.
37. Tscocalis E.T., Kpwenhoven W., Perkis A.N. A survey of classical and new response methods for marine oil spill cleanup // *Marine Technology*. 1994. V. 3. No. 1. P. 79–93.
38. Hammoud A.H., Assaf W.C., Khalil M.F. Performance of rotating coarse brush skimmer in oil spill recovery // *Proceedings of Third International Conference on Oil Spills, Oil Pollution and Remediation*. Istanbul, Turkey, 2003. P. 139–153.
39. Smith J.B.H., McLellan C., Pintler L.R. Development of an oil skimming system to meet Navy specifications // *Oil Spill Conference*. San Diego: American Petroleum Institute, 1987. P. 91–94.
40. Topham D.R. An analysis of the performance of weir type oil skimmers // *Spill Science and Technology Bulletin*. 2002. V. 7. P. 289–297.
41. Rytönen J., Sassi J., Mykkänen E. Recent oil recovery test trials with ice in Finland // Presented at 26th Arctic and Marine Oilspill Program (AMOP); Technical Seminar, Victoria (British Columbia), Canada, 2003. P. 577–594.

Лабораторные методы оценки эффективности диспергентов, применяемых в различных странах при ликвидации разливов нефти в морских условиях

© 2021. Б. А. Ананченко¹, к. х. н., руководитель НОЦ,
С. Г. Литвинец¹, к. с.-х. н., доцент, проректор,
Е. А. Мартинсон¹, к. т. н., доцент, директор института,
А. В. Николаева², к. г. н., член-корр. РАЕН, начальник отдела,
М. А. Трошин², к. т. н., в. н. с.,

¹Вятский государственный университет,

610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

²Научно-исследовательский институт трубопроводного транспорта,
117186, Россия, г. Москва, Севастопольский проспект, д. 47а,

e-mail: ba_ananchenko@vyatsu.ru

Использование диспергентов является составной частью планов мероприятий в чрезвычайных ситуациях по ликвидации разливов нефти на море в различных странах. В Российской Федерации (РФ) диспергенты могут применяться в соответствии с документом СТО 318.4.02-2005. Документ носит рекомендательный характер и предусматривает предварительные экологические исследования в рамках процедур анализа совокупной экологической выгоды с прохождением Государственной экологической экспертизы. В правилах приведены сведения о диспергируемости некоторых сортов нефти, попадание которых в морские акватории РФ наиболее вероятно. В случае отсутствия в документе определённого нефтепродукта необходимо экспериментально проверить его эффективность, при этом указаний на использование конкретной методики нет. В связи с этим необходим анализ современного состояния данной проблемы и её решения в различных странах.

В работе обобщается исторически сложившийся опыт использования лабораторных методов оценки эффективности диспергентов и подходов при проведении тестирования в странах Европы и Северной Америки, проводится анализ их достоинств и недостатков. Рассматриваются различные методы количественной оценки эффективности диспергента и факторы, оказывающие наибольшее влияние на процесс диспергирования, описываются конструктивные особенности проведения лабораторного эксперимента. Формулируются основные рекомендации, позволяющие выбрать лабораторный метод оценки эффективности диспергента с оптимальными характеристиками и общий подход в проведении тестирования.

Ключевые слова: эффективность диспергирования, показатель эффективности диспергента, диспергент.

Laboratory methods for assessing the effectiveness of dispersants used in various countries for oil spill response in offshore conditions

© 2021. B. A. Ananchenko¹ ORCID: 0000-0002-7975-7828¹

S. G. Litvinets¹ ORCID: 0000-0001-8583-5274¹ E. A. Martinson¹ ORCID: 0000-0002-0364-4106¹

A. V. Nikolaeva² ORCID: 0000-0001-7345-8416² M. A. Troshin² ORCID: 0000-0002-6749-7248²

¹Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

²Research Institute of Pipeline Transport,

47a, Sevastopolsky Prospekt, Moscow, Russia, 117186,

e-mail: ba_ananchenko@vyatsu.ru

The use of dispersants is an integral part of offshore oil spill contingency plans in various countries. In the Russian Federation, dispersants can be used in accordance with the document STO 318.4.02-2005. The document is of a recommendatory nature and provides for preliminary environmental studies as part of the procedures for the analysis of the total environmental benefit (Environmental Impact Assessment) with the passage of the State Environmental Expertise. The rules provide information on the dispersibility of some types of oil, the entry of which into the sea areas of the Rus-

sian Federation is most likely. In the absence of a certain oil product in the document, it is necessary to experimentally check their effectiveness, while there are no indications for the use of a specific method. In this regard, it is necessary to analyze the current state of this problem and its solutions in various countries.

The paper summarizes the historically established experience of using laboratory methods for assessing the effectiveness of dispersants and testing approaches used in Europe and North America, analyzes their advantages and disadvantages. Various methods of quantitative assessment of the efficiency indicator of a dispersant and the factors that have the greatest influence on the dispersion process are considered, and the design features of a laboratory experiment are described. At the end of the work, the main recommendations are formulated that allow choosing a laboratory method for assessing the effectiveness of a dispersant with optimal characteristics and a general approach to testing.

Keywords: dispersion efficiency, dispersant efficiency indicator, dispersant.

Интенсификация морской разведки, добычи и транспортировки нефти и нефтепродуктов ведёт за собой повышение рисков разливов нефти. Авария, произошедшая в 2010 г. в Мексиканском заливе на буровой платформе Дипвотер Хоризон (Deerwater Horizon), привела к крупнейшей техногенной катастрофе. В результате разлива более 500000 тыс. т нефти, продолжавшегося 152 дня, был нанесён колоссальный урон морской и прибрежной экосистемам. Для борьбы с разливом использовались боновые заграждения, сбор нефти, контролируемое выжигание нефти, а также беспрецедентное количество химических диспергентов.

Эффективное использование диспергентов из-за погодных, температурных условий, переменного уровня солёности и ледяного покрова может сильно осложняться в арктических условиях и требует разработки новых рецептур диспергентов, концепций и подходов [1, 2].

Использование поверхностно-активных веществ приводит к снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз нефть – вода, способствуя диспергированию нефти. Капли нефти с размером не более 70–100 мкм за счёт турбулентности моря удерживаются в толще воды. Образование высокодисперсных частиц способствует высокой скорости процессов рассеивания и биодegradации нефти [3].

Использование диспергентов является составной частью планов мероприятий в чрезвычайных ситуациях по ликвидации разливов нефти на море в различных странах. В Российской Федерации (РФ) диспергенты могут применяться в соответствии с документом СТО 318.4.02-2005 [4]. Документ носит рекомендательный характер и предусматривает предварительные экологические исследования в рамках процедур анализа совокупной экологической выгоды с прохождением Государственной экологической экспертизы. В правилах приведены сведения о диспергируемости

некоторых сортов нефти, попадание которых в морские акватории РФ наиболее вероятно. В случае отсутствия в документе определённого нефтепродукта необходимо экспериментально проверить его эффективность, при этом указаний на использование конкретной методики нет. В связи с этим необходим анализ современного состояния данной проблемы и её решения в различных странах.

Экспериментальные способы оценки эффективности диспергента по масштабу условно можно разделить на три типа: лабораторные исследования, исследования в волновых резервуарах (мезомасштабные) и полевые исследования (полномасштабные). Эффективность применения диспергента зависит от очень большого числа факторов. Совокупный эффект от применения диспергента в реальных условиях определяют: способ и эффективность нанесения диспергента на нефтяное пятно (эксплуатационная эффективность); эффективность состава самого диспергента (химическая эффективность); морские условия, способствующие рассеиванию диспергированной нефти за счёт процессов вертикального и горизонтального переноса (гидродинамическая эффективность). При проведении эксперимента в лабораторных условиях полностью воссоздать все параметры среды, наблюдаемые в морских условиях невозможно, поэтому показатели эффективности, оцениваемые в лабораторных условиях, в лучшем случае будут характеризовать максимальную «химическую» эффективность диспергента и не смогут в полной мере учитывать «эксплуатационную» и «гидродинамическую» эффективность. Нельзя однозначно утверждать, что диспергент, который показал высокую эффективность в условиях лабораторного эксперимента, продемонстрирует высокую эффективность в полевых условиях. В то же время, можно однозначно принимать, что диспергент, имеющий низкую эффективность в лаборатории, будет малоэффективен и в реальных условиях.

Целью данной работы является обобщение мирового опыта использования лабораторных методик, применяемых для оценки потенциальной эффективности диспергентов, анализ их достоинств и недостатков; формулировка основных критериев при выборе существующего на данный момент теста или создании нового теста, используемого для оценки потенциальной эффективности диспергента в лабораторных условиях.

Оценка потенциальной эффективности диспергентов

Одним из этапов утверждения диспергентов для получения разрешения к использованию в рамках плана мероприятий при чрезвычайных ситуациях является прохождение тестирования на эффективность диспергента. Показатель эффективности диспергента, определённый в таком исследовании, должен превысить некоторый минимально установленный порог. Протокол тестирования предписывает проведение исследования с использованием эталонной нефти при фиксированных параметрах температуры, солёности, соотношении нефть – диспергент, уровне подводимой энергии. По причине большого числа проводимых исследований (несколько повторов) и большого числа варьируемых параметров тесты должны быть максимально простыми. Для сокращения числа диспергентов в группе исследования может быть проведён предварительный отбор кандидатов (скрининг диспергентов).

Прошедший испытание диспергент получает статус разрешённого к использованию, непосредственное решение о его использовании в конкретном случае принимает специальная комиссия. Во многих странах лабораторные тесты являются одним из этапов программы утверждения диспергента. Диспергенты с высокими показателями могут не получить утверждения, если не будут пройдены дополнительные тесты на токсичность и биодegradацию диспергента.

Модифицированные протоколы тестов по определению потенциальной эффективности широко используются в научных исследованиях при изучении влияния различных факторов на механизм диспергирования нефти. Исследователи изучают эффективность диспергента в зависимости от его концентрации, проводят исследования по кинетике вымывания диспергента из нефти, изучают деэмульгирующую способность диспергента.

Лабораторные исследования могут позволить оптимизировать химический состав диспергента при конкретных условиях вероятного использования.

Количественная оценка эффективности диспергирования

Практически во всех лабораторных методиках показатель эффективности диспергирования [5–14] рассчитывается как отношение нефти, перешедшей в объём воды, к общему количеству нефти, добавленному в исследовательский резервуар перед проведением исследования (1):

$$\eta = \frac{V_{дисп.}}{V_{исх.}} \cdot 100\% = \frac{V_{дисп.}}{V_{дисп.} + V_{недисп.}} \cdot 100\% \quad \text{или}$$

$$\eta = \frac{m_{дисп.}}{m_{исх.}} \cdot 100\% = \frac{m_{дисп.}}{m_{дисп.} + m_{недисп.}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где η – показатель эффективности диспергирования, %; $m_{дисп.}$ ($V_{дисп.}$) – масса (объём) нефти, перенесённой в объём резервуара; $m_{исх.}$ ($V_{исх.}$) – исходная масса (объём) нефти.

После завершения эксперимента, как правило, после непродолжительного отстаивания, производят отбор из нижней части сосуда пробы воды, содержащей нефть в диспергированном состоянии. Методами физико-химического анализа, с использованием калибровочных кривых, устанавливают концентрацию нефти, находящейся в диспергированном состоянии (2):

$$m_{дисп.} = C_{дисп.} \cdot V_{колбы} = \frac{S}{B_{к.к.}} \cdot \frac{V_{экт.}}{V_{аликвоты}} \cdot V_{колбы}, \quad (2)$$

где $m_{дисп.}$ – масса диспергированной нефти; $C_{дисп.}$ – концентрация диспергированной нефти; S – площадь на графике, ограниченная кривой интенсивности аналитического сигнала и фоновой линией; $B_{к.к.}$ – угловой коэффициент калибровочной прямой; $V_{экт.}$ – общий объём раствора, полученного при экстрагировании нефти из аликвотной части раствора растворителем; $V_{аликвоты}$ – объём пробы, диспергированной в водной среде нефти, отбираемой на анализ; $V_{колбы}$ – общий объём воды в колбе.

Метод оценки эффективности диспергирования по протоколу ИФР-теста качественно отличается от общепринятого подхода. В ИФР-тесте через рабочий резервуар в процессе проведения эксперимента осуществляют непрерывный поток чистой морской воды,

что приводит к постепенному вымыванию диспергированной нефти в приёмный сосуд. Теоретическая концентрация нефти в рабочем резервуаре, исходя из допущения о её полной растворимости в водной среде, должна уменьшаться по экспоненциальному закону.

На практике количество выведенной нефти из рабочего резервуара за счёт процесса диспергирования (P_A) всегда меньше теоретического предельного количества (P). Учитывая, что длительность эксперимента составляет 1 ч, а скорость разбавления (Q) – $0,5 \text{ ч}^{-1}$, эффективность диспергирования (ζ) может быть рассчитана по (3):

$$\zeta = P_A / P \cdot 100\% = 245,5 \cdot m_1 / m_0, \quad (3)$$

где m_1 – количество нефти, содержащееся в сливной воде, г; m_0 – начальное количество нефти, г.

При проведении испытаний в волновых резервуарах вследствие того, что диспергированная нефть неравномерно распределена по высоте водяного столба, оценку показателя эффективности диспергирования проводят по изменению содержания нефти в нефтяном пятне [15].

Из литературных данных известно, что капли нефти с размерами частиц менее 70 мкм могут удерживаться в толще воды турбулентностью моря [16, 17]. По всей видимости, именно на данную фракцию приходится основная доля транспорта нефти в толщу воды. Поэтому, наряду с традиционными подходами измерения эффективности диспергирования, могут использоваться методы, позволяющие оценить численное и/или объёмное (массовое) распределение капель по размеру.

В [18] оценка показателя эффективности диспергирования нефти проводится с использованием данных показаний полевого лазерного анализатора размера частиц LISST-100X, позволяющего определять интегральную характеристику дисперсии – объёмную концентрацию нефти.

Показатель эффективности диспергирования (γ) рассчитывался как отношение интегральной объёмной концентрации диспергированной нефти с размерами капель менее 74,5 мкм к общей объёмной концентрации (4):

$$\gamma = \frac{C_{(2,5-74,5) \text{ мкм}}}{C_{\text{общ.}}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $C_{(2,5-74,5) \text{ мкм}}$ – интегральная объёмная концентрация нефти, рассчитанная для дис-

пергированной нефти с размером капель от 2,5 мкм до 74,5 мкм; $C_{\text{общ.}}$ – интегральная объёмная концентрация нефти, рассчитанная для диспергированной нефти с размером капель от 2,5 мкм до 500 мкм.

В работе [19] показатель эффективности диспергирования оценивался при использовании анализатора размера частиц дифференциального типа – счётчика частиц в жидкостях.

В настоящий момент традиционным подходом при оценке показателя эффективности является оценка общего количества нефти, находящейся в диспергированном состоянии, измеренного в конце эксперимента по отношению к общему количеству нефти, внесённому в установку перед его началом. Этот подход относительно прост в своей реализации и отлично подходит в тех случаях, когда задача лабораторного исследования сводится к тестированию диспергента на его потенциальную пригодность. Большой интерес представляют исследования процесса диспергирования в динамическом режиме, так они могут выявить кинетические особенности работы различных диспергентов, но стоит отметить, что такие исследования резко повышают требования к оборудованию и компетенции рабочего персонала.

Метод оценки показателя эффективности с привлечением данных о распределении размера капель несомненно представляет интерес, так как позволяет одновременно охарактеризовать состояние самой дисперсии. В то же время данный подход требует более осторожной интерпретации результатов, так как точность определения показателя эффективности сильно зависит от точности определения вклада крупных частиц (объём капель находится в кубической зависимости от их диаметра). Эффективность диспергирования, рассчитанная по данным распределения размеров частиц, в среднем на 33,3% ниже, чем рассчитанная традиционным методом при прочих равных условиях [18].

Основные факторы, влияющие на эффективность диспергирования

На эффективность процесса диспергирования влияют большое количество факторов, которые условно можно подразделить на факторы, связанные с физико-химическими свойствами диспергента, нефти и условиями окружающей среды (ОС).

Влияние свойств диспергента. Одним из наиболее важных факторов, влияющих на

процесс диспергирования, является химический состав диспергента.

При валидации и верификации лабораторных методик необходимо использовать стандартные диспергенты. На роль таких диспергентов могут подходить как хорошо себя зарекомендовавшие проприетарные коммерческие продукты, так и опубликованные в научных источниках композиции с открытым составом. В РФ применение диспергентов регламентируется правилами СТО 318.4.02-2005 [4]; для трёх диспергентов (ОМ-6, ОМ-84, Corexit 9527) проведена оценка их эффективности и токсичности. По данным работы [18] из 18, представленных в списке Национального плана действий в чрезвычайных ситуациях Агентства по охране окружающей среды США (АООС США) диспергентов, независимые испытания прошли 9 диспергентов, при этом лишь 3 диспергента продемонстрировали эффективность, заявленную производителем: Corexit 9500, Corexit 9527, Finasol OSR 52. Основную информацию о природе веществ, входящих в состав диспергентов, можно найти в открытых источниках [19, 20]. Большой интерес представляет работа [21], в которой проведён сравнительный анализ эффективности диспергентов Corexit 9500, Dasic NS, Superdispersant 25, Finasol OSR 52 и модельного диспергента, составленного из доступных химических компонентов. Модельный диспергент показал сопоставимые с коммерческими препаратами результаты.

Влияние свойств нефти на эффективность диспергирования. Большое количество исследований посвящено изучению влияния вязкости, химического состава, степени выветривания и эмульгирования нефти на эффективность её диспергирования [21–25]. При увеличении вязкости происходит закономерное снижение эффективности диспергирования [5, 26]. В работе [5] представлены данные по диспергированию 23 сортов нефти в присутствии диспергента Corexit 9500, полученные при проведении исследования с использованием волнового резервуара ОНМSETT и трёх лабораторных методик.

В ряде исследований сообщается о наличии некоторого верхнего предела вязкости, выше которого нефть не может быть диспергирована. В работе [27] верхняя граница вязкости определена на уровне 10000 сП, по данным [28] предел находится в диапазоне 18690–33400 сП, а по мнению авторов [29] не подлежит диспергированию нефть с вязкостью выше 20000 сП.

В состав нефти входит большое количество компонентов: ароматические соединения, асфальтены, насыщенные углеводороды и парафины, полярные соединения, воски, взвешенные минеральные частицы, вода. В работе [30] исследовано диспергирование 15 образцов нефти с использованием диспергента Corexit 9500, предложены 13 моделей с различной степенью приближения, которые могут использоваться для прогнозирования диспергируемости нефти в зависимости от её химического состава.

Влияние условий окружающей среды. На процесс диспергирования оказывают влияние различные параметры ОС, важнейшие из них: энергия волн, температура воды, солёность морской воды.

Энергия смешения. Турбулентные потоки в приповерхностных слоях моря порождаются в основном за счёт энергии ветра или за счёт прямого воздействия, что приводит к сдвигу поверхности воды, или за счёт формирования поверхностных волн. Энергия крупномасштабных турбулентных вихрей трансформируется в энергию вихрей меньшей размерности, процесс повторяется многократно до тех пор, пока их энергия не преобразуется в тепло на вихрях самого малого размера. В квазиравновесных условиях можно считать, что скорость подводимой энергии равна скорости рассеивания энергии (скорости диссипации энергии ϵ , Дж/(м³·с)). Оценочные значения скорости диссипации энергии турбулентных потоков для различных состояний моря находятся в области значений: 0,0001–0,01, 1–10, 1000–10000 Дж/(м³·с), соответственно на глубине, на поверхности моря и скорости диссипации, отвечающей энергии обрушающихся волн [26]. Энергия волн оказывает непосредственное влияние на процесс диспергирования нефти. Малоразмерная турбулентность моря является причиной формирования капель нефти, в то время как крупноразмерная турбулентность ответственна за последующий вертикальный перенос капель нефти в объём и их интенсивное разбавление [26].

В условиях лабораторных исследований диспергирование производят при использовании перемешивающих или встряхивающих устройств, т. е. такие исследования лишь отчасти моделируют морские условия [31]. Исследования, проводимые в волновых резервуарах, более приближены к реальным условиям, но и они не в полной мере учитывают весь спектр наблюдаемых в действительности явлений.

Влияние солёности. Большинство диспергентов разрабатывалось для использования

в морских условиях с умеренным климатом. Диспергенты демонстрируют максимальную эффективность в интервале солёности 2–4% [32, 33]. Снижение концентрации минеральных солей изменяет гидрофильно-липофильный баланс диспергентов. Гидрофильные участки молекул ПАВ в условиях малой минерализации становятся более растворимыми в воде, что нарушает равновесие, и концентрация молекул ПАВ на границе раздела вода – нефть снижается [33].

Влияние температуры воды. Температура морской воды может изменяться в широком диапазоне: от -2 до +33 °С. В связи с тем, что температура оказывает влияние на большое количество параметров: вязкость нефти, скорость взаимной диффузии нефти и диспергента, межфазное натяжение, растворимость диспергента в воде, скорость выветривания и эмульгирования нефти, – влияние температуры на диспергируемость нефти сложно прогнозировать [34]. В интервале температур от 0 до 50 °С наблюдается экспоненциальное увеличение эффективности диспергирования с ростом температуры [30]. В исследованиях в диапазоне температур, более приближенных к реальным условиям, отмечена сложная зависимость между солёностью, температурой и эффективностью диспергирования нефти [6, 25, 35].

Конструктивные особенности лабораторного эксперимента

Сущность лабораторной методики по оценке эффективности диспергирования может быть сведена к оценке количества нефти, перешедшей с поверхности воды вглубь объёма испытательного резервуара при подведении внешней энергии. В качестве испытательного резервуара может быть использована различная стеклянная посуда: пробирки, колбы, делительные воронки. Для имитации внешнего воздействия (энергии волн) часто используется стандартное лабораторное оборудование: виброшейкеры, орбитальные шейкеры, ротационные перемешивающие устройства, устройства качающего типа.

Исследование концентрации диспергированной нефти в объёме испытательного сосуда проводят после окончания эксперимента при использовании физико-химических методов анализа. Перед непосредственным анализом из отобранного опытного образца (аликвоты), характеризующего усреднённую концентрацию нефти в диспергированном состоянии,

проводят жидкофазное экстрагирование нефти органическими растворителями. При определении концентрации нефти широкое распространение получили фотометрические методы анализа в видимой и в ультрафиолетовой области излучения и хроматографические методы анализа. Основные параметры эксперимента распространённых лабораторных методик приведены в таблице 1.

На протяжении исследования важно поддерживать отдельные параметры лабораторного эксперимента постоянными. Параметры подводимой энергии (скорость и время перемешивания) являются одними из важнейших параметров. Большое значение имеет контроль отношения диспергент – нефть (ОДН) и отношения нефть – вода (ОНВ). В процессе исследования может использоваться естественная или синтетическая морская вода. Важное значение имеет общая солёность и содержание солей жёсткости. При проведении лабораторных исследований необходимо контролировать температуру.

Большое значение имеет время отбора аликвоты диспергированной нефти. Методики, в которых отсутствует время выдержки после окончания эксперимента, склонны к завышению результатов. Не существует единства мнений по поводу способа внесения диспергента. В ряде методик на поверхность воды наносят предварительно подготовленную смесь нефти и диспергента, что с одной стороны, приводит к получению завышенных, но, с другой стороны, – к получению более стабильных результатов. Последовательное нанесение на поверхность воды нефти, а затем диспергента более приближено к реальным условиям, но малые размеры резервуаров не позволяют имитировать реальные условия нанесения диспергента при использовании устройств-распылителей.

Методики оценки эффективности диспергентов, принятые в странах Европы и Северной Америки

По данным [38] среди европейских стран только 6 стран имеют принятые процедуры тестирования и утверждения диспергентов: Франция, Греция, Италия, Норвегия, Испания и Великобритания. Политика отдельных стран, а именно Норвегии, Франции и Великобритании, заслуживает особого внимания, так как данные страны исторически имеют большой опыт и устоявшиеся процедуры контроля. Процедуры утверждения диспергента, помимо

Таблица 1 / Table 1

Данные основных параметров эксперимента различных тестов по определению эффективности диспергирования / Data on the main parameters of the experiment in various tests to determine the effectiveness of dispersion

Метод исследования Research method	WSL [7, 8]	BF [5, 6, 9, 10]	SF [11, 12]	EXDET [36]	MNS [13, 14]	IFP [37]
Источник энергии Energy source	вращение сосуда	орбитальный шейкер		вибро-шейкер	воздушный поток	колеблющийся обруч
Скорость рассеивания энергии Energy dissipation rate	высокая		низкая	высокая	средняя/ высокая	низкая
Объём воды, мл Volume of water, mL	250	120	120	250	6000	4000–5000
Форма сосуда Vessel shape	дели-тельная воронка	колба для трипсини-рования	коническая колба с отводной трубкой	дели-тельная воронка	сосуд цилиндрической формы	
ОНВ / Oil:water ratio	1:50	1:1200	1:1200	переменное	1:600	1:1000
ОДН / Dispersant:oil ratio	1:25	1:25	1:10–1:25	переменное		
Метод внесения диспергента Dispersant application method	на пятно нефти	предварительно смешанный с нефтью				на пятно нефти
Время испытания, мин Test time, min	2	10	10	10	5	60
Выдержка, мин Exposure, min	1	10	10	0	0	0
Страна / корпорация Country / corporation	Велико-британия	США	Канада, США	ExxonMobil	Канада, Норвегия	Франция

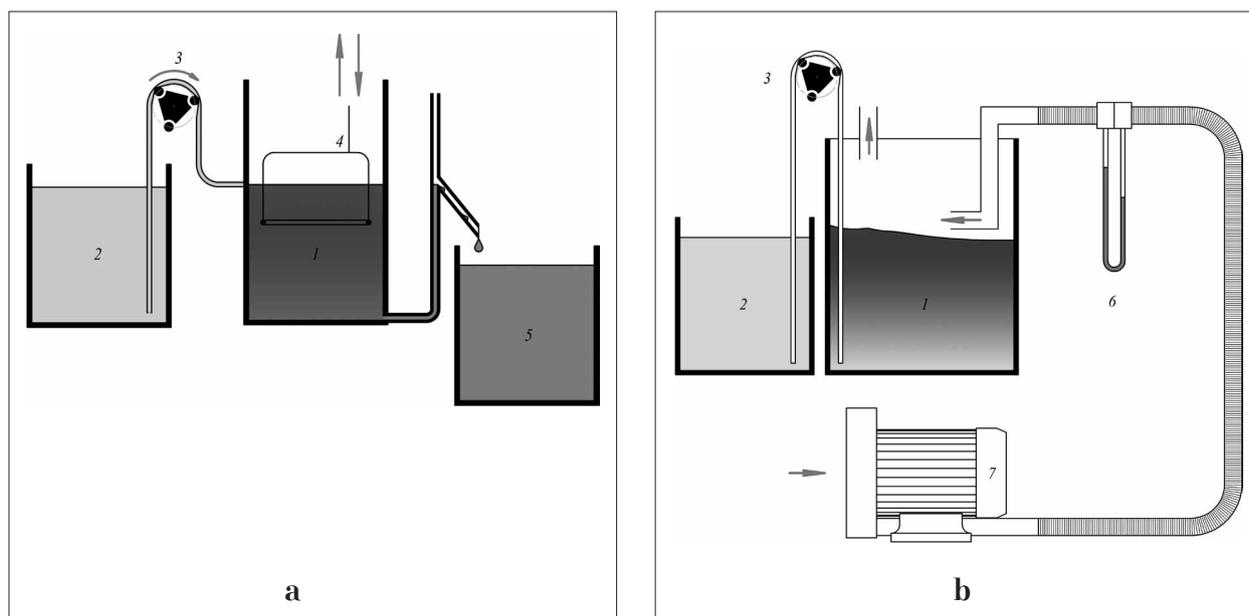


Рис. Схема установки при тестировании с использованием: а – IFP-теста; б – MNS-теста.

Условные обозначения: 1 – рабочий резервуар; 2 – резервуар с чистой водой;

3 – перистальтический насос; 4 – колеблющийся обруч; 5 – приёмный сосуд;

6 – дифференциальный манометр; 7 – компрессор воздушный

Fig. Installation diagram when testing using: а – IFP-test; б – MNS-test.

Legend: 1 – working reservoir; 2 – a reservoir with clean water;

3 – peristaltic pump; 4 – oscillating hoop; 5 – receiving vessel; 6 – differential pressure gauge; 7 – air compressor

испытаний на эффективность с использованием лабораторных тестов, могут включать испытания на токсичность диспергента, тесты на биодegradацию и биоаккумуляцию диспергента.

Французский подход базируется на принципах того, что диспергент должен быть эффективным и оказывать незначительное воздействие на ОС. Эффективность диспергентов проводят с использованием IFP-теста [37], разработанного во Французском институте нефти (Standart NFT90-345). Тест проводится с непрерывным притоком свежей морской воды, что вызывает постоянное разбавление компонентов системы нефть – диспергент и частично имитирует морские условия (рис. а).

Энергия, подводимая в систему за счёт вертикальных колебательных движений погружного обруча, относительно не велика и соответствует волнам небольшой энергии. Диспергенты проходят тест в том случае, если эффективность диспергирования в отношении эталонного масла с общей вязкостью 1000 сП превышает 60%.

Подход правительства Великобритании сводится к тому факту, что своевременная доставка к месту катастрофы судов реагирования маловероятна. Поэтому использование высокоэффективных химических диспергентов, доставленных самолётами, является адекватной мерой реагирования. При этом диспергент должен обладать сбалансированными свойствами: высокой эффективностью при приемлемом ущербе для ОС. Для определения эффективности диспергентов в Великобритании использует тест, разработанный в исследовательской лаборатории Уоррен Спринг (Warren Spring Laboratory, протокол LR 448 WSL). Тест относится к сравнительно высокоэнергетическим тестам, активное диспергирование нефти происходит в делительной воронке. Для прохождения тестирования эффективность диспергента (III тип) в отношении тяжёлого мазута с вязкостью 2000 сП должна составлять не менее 60%. По информации [39], правительством Великобритании рассматривается вопрос о переходе к использованию BF-теста (US EPA «Baffled Flask Test»).

Использование диспергентов в Норвегии регулируется Агентством по окружающей среде. В Норвегии ответственность за своевременную подготовку планов действий на случай чрезвычайных ситуаций несут предприятия, работающие в сфере нефтедобычи и нефтепереработки.

Исследование эффективности диспергентов проводится с использованием низкоэнергетического IFP-теста и высокоэнергетического MNS-теста (рис. б). Тесты моделируют состояния моря с различным уровнем турбулентности. В MNS-тесте над поверхностью воды формируется мощный тангенциальный воздушный поток в результате чего формируется «круговая» волна, соответствующая энергии обрушающихся волн.

Тестирование эффективности диспергента состоит из трёх этапов. На первом этапе проводят предварительный отбор диспергентов с использованием IFP-теста и искусственно состаренной нефти при ОДН 1 : 25. На втором этапе с использованием IFP- и MNS-тестов изучают эффективность диспергирования искусственно состаренной нефти в зависимости от содержания диспергента, например, в диапазоне ОДН (1 : 10) – (1 : 200). На третьем этапе исследуют эффективность диспергирования в зависимости от степени выветривания нефти, используя IFP- и MNS-тесты.

В 1994 г. АООС США в качестве лабораторной методики оценки эффективности диспергентов принят SF-тест [11, 12], основанный на протоколе, разработанном в 80-х годах XX века Канадским министерством окружающей среды [40, 41].

Методика теста заключается в предварительном смешении сырой нефти и диспергента. Смесь нефти и диспергента добавляют в коническую колбу с боковым отводом, содержащую 100 мл морской воды, содержимое колбы перемешивают на орбитальном шейкере 10 мин, затем диспергированной в воде нефти позволяют отстояться в течение 10 мин. А затем через боковой отвод производят отбор пробы и производят оценку количества диспергированной нефти и показателя эффективности диспергирования. Минимальный порог эффективности диспергента должен составлять не менее 45% при использовании эталонной нефти сортов Prudhoe Bay и South Louisiana.

В 1999 г. после многочисленных сообщений о низкой воспроизводимости SF-теста АООС США решило тщательно проанализировать его методологию. Исследования [42, 43], проведённые с привлечением drobных факторных экспериментов, позволили установить причины плохой воспроизводимости SF-теста и сформировать основные предложения по модернизации методики. Во вновь разработанном BF-тесте в качестве испытательного сосуда вместо конической колбы Эрленмейера с боковым отводом используется

колба с перегородками для трипсинирования. Использование испытательного сосуда новой конструкции позволило значительно повысить воспроизводимость тестирования за счёт уменьшения влияния человеческого фактора на точность пробоотбора и повышения уровня подводимой энергии [31].

Анализ достоинств и недостатков различных лабораторных методов и подходов в проведении тестирования

Во Франции и Норвегии широко используется IFR-тест (табл. 2). Тест характеризуется высокой чувствительностью к эффективности диспергента. Энергия воздействия, оказываемая на систему нефть – диспергент, в данном тесте гораздо меньше уровня энергии, отвечающей состоянию моря, при котором применение диспергента окажется эффективным. Несмотря на то, что IFR-тест может быть использован для проведения тестирования на потенциальную пригодность диспергента, метод оценки показателя эффективности сложен в интерпретации и значительно отличается от традиционных подходов. Пробоотбор в IFR-тесте проводится в течение всего периода эксперимента, что позволяет использовать его в научных приложениях, например, в исследованиях по изучению скорости выщелачивания диспергента из пятна нефти. К достоинству лабораторных тестов, работающих в динамическом режиме, можно отнести возможность оснащения установок проточными детекторами, например, анализатором размеров частиц или детектором-флюориметром.

Подведение энергии в MNS-тесте осуществляется за счёт мощного воздушного потока, что позволяет изменять энергию воздействия на систему нефть – диспергент и моделировать различные состояния моря, что является достоинством данного теста. Вместе с тем, в ходе проведения эксперимента вязкость нефти может значительно изменяться вследствие протекания процесса выветривания, и, хотя аналогичные процессы происходят и в реальных условиях, данный факт приводит к снижению контроля за параметрами эксперимента при его проведении. Стоит отметить высокую стоимость оборудования и высокие требования к компетенции сотрудников.

В Великобритании официально принят WSL-тест, который не требует дорогостоящего оборудования и относительно прост в своей реализации. Данный тест может быть использован для принятия решения о по-

тенциальной пригодности диспергента при преодолении минимально установленного порога показателя эффективности. Вместе с тем, тест обладает высоким показателем ОНВ, что способствует высокой вероятности повторной коалесценции капель нефтяной дисперсии и адсорбции нефти на стенках сосуда, в особенности при использовании эмульгированных нефтей. Наличие в протоколе тестирования стадии отстаивания приводит к высокой корреляции результатов исследования с плотностью нефти и тем сильнее, чем ниже плотность [5, 15]. Тест мало пригоден в научных исследованиях, связанных с изучением отдельных механизмов диспергирования нефти.

В США в качестве официально утверждённой методики принят SF-тест, при этом BF-тест является более поздней модификацией метода и с большой долей вероятности в обозримом будущем [42, 43] придёт на его замену. Интересно, что в стандарте ASTM [9] указывается на то, что BF-тест характеризуется более высокой энергией перемешивания, чем SF-тест, и может быть использован наряду с ним. Энергия перемешивания в BF-тесте более, чем на два порядка превышает энергию перемешивания в SF-тесте при одной и той же скорости работы орбитального шейкера, что связано с формой сосуда (колба с перегородками). Можно предположить, что повсеместное использование BF-теста потребует стандартизации формы сосуда, так как даже незначительное изменение геометрии может привести к изменению энергии перемешивания, а значит и точности оценки показателя эффективности диспергента. Переход от SF- к BF-тесту приводит к повышению воспроизводимости методики и повторяемости результатов [42]. Данная тенденция имеет общую природу и может быть перенесена и на другие методики: при повышении уровня подводимой энергии воспроизводимость методики должна закономерно увеличиваться. По данным работы [5] показатели эффективности, оценённые с использованием BF-теста в сравнении с WSL-тестом, демонстрируют очень хорошую корреляцию с вязкостью нефти.

На эффективность диспергирования нефти значительное влияние оказывают три параметра: эффективность диспергента, вязкость нефти и энергия перемешивания. При увеличении энергии перемешивания происходит снижение влияния свойств диспергента на процесс диспергирования и наблюдается закономерная тенденция к снижению различий

Таблица 2 / Table 2

Обобщённые данные параметров эксперимента различных тестов по определению эффективности диспергирования / Generalized data on the experimental parameters of various tests to determine the effectiveness of dispersion

Основные характеристики теста / The main characteristics of the test	Страна / Country			
	Великобритания Great Britain	США USA	Норвегия Norway	Франция France
Тест / Test	WSL, BF*	BF, SF	MNS, IFP	IFP
Энергия перемешивания Stirring energy	высокая	высокая (BF), низкая (SF)	средняя/высокая (MNS); низкая (IFP)	низкая
Диапазон изменения энергии перемешивания Mixing energy range	незначительный	определяется скоростью перемешивания и формой сосуда	значительный (MNS), неизменный (IFP)	неизменный
ОНВ Oil-water ratio	высокое	низкое	среднее	низкое
Вязкость эталонной нефти Reference oil viscosity	500 сП; 2000 сП	14,09 сСт (40 °С); 3,58 сСт (40 °С)	индивидуально в каждом конкретном случае. Искусственно выветренная/эмульгированная нефть.	искусственно приготовленная смесь – 1000 сП; 8000** сП
Состояние нефти Oil condition	сырая	сырая	сырая, выветренная, эмульгированная	смесь сырой нефти и дизельного топлива
Отбор проб Sample selection	статический	статический	статический (MNS***); динамический (IFP)	динамический
Оборудование / цена Equipment / price	стандартное / низкая	стандартное, модифицированная колба для трипси-нирования / средняя	по специальному заказу / высокая	по специальному заказу / высокая
Сложность теста / компетенция сотрудников Test difficulty / employee competence	экспрессный и простой тест / низкая	простой тест / низкая	очень длительный цикл исследования / высокая	длительный цикл исследования / высокая

Примечание: * – возможен переход в будущем к BF-тесту [39]; ** – по запросу может быть проведено дополнительное тестирование; *** – MNS-тест может быть использован для работы в динамическом режиме.

Note: * – the transition to the BF-test is possible in the future [39]; ** – additional testing can be carried out upon request; *** – MNS-test can be used to work in dynamic mode.

между показателями эффективности, определёнными для разных диспергентов. Особенно хорошо данная тенденция проявляется для нефтей с низкой вязкостью. В этой связи методики с низкой энергией перемешивания лучше подходят для задач дифференциации свойств диспергентов на начальных этапах исследования. Методики с низкой энергией перемешивания мало пригодны для оценки показателей эффективности сырых нефтей с высокой вязкостью или нефтей в сильно

выветренном и/или эмульгированном состоянии. Поэтому в лабораторном эксперименте энергия перемешивания должна изменяться в широком диапазоне и имитировать различные состояния моря.

Существуют два разных подхода при утверждении диспергента. В норвежском подходе при проведении тестирования не используются эталонные нефти, тестирование производят в отношении каждого конкретного типа нефти с разной степенью его выветри-

вания и эмульгирования. Подобный всесторонний подход при проведении тестирования позволяет подобрать оптимальный диспергент, а данные, полученные в исследовании, могут быть использованы для прогнозирования временного окна, в пределах которого применение диспергента всё ещё будет иметь практический эффект. В других странах тестирование осуществляют в отношении эталонных сырых нефтей (табл. 2). Если показатель эффективности диспергента превышает предельный допустимый уровень, то диспергент проходит тест на эффективность и после прохождения тестов на токсичность может быть включён в список одобренных к применению диспергентов.

Заключение

Процедуры принятия и периодического пересмотра регламентов утверждения диспергентов в рамках возможного применения в мероприятиях по ликвидации разливов нефти могут являться важным инструментом в повышении интенсивности исследований и накоплении знаний. На данный момент в РФ отсутствует официально принятый регламент утверждения диспергентов, включающий лабораторное исследование их эффективности.

Проведённый анализ лабораторных методов оценки эффективности диспергентов, принятых в разных странах мира показал, что не существует единого повсеместно принятого по данному вопросу мнения. Показатели эффективности, определяемые при использовании различных методов, не могут подлежать непосредственному сравнению между собой. Лабораторные методики не могут учесть все аспекты применения диспергентов в реальных морских условиях.

При утверждении диспергента существует два различных подхода. В большинстве стран тестирование проводят на эталонных нефтях при фиксированных параметрах среды и энергии перемешивания. Диспергент пройдёт тест на эффективность, если показатель эффективности превысит минимально установленный порог. Зачастую тестирование проводят на сырых сортах нефти, при этом фактор эмульгирования не учитывается. Подход, принятый в Норвегии, подразумевает исследование свойств диспергента в отношении конкретного типа нефти, при различных степенях её выветривания и эмульгирования, различных значениях показателя ОНД. Данные, полученные в ходе исследования, позволяют наряду

с показателем эффективности провести оценку «окна возможностей». Норвежский подход более трудоёмкий в реализации, но, учитывая высокие риски экологических последствий в случае реального разлива нефти, вполне обоснован. Кроме того, он способствует накоплению знаний в области диспергирования.

При выборе существующей или создании новой методики диспергирования можно сформулировать ряд основных рекомендаций.

1. Уровень подводимой энергии в лабораторной методике, имитирующий различные состояния моря, должен варьировать в широком диапазоне, что позволит использовать одну и ту же методику как для решения задач дифференциации свойств диспергентов на этапе выбора наиболее перспективных, так и для исследования диспергентов в жёстких условиях, в ситуациях воздействия факторов выветривания и эмульгирования нефти. Среди методик, рассмотренных выше, особо можно отметить два лабораторных теста: MNS- и BF-тест.

2. В диапазоне значений вязкости, для которых свойства нефти можно описать свойствами ньютоновской жидкости, изменение эффективности диспергирования в некотором приближении обратно пропорционально изменению вязкости нефти, что необходимо учитывать при выборе методики.

3. Показатель эффективности диспергирования, полученный в лабораторной методике, должен согласовываться с результатами исследований с использованием волновых резервуаров, в которых условия формирования дисперсии более приближены к реальной ситуации.

4. Большое значение при выборе методики имеет повторяемость получаемых результатов при проведении серии параллельных опытов в условиях одной лаборатории, а также воспроизводимость методики при проведении эксперимента в разных лабораториях.

5. Для более глубокого понимания механизмов диспергирования важно наряду с изучением показателя эффективности проводить оценку распределения размера капель нефти, но данный критерий не является обязательным.

6. Своевременное применение диспергентов вследствие логистических и погодных условий не всегда возможно. В связи с этим при проведении тестирования необходимо определять эффективность диспергента в широком диапазоне вязкости нефтепродуктов, что позволит спрогнозировать «временное окно» эффективного использования диспергента.

References

1. Salnikov A.V., Troshin M.A., Nikolaeva A.V. Conceptual study of the tasks of developing a method for eliminating oil spills in ice seas using fine solid particles // *Nauka i tekhnologii transporta nefti i nefteproduktov*. 2019. V. 9. No. 6. P. 700–708 (in Russian). doi: 10.28999/2541-9595-2019-9-6-700-708
2. Nikolaeva A.V., Troshin M.A., Aismatullin I.R., Radchenko A.N. Integrated technology for localization and elimination of oil and oil products spills in the conditions of sludge and broken ice in the water areas of seaports // *Nauka i tekhnologii transporta nefti i nefteproduktov*. 2018. V. 8. No. 5. P. 580–590 (in Russian). doi: 10.28999/2541-9595-2018-8-5-580-590
3. National Research Council. 2005. Oil spill dispersants: efficacy and effects. Washington, DC: The National Academies Press, 2005. 396 p. doi: 10.17226/41283
4. STO 318.4.02-2005. Rules for the use of dispersants for oil spill response Sankt-Petersburg: TsNIIMF, 2005. 30 p. (in Russian).
5. Holder E.L., Conmy R.N., Venosa A.D. Comparative laboratory-scale testing of dispersant effectiveness of 23 crude oils using four different testing protocols // *J. Environ. Prot.* 2015. V. 6. No. 6. P. 628–639. doi: 10.4236/jep.2015.66057
6. Venosa A.D., King D.W., Sorial G.A. The baffled flask test for dispersant effectiveness: A round robin evaluation of reproducibility and repeatability // *Spill Sci. Technol. Bull.* 2002. V. 7. No. 5–6. P. 299–308. doi: 10.1016/S1353-2561(02)00072-5
7. Belk J.L., Elliott D.J., Flaherty L.M. The comparative effectiveness of dispersants in fresh and low salinity waters // *International Oil Spill Conference Proceedings 1 February*. 1989. V. 1989. No. 1. P. 333–336. doi: 10.7901/2169-3358-1989-1-333
8. Canevari G.P. Basic study reveals how different crude oils influence dispersant performance // *International Oil Spill Conference Proceedings 1 April 1987*. V. 1987. No. 1. P. 293–296. doi: 10.7901/2169-3358-1987-1-293
9. ASTM F3251-17, Standard test method for laboratory oil spill dispersant effectiveness using the baffled flask, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017 [Internet resource] <https://www.astm.org/Standards/F3251.htm> (Accessed: 24.11.2020).
10. US Environmental Protection Agency (US EPA). National Oil and Hazardous Substances Pollution Contingency Plan. Proposed Rule, 2015 [Internet resource] <https://www.federalregister.gov/articles/2015/01/22/2015-00544/national-oil-and-hazardoussubstances-pollution-contingency-plan> (Accessed: 24.11.2020).
11. Cornell Law School. Legal Information Institute [LII] 40 CFR Appendix C to Part 300 – Swirling flask dispersant effectiveness test, revised standard dispersant toxicity test, and bioremediation agent effectiveness test [Internet resource] https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/appendix-C_to_part_300 (Accessed: 24.11.2020).
12. ASTM F2059-17, Standard test method for laboratory oil spill dispersant effectiveness using the swirling flask, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017 [Internet resource] <https://www.astm.org/Standards/F2059.htm> (Accessed: 24.11.2020).
13. Crowley S. An assessment of the Mackay apparatus for testing oil spill dispersants // *Oil Petrochemical Pollut.* 1984. V. 2. No. 1. P. 47–56. doi: 10.1016/S0143-7127(84)90717-8
14. Mackay D., Szeto F. Effectiveness of oil spill dispersants – development of a laboratory method and results for selected commercial products. Institute for Environmental Studies. Publication No. EE-16. Canada, University of Toronto, 1980. 58 p.
15. Final report comparison of large-scale (Ohmsett) and small-scale dispersant effectiveness test results for U.S. Department of the Interior Bureau of Ocean Energy Management, Regulation and Enforcement Herndon. SL Ross Environmental Research Ottawa, On and MAR Inc. June 2011 [Internet resource] <https://www.bsee.gov/sites/bsee.gov/files/osrr-oil-spill-response-research/638ab.pdf> (Accessed: 24.11.2020).
16. Neff J.M. Composition and fate of petroleum and spill treating agents in the marine environment // *Sea mammals and oil: confronting the risks* / Eds. J.R. Geraci, D.J. St Aubin. New York: Academic Press, 1990. P. 1–33. doi: 10.1016/B978-0-12-280600-1.50006-4
17. Lunel T. Oil droplet size measurement at sea // *Proc. 16th Environment Canada Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar*, 1993. P. 1023–1057.
18. Panetta P.D., Jerding J., Podolski A., Du H., Byrne R. Final report Crude oil viscosity research and dispersant effectiveness measurements. Applied Research Associates, Inc. Report for U.S. Department of the Interior Bureau of Safety and Environmental Enforcement (BSEE) Sterling, VA, August 2018 [Internet resource] <https://www.bsee.gov/sites/bsee.gov/files/research-reports/1073aa.pdf> (Accessed: 24.11.2020).
19. Wrenn B.A., Virkus A., Mukherjee B., Venosa A.D. Dispersibility of crude oil in fresh water // *Environ. Pollut.* 2009. V. 157. No. 6. P. 1807–1814. doi: 10.1016/j.envpol.2009.01.025
20. Wise J., Wise J.P. A review of the toxicity of chemical dispersants // *Rev. Environ. Health.* 2011. V. 26. No. 4. P. 281–300. doi: 10.1515/rev.2011.035
21. Resby J.L.M., Brandvik P.J., Daling P.S., Guyomarch J., Eide I. Effects of time on the effectiveness of dispersants // Report No. STF80MK A07143, SINTEF Materials and Chemistry, 2007. 116 p.
22. Fingas M., Wang Z., Fieldhouse B., Smith P. The correlation of chemical characteristics of an oil to dispersant effectiveness // *Proc. 26th Environment Canada Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar*, 2003. P. 679–730.
23. Belore R., Trudel K., Morrison J. Weathering, emulsification and chemical dispersibility of Mississippi

Canyon 252 crude oil: field and laboratory studies // International Oil Spill Conference Proceedings. 2011. doi: 10.7901/2169-3358-2011-1-247

24. Daling P.S., Strøm T. Weathering of oils at sea: Model/field data comparisons // Spill Sci. Technol. Bull. 1999. V. 5. No. 1. P. 63–74. doi: 10.1016/S1353-2561(98)00051-6

25. Chandrasekar S., Sorial G.A., Weaver J.W. Dispersant effectiveness on oil spills – impact of salinity // ICES Journal of Marine Science 2006. V. 63. No. 8. P. 1418–1430. doi: 10.1016/j.icesjms.2006.04.019

26. Delvigne G.A.L., Sweeney C.E. Natural dispersion of oil // Oil and Chemical Pollution. 1988. V. 4. No. 4. P. 281–310. doi: 10.1016/S0269-8579(88)80003-0

27. Belore R., Lewis A., Guarino A., Mullin J. Dispersant effectiveness testing on viscous, U.S. outer continental shelf crude oils and water-in-oil emulsions at Ohmsett // International Oil Spill Conference Proceedings. 2008. P. 823–828. doi: 10.7901/2169-3358-2008-1-823

28. Trudel K., Belore R.C., Mullin J.V., Guarino A. Oil viscosity limitation on dispersibility of crude oil under simulated at-sea conditions in a large wave tank // Mar. Pollut. Bull. 2010. V. 60. No. 9. P. 1606–1614. doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.01.010

29. Chever F., Duboscq K., Receveur J., Audegond C., Guyomarch J. Determination of limits of viscosity for dispersant use: Quantitative and qualitative assessment of the dispersibility of water-in-oil emulsions at the laboratory (IFP and MNS tests) and in the polludrome // Proc. 39th Environment Canada Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar, Environment and Climate Change. Canada, 2016. P. 916–932.

30. Fingas M., Bier I., Bobra M., Callaghan S. Studies on the physical and chemical behavior of oil and dispersant mixtures // International Oil Spill Conference Proceedings. 1991. V. 1991. No. 1. P. 419–426. doi: 10.7901/2169-3358-1991-1-419

31. Kaku V.J., Boufadel M.C., Venosa A.D. Evaluation of mixing energy in laboratory flasks used for dispersant effectiveness testing // Journal of Environmental Engineering. 2006. V. 132. No. 1. P. 93–101. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:1(93)

32. Moles A., Holland L., Short J. Effectiveness in the laboratory of Corexit 9527 and 9500 in dispersing fresh, weathered, and emulsion of Alaska North Slope crude oil under subarctic conditions // Spill Science & Technology Bulletin 2002. V. 7. No. 5–6. P. 241–247. doi: 10.1016/S1353-2561(02)00041-5

33. Blondina G.J., Sowby M.L., Ouano M.T., Singer M.M., Tjeerdema R.S. A modified swirling flask efficacy test for oil spill dispersants // Spill Science & Technology Bul-

letin. 1997. V. 4. No. 3. P. 177–185. doi: 10.1016/S1353-2561(98)00014-0

34. Rewick R.T., Sabo K.A., Smith J.H. The drop-weight interfacial tension method for predicting dispersant performance // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1983. V. 22. No. 4. P. 683–688. doi:10.1021/i300012a032

35. Fingas M., Fieldhouse B., Wang Z. The effectiveness of dispersants under various temperature and salinity regimes // Proc. 28th Arctic Marine Oilspill Program (AMOP) Technical Seminar, 2005. P. 377–391.

36. Becker K.W., Coker L.G., Walsh M.A. A method for evaluating oil spill dispersants Exxon dispersant effectiveness test (EXDET) // OCEANS 91 Proceedings, Honolulu, HI, USA, 1991. P. 1486–1490. doi: 10.1109/OCEANS.1991.606514

37. Bocard C., Castaing G. Dispersant effectiveness evaluation in a dynamic flow-through system: The IFP dilution test // Oil Chem. Pollut. 1986. V. 3. No. 6. P. 433–444. doi: 10.1016/S0269-8579(86)80024-7

38. European Maritime Safety Agency (EMSA). Overview of national dispersant testing and approval policies in the EU. Information Paper developed by the Technical Correspondence Group on Dispersants, under the Consultative Technical Group for Marine Pollution Preparedness and Response (CTG MPPR), 2016. 61 p.

39. Sühring R., Smith A., Emerson H., Doran D., Mellor P., Kirby M.F., Christie B. Qualification of oil-spill treatment products – adopting the baffled flask test for testing of dispersant efficacy in the UK // Marine Pollution Bulletin 2018. V. 129. No. 2. P. 609–614. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.10.038

40. Fingas M., Dufort V., Hughes K., Bobra M., Duggan L. “Laboratory studies on oil spill dispersants” in oil dispersants // New ecological approaches / Ed. L. Flaherty. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1989. P. 207–219. doi: 10.1520/STP1018-EB

41. Fingas M.F., Munn D.L., White B., Stoodley R.G., Crerar I.D. Laboratory testing of dispersant effectiveness: The importance of oil-to-water ratio and settling time // International Oil Spill Conference Proceedings. 1989. V. 1989. No. 1. P. 365–373. doi: 10.7901/2169-3358-1989-1-365

42. Sorial G.A., Venosa A.D., Koran K.M., Holder E., King D.W. Oil spill dispersant effectiveness protocol. II: Performance of revised protocol // J. Environ. Eng. 2004. V. 130. No. 10. P. 1073–1084. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:10(1085)

43. Sorial G.A., Venosa A.D., Koran K.M., Holder E., King D.W. Oil spill dispersant effectiveness protocol. I: Performance of revised protocol // J. Environ. Eng. 2004. V. 130. No. 10. P. 1085–1093. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:10(1073)

Картографическое моделирование урболандшафтов степной зоны России с использованием нейронных сетей

© 2021. С. А. Дубровская, к. г. н., н. с., Р. В. Ряхов, м. н. с.,
Институт степи Уральского отделения Российской академии наук,
460000, Россия, г. Оренбург, ул. Пионерская, д. 11,
e-mail: skaverina@bk.ru

На основе методики автоматизированной классификации искусственных нейронных сетей построена урбоэко-ландшафтная картографическая модель г. Волгограда с использованием геоморфометрических данных для выявления пространственно-однородных участков ландшафтных структур урбогеосистемы. Нейросетевой подход и данные эколого-функционального зонирования позволяют провести пространственную дифференциацию урбогеосистем и получить достоверную информацию, которая необходима для улучшения экологической обстановки городского пространства. В результате применения алгоритма обучения Self-organizing map и созданной цифровой модели составлена картографическая схема урболандшафтного районирования, которая является отражением географической среды и процессов развития техногенных воздействий на состояние природно-антропогенного комплекса. В классификацию методом искусственных нейронных сетей, основанную на вертикальной дифференциации, внесена информация, включающая особенности горизонтальных геоморфометрических показателей. Впервые проведена интеграция выделенных генетических типов рельефа с современным функциональным назначением зон исследуемой урбогеосистемы. Аккумулятивный тип рельефа г. Волгограда выделен нейросетевым алгоритмом как единый континуальный полигон, характеризующийся достаточно равномерной ориентацией склонов. Надпойменно-террасовый комплекс представлен Хвалынской абразионной и аккумулятивной террасами, идентифицированный нейронной сетью по морфометрическим показателям. Водораздельный (склоновый) геоэкологический район представлен прибалочными и приводораздельными склонами. Для классификации склонового типа местности применены картосхемы экспозиций по линиям локальных водоразделов.

Ключевые слова: искусственные нейронные сети, цифровая модель рельефа, геоморфометрические показатели, урбогеосистема, природно-антропогенный комплекс.

Cartographic modeling of the Russian steppe-zone urban landscapes with the use of neural networks

© 2021. S. A. Dubrovskaya ORCID: 0000-0002-1361-6942
R. V. Ryakhov ORCID: 0000-0002-4762-3286
Institute of Steppe of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
11, Pionerskaya St., Orenburg, Russia, 460000,
e-mail: skaverina@bk.ru

Based on the method of automated classification of artificial neural networks, an urban-ecological landscape cartographic model of Volgograd was constructed, using geomorphometric data to identify spatially homogeneous sections of the urban-geographic system landscape structures. The neural network approach and data of ecological-functional zoning allow us to carry out the spatial differentiation of urban ecosystems and to obtain reliable information that is necessary to improve the ecological situation of urban space. As a result of the application of the Self-organizing map learning algorithm and the created digital model, a cartographic model of urban landscapes was compiled, which is a reflection of the geographic environment and the processes of development of technogenic impacts on the state of the natural-anthropogenic complex. In the classification by the method of artificial neural networks, based on vertical differentiation, the features of horizontal geomorphometric indicators information is included. For the first time, the integration of selected genetic types of relief with the modern functional purpose of the zones of the studied urban ecosystem was carried out. The accumulative relief type of Volgograd is identified by the neural network algorithm as a single continual polygon, characterized by a fairly uniform orientation of the slopes. The above-terrace complex is represented by the Kvalyynsk abrasiv and accumulative terraces, identified by a neural network by morphometric parameters. The water partite geoecological area is presented by gully slopes and near watershed slopes. To classify the slope type of terrain, maps of the exposures along the lines of local watersheds are applied.

Keywords: artificial neural networks, digital relief model, geomorphic indicators, urbogeosystem, natural-anthropogenic complex.

Экосистема человека – среда обитания и производственной деятельности человека – природный и созданный им материальный мир [1]. Город – экосистема, трансформирующая геоморфологическую основу, частью которой является рельеф, передающий другим элементам геосистемы импульсы воздействия экзо- и эндогенных процессов. Деятельность человека как фактор морфогенеза многогранна: она изменяет интенсивность естественного рельефообразования, непосредственно или опосредовано определяет все последующие изменения природной экосистемы в зависимости от характера, типа и интенсивности воздействия. Вклад характера местности в те или иные процессы требует его количественной характеристики, поэтому одним из самых эффективных методов является морфометрический анализ [2]. Трансформация рельефа на городской территории это не только и не столько изменения поля высот, морфометрических и морфологических характеристик, это создание новых ландшафтно-геоморфологических условий, новой антропогенно-геоморфологической системы со свойственными ей особенностями функционирования [3].

Применение методов автоматизированной классификации на основе математических алгоритмов позволяет упорядочить многообразие объектов и динамических проявлений в географической среде. Математическое моделирование антропогенных явлений используется для мониторинга состояния окружающей среды (ОС), анализа и прогнозирования процессов, поиска оптимальных решений в обычных условиях и при экологических рисках [4, 5]. Существуют математические методы, осуществляющие классификацию данных, например, алгоритм К-средних или традиционные алгоритмы построения дендрограмм. В отличие от данных способов, искусственные нейронные сети (ИНС) [6, 7] обладают набором своих преимуществ – позволяют разбить всё ландшафтное пространство на категории, которые имеют как геоморфометрические показатели, так и картографические характеристики, соответствующие пространственным объектам. Совместный анализ главной природной составляющей – геоморфологической основы территории и современных элементов урбанизации в виде функциональных зон города, раскрывает широкие возможности для разработки мероприятий по охране ОС на урбанизированных территориях; выполнения проектных работ; планирования в селитебной

зоне рационального освоения пригородной зоны [8]. Интегрирование геоинформационной базы данных о рельефе с современной структурой размещения функциональных зон урбанизированной территории позволит комплексно оценить антропогенную нагрузку на природно-техногенную среду.

Цель исследования – на основе цифровой модели рельефа (ЦМР) построить пространственную картографическую модель урбосреды, детерминирующую состояние природно-антропогенного комплекса.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования выбран г. Волгоград – один из мегаполисов европейской части России, расположенный в степной зоне России и занимающий около 1000 км², на стыке трёх морфоструктур: аккумулятивно-денудационных Приволжской и Ергенинской возвышенностей и Прикаспийской низменности. Для создания геоинформационной базы данных исследуемой территории применяли геоморфометрическую информацию, представленную отдельным векторным слоем. Основываясь на результатах районирования территории г. Казани, представленных в работе [10], использующих показатели вертикальной дифференциации, нами внесены дополнения, включающие особенности горизонтальной дифференциации, позволяющие более детально выявить пространственно-однородные участки ландшафтных структур.

Построение ИНС и первичная генерализация нейросетевых классов проведены в программном комплексе ScanEx IMAGE Processor v.5.0 с применением алгоритма обучения Self-organizing map (SOM). Для передачи степени сходства классов использовали их визуализацию в виде минимального остового дерева и его отображения Сэммона [11], сохраняющего порядковые свойства (упорядочение объектов на плоскости соответствует упорядочению в пространстве их характеристик). Полученные 25 полигонов представляют собой линейно вытянутые объекты, границы которых обусловлены сходимостью морфометрических факторов, определяемых алгоритмом, таких как значения регулярной сетки высот, амплитуда, направление и скорость их изменения относительно узлов ИНС. Для последующего объединения кластеров применялась топографическая основа, построенная по данным ЦМР, при помощи которой камеральными методами (верификация

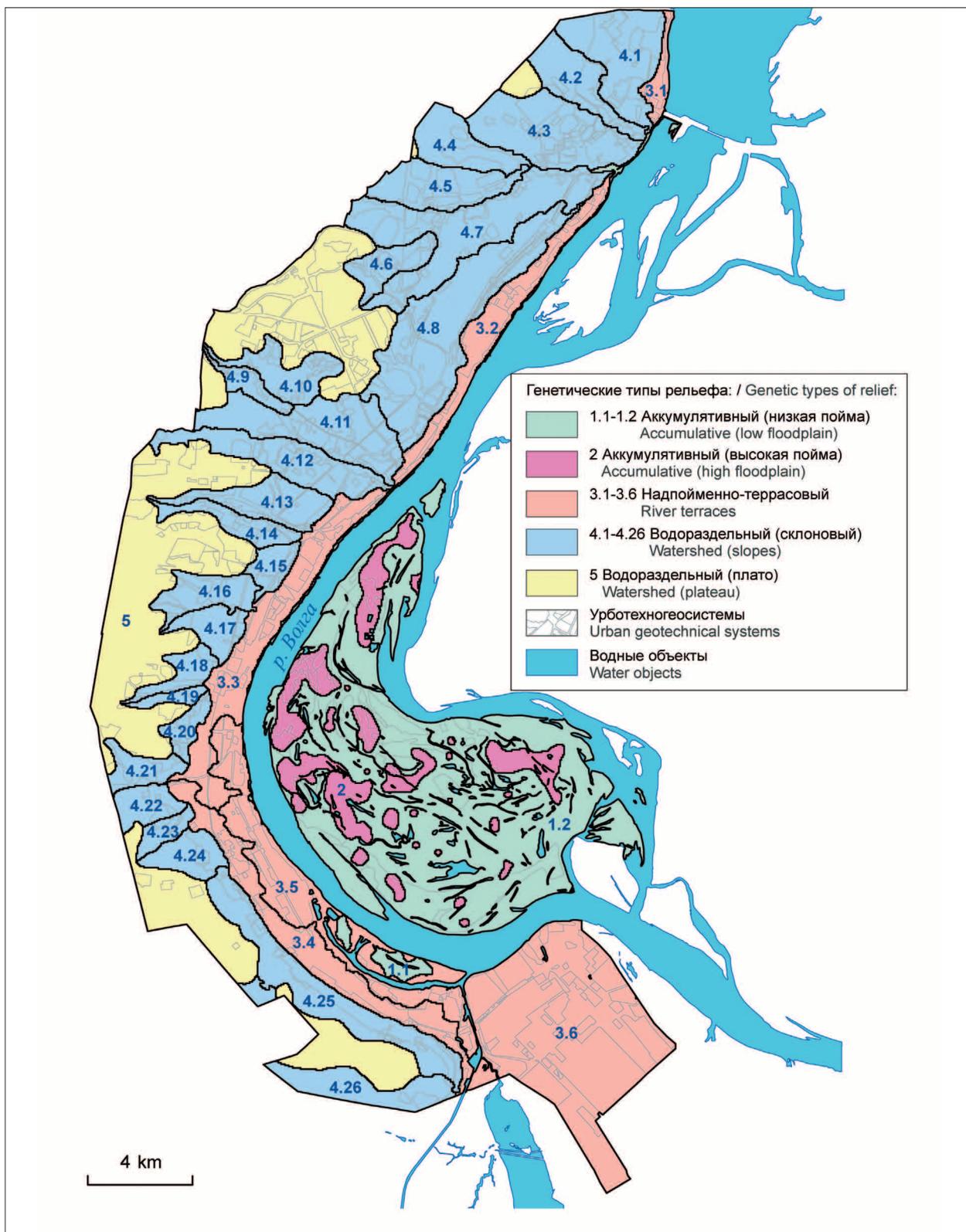


Рис. Интегральная карта генетических типов рельефа и структурно-функционального зонирования г. Волгоград с использованием методов Self-organizing map (условные обозначения в таблице на с. 56)
Fig. Integral map of genetic types of relief and structural-functional zoning of Volgograd using Self-organizing map methods (see Table on P. 56 for symbols)

данных ИНС-алгоритма с картографической базой) были получены 5 полигонов и созданы при помощи программного комплекса QGIS 2.18 картосхемы уклонов и экспозиции, с последующим комплексным геоинформационным анализом. Таким образом, получены 856 пространственных объектов, отражающих фациальную геоморфологическую структуру урбогеосистемы. Крупномасштабные данные не являлись объектом данного исследования и были преобразованы с применением программного комплекса ArcGIS Desktop 10.1 в картосхему геоморфологического районирования более высокого уровня геосистемной организации, включающую 36 локализованных категорий.

Результаты и обсуждение

Рельеф территории в значительной степени влияет на планировочную организацию и размещение функциональных зон города. Согласно данным исследований, в области ландшафтной дифференциации территории г. Волгограда было выделено пять крупных ландшафтных полос: водораздельные поверхности (плакоры, $0-0,5^\circ$), приводораздельные склоны ($0,5-3^\circ$), прибалочные склоны ($3-10^\circ$), Хвалынская абразионно-аккумулятивная терраса (абсолютная отметка $+30-50$ м) и гидрографическая сухоходольная сеть, представленная оврагами и балками волжского склона [12]. Ширина полосы, занятой городской застройкой, варьирует от 3 до 10 км, максимальные отметки высот – 120–152 м (запад города). Глубина расчленения рельефа составляет 130–160 м, поскольку базис эрозии для территории – меженный уровень Волги – находится ниже уровня моря. Это является благоприятным фактором для формирования густой эрозионной сети [13] и оказывает негативное влияние на условия эксплуатации урбанизированной территории, ухудшая проведение инженерно-технических мероприятий в градостроительстве, что напрямую влияет на уровень безопасности и комфорта проживания.

Согласно данным [13], территория урбогеосистемы по степени антропогенной преобразованности геоморфологических районов следующая: Хвалынская абразионно-аккумулятивная терраса – высокая степень преобразованности рельефа (коэффициент преобразования от 14 и более); водораздельное пространство – средняя степень (7–13); склоны – слабая (0–6) [14]. Результаты морфометрических данных с использованием ИНС совмещены со схемой

структурно-функционального зонирования, представлена интегральная картографическая модель урбогеосистемы, характеризующая состояние природно-антропогенного комплекса (рис., см. цв. вкладку).

Правобережная часть поймы р. Волги (рис., 1.1) представляет собой узкую прерывающуюся полосу между урезом воды и гидротехническими сооружениями, что влияет на показатели уклона поверхности, достигающих 10° . По результатам кластеризации этот участок отличается от высокой поймы сильной фрагментарностью. Ландшафтная структура в районе о. Сарпинский (рис., 1.2) представлена чередующимися формами микрорельефа, образованными деятельностью постоянных и временных водотоков: гривы, межгривенные понижения, озёра, ерики. Нейросеть идентифицируется единым континуальным полигоном (низкие показатели уклонов и амплитуды высот). Высокая пойма р. Волги (рис., 2) вычленяется ИНС-алгоритмом локализованными ассиметричными возвышениями.

После генерализации типичных (близких) классов математический алгоритм выделил надпойменные террасы как единый полигональный объект. При помощи картосхем экспозиции и уклонов этот тип рельефа нами классифицирован на шесть ландшафтных категорий, объединённых в два комплекса: Хвалынская абразионная терраса (рис., 3.1–3.4), по морфометрическим показателям достаточно пологая на всём протяжении и Хвалынская аккумулятивная терраса – пологая с высокой степенью неоднородности и преобладанием микрорельефов форм, разделённая Волго-Донским каналом на 2 типа – Бекетовская низина (рис., 3.5) и Заканальная часть (рис., 3.6), которые выделены по разнице высот в рельефе. Территория надпойменно-террасового типа рельефа сильно преобразована промышленными техногеосистемами и локальными рекреационными территориями.

Склоновый тип местности ИНС-алгоритм выделил как единый полигональный объект. В связи с этим дополнительно нами применялись картосхемы экспозиций для разделения по линиям локальных водоразделов. Полигон разделён на 26 категорий (рис., 4.1–4.26), включающих прибалочные и приводораздельные склоны. Дифференциация осуществлялась на основе следующих геоморфометрических показателей: резкое изменение экспозиционной направленности, степень уклона поверхности и наличие эрозионных врезов. Овражно-балочная сеть характеризуется уве-

Таблица / Table

Тематическая классификация рельефа по абсолютной высоте, уклонам и экспозиции урбогеосистемы / Thematic classification of the relief in terms of absolute altitude, slopes and exposure of the urban geotechnical system

Категории, классы Categories, classes	Типы рельефа, характеристики геоэкологических районов Types of relief, characteristics of geo-ecological areas	Средние уклоны Average slopes	Экспозиции Expositions	Средние высоты, м Average heights, m
1.1–1.2	Аккумулятивный (долина реки Волга). Низкая пойма р. Волга Accumulative (valley of the Volga River). The low floodplain of the Volga	0–3	СВ, ЮВ NE, SE	4,9–6,7
2	Аккумулятивный (долина реки Волга). Высокая пойма р. Волга Accumulative (valley of the Volga River). The high floodplain of the Volga	< 1	В Е	7,1
3.1–3.6	Надпойменно-террасовый. Хвалынские абразионные и аккумулятивные террасы Khvalynskiy abrasion and accumulative river terraces	1–3	В, СВ, Ю, ЮЗ E, NE, S, SW	8,1–28,5
4.1–4.26	Водораздельный (Приволжская возвышенность). Прибалочные и приводораздельные склоны Watershed (the Volga Upland). Near-ravines and near-watershed slopes	2–5	С, СВ, В, ЮВ, Ю, ЮЗ N, NE, E, SE, S, SW	56,8–84,9
5	Водораздельное плато Приволжской возвышенности Watershed plateau of the Volga Upland	1	Ю S	125,2

личением средней высоты и крутизны склонов в южном направлении. Размеры приводораздельных склонов обусловлены факторами расположения вершины (плато Приволжской возвышенности) и базиса эрозии (р. Волга). Амплитуда колебаний средней высоты восточных склонов не превышает 10 м. Изменение степени уклона коррелирует с прибалочными склонами. Отдельно можно выделить пологий и более высокий склон южной экспозиции, ориентированный в сторону Сарпинской низменности. Водораздельное плато Приволжской возвышенности (рис., 5) выделяется ИНС-алгоритмом единым континуальным (непрерывным) объектом, состоящим из нескольких полигонов, и отличается низкими показателями крутизны склона южной экспозиции. Выровненная поверхность этого геоэкологического района обеспечивает благоприятные условия для размещения объектов промышленности и зон специального назначения (земли обороны и безопасности, ритуальные комплексы).

Заключение

Применение ИНС-алгоритмов и методов геоинформационного анализа простран-

ственных данных позволило провести оценку рельефа в качестве основы функционального зонирования урбогеосистемы г. Волгограда. Комплексное исследование городского ландшафта, учитывающее специализацию планировочной структуры территории и её морфометрические особенности, отражает закономерности развития техногенных процессов и особенности современного состояния городского пространства. Полученная урболандшафтная картографическая модель может служить основой для ландшафтно-экологического районирования урбанизированной территории, позволяет получить целостную картину процессов в ландшафте города с учётом прямых и обратных связей между деятельностью человека и природной составляющей, отступить от схем эколого-функционального зонирования (функциональной раздробленности), которая является основой генеральных планов городов.

В целом, для обеспечения человека в городской среде благоприятными и комфортными условиями, которые формируются из экологических показателей, сложившихся природно-климатических особенностей и техногенных факторов, необходимо форми-

ровать устойчивое развитие качества жизни. Геологическое и геоморфологическое строение урбанизированной территории необходимо учитывать не только на этапе создания строительных конструкций, но и в процессе градостроительного использования. На территории г. Волгограда в результате антропогенного воздействия произошли изменения природной среды – морфометрические и морфологические характеристики рельефа, которые сформировали новые ландшафтно-геоморфологические условия, приводящие к развитию опасных геологических процессов, отрицательно влияющие на градостроительную безопасность и ухудшающие проведение инженерно-технических мероприятий. К таким активно проявляющимся экзогенным процессам на территории г. Волгограда относятся подтопление, набухание и усадка глин, морозное пучение, просадочность супесей и суглинков, заболачивание, сдвигание грунтов, нарушение выхода грунтовых вод. На ландшафтно-экологическую обстановку г. Волгограда оказывает влияние крупный гидрологический объект – р. Волга. Строительство Волжской ГЭС привело к изменениям гидрологического режима речной системы. Последствиями такого антропогенного воздействия стали процессы обрушения береговой линии, оползнеобразование и подтопление, образование множества оврагов. Таким образом, инженерно-хозяйственная деятельность человека – строительство жилых и промышленных зданий, ликвидация оврагов, открытая добыча минерального сырья, железнодорожные выемки, дамбы и прочее, является мощным фактором, преобразующим рельеф города.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института степи ИС УрО РАН № АААА-А21-121011190016-1.

References

1. Relief of human environment (ecological geomorphology) / Eds. E.A. Likhacheva, D.A. Timofeev. Moskva: Media-PRESS, 2002. 640 p. (in Russian).
2. Shary P.A., Sharaya L.S., Mitusov A.V. Fundamental quantitative methods of land surface analysis // Geoderma. 2002. V. 107. P. 1–32. doi: 10.1016/S0016-7061(01)00136-7

3. Trubina L.K., Avrunev E.I., Nikolaeva O.N., Kalenitsky A.I., Antipov I.T. Approaches to geoinformation modelling of urban territory to integrate the environmental component into the system of state real property cadaster // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering. 2018. V. 329. No. 9. P. 43–51 (in Russian). doi: 10.18799/24131830/2018/9/2087
4. Zipperer W.C., Wu J., Pouyat R.V., Pickett S.T.A. The application of ecological principles to urban and urbanizing landscapes // Ecological Applications. 2000. V. 10. No. 3. P. 685–688. doi: 10.2307/2641038
5. Kohonen T. The self-organizing map // Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers. 1990. V. 78. P. 1464–1480. doi: 10.1109/5.58325
6. Adamovich T.A., Ashikhmina T.Ya. Aerospace methods in the system of geo ecological monitoring of natural and anthropogenic areas // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 3. P. 15–24 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-3-015-024
7. Bishop C.M. Neural networks for pattern recognition. Oxford: Oxford University Press, 1995. 482 p.
8. Anopin V.N., Rulev A.S., Berezovikova O.Yu. The use of GIS technology in mapping urban landscape of Volgograd // Vestnik Volg GASU. Seriya: Stroitelstvo i arkhitektura. 2012. No. 26 (45). P. 200–207 (in Russian).
9. EarthExplorer: Spatial Information Database of the USGS [Internet resource] <https://earthexplorer.usgs.gov/> (Accessed: 11.09.2018).
10. Yermolaev O.P., Selivanov R.N. The use of automated geomorphological clustering for purposes of urban planning (the example of the city of Kazan) // World Applied Sciences Journal. 2014. V. 30. No. 11. P. 1648–1655. doi: 10.5829/idosi.wasj.2014.30.11.14229
11. Sammon J.W. A nonlinear mapping for data structure analysis // IEEE Transactions on Computers. 1969. V. C-18. No. 5. P. 401–409. doi: 10.1109/T-C.1969.222678
12. Kulik K.N., Kosheleva O.Yu., Koshelev A.V. Landscape differentiation of the territory of Volgograd // Izvestiya Nizhnevolzhskogo agrouniversitetskogo kompleksa: nauka i vysshee professionalnoe obrazovanie. 2014. No. 4 (36). P. 27–32 (in Russian).
13. Brylev V.A., Kryukov K.K. The experience of geomorphological reconstruction of the liquidated erosion network of the basins of small rivers of the Volgograd agglomeration // Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskiy region. Estestvennye nauki. 2013. No. 4. P. 62–65 (in Russian).
14. Melikhova E.V. Analysis of the anthropogenic load on the relief within the city of Volgograd // Theoretical problems of modern geomorphology. Theory and practice of studying geomorphological systems: Materialy XXXI Plenuma Geomorfologicheskoy Komissii RAN. Astrakhan: Tekhnograd, 2011. P. 305–310 (in Russian).

Исследование динамики площади озера Аслыкуль (Южное Предуралье) методом обработки изображений космических снимков на основе алгебраического подхода

© 2021. Б. И. Кочуров¹, д. г. н., профессор, в. н. с.,
Р. Ф. Маликов², д. ф.-м. н., профессор,
А. Р. Исхаков², к. ф.-м. н., доцент, Г. Т.-Г. Турикешев³, к. г. н., доцент,
А. Р. Усманова³, к. г. н., доцент, Е. Б. Кратынская⁴, аспирант,
¹Институт географии РАН,
119017, Россия, г. Москва, Старомонетный пер., д. 29,
²Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
450008, Россия, г. Уфа, ул. Октябрьской Революции, д. 3а,
³Башкирский государственный университет,
450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32,
⁴Московский государственный университет геодезии и картографии,
105064, Россия, г. Москва, Гороховский пер., д. 4,
e-mail: rfmalikov@mail.ru

В работе использовали данные дистанционного зондирования озера Аслыкуль, что потребовало проведения соответствующей обработки и особых технологий картографирования. Предложена математическая модель обработки изображений, основанная на численной оптимизации многопараметрической нелинейной функции с линейными ограничениями по отношению к эталону, который задаётся в начале обработки экспертом для выбранного изображения. В качестве изображения использовали данные космической съёмки озера Аслыкуль, полученные спутником Landsat-5 за 10 лет с 1987 г. Определены параметры измерительной функции системы технического зрения, которая проводит также численные измерения водного объекта. Проведено вычисление площади озера и сбор данных, которые обработаны алгебраическим и статистическим методами. Установлено периодическое изменение площади поверхности озера. Результаты исследования показали, что произошло увеличение площади озера на 2,5–3 км². Выдвинуто предположение, что одной из причин изменения площади озера является тектоническая активность.

Ключевые слова: площадь озера, обработка космических снимков, Landsat-5, система технического зрения, дистанционное измерение площади, модифицированные дескриптивные алгебры изображений.

The study of Lake Aslykul (Southern Cis-Ural) area dynamics by processing the satellite images on the basis of the algebraic approach

© 2021. B. I. Kochurov¹ ORCID: 0000-0002-8351-3658, R. F. Malikov² ORCID: 0000-0003-3457-0135,
A. R. Iskhakov² ORCID: 0000-0002-5443-9989, G. T.-G. Turikeshev³ ORCID: 0000-0001-5287-3581,
A. R. Usmanova³ ORCID: 0000-0001-8453-4226, E. B. Kratynskaya⁴ ORCID: 0000-0002-2770-3780,
¹Institute of Geography of Russian Academy of Sciences,
29, Staromonetnyy Pereulok, Moscow, Russia, 119017,
²Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmullah,
3a, Oktyabr'skoy Revolyutsii St., Ufa, Russia, 450008,
³Bashkir State University,
32, Zaki Validi St., Ufa, Russia, 450076,
⁴Moscow State University of Geodesy and Cartography,
4, Gorokhovskiy Pereulok, Moscow, Russia, 105064,
e-mail: rfmalikov@mail.ru

We use the remote sensing data from Lake Aslykul demanding appropriate processing and special mapping technologies. A mathematical model of image processing is proposed, based on numerical optimization of a multi-parameter nonlinear function with linear constraints with respect to the standard, the latter being set by the expert for the selected

image at the beginning of processing. As the image, the satellite imagery data from Lake Aslykul, obtained by the Landsat-5 satellite during 10 years since 1987, are used. The parameters of the measuring function of the technical vision system, which are necessary for the numerical measurement of a water body, have been determined. The calculation of the area of the lake and the collection of data are carried out, which are processed by the algebraic and statistical methods. A periodic change in the surface area of the lake was established. The results of the study showed that the lake area increased by 2.5–3 km². We suggest that one of the reasons of changing the lake area is tectonic activity.

Keywords: lake area, satellite image processing, Landsat-5, vision system, remote area measurement, modified descriptive image algebras.

Определение точных параметров озера как водного объекта (объёма, площади поверхности) является одной из актуальных задач, оно имеет не только научное, но и практическое значение, так как позволяет выявить особенности гидрометеорологического режима водоёмов и прогнозировать их дальнейшее развитие и воздействие на окружающую территорию. Озеро является динамичным природным комплексом. Оно изменяется под воздействием таких природных факторов, как осадки, температура, времена года, сдвиг подземных пластов и близлежащих к озеру пород. Известны случаи, когда озёра могут исчезать. В Башкортостане зимой в 2010 г. исчезло озеро около посёлка Архангельское. Известно и исчезновение озера в селе Сахаево на территории Южного Предуралья [4]. Причинами этих явлений в основном являются карстовые процессы, однако это может быть связано и с перемещением земных пластов в вертикальной плоскости вследствие добычи нефти на близлежащей к озеру территории. В зоне добычи нефти скорость движения земной поверхности значительно увеличивается и может превышать 90 мм/год. Но этот вопрос требует специального и глубокого исследования. Гидрологические полевые исследования озёр требуют достаточно больших материаль-

ных затрат. Одним из возможностей проведения комплексных исследований динамики развития озера является использование спутниковых снимков, технологий картографирования и обработка изображений с помощью математических методов, специализированных компьютерных программ [2–4].

Вопросы оценки погрешности дистанционного измерения площади объекта рассматривались в ряде работ [5–8]. В работе [9] для определения площади акватории разнотипных озёр разработана программа обработки спутниковых данных Landsat-8 и Sentinel-2. Проведён анализ погрешности дистанционного измерения площади пространственных объектов на основе математического моделирования их границ для озёр [10].

Целью данного исследования является точное измерение площади озера Аслыкуль на основе нового метода обработки спутниковых изображений с применением математического аппарата модифицированных дескриптивных алгебр изображений и анализ результатов измерения.

Объекты и методы исследования

Площадь водного зеркала озера является величиной, характеризующей его гидрогра-

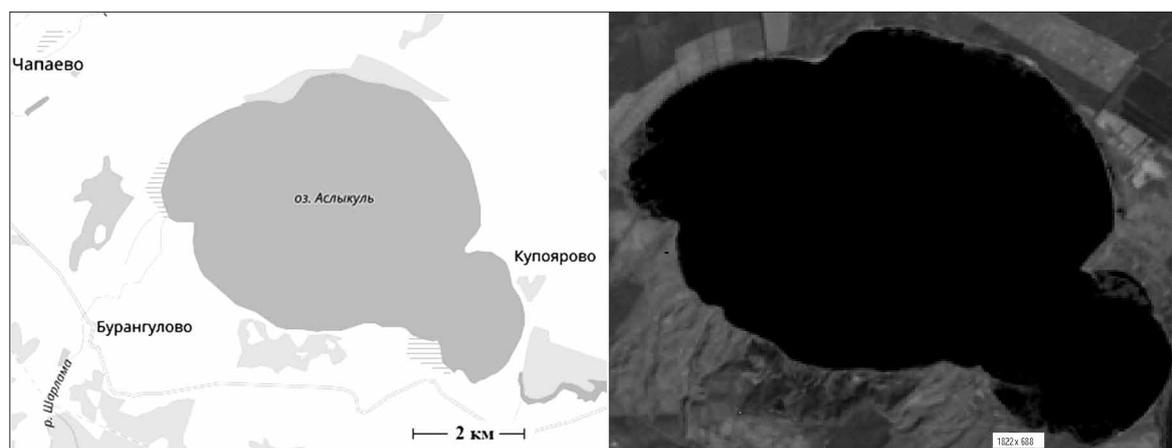


Рис. 1. Озеро Аслыкуль: изображение озера на карте (слева), космический снимок озера от спутника Landsat-5 (справа)
Fig. 1. Lake Aslykul: on the left is the image of the lake on the map, on the right is a satellite image of the lake from the Landsat-5 satellite

фическое состояние. Результаты измерения площади озера при помощи геоинформационных систем представляют особый интерес. Озеро Аслыкуль (рис. 1) – одно из самых крупных на территории Южного Предуралья. Оно расположено в северо-восточной части Бугулминско-Белебеевской возвышенности, имеет эллиптическую форму.

Исследование озера описано в работе [11]. Геологическая съёмка территории в окрестности озера в масштабе 1:200000 произведена в [12]. Более детальное исследование динамики развития озера выполнено в работах [13–15]. Из многих литературных источников следует, что озеро имеет карстовое происхождение. Однако изучение геологических материалов работы [11] и других показывает, что озёрная котловина имеет тектоническое происхождение. Анализируя древние источники, установлено, что озеро возникло в результате сильного землетрясения [16]. Исследования картографических материалов и данных космической съёмки позволяют установить периодические изменения площади поверхности озера. Периодические изменения площадей озёр анализировали также в работе [17].

Для точного измерения площади озера Аслыкуль были использованы космические снимки спутника Landsat-5 за 1987–1998 гг. [18, 19] в трёх инфракрасных каналах (B4, B5 и B7) с пространственным разрешением 30 м. Работа состояла в измерении площади озера Аслыкуль по космическим снимкам для прогнозирования динамики площади. Достоверность измерений гарантируется, если все начальные данные (изображения) соответствуют следующему требованию: объект наблюдения не перекрывается другими объектами (облака над озером, плохое качество съёмки, лёд на поверхности озера и т. п.). Это означает, что начальные данные отбираются экспертом и подлежат визуальному контролю перед вычислительным экспериментом. Период в 10–12 лет является достаточным сроком для наблюдения существенных изменений площади озера, что явилось причиной выбора размаха в 12 лет.

Как показал визуальный контроль доступных данных, именно промежуток с 1987 по 1999 гг. соответствует предъявляемым требованиям. Имеется ряд возможных методологий обработки изображений [2–3, 9]. В данной работе для обработки изображения использован алгебраический подход, разработанный нами [20, 21].

Математический метод анализа изображений для вычисления площади объекта представляется в виде:

$$N = \text{Alg}(I_{color}; \langle n, \theta \rangle)$$

$$\left\{ \begin{aligned} I_{bin} &= \|z_{ij}\|, I_{gray} = \|y_{ij} \\ I_{color} &= \left\| \langle r_{ij}, g_{ij}, b_{ij} \rangle \right\| \end{aligned} \right.$$

$$\|y_{ij}\| = O_T^{color \rightarrow gray} \left(\left\| \langle r_{ij}, g_{ij}, b_{ij} \rangle \right\|; * \right),$$

$$y_{ij} = \left[\frac{r_{ij} + g_{ij} + b_{ij}}{3} \right]$$

$$\|\bar{y}_{ij}\| = O_T^{medfilter} (\|y_{ij}\| : (n, n) \in W),$$

$$\bar{y}_{ij} = \text{med} [y_{i+n, j+n}; (n, n) \in W],$$

$$\|z_{ij}\| = O_T^{gray \rightarrow bin} (\|\bar{y}_{ij}\|; *),$$

$$z_{ij} = \begin{cases} 0, & \bar{y}_{ij} < \theta \\ 1, & \bar{y}_{ij} \geq \theta \end{cases}$$

$$m, S = O_S^{blabel} (\|z_{ij}\| : q), q \in \{4, 8\}$$

$$S = \{S_k, k=1, m, |S_{exp} - S_k| \leq \varepsilon, \varepsilon \in [0, 1]\},$$

где I_{bin} , I_{gray} и I_{color} – бинарное, полутоновое и цветное изображение; $\langle r_{ij}, g_{ij}, b_{ij} \rangle$ – пиксели цветного изображения I_{color} ; y_{ij} – пиксели полутонового изображения I_{gray} ; z_{ij} – пиксели бинарного изображения I_{bin} ; θ – порог конвертирования, y_{ij} – полутоновое изображение, полученное в ходе медианной фильтрации с апертурой (n, n) , m – количество водоёмов на изображении, S – суммарная площадь отдельных частей S_k измеряемого водоёма с точностью ε по сравнению с экспертной оценкой S_{exp} , величина q означает связность пикселей. В области обработки изображений $q = 4$ означает четырёхсвязность, а $q = 8$ – восьмисвязность пикселей, N – количество пикселей площади измеряемой области. В ходе обработки изображений (конвертирования) в (1) варьируются два параметра – апертура медианного фильтра (n, n) и порог конвертирования θ полутоновых изображений в бинарные изображения. Далее ставится задача нахождения оптимальных параметров двухпараметрической целевой функции $G(\mu)$ с линейными ограничениями, которая получается с использованием метода обработки и анализа изображений:

$$G(\bar{\mu}) = \left| N^* - O_S^{blabel} (O_T^{gray \rightarrow bin} (O_T^{medfilter} (O_T^{color \rightarrow gray} (*); \right.$$

$$\left. \left\| \langle r_{ij}, g_{ij}, b_{ij} \rangle \right\|, n, \theta) \right) \rightarrow \min_{\bar{\mu} \in X}, \quad (2)$$

$$X = \left\{ \begin{array}{l} \mu | \bar{\mu} = \langle n, \theta \rangle; \\ n > 6, 0 < \theta \leq 1 \end{array} \right\} \subset N \times Z. \quad (3)$$

Результаты и обсуждение

С использованием математического аппарата модифицированных дескриптивных алгебр изображений была разработана целевая функция системы компьютерного зрения для измерения площади озера Аслыкуль [21]. Измерительная функция системы компьютерного зрения используется в постановке задачи поиска оптимальных параметров (n_i, θ_i) целевой функции. Здесь n_i – апертура медианного фильтра, θ_i – порог конвертирования полутонового изображения в бинарное, $i = 1, 2, \dots$,

m (табл.). Число экспериментов m для одного года и канала достигала 1000, из которых выбирались отличные друг от друга результаты. Из 1000 экспериментов с оптимальными параметрами в воронку попадали порядка 60%.

В ходе вычислений и обработки данных с помощью программного комплекса системы технического зрения были определены площадь озера и её отклонение от эталона $\Delta_{\text{эталон } i} = S_{\text{эталон}} - S_i$, отклонение от среднего арифметического $\Delta_i = S_{\text{сред.ариф}} - S_i$ и нормированная по эталону площадь за 1987 г. в пикселях (табл.). Один пиксель покрывает площадь 900 м². Умножая количество пикселей на 900 м², получим площадь озера в м², которую преобразуем в км².

Экстремальные значения \min и \max площадей нужны для выявления допустимых

Таблица / Table

Результаты измерения площади на спутниковых снимках по каналам В4, В5 и В7 ИК диапазона за один год / The results of measuring the area in satellite imagery on channels В4, В5 and В7 infrared in one year

№ No.	Наименование параметра Parameter name	(n_1, θ_1)	(n_2, θ_2)	(n_3, θ_3)	Среднее арифметическое Average
В4	Нормированная по эталону площадь Area normalized by reference	1,02	0,49	0,79	1,25
	Площадь озера, S_i , пиксель The area of the lake, S_i , pixel	25036	25419	25095	25094
	Отклонение от эталона, пиксель Deviation from the reference, pixel	259	-124	200	316
	Отклонение от среднего арифметического, пиксель Deviation from arithmetic mean, pixel	58,3	-324,7	-0,7	0
В5	Нормированная по эталону площадь Area normalized by reference	0,76	0,92	0,81	1,25
	Площадь озера, S_i , пиксель The area of the lake, S_i , pixel	25102	25528	25089	25139
	Отклонение от эталона, пиксель Deviation from the reference, pixel	193	233	206	317
	Отклонение от среднего арифметического, пиксель Deviation from arithmetic mean, pixel	37,6	-389,4	49,6	0
В7	Нормированная по эталону площадь Area normalized by reference	7,3	0,9	3,1	10,3
	Площадь озера, S_i , пиксель The area of the lake, S_i , pixel	23442	25522	24514	22802
	Отклонение от эталона, пиксель Deviation from the reference, pixel	1853	227	781	2614
	Отклонение от среднего арифметического, пиксель Deviation from arithmetic mean, pixel	-640	-2720	-1712	0
Минимальная/максимальная площадь в км ² The minimum/the maximum area in km ²			В4	22,418/23,273	
			В5	22,383/23,436	
			В7	18,214/23,376	

отклонений по каждому каналу. Для выявления отклонений в измерении площади озера использовали средние значения по минимально и максимально возможным значениям площади за каждый год, а также групповые средние по каналу В4. Аналогично проведены измерения и обработаны данные за период с 1987 по 1998 гг. На рисунке 2 по результатам измерений представлена закономерность изменения площади поверхности озера.

Известно, что площадь водоёмов тесно связана с атмосферными осадками и температурой. На рисунке 3 представлены изменения количества атмосферных осадков и среднегодовых температур по данным метеостанции с. Чишмы с 1986 по 2000 гг. Анализ графика изменения среднегодового количества осадков показывает, что количество осадков не соответствует увеличению площади озера. Так, 1987 г. был влажным годом, но воды в озере было немного. Сокращение количества осадков было в 1988 г., в то время как площадь озера увеличивалась. В 1991 г. было минимальное количество осадков, но площадь водного зеркала озера в этом году достигла максимальных значений. На графике наблюдается несовпадение жарких лет с годами, когда площадь водного зеркала озера сокращается. Так, 1994 г. был холодным, но количество воды в озере уменьшилось, а в сравнительно жарком 1995 г. произошло увеличение объёма воды в озере.

Сопоставление графика изменения площади озера и графиков среднегодовых темпе-

ратур и осадков показало, что эти климатические факторы не являются основными причинами, вызывающими изменение площади озера. Коэффициенты корреляции между средней площадью, количеством осадков ($r = -0,31$), июльской температурой ($r = -0,13$), среднегодовой температурой ($r = 0,07$) по годам (рис. 2, 3) подтверждают этот вывод.

Для выяснения причины изменения площади сопоставили границы озера за 12 лет по изученным космическим снимкам. Анализ показал, что озеро медленно сдвигается в юго-восточном направлении. Причиной движения является поднятие западной гряды, которая разделяет озёра Аслыкуль и Кандрыкуль.

Поднятия гряды определены по данным повторных нивелирований [13–15]. Согласно проведённым исследованиям, установлено, что поверхностные воды оказывают незначительное влияние на динамическое развитие. Следовательно, одной из основных причин динамики озера является подпитка за счёт подземных вод, а именно, тектонические движения земных пластов приводят к изменению уровня подземных вод и их перемещению между земными пластами. Тектоническое изменение профиля дна также может быть одной из причин. Следовательно, современные тектонические движения регулируют их поступление в озёрную котловину, соответственно и смещение озера. Так можно объяснить периодические изменения площади водного зеркала.

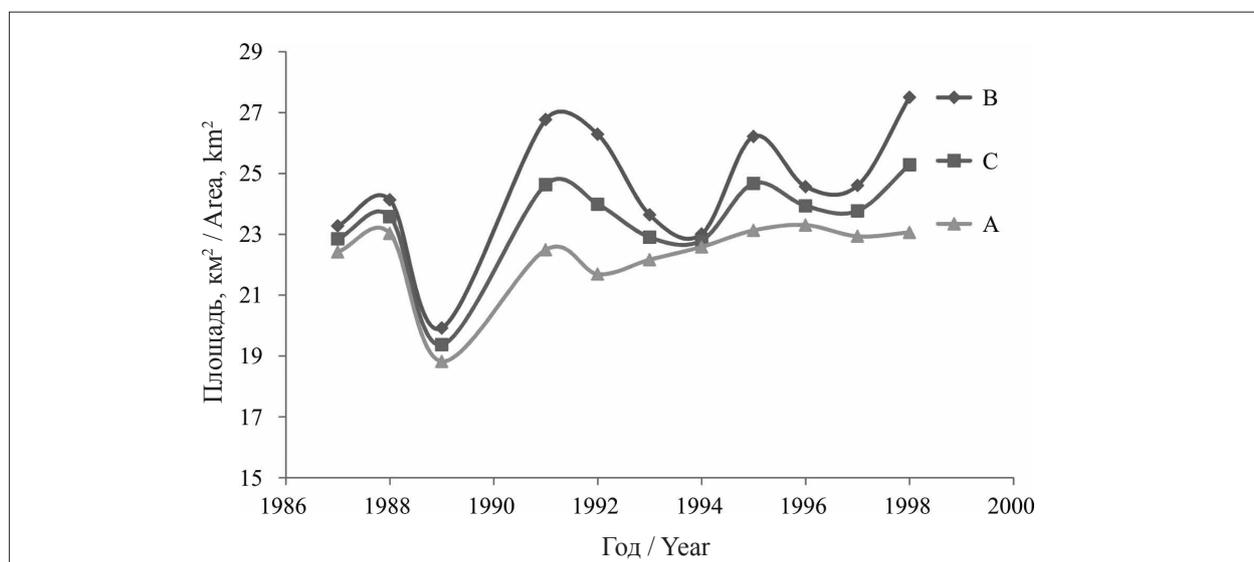


Рис. 2. Динамика площади озера Аслыкуль за 1987–1998 гг. по каналу В4: А – минимально возможные площади, В – максимально возможные площади за исследуемый период, С – динамика средней площади

Fig. 2. Dynamics of the area of Lake Aslykul for 1987–1998 on channel В4: А – the minimum possible area, В – the maximum possible area for the study period, С – the dynamics of the average area

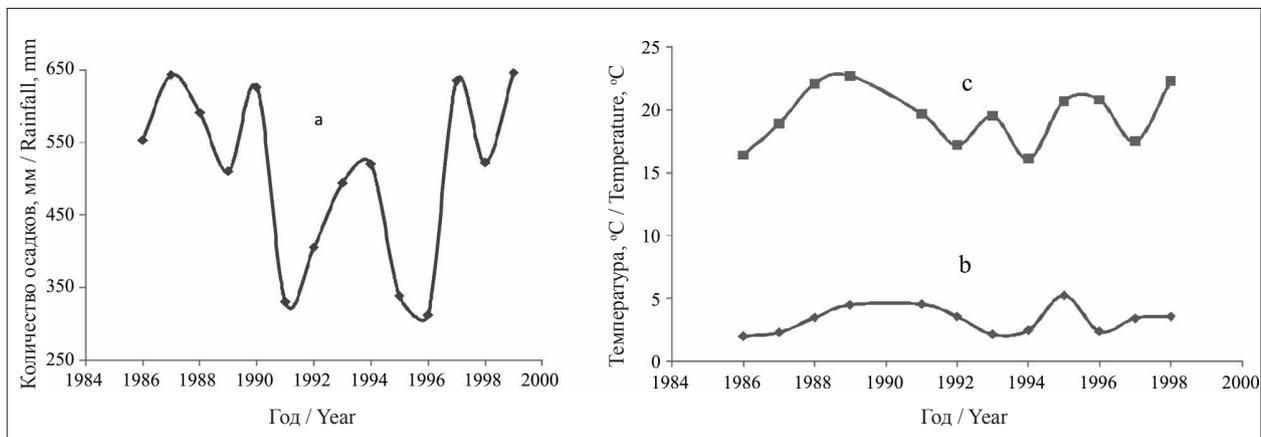


Рис. 3. Распределение среднегодового количества осадков (а), среднегодовой температуры (b) и июльской температуры (с) по метеостанции с. Чишмы с 1987 по 1998 гг.

Fig. 3. On the left is a graph of the distribution of average annual rainfall (a), on the right is a graph of average annual temperature (b) and a graph of July temperature (c) at the weather station in Chishmy from 1987 to 1998

Заклучение

В данной работе приведены результаты измерения площади озера Аслыкуль с применением математического аппарата модифицированных алгебр изображений. Согласно полученным измерениям, установлено, что озеро за изучаемый промежуток времени увеличило свою площадь на 2,5–3 км² и эта тенденция изменения площади сохраняется. Только современные перемещения земных пластов могут вызвать поступление подземных вод в озёрную котловину и изменение площади поверхности озера. Основной причиной изменения площади озера Аслыкуль, на наш взгляд, являются современные тектонические движения, которые могут быть подтверждены батиметрическими измерениями профиля дна в пространстве и во времени.

Приведённая методология может быть использована для определения площадей пастбищ, пахотных угодий, при изучении динамичности развития замкнутых водоёмов (прудов, водохранилищ, озёр, болот и др.), их гидрологического режима и связи с другими водными объектами. Данная методика исследования водоёмов позволяет определить их состояние в будущем с точки зрения подтопления или осушения прилегающих к ним участков местности, развития абразионных, экзогенных и экологических процессов.

Статья подготовлена по теме Государственного задания № 0148-2019-0007 «Оценка физико-географических, гидрологических и биотических изменений окружающей среды и их последствий для создания основ устойчивого природопользования».

References

1. Smirnov A.I. Abnormally large karst failures of the South Urals and Cis-Urals [Internet resource] http://ig.ufaras.ru/File/E2013/06_01_13.pdf (Accessed: 22.05.2020).
2. Shovengerdt R.A. Remote sensing. Models and image processing methods. Moskva: Technosphere, 2010. 560 p. (in Russian).
3. Lillesand T., Kiefer R.W., Chipman J. Remote sensing and image interpretation. Wiley, 2015. 736 p.
4. Kut'yavina T.I., Rutman V.V., Ashikhmina T.Ya. Remote monitoring of overgrowth of the eutrophied reservoir water area by higher aquatic vegetation // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 3. P. 36–40 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-036-040
5. Crapper P.F. Errors incurred in estimating an area of uniform land cover using Landsat // Photogrammetric Engineering and Remote Sensing. 1980. V. 46. No. 10. P. 1295–1301.
6. Bryksina N.A., Polishchuk Yu.M. Investigation of the accuracy of remote measurement of lake areas using satellite imagery // Geoinformatica. 2013. No. 1. P. 64–68 (in Russian).
7. Koroleva N.V., Ershov D.V. Error estimation for determining the area of windfalls from space images of high spatial resolution LANDSAT-TM // Sovremennye problemy distantsionnogo zondirovaniya Zemli iz kosmosa. 2012. V. 9. No. 1. P. 80–86 (in Russian).
8. Kornienko S.G. Estimation of the error in measuring the area of water bodies in the permafrost zone according to satellite imagery of various spatial resolutions // Kriosfera Zemli. 2014. V. 18. No. 4. P. 86–93 (in Russian).
9. Dontsov A.A., Sutorikhin I.A. Geoinformation system for determining the area of the water area of lakes // Polzunovskiy almanakh. 2016. No. 2. P. 93–95 (in Russian).
10. Kupriyanov M.A., Kochergin G.A., Polishchuk Yu.M. Analysis of the error of remote measurement of the area of

spatial objects based on modeling // Vestnik Yugorskogo gosudarstvennogo universiteta. 2018. No. 3 (50). P. 25–34 (in Russian).

11. Vakhrushev G.V., Rozhdestvenskiy A.P. On the history of the development of the hydrographic network of the Southern Urals and Cis-Urals in connection with the latest movements of the earth's crust // Materialy po geomorfologii i noveyshey tektonike Urala i Povolzh'ya. Ufa: BF AN SSSR, 1962. P. 62–77 (in Russian).

12. Sinitsyn I.M., Sinitsyna G.I. State geological map of the Russian Federation. Scale 1: 200000. Sheets N-40-XIII (Belebey), N-40-XIX (Shafranovo). Moskva, 2000. 127 p. (in Russian).

13. Turikeshev G.T.-G., Kochurov B.I., Khayrullina R.G., Kozlova E.V. About the results of space-surveying and cartographic-geodetic studies of lakes of the South Cis-Urals // Ekologiya urbanizirovannykh territoriy. 2013. No. 4. P. 31–36 (in Russian).

14. Turikeshev G.T.-G., Kochurov B.I. On modern tectonics and tectonic geocology of the South Urals // Problemy regionalnoy ekologii. 2014. No. 6. P. 78–83 (in Russian).

15. Turikeshev G.T.-G., Donukalova G.A., Kutushev Sh.-I.B., Muhamadieva Z.A. On the results of carto-

graphic and geodetic studies of natural complexes of the Kama-Belskaya Depression // Geodeziya i kartografiya. 2013. No. 9. P. 41–48 (in Russian).

16. Shakurov R.K. To the seismic history of the Cis-Urals // Shar'yazhno-nadvigovaya tektonika i yeyo rol' v formirovaniy poleznykh iskopayemykh. Ufa: UNTS RAN IG, 1991. P. 130–132 (in Russian).

17. Ismagilova A.A., Galimova R.G. Analysis of the level regime of the lakes of the Bashkir Cis-Urals // Innovatsionnaya nauka. 2015. No. 11. P. 304–306 (in Russian).

18. The official website of the US Geological Survey USGS [Internet resource] <https://earthexplorer.usgs.gov/> (Accessed: 21.11.2017).

19. MapExpert official website [Internet resource] http://mapexpert.com.ua/index_ru.php?id=7&table=KA (Accessed: 30.08.2017).

20. Iskhakov A.R., Malikov R.F. Modeling of vision systems in modified descriptive image algebras: a monograph. Ufa: Izd-vo BGPU, 2015. 159 p. (in Russian).

21. Iskhakov A.R., Malikov R.F. MDAITool 1.0 software package // Khronika obyedinennogo fonda elektronnykh resursov. Nauka i obrazovaniye. 2016. No. 9 (88). P. 34 (in Russian).

Applying remote sensing techniques to changes of water body and aquatic plants in Anzali International Wetland (1985–2018)

© 2021. A. R. Pirali Zefrehei¹ ORCID: 0000-0003-4877-1237, PhD, Researcher,
M. Fallah² ORCID: 0000-0002-2745-6070, MSc, Researcher,
A. Hedayati¹ ORCID: 0000-0001-7658-5314, PhD, Associate Professor,
¹Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources,
P.O. Box 49189–43464, Gorgan, Iran,
²Isfahan University of Technology
P.O. Box 84156–83111, Isfahan, Iran,
e-mail: ahmadreza.pirali@gmail.com,
maryam.fallah85@gmail.com, hedayati@gau.ac.ir

Necessity for accurate spatial and timely information of water resources is growing up. In this study, with using Landsat images, the dynamic changes of the water body and surface vegetation and water withdrawal in the Anzali International wetland during the period 1985–2018 were evaluated. NDWI and NDVI indices were used for this purpose. The results of the area study showed that the area of the wetland increased during 1985 to 2007 and decreased during 2007 to 2018. The largest area was in 2007 (100.06 km²). The western part of the wetland was also watered during the studied period and did not make any significant changes, and the major changes were in the eastern and central parts. According to NDVI obtained in 2018, there is less dispersal and less vegetation cover in the wetland. In general, it can be said that the dynamic of the water body and the vegetation cover of Anzali wetland is influenced by the fluctuations of the Caspian Sea surface and changes in the water body of the wetland respectively.

Keywords: water resources, dynamics, wetlands, Landsat, NDWI.

УДК 574:004.9

Изучение динамики водоёмов и водной растительности лагуны Анзали (Иран) в 1985–2018 гг. методами дистанционного зондирования

© 2021. А. Р. Пирали Зефрегей¹, доктор философии, н. с.,
М. Фаллах², магистр, н. с., А. Хедаяти¹, доктор философии, доцент,
¹Горганский университет сельскохозяйственных наук и природных ресурсов,
Иран, г. Горган, почтовый ящик 49189–43464,
²Исфаханский технологический университет,
Иран, г. Исфахан, почтовый ящик 84156–83111,
e-mail: ahmadreza.pirali@gmail.com,
maryam.fallah85@gmail.com, hedayati@gau.ac.ir

Растёт потребность в точной пространственной и своевременной информации о водных ресурсах. В этом исследовании на основе анализа снимков с космических аппаратов серии Landsat были оценены динамические изменения водных объектов, поверхностной растительности и водозабора на водно-болотных угодьях международного значения прикаспийской лагуны Анзали на севере Ирана в период 1985–2018 гг. Для этой цели использовались спектральные индексы NDWI и NDVI. Результаты исследования территории показали, что площадь водно-болотных угодий увеличивалась с 1985 по 2007 год и уменьшалась с 2007 по 2018 год. Наибольшая площадь была в 2007 г. (100,06 км²). Западная часть водно-болотных угодий также подвергалась поливу в течение исследуемого периода и не претерпела каких-либо существенных изменений, при этом основные изменения произошли в восточной и центральной частях. По данным NDVI, в 2018 г. на заболоченных территориях наблюдалась наименьшая плотность и площадь растительного покрова. В целом можно сказать, что главным фактором, влияющим на динамику водоёмов и растительного покрова водно-болотных угодий Анзали, являются колебания уровня поверхности Каспийского моря.

Ключевые слова: водные ресурсы, динамика, водно-болотные угодья, Landsat, NDWI.

Wetlands make ecosystems that are essential for maintaining the quality of the environment, the habitat of fish and wildlife species, and other human needs [1]. On the other hand, due to various natural and human impacts, wetlands face serious pressures such as: sea levels elevating, climate changes, increased demand for natural resources and cumulative environmental stressors [2]. Though, under the influence of natural and artificial interactions, numerous wetlands have turned into agricultural land or urban land, and these fundamental changes in the characteristics of the wetland have attracted widespread attention from the researchers [3, 4]. Long-term monitoring on aqueous dynamics is essential to improve the understanding of the health and performance of wetland ecosystems [5]. The efficiency, precision and strength of monitoring tools for wetlands in large areas, following their degradation and destruction is essential, in spite of many advantages and functions they provide for humans [6]. Precise mapping of the wetland is a significant instrument for comprehension wetland performance and monitoring their reflection to natural and human activities [7].

Wetlands have dynamic hydrological characteristics that are found in abundant complex lands, and it is often difficult to monitor *in situ*. Earth monitoring (EO) and geographic information systems (GIS) are an effective tool for not only collecting, storing, managing and retrieving a lot of spatial and non-spatial data, but also for spatial analysis and integration of these data for effectively output evaluation, and modeling [8, 9], supporting efficient management of wetlands and helping to improve functioning of the conservation [9, 10].

It is identified that there are 94 important international wetlands in Iran among which 35 wetlands have been registered in the Ramsar Convention in 24 sites. All of these wetlands have suffered heavy losses in recent years. Activities such as inappropriate water supply policies, the implementation of oil projects, dam construction projects, development of roads, the management of wastewater and industrial and municipal waste to wetlands, and the introduction of non-native species faces relatively all of Iran's international wetlands to death. Gavkhooni lagoon, Lake Urmia, Meighan, Bakhtegan, Anzali and many other such wetlands endangered serious threats [11, 12].

The Anzali wetland was registered in the International Convention on Wetlands in Ramsar in 1975 and the International organization of Bird Life also recognized this wetland as an "Important Bird Area" [13]. Nowadays not sci-

entifically short-term plans such as introduction of non-native species, disturbing the balance of inland and outburst of wetlands, construction of roads and bypasses, drainage and change of land use, unlawful land occupation, Anzali wetland changed to the index of declining wetlands in the northern coastal area of Iran. The Anzali Wetland is now listed on the Montreux Record, and according to that country, Iran is forced to rebuild the site and prevent its ecological changes [14]. Overall, considering that the Anzali International Wetland is one of the most important wetlands in Iran and water volume declining induced a lot of environmentally problems in the catchment area, especially its aquatic species; therefore, the importance of monitoring this wetland is more than ever. So, the purpose of this study is to investigate the dynamics, vegetation surface and water withdrawal of Anzali International Wetland using Landsat images in period of 1985–2018.

Materials and method

Case study. The Anzali wetland is located on the southwestern coast of the Caspian Sea, in Gilan province situated at north part of Iran, near Bandar-e-Anzali city, in the 37°4' N, 49°22' E. The position of the wetland is visible in Figure 1 (see color tab).

The climate in the northern part of Iran, where the Anzali wetland is located, is known as the hyrcanian or Caspian climate [15]. The Anzali wetland is 24 meters below the free water level. Anzali wetland is a suitable habitat for spawning and nursery of fish, as well as place for breeding, spawning, and hibernation of many species of waterfowl.

Anzali wetland is separated by a sandy border about 1 kilometer from the Caspian Sea (except in one area). The main vegetation is the *Phragmites australis*, which sometimes reaches a height of 6 meters. *Azolla filiculoides* in 1984 were introduced by the Iranian Scientific and Industrial Research Organization for the purpose of forage production for livestock and poultry and the provision of green manure for rice farms of Gilan province and from there to Anzali wetland. In the last few decades, due to the increase in the entry of agricultural, domestic and industrial wastewater, as well as the decrease of the Caspian Sea, reed and *Azolla sp.*, there has been widespread growth and dispersal. Siahkeshim Protected Area, Selkehand Sorkhankol Wildlife Refuge are located in Anzali wetland.

Methodology. After reviewing 5 Landsat images in period of 1985–2018 with similar time

Table 1

Specifications of images used in this study

Row	Image ID	Sensor	Date
1	LT05_L1TP_166034_19850528	TM	28/5/1985
2	LT05_L1TP_166034_19950524	TM	24/5/1995
3	LE07_L1TP_166034_20070501	ETM+	01/5/2007
4	LC08_L1TP_166034_20130525	OLI	25/5/2013
5	LC08_L1TP_166034_20180523	OLI	23/5/2018

frames (May) in the study area, corrections were made on the images if necessary. The specifications of the images are visible in Table 1. Then, to separate the water body from the NDWI index [16] and the NDVI index [17] was used to calculate the vegetation surface and water withdrawal. The values of the above indices are varied from -1 to 1 (1-2).

$$NDWI = \frac{GREEN - NIR}{GREEN + NIR} \quad (1)$$

$$NDVI = \frac{NIR - RED}{NIR + RED} \quad (2)$$

Respectively, the green and red bands of Landsat and NIR represent the near infrared band. Then, extraction results were analyzed. It should be noted that a 500 m buffer was applied to the final images to separate the vegetation cover of the wetland.

Results

The images of Anzali wetland water body from 1985 to 2018 are shown in Figure 2 (see

color tab). The results of the comparison of the wetland area of the wetland between 1985 and 2018 indicate that the area of the wetland increased from 1985 to 2007 and decreased from 2007 to 2018. As you can see in Figure 3, the area of the wetland is given in different years per km².

The largest and the lowest area was respectively in 2007 (100.06 km²) and 2013 (19.87 km²). According to the 2007 image, in the same period in 1985, it has almost doubled, and it has the largest area in comparison with other years. The annual rainfall of 1985–2010 Bandar-e-Anzali rainfall station was depicted in Figure 4 in millimeters (based on Regional Water Company of Guilan). This station has the highest precipitation rates among Caspian Sea stations [15]. Anzali wetland survey showed that a large amount of wetlands was lost in 2013; according to the annual precipitation rates of the Bandar-e-Anzali rainfall station (Fig. 4), in the years leading up to 2010, this year the average annual precipitation fluctuated, despite a rise in 2006, it had a decreasing trend in 2007 (1360.8 mm).

We also observe that the area of the wetland in 2007 is about 70 km² more than 1985, about two decades ago. Landscaping images of the

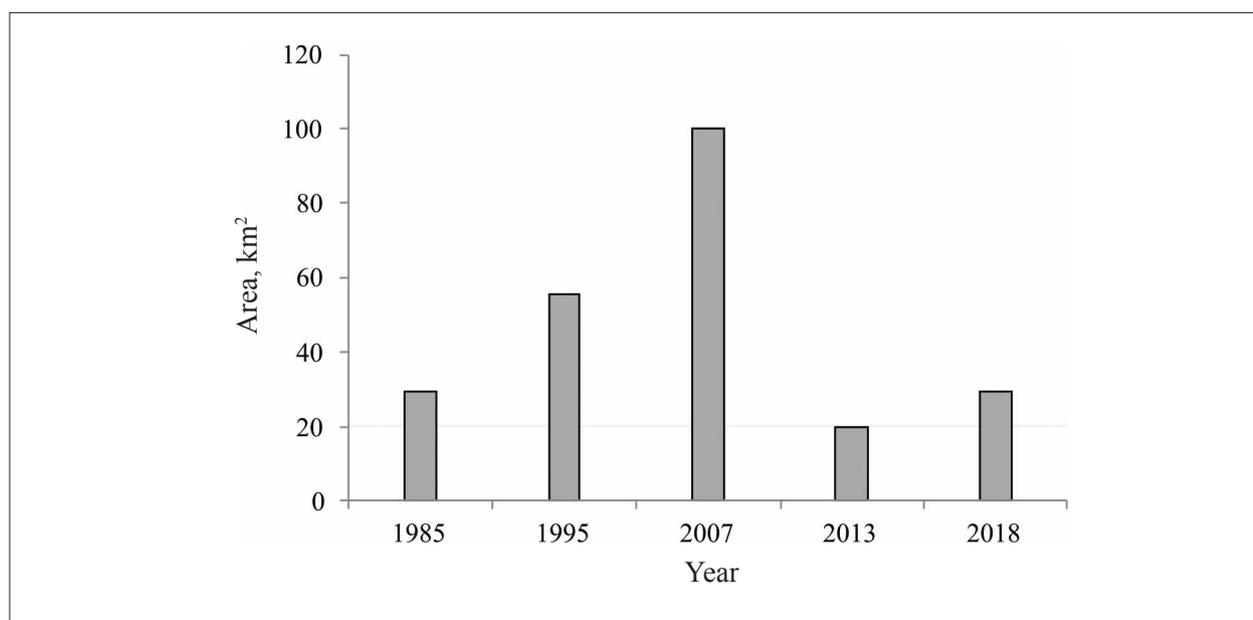


Fig. 3. Changes in Anzali wetland of water body by year, km²

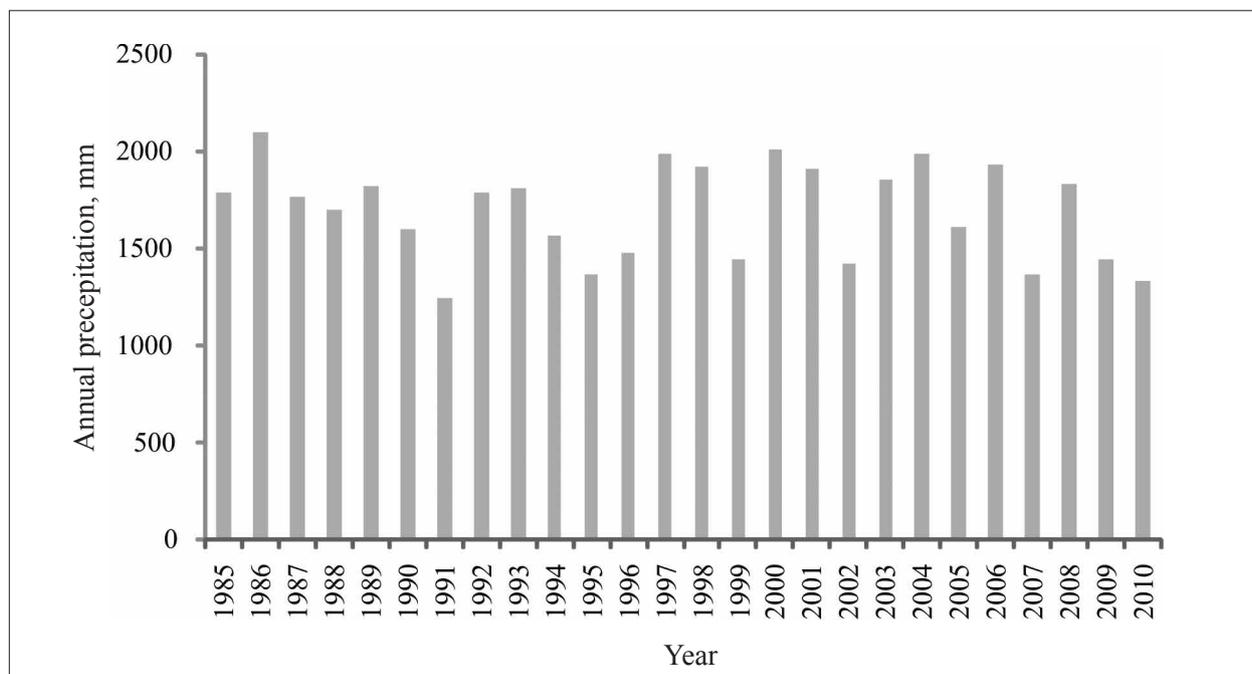


Fig. 4. Annual precipitation from 1985 to 2010 at Bandar-e-Anzali station, mm

vegetation surface and water withdrawal status of the wetlands by the NDVI index in 1985–2018 are shown in Figure 5 (see color tab).

Regard to the vegetation surface and water withdrawal map, in 2018, vegetation cover is less dispersed and less densely populated in the wetland, and in the years 1985 and 2013, vegetation cover was surrounded by the water body. Also, in 2007 and 1985, vegetation cover density of wetland can be seen. For a better study, the NDVI index graph in the years 1985–2018 is also calculated and is shown in Figure 6, and based on the results of the survey on the indice (NDVI), in cases where the wetland area is lower, the wetland vegetation cover density in these areas are less and vice versa. In 2007, the highest average value of the NDVI was achieved, and the lowest was in 2018.

Discussion

The trend of area change based on images (Fig. 2, see color tab) indicates that the western part of the wetland has been aqueous during this period and has not significantly changed. On the other hand, the central part of the wetland had severe fluctuations, and it can be said that 2007 and 2013 had better situation, and in general, the eastern part of the wetland has a small water body.

Due to the Anzali wetland climate, rainfall increases from east to west, and the evaporation also increases from west to east [15]. Also in

terms of topography of the wetland, the rate of water entering the eastern and central parts of the country drains is more than the west, which causes the fluctuations of the water body in the west of the wetland is less [12, 19]. The average drain of 10 major rivers entering the wetland is estimated to be 76 m³/s or 2400 MCM (Million Cubic Meter), this is less in May and June (JAICA 2005). It should be noted that the taken images of this study belonged to this interval and had the same conditions. However, due to the region’s climate (relative frequency of rainfall in the hyrcanian climate) and the relationship between Anzali wetland and Caspian Sea, fluctuations in the Caspian Sea surface affect the Anzali wetland hydrology [20–22]. Figure 7 (see color tab) shows the relationship between the wetland and the Caspian Sea (Retrieved from [23]).

The JICA report also significantly affects the Anzali wetlands’ surface water level, indicating that discharge of river into the wetland had a small effect on wetland water change [24]. In this case, water movement direction in the Anzali wetland in the summer is from the sea to the wetland (water-rise) and reverse in the winter [25].

In the study of Mirzaei [26] in Gomishan wetland, it was observed that in summer, unlike temperature increase and evaporation, the amount of water in the Gomishan wetland increased and in the spring and summer, respectively, there was a receding of water and water-rise on the eastern shore of this wetland. The results showed that the water body of the

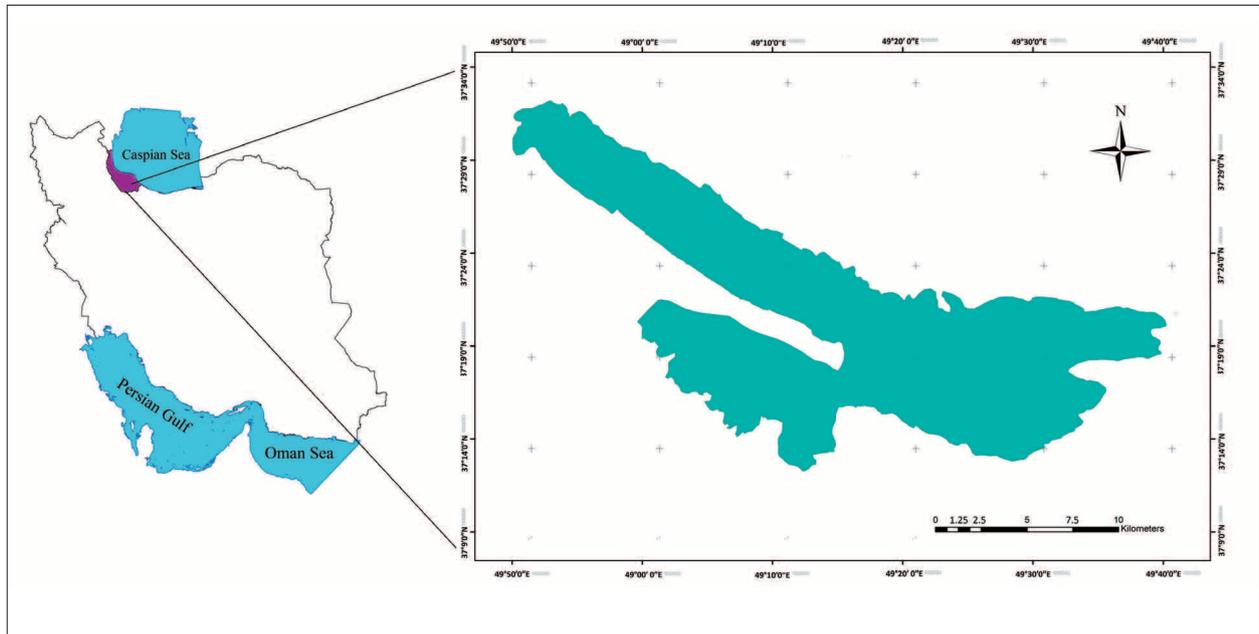


Fig. 1. Anzali International Wetland on the map

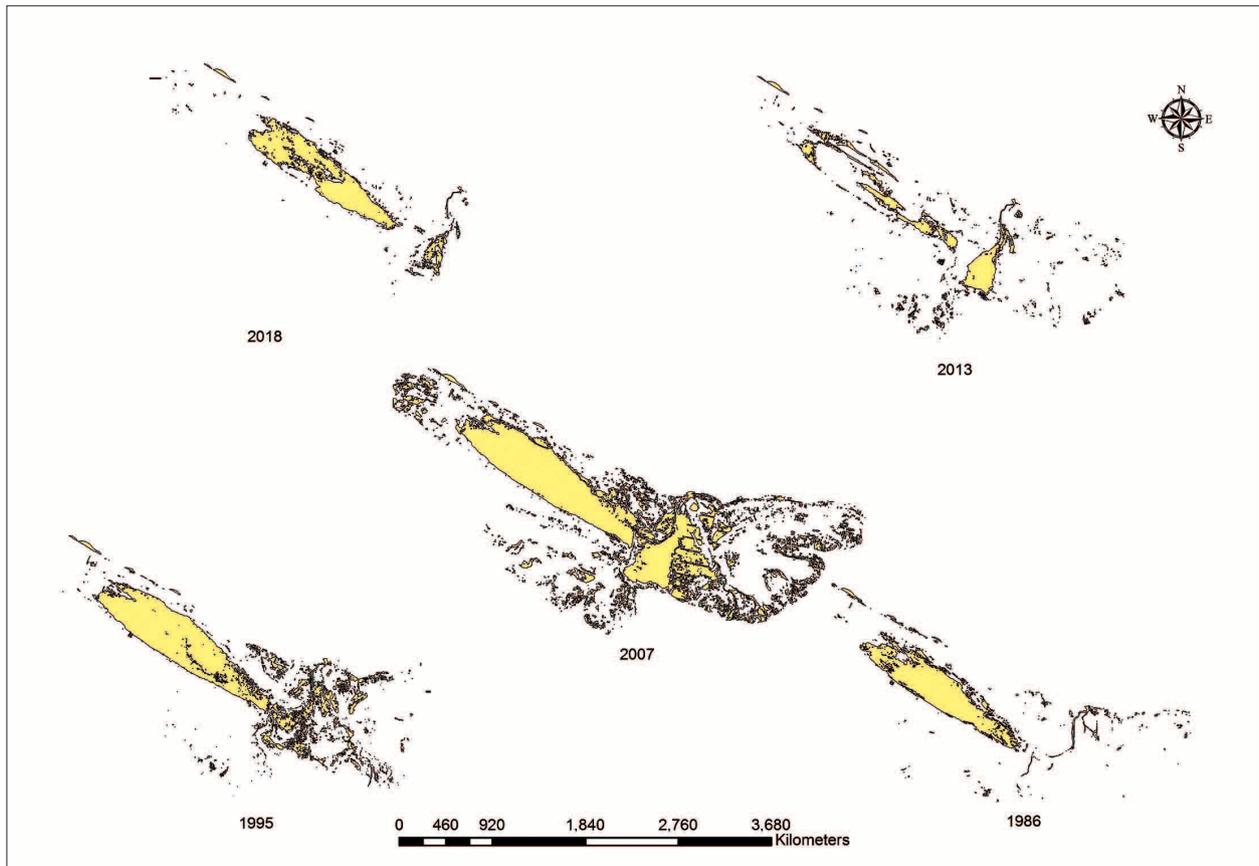


Fig. 2. Changes of water body in the Anzali wetland, by year

A. R. Pirali Zefrehei, M. Fallah, A. Hedayati
“Applying remote sensing techniques to changes
of water body and aquatic
plants in Anzali International Wetland (1985–2018)”. P. 65.

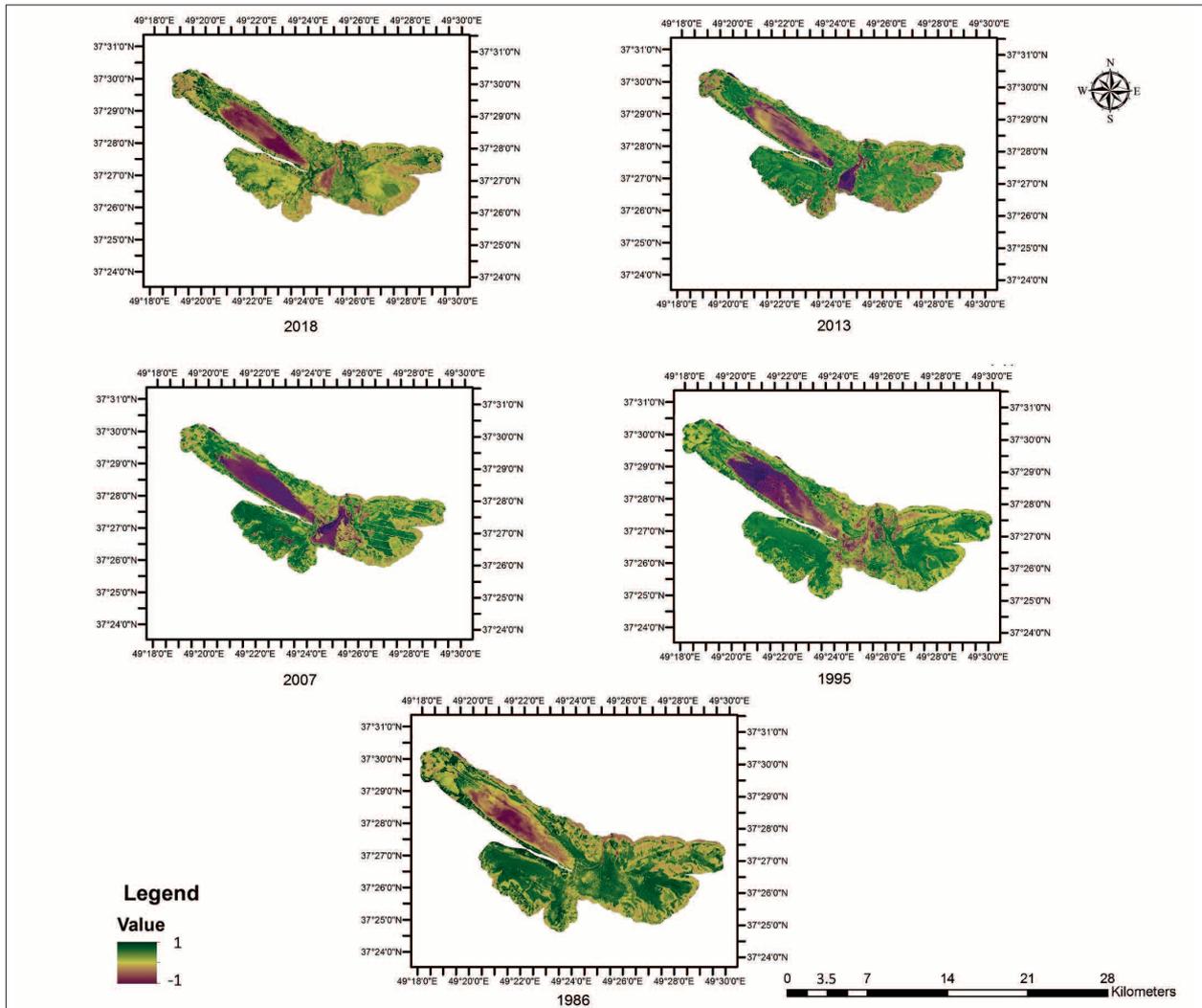


Fig. 5. Changes of NDVI in Anzali wetland, broken down by year

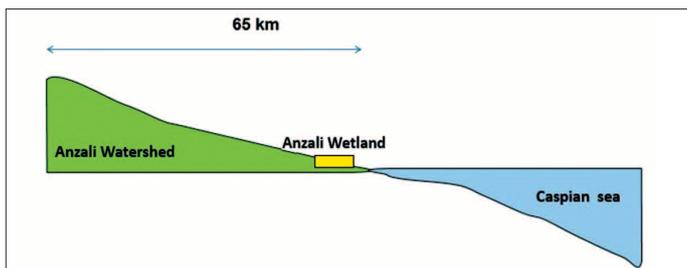


Fig. 7. Relationship of Caspian Sea and Anzali wetland (retrieved from [23])

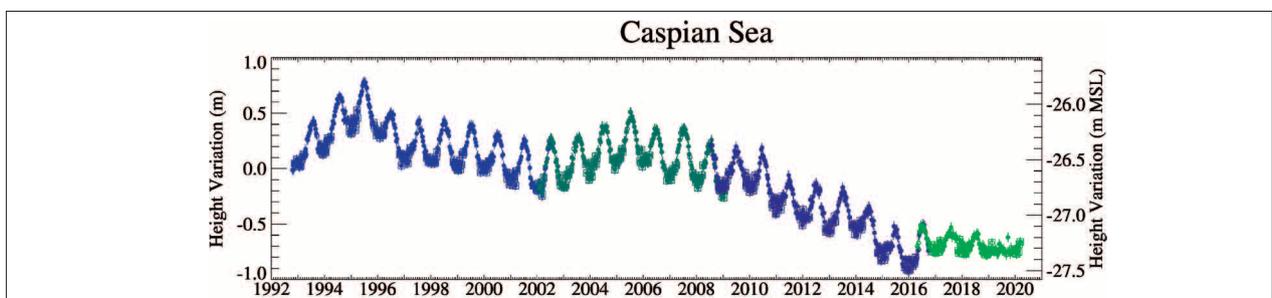


Fig. 8. Changes of sea level in the Caspian Sea 1992–2020 (<https://ipad.fas.usda.gov>)

Anzali wetland in 2007 was the highest despite the decreasing annual precipitation trend in 2007 (based on the data of the Bandar-e-Anzali rainfall station, Fig. 4). Therefore, in order to better investigation, the Caspian Sea surface was examined (Fig. 8, see color tab) (<https://ipad.fas.usda.gov>). It should be noted that the Caspian Sea level is measured at the Bandar-e-Anzali, where the wetland is connected to the sea [15]. Regard to the figure, process of increasing the area of the wetland could be explained. In other words, the level of the Caspian Sea has begun to increase since the middle of the 70's and fluctuations are observed in the 1990s [27].

According to the previous reports [28] on Anzali wetland during the period 1940–1966, the area of the wetland reached from 259 km² in 1940 to 54.3 km² in 1966. On this base, the Caspian Sea level fluctuation is related to the area changing of the water body in the years of the study [28] and the present study. The trend was similar to the depth of the wetland, according to the studies [19], the depth of the western part of the wetland ranged from 11.8 meters in 1921 to 1–1.8 meters in 1974.

In fact, we can identify two periods according to the water body fluctuation: the period of the spread of the wetland (1985–2007), the period of reduction of the water body (from 2013 to today). Other involved factors which could be also as a threat to the wetland include high sedimentation rate of entering rivers into Anzali wetland.

According to statistics [11], 303 thousand tons of sediment is entering the wetland, which has the largest share in the country (upstream and highlands). 50% of which are deposited in the wetland and 50% enter the Caspian Sea [11].

But due to the human structures that have been created in the wetland in recent years (the construction of a bypass and a breakwater 2 in the direction of the outlet of the wetland), this natural process has encountered a problem and, as you can see, in 2013 and 2018, the surface area of water body of the wetland has decreased compare to the same period. According to experts, due to the sediment loading in the wetland, the decline in the depth of the wetland from 4–6 meters in the last few decades has reached less in some areas of the wetland [12]. According to Sabetraftar studies [29], the total sediments deposited in the wetland are estimated to be 539644 tons per year and 75 percent of it deposited. Due to its bulk density, more than 43,000 tons of wetland volumes are lost annually [30].

Hydrological studies also showed that the average sediment of mountainous areas is 110 tons per square kilometer, and in the plain and post area is 200 tons per kilometer, which is the source of more sediments in the wetland from the plains [12, 29].

The survey image of NDVI indexes shows that in the parts of water body of wetlands in 2013 and 2018, vegetation cover can be due to

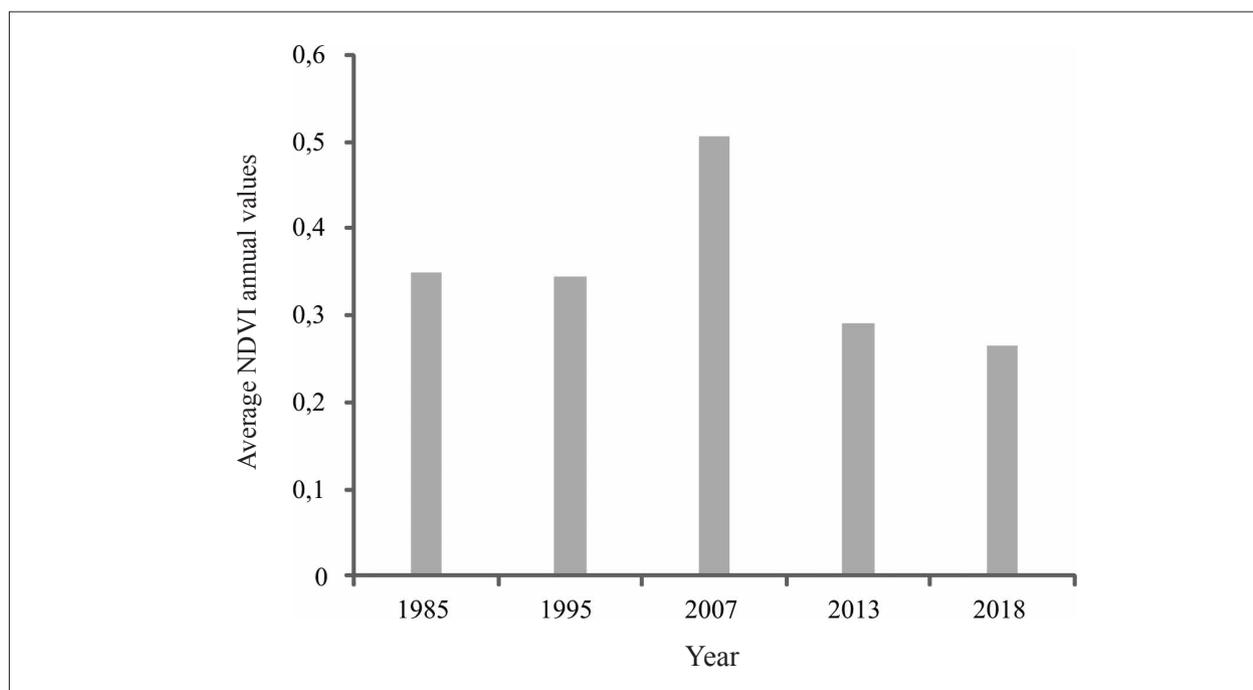


Fig. 6. Average NDVI annual values in the studied years

these environmental changes in the wetland. On the other hand, the growth of aquatic plants in the wetland has been increasing in recent years and the wetland is affected by a non-native species called *Azollafili coloides*, which is more than the other parts of the east and central [12].

Among other issues related to water body and vegetation cover, changes in the uses of wetlands in order to farming and cultivate rice (paddy field) can be mentioned. According to previous studies, the extent of vegetation cover in Anzali wetland depends on changes in the level of the Caspian Sea and its shelf life and influence. According to [19], the growth of plants on the coastline of the wetland increased during the period 1956–1974. For example, the *Trapanatans* trapped around the central part of the wetland, and in the later period, due to the development of emerge plants (*Phragmites* sp. and *Typha* sp.) dropped from the cover and reduced the water body during this period.

Drainage of water of wetland for agriculture and the entry of sediments and nutrients from the Sefid-Rud Basin, has led to an increase in sedimentation and delta building and the growth of macrophytes. Accordingly, after the construction of the Sangsar and Tarik dam from 1966–1985, due to the arrival and volume of high sediments, 1300 hectares was added to the area covered by the (*Phragmites* sp. and *Typha* sp.) and showed in the eastern part of the wetland.

Rainfall is one of the most important factors affecting vegetation, fluctuation and year-to-year variation will affect vegetation cover. In [9], there was a positive correlation between annual precipitation and vegetation cover.

In the study of Afrakhteh [30], the survey of vegetation changes in Hooral-Azim Wetland showed that the amount of rainfall effects in the area of the wetland and vegetation area is prominently evident. In the present study, in 1985, this trend and volatility observed in the following years.

Investigation of aquatic plant surrounding Anzali wetland shows that it is mainly influenced by the area of the water body, not to the precipitation rate. It is better to have vegetation in years where the area of the water body is greater. The growing increase of aquatic plants in the wetland should also be mentioned in this regard. Accordingly, considering that the western part of the wetland has a larger volume, most submerge plants, and vice versa, are often found in floating and emerge plants in the south and east [31]. In

the survey image of the NDVI indexes, we see relatively more areas of southern and eastern wetland densities of vegetation cover. This is evident even though these areas are affected by urban wastewater and agriculture [11].

East of the wetland is the shallowest part of the wetland, and the aquatic plant growth in this part is very high and its depth is 0.8 to 1.5 m. Agricultural, industrial and urban wastewaters in this section have a large share (more than 70%) in contributing to the pollution of the wetland. In the eastern part of the 5 important rivers and drains enter the wetland, which are: Sheyjan, Ramzanbekandeh, Ghan-nadi, Lalehka, Bijroud River [11]. According to the present study, the expansion of farm lands in the margin of Anzali wetland and other activities such as livestock, fishing, the construction of fish farming ponds and other economic activities has led to changes and even aggressions to its bed and its buffer. Due to successive droughts and dam construction in recent years, fluctuations in the level of Caspian Sea water and unauthorized drilling and uncontrolled exploitation of groundwater resources and the construction of irregular watertight networks have caused the drying of the bed and receding of the wetland. Considering that the listed of Montreux Record is the wetland, in such a situation, it is necessary to seriously protect the buffer and determine its extent, and the fundamental consideration of changing human behavior in relation to the right to use buffer wetland, as a major dilemma and concern for water authorities is mentioned.

Conclusions

Inland waters, such as wetlands, are considered as sensitive ecosystems, which sustainable exploitation is possible only through adopting an appropriate environmental approach.

Considering that Iran is one of the dry countries, it is necessary to develop water resources that are usable and to maintain and improve their quality. Therefore, the knowledge of the dynamics of these resources provide the development of appropriate policies along to timely extracting information to minimize damage to these resources. The results of this study showed the effectiveness of this tool with the observation of NDWI and NDVI indices in identifying critical points and historical changes of Anzali wetland and better understanding of the dynamic conditions of the wetland during a 33-year period and can be used to adopt appropriate management

and improve wetlands as a template for being used in other water sources.

We thank Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources (GAU), Gorgan, Iran, for its support.

References

1. Tiner R.W. NWI Plus: geospatial database for watershed-level functional assessment // National wetlands newsletter. 2010. V. 32. P. 4–7.
2. Dahl T.E. Status and trends of wetlands in the conterminous United States 2004 to 2009 // Washington, D.C.: U.S. Dept. of the Interior, U.S. Fish and Wildlife Service, Fisheries and Habitat Conservation, 2011. 108 p.
3. Li J., Bai Z., Ling Z., Zongming W., Kaishan S. Current status and prospect of researches on wetland monitoring based on remote sensing // Progress in Physical Geography. 2007. V. 26 (4). P. 33–43. doi: 10.11820/dlxjz.2007.01.004
4. Ma F., Wang Q., Zhang M. Dynamic changes of wetland resources based on MODIS and Landsat image data fusion // Journal on Image and Video Processing. 2018. Article No. 63. doi: 10.1186/s13640-018-0305-7
5. Jin H., Huang C., Lang M.W., Yeo I.Y., Stehman S.V. Monitoring of wetland inundation dynamics in the Delmarva Peninsula using Landsat time-series imagery from 1985 to 2011 // Remote Sensing of Environment. 2017. V. 190. P. 26–41. doi: 10.1016/j.rse.2016.12.001
6. Özemi S.L., Bauer M.E. Satellite remote sensing of wetlands // Wetlands Ecology and Management. 2002. V. 10. P. 381–402. doi: 10.1023/A:1020908432489
7. Baker C., Lawrence R., Montagne C., Patten D. Mapping wetlands and riparian areas using Landsat ETM+ imagery and decision-tree-based models // Wetlands. 2006. V. 26. P. 465–474.
8. Mac-Millan D.K., Splichal D.E. A review of field technologies for long-term monitoring of ordnance-related compounds in groundwater. Environmental Chemistry Branch, Environmental Laboratory, US Army Engineer Research and Development Center, Omaha, 2005. 60 p.
9. Thakur J.K., Srivastava P.K., Singh S.K., Vekery Z. Ecological monitoring of wetlands in semi-arid region of Konya closed Basin, Turkey // Regional Environmental Change. 2012. V. 12. P. 133–144. doi: 10.1007/s10113-011-0241-x
10. Jones K., Lanthier Y., van der Voet P., van Valkengoed E., Taylor D., Fernández-Prieto D. Monitoring and assessment of wetlands using earth observation: The GlobWetland project // Journal of Environmental Management. 2009. V. 90. No. 7. P. 2154–2169. doi: 10.1016/j.jenvman.2007.07.037
11. Ministry of Energy. Surveying the Determination of Floodway and buffer of Anzali Wetland (Environmental Report), Iran Water Resources Management Company. 2011.
12. Mirzajani A.R. Limnological survey of Anzali wetland data during 1990–2003 by use of GIS system (Report No. 2009.111). Ministry of Jihad-e-agriculture, Agricultural research education & extension organization, Iranian fisheries research organization, 2009. 123 p.
13. Evans M.I. Important bird areas in the Middle East. Cambridge, UK, Bird Life International, 1994. 410 p.
14. Azari F. Determination of the buffer zone of Anzali Wetland, Iran. Tehran. Environmental Protection Agency, 2009. 105 p.
15. The Wetland Book_ II_ Distribution, Description and Conservation / Eds. C.M. Finlayson, R. Milton, C. Prentice, N.C. Davidson. Springer Nature Press, 2018. 1966 p.
16. Khattab M.F.O., Merkel B.J. Application of Landsat 5 and Landsat 7 images data for water quality mapping in Mosul Dam Lake, Northern Iraq // Arabian Journal of Geosciences. 2013. V. 7. No. 9. P. 3557–3573. doi: 10.1007/s12517-013-1026-y
17. Chao Rodríguez Y., Anjoumi A., Domínguez Gómez J.A., Rodríguez Pérez D., Rico E. Using Landsat image time series to study a small water body in Northern Spain // Environmental Monitoring and Assessment. 2014. V. 186. P. 3511–3522. doi: 10.1007/s10661-014-3634-8
18. Azimi Yancheshmeh R., Riyahi Bakhtiari A.R., Savabieasfahani M. Oil contamination in surface sediment of Anzali Wetland in Iran is primarily even carbon number n-alkanes // Environmental Monitoring and Assessment. 2017. V. 189. Article No. 589. doi: 10.1007/s10661-017-6294-7
19. Kimball K., Kimball S. Limnology studies of Anzali Wetland. Technical Report. Department of Environment of Iran. Tehran, 1974. 114 p.
20. Mescherskaya A.V., Aleksandrova N.A. Caspian Sea level forecast from meteorological data // Russian Meteorology and Hydrology. 1993. V. 3. P. 52–60.
21. Nasrollahzadeh S.H., Bin Din Z., Yeok Foong S., Makhloogh A. Trophic status of the Iranian Caspian Sea based on water quality parameters and phytoplankton diversity // Continental Shelf Research. 2008. V. 28. P. 1153–1165. doi: 10.1016/j.csr.2008.02.015
22. Caspian Environment Program (CEP). Regional action plan for protection of Caspian habitats, CEP. Iran, Tehran, 1998. 276 p.
23. Bagherzadeh Karimi M. Results of ecological management project of Anzali Wetland // Workshop on wetlands management and engineering conference. Tehran, 2011. 15 p.
24. Japan International Cooperation Agency, “JICA”. Integrated management for Anzali Wetland. Tehran, Department of Environment of Iran, 2005. 182 p.
25. Anzali Jihad-e-agriculture Department. Report on the impact of Caspian Sea water fluctuations on coastal agricultural lands. Iran, Anzali Jihad-e-agriculture Department Press, 2007. 95 p.
26. Mirzaei F. Investigation of the boundary of coastal area of Gomishan wetland using benthic fauna using GIS

(M.Sc. Thesis). Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran, 2012. 130 p.

27. Nemati Kutenae M., Shahnazari A., Fazoula R., Aghajaneh Mazandarani Gh., Perraton E. Effects of Caspian Sea water level fluctuations on existing drains // Caspian Journal of Environmental Sciences. 2011. V. 9. No. 2. P. 169–180.

28. Holčík J., Oláh J. Fish, fisheries and water quality in Anzali Lagoon and its watershed. Report prepared for the project – Anzali Lagoon productivity and fish stock investigations. Food and Agriculture Organization, Rome, 1992. 109 p.

29. Sabetraftar K. Anzali Wetland Protection and Restoration Project (Phase III). Environmental Protection Agency of Guilan and Guilan University, 1999. 570 p.

30. Afrakhteh M. Dynamics of vegetation in the Hoor-al Azim wetland using remote sensing (M.Sc. Thesis) // Khoramshahr University of Marine Science and Technology Faculty of Marine natural resources Department of Environment, Iran. 2014. 115 p.

31. Nezami Sh. Bacterioplankton of Anzali Lagoon (Quantitative Survey) // Iranian Journal of Fisheries Science. 1995. V. 4. No. 1. P. 46–63 (in Persian). doi: 10.22092/isfj.1995.116248



УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!



ИБ Коми НЦ
УрО РАН

**Приглашаем Вас принять участие в работе
XVI Всероссийской научно-практической конференции
с международным участием «Экология родного края:
проблемы и пути их решения», которая состоится в г. Кирове
27–28 апреля 2021 г.**

Программа включает проведение:

1. XVI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экология родного края: проблемы и пути их решения» (27–28 апреля 2021 г.).

Конференция будет проходить в гибридном формате: очное участие и online. Работа конференции включает проведение пленарного заседания и секций.

Основные направления работы конференции:

1. Экологические проблемы региона.
2. Экологический мониторинг состояния окружающей среды.
3. Химия и экология почв.
4. Экология микроорганизмов.
5. Биология и экология растений.
6. Биология и экология животных.
7. Цифровые технологии в экологии.
8. Экологическая этика и культура в современном обществе.

2. Регионального молодёжного конкурса экологических плакатов «Моя чистая страна» (27 апреля 2021 г.).

Мероприятия конференции организуют и проводят ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» совместно с Институтом биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН.

Информация о конференции и конкурсе, регистрационная форма участника и требования к оформлению материалов размещены на сайте
<http://envjournal.ru/ecolab/knf.php>

Контакты оргкомитета:

e-mail: confbioeco@gmail.com, тел. (8332)37-02-77

Адсорбция ионов цинка почвами Удмуртской Республики

© 2021. М. А. Шумилова, к. х. н., с. н. с., В. Г. Петров, д. х. н., в. н. с.,
Удмуртский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения РАН,
426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34,
e-mail: mashumilova@mail.ru

Полученные экспериментальные изотермы поглощения ионов цинка верхними гумусированными горизонтами типичных почв Удмуртии были аппроксимированы несколькими моделями, широко применяющимися для описания процессов адсорбции тяжёлых металлов почвами: моделью неограниченной адсорбции Фрейндлиха, моделью Лэнгмюра для ограниченной адсорбции на монослое, а также моделью Дубинина–Радушкевича для адсорбции на тонкопористых сорбентах. Установлено, что все три модели достаточно успешно описывают процесс фиксации почвами поллютанта. Определены константы изотерм: константа адсорбции Лэнгмюра K_L меньше всего у дерново-карбонатной почвы и максимальна у дерново-сильнопodzolистой супесчаной почвы; константа равновесия уравнения Фрейндлиха также фиксирует минимальную величину у дерново-карбонатной почвы и максимальную – у дерново-сильнопodzolистой супесчаной почвы. Константа k модели Дубинина–Радушкевича имеет максимальные величины у podzolistых почв, уменьшаясь у дерново-карбонатной и далее у серой лесной почвы по аналогии с другими моделями. Большое сродство к цинку, зафиксированное у дерново-карбонатной и серой лесной почв, обусловлено протеканием процесса по ионообменному механизму и преобладанием химической природы сорбции. Адсорбция цинка podzolistыми почвами является преимущественно физической.

Ключевые слова: адсорбция, ионы цинка, изотерма Лэнгмюра, изотерма Фрейндлиха, изотерма Дубинина–Радушкевича, константы адсорбции.

Zinc ion adsorption by soils of the Republic of Udmurtia

© 2021. М. А. Shumilova ORCID: 0000-0001-5582-0258*
V. G. Petrov ORCID: 0000-0002-8847-1899*
Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
34, T. Baramzinoy St., Izhevsk, Russia, 426067,
e-mail: mashumilova@mail.ru

The purpose of this work is to study the processes of absorption of zinc ions by the soils of the Udmurt Republic using various adsorption models. The upper humified horizons of four soil types in Udmurtia were chosen as the object of study: sod-strongly-podzolic sandy loam, sod-highly podzolic slightly washed, sod-carbonate slightly washed and gray forest podzolic. The equilibrium concentration of zinc ions in the soil filtrate was determined by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization.

To interpret the experimental data, classical Langmuir model were used for limited adsorption on the monolayer and Freundlich model for unlimited adsorption, as well as the Dubinin–Radushkevich model for adsorption on fine-porous sorbents.

The Langmuir adsorption constant K_L is the least in sod-carbonate soil (51446 dm³/mol) and maximum in sod-strong-podzolic sandy loam soil (609811 dm³/mol); gray forest (155524 dm³/mol) and sod-strongly podzolic heavy loam soils (235937 dm³/mol) occupy an intermediate position. The equilibrium constant of the Freundlich equation fixes the minimum value for sod-carbonate soil (638 dm³/mol) and the maximum value for sod-strongly podzolic sandy soil (14083156 dm³/mol).

The constant k from the Dubinin – Radushkevich equation has maximum values for podzolic soils (0.0125 mol²/kJ), decreasing for sod-carbonate (0.0063 mol²/kJ) and further for gray forest soil (0.0050 mol²/kJ) similar to the Langmuir model. The calculated values of the free energy of adsorption of gray forest and sod-carbonate soils exceed 8 kJ/mol, therefore, the process has the chemical nature of the interaction between the soil absorbing complex and the pollutant ion, while physical adsorption is characteristic for sod-podzolic soils.

The data obtained indicate the fixation of zinc ion by the soils, which should be taken into account when making environmental forecasts and developing measures to reduce or eliminate toxic pollutants.

Keywords: adsorption, zinc ion, Langmuir isotherm, Freundlich isotherm, Dubinin–Radushkevich isotherm, adsorption constants.

Удмуртская Республика – это промышленно развитый регион России, в котором велико влияние на природу и, в частности, на почву предприятий металлургической и металлообрабатывающей промышленности, энергетического комплекса, а также продуктов сжигания нефти и нефтепродуктов, бензина, угля, твёрдых бытовых отходов, осадков канализационных сточных вод. Проблема загрязнения почвы соединениями цинка имеет важный экологический аспект: с одной стороны, это необходимый микроэлемент, поскольку он принимает активное участие в биохимических процессах, с другой стороны, для экосистемы – это высокотоксичный элемент техногенного происхождения (первый класс опасности) [1]. Целью данной работы является изучение процессов поглощения ионов цинка почвами Удмуртской Республики с использованием различных моделей адсорбции.

Материалы и методика исследования

В качестве объекта исследования были выбраны верхние гумусированные горизонты четырёх типов почв Удмуртии: дерново-сильнопodzолистой супесчаной, дерново-сильнопodzолистой слабосмытой, дерново-карбонатной выщелоченной слабосмытой и серой лесной опodzоленной, агрохимические характеристики которых представлены в таблице 1. Сорбцию ионов цинка пахотными горизонтами изучали в лабораторных условиях статически. Отбор, транспортировка и хранение почвенных образцов для проведения экоаналитических исследований осуществ-

ляли согласно стандартам [2, 3]. Пробоподготовку почвенных образцов и определение их агрохимических показателей проводили в соответствии с требованиями стандартных методов [4]. Значение pH почвенных фильтратов устанавливали потенциометрическим методом на иономере И-160 МИ; точность определения не превышает 0,1%.

Исходные растворы иона цинка с содержанием металла 40 мг/дм³ готовили растворением навески кристаллогидрата соли ZnSO₄ · 7H₂O квалификации «ч. д. а.», точную концентрацию раствора определяли спектроскопически. Воздушно-сухие почвенные образцы массой 20 г, измельчённые до размера частиц < 0,1 мм, помещали в колбы и добавляли по 180 мл растворов с концентрацией цинка 2; 5; 10; 15; 20; 30; 40 мг/дм³. Колбы с суспензиями периодически взбалтывали в течение двух дней, после чего почвенный фильтрат центрифугировали 10 мин со скоростью 2500 об./мин.

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на приборе «Shimadzu-AA7000» (Япония) в надосадочной жидкости определяли равновесную концентрацию ионов цинка по стандартной методике М-02-902-125-2005 [5]. Реактивы, используемые для спектрального анализа, имели квалификацию «о. с. ч.». Количество поглощённых ионов находили по разности между исходными и равновесными концентрациями. Все экспериментальные точки получены в трёх повторностях, приведённые данные являются их средними величинами; относительное значение стандартного отклонения находится в пределах 6,0%.

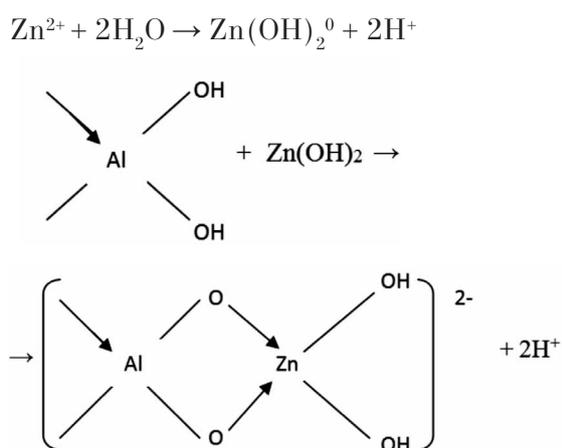
Таблица 1 / Table 1

Основные агрохимические параметры почвенных образцов
The main agrochemical parameters of soil samples

Тип почвы Soil type	Гранулометрический состав Granulometric composition	Гигроскопическая влага Hygroscopic moisture	Гумус, % Humus, %	pH		pH _{H₂O} после обработки after processing
				H ₂ O	KCl	
Дерново-сильнопodzолистая Sod strongly podzolic	супесчаная sandy	2,65	7,69	6,22	5,58	0,168
	тяжелосуглинистая heavy loamy	2,68	1,58	6,23	5,22	-0,073
Дерново-карбонатная выщелоченная Sod-carbonate leached	тяжелосуглинистая heavy loamy	2,51	3,28	6,63	5,57	0,197
Серая лесная опodzоленная Grey forest podzol	тяжелосуглинистая heavy loamy	2,49	4,74	6,41	5,37	-0,055

Результаты и обсуждение

Для объяснения уменьшения величины рН, происходящей при взаимодействии ионов цинка с дерново-сильнопodzолистой слабосмытой и серой лесной почвами (табл. 1), автором [6], учитывая [7], был предложен следующий механизм реакций. Ион цинка образует растворимый гидроксокомплекс, который затем присоединяется к минеральной частице почвенного поглощающего комплекса (ППК), достраивая октаэдрический слой. При этом в раствор выделяются ионы водорода, приводя к уменьшению величины рН, что подтверждается [8, 9]:



С учётом формы равновесных кривых для интерпретации опытных данных (рис.) использовали классические модели Лэнгмюра для ограниченной адсорбции на монослое и Фрейндлиха – для неограниченной адсорбции, а также модель Дубинина–Радускевича для адсорбции на тонкопористых сорбентах.

Константы уравнения изотермы Лэнгмюра [10] K_L – коэффициент Лэнгмюра и A_{\max} – ёмкость монослоя, рассчитанные методом наименьших квадратов, представлены в таблице 2. В соответствии с уравнением Лэнгмюра, чем больше A_{\max} и меньше величина K_L , тем лучшим сорбентом является вещество. Максимум адсорбции Лэнгмюра A_{\max} фиксирует достаточно большой интервал вариативности среди исследованных образцов почв (табл. 2). Самой высокой адсорбционной способностью обладает дерново-карбонатная почва, а наименьшей величиной характеризуются дерново-сильнопodzолистые почвы. Константа адсорбции Лэнгмюра K_L , связанная с энергией адсорбции поверхностью почвы ионов цинка, меньше всего у дерново-карбонатной почвы и максимальна у дерново-сильнопodzолистой

супесчаной почвы; серая лесная и дерново-сильнопodzолистая слабосмытая почвы занимают промежуточное положение; подобные закономерности отмечены в работе [11]. Это означает, что в дерново-карбонатной почве цинк менее жёстко закреплён на её поверхности, поскольку при условии занятости цинком только малой доли общих адсорбционных центров, эти центры более активны и имеют большую энергию связи. Высокие значения коэффициентов корреляции r линейной регрессии показывают, что модель Лэнгмюра вполне пригодна для описания процесса адсорбции исследуемыми почвами ионов цинка.

Степень сродства между сорбентом и адсорбатом может быть оценена и по величине безразмерного коэффициента разделения R_L [12, 13], определяемого с использованием коэффициента K_L . Как видно из данных таблицы 2, все исследованные типы почв обладают условиями, способствующими протеканию адсорбционного процесса по отношению к иону цинка ($0 < R_L < 1$). Следует отметить, что у дерново-сильнопodzолистой супесчаной почвы $R_L \approx 0$, что свидетельствует о необратимости процесса адсорбции, при этом почва характеризуется наименьшим количеством адсорбционных центров с самым высоким сродством к ионам цинка, что, по нашему мнению, может быть обусловлено самым высоким содержанием гумусовых веществ (табл. 1) по сравнению с остальными почвами.

Модель Фрейндлиха [14] для сорбентов с неоднородной поверхностью предполагает, что в первую очередь заполняются сорбционные центры с более сильной связывающей способностью и прочность поглощения уменьшается с увеличением степени заполнения. Определённые нами методом наименьших квадратов по экспериментально полученным изотермам константа равновесия K_F и эмпирический показатель степени уравнения Фрейндлиха n представлены в таблице 3, согласуются с данными авторов [15]. Уравнение изотермы Фрейндлиха в линеаризованной форме успешно описывает сорбцию цинка для четырёх типов изученных почв. Статистическая значимость коэффициента корреляции r зависимости $\lg A$ от $\lg C$, являясь критерием качества подгонки экспериментальных данных, во всех случаях имеет высокие значения (табл. 3). Параметр K_F , являющийся мерой удерживающей способности почвы также, как и в варианте параметров модели Лэнгмюра, фиксирует минимальную величину у дерново-карбонатной почвы и максималь-

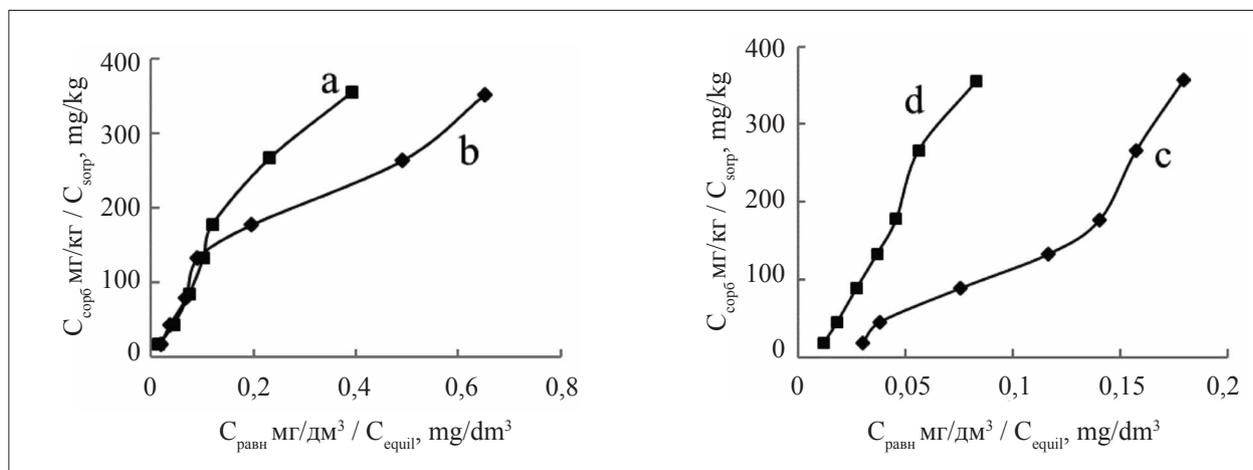


Рис. Сорбция цинка почвами: а – дерново-карбонатной; б – серой лесной; с – дерново-сильнопodzолистой слабосмытой; д – дерново-сильнопodzолистой супесчаной
Fig. Zinc sorption by soils: a – sod-carbonate; b – grey forest; c – sod-highly podzolic slightly washed; d – sod-strongly podzolic sandy loam

Таблица 2 / Table 2

Параметры модели Лэнгмюра для адсорбции цинка четырьмя типами почв
 Langmuir model parameters for zinc adsorption by four soil types

Тип почвы Soil type	A_{max} , моль/кг mol/kg	K_L , дм ³ /моль dm ³ /mol	r	R_L
Дерново-сильнопodzолистая супесчаная Sod-highly podzolic sandy loam	0,003	609811	0,969	0,051
Дерново-сильнопodzолистая слабосмытая Sod-highly podzolic slightly washed	0,003	235937	0,934	0,122
Дерново-карбонатная / Sod-carbonate	0,025	51446	0,996	0,389
Серая лесная / Grey forest	0,008	155524	0,988	0,174

Таблица 3 / Table 3

Параметры модели Фрейндлиха для адсорбции цинка почвами Удмуртии
 Parameters of the Freundlich model for zinc adsorption by Udmurtia soils

Тип почвы Soil type	K_F , дм ³ /моль dm ³ /mol	n	r
Дерново-сильнопodzолистая супесчаная Sod-highly podzolic sandy loam	14083156	0,632	0,992
Дерново-сильнопodzолистая слабосмытая Sod-highly podzolic slightly washed	545758	0,689	0,979
Дерново-карбонатная / Sod-carbonate	638	1,046	0,989
Серая лесная / Grey forest	45976	1,291	0,969

ную – у дерново-сильнопodzолистой супесчаной почвы. По мере заполнения активных центров поверхности энергия связи ППК–ион цинка уменьшается у дерново-карбонатной и серой лесной почв, а у podzолистых почв она возрастает (табл. 2). В изученной области концентраций цинка изотерма Фрейндлиха несколько лучше подходит для описания адсорбции: средние корреляции составляют 0,983 по сравнению с 0,970 для изотермы Лэнгмюра. Таким образом, сорбция цинка

близка к изотермам как Лэнгмюра, так и Фрейндлиха.

Несмотря на широкое применение классических моделей адсорбции [16], они не предоставляют никакой информации о самом механизме адсорбции, для изучения которого нами были проверены равновесные данные с помощью модели изотермы Дубинина–Радужкевича [17, 18]. Данная модель указывает на природу адсорбции адсорбата на адсорбенте и может быть использована для расчёта

Таблица 4 / Table 4

Параметры модели Дубинина–Радушкевича и величина свободной энергии адсорбции ионов цинка почвами Удмуртии
Parameters of the model Dubinin–Radushkevich and the value of free energy of adsorption of zinc ions by soils of Udmurtia

Тип почвы Soil type	A_{\max} , моль/кг mol/kg	k , моль ² /кДж mol ² /kJ	r	E , кДж/моль kJ/mol
Дерново-сильнопodzолистая супесчаная Sod-highly podzolic sandy loam	0,0068	0,0092	0,994	7,37
Дерново-сильнопodzолистая слабосмытая Sod-highly podzolic slightly washed	0,0374	0,0125	0,998	6,32
Дерново-карбонатная / Sod-carbonate	0,9660	0,0063	0,991	8,91
Серая лесная / Grey forest	0,2993	0,0050	0,977	10,03

средней свободной энергии адсорбции [19]. По величине свободной энергии адсорбции E можно судить физическим или химическим процессом является взаимодействие между ионами цинка с активными центрами почвенной поверхности. При значении $E < 8$ кДж/моль происходит физическая адсорбция; при $8 < E < 16$ кДж/моль – хемосорбция.

В таблице 4 представлены значения констант модели Дубинина–Радушкевича, полученные методом наименьших квадратов. Высокие значения коэффициента корреляции r свидетельствуют, что модель Дубинина–Радушкевича также вполне пригодна для описания процесса сорбции ионов цинка исследуемыми почвами. Максимумы адсорбции, рассчитанные по данной модели, снижались в той же последовательности, что и по модели Лэнгмюра: от дерново-карбонатной почвы к дерново-подзолистым, серая лесная почва занимает промежуточное положение. Константа k , характеризующая энергию связи ППК с цинком, имеет максимальные величины у подзолистых почв, уменьшаясь у дерново-карбонатной и далее у серой лесной почвы по аналогии с моделью Лэнгмюра.

Рассчитанные величины свободной энергии адсорбции серой лесной и дерново-карбонатной почв (табл. 4) превышают 8 кДж/моль, следовательно, процесс протекает по ионообменному механизму и имеет химическую природу взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Согласно полученным данным, у дерново-подзолистых почв адсорбция носит физический характер ($E < 8$ кДж/моль), однако у дерново-сильнопodzолистой супесчаной почвы величина E приближается к 8,0 кДж/моль, свидетельствуя о приближении механизма адсорбции к ионообменному процессу, что обусловлено, по нашему мнению, высоким содержанием гумуса. Полученные данные нашли экспериментальное под-

тверждение: период полувыведения металла из исследованных почв лежит в диапазоне от сотни до нескольких тысяч лет [20].

Заклучение

Проведённые исследования показали, что все три модели адсорбции пригодны для описания процесса сорбции ионов цинка типичными почвами Удмуртии. В модели Лэнгмюра величины A_{\max} достаточно близки для всех исследованных почв, а у констант сродства K_L разница между поглотительной способностью почв более заметна. Таким образом, экстенсивная характеристика в модели адсорбции Лэнгмюра – максимальная адсорбция (A_{\max}) является менее чувствительным параметром, чем интенсивная характеристика процесса – константа адсорбционного равновесия (K_L). Уравнение изотермы Фрейндлиха успешно описывает сорбцию ионов цинка в исследованном диапазоне их концентраций почвенными образцами: средние корреляции составляют 0,983 по сравнению с 0,970 для изотермы Лэнгмюра. Согласно обеим моделям адсорбции, исследуемые типы почв располагаются в следующем порядке по уменьшению поглотительной способности ионов цинка: от дерново-карбонатной почвы к дерново-сильнопodzолистым почвам, серая лесная – занимает промежуточное положение. Адсорбция цинка дерново-карбонатной и серой лесной почвами протекает по обменному механизму и имеет преимущественно химическую природу взаимодействия между ППК и ионом-поллютантом, в то время как для дерново-подзолистых почв характерно преобладание физической адсорбции. Полученные данные свидетельствуют о фиксации почвами ионов цинка и возможности их длительного нахождения в составе почвенного покрова, что необходимо учитывать при экологичес-

ких прогнозах и разработке мероприятий по снижению или ликвидации загрязнения токсикантами.

References

1. Vodyanitsky Yu.N. Heavy metals and metalloids in soils. Moskva: GNU Pochvennyy institut im. V.V. Dokuchayeva RASKHN, 2008. 84 p. (in Russian).
2. GOST 17.4.3.01-83. Nature conservancy. Soils. General requirements for sampling. Moskva: IPK Izd-vo Standartov, 2004. 4 p. (in Russian).
3. GOST 28168-89. Sampling. Moskva: Standartinform, 2008. 7 p. (in Russian).
4. Arinushkina E.V. Guide to chemical analysis of soil. Moskva: Izd-vo MGU, 1970. 487 p. (in Russian).
5. М-03-505-119-03. Methods of quantitative chemical analysis. Determination of metals in drinking, mineral, natural, waste water and precipitation by atomic absorption method. Sankt-Peterburg, 2005. 28 p. (in Russian).
6. Ladonin D.V. Features of the specific sorption of copper and zinc by some soil minerals // Pochvovedeniye. 1997. No. 12. P. 1478–1485 (in Russian).
7. Wear J.I., White J.L. Potassium fixation in clay minerals as related to crystal structure // Soil Sci. 1951. V. 71. No. 1. P. 1–14.
8. Kurdi F., Doner H.E. Zinc and copper sorption and interaction in soils // Soil Science Society of America Journal. 1983. V. 47. No. 5. P. 873–876. doi: 10.2136/sssaj1983.03615995004700050006x
9. Reddy M.R., Dunn S.J. Distribution coefficients for nickel and zinc in soils // Environmental Pollution (Series B). 1986. V. 11. No. 4. P. 303–313.
10. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids // J. Am. Chem. Soc. 1916. V. 38. No. 11. P. 2221–2295.
11. García-Miragaya J., Dávalos M. Sorption and desorption of Zn on Ca-kaolinite // Water, Air and Soil Pollution. 1986. V. 27. No. 3–4. P. 217–224. doi: 10.1007/BF00649402
12. Hubbe M.A., Hasan S.H., Ducoste J.J. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 1. Metals // BioResources. 2011. V. 6 (2). P. 2181–2287. doi: 10.15376/biores.6.2.2161-2287
13. Subhashin G., Pant K.K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina // Separation and Purification Technology. 2005. V. 42. P. 265–271. doi: 10.1016/j.seppur.2004.09.001
14. Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution // J. Phys. Chem. 1906. V. 57. P. 385–471.
15. Kuo S., Mikkelsen D.S. Zinc adsorption by two alkaline soils // Soil Science. 1979. V. 128. No. 5. P. 274–279. doi: 10.1007/BF02143030
16. Shumilova M.A., Petrov V.G. Adsorption models for describing the equilibrium in the arsenite-ion-soil system // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 4. P. 32–38 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-4-032-038
17. Dubinin M.M., Radushkevich L.V. On the equation of the characteristic curve for active coals // Dokl. AN SSSR. 1947. V. 55. P. 331–334 (in Russian).
18. Dubinin M.M., Zaverina E.D., Radushkevich L.V. Modern state of the theory of the volume filling of micropores of carbon adsorbents // ZhFCh. 1991. No. 1. P. 9–30 (in Russian).
19. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Rodionova M.V., Modina E.A. Sorption of zinc ions by products containing cellulose and protein components // Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2009. V. 52. No. 3. P. 27–31 (in Russian).
20. Novikova N.V., Petrov V.G., Shumilova M.A. Determination of the parameters of the mobility of zinc ions in the polluted soil layer // Khimicheskaya fizika i mezoskopiya. 2017. V. 19. No. 2. P. 306–312 (in Russian).

**Фаунистическая характеристика и данные мониторинга
позвоночных животных на территории
государственного природного заказника «Былина»**

© 2021. В. М. Рябов¹, ст. преподаватель,

Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,

¹Вятский государственный университет,

610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

²Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,

167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

e-mail: ryapitschi@yandex.ru

На основании многолетних исследований (2004–2014 гг.) проведена инвентаризация фауны позвоночных животных государственного природного заказника (ГПЗ) «Былина», одной из самых значимых как по площади, так и по биосферному значению региональных особо охраняемых природных территорий в Кировской области. Основным богатством заказника являются массивы старовозрастных лесов и обширные пространства избежавших мелиорации верховых болот. Фаунистическая ценность территории заключается в том, что здесь в достаточно полном объёме представлена таёжная фауна, находятся места естественной концентрации водно-болотной орнитофауны в период сезонных миграций и места гнездования редких и охраняемых видов птиц. Фауна позвоночных животных ГПЗ «Былина» включает 234 вида (52% от видового состава позвоночных животных Кировской области), из них 23 вида (36%) внесены в Красную книгу Кировской области. Государственный природный заказник «Былина» – резерват видов, имеющих хозяйственную значимость, играющий значительную роль в поддержании относительно высокой численности видов ресурсных животных на северо-западе Кировской области. Данные инвентаризационных работ являются на сегодняшний день исходной базой для многолетних мониторинговых исследований и разработки стратегии сохранения биоразнообразия природных комплексов ГПЗ «Былина».

Ключевые слова: заказник, инвентаризация биоты, позвоночные животные, мониторинг.

**Faunistic characteristics and monitoring
of vertebrates on the territory
of the State Nature Reserve “Bylina”**

© 2021. V. M. Ryabov¹ ORCID: 0000-0003-3162-7423¹

T. Ya. Ashikhmina^{1,2} ORCID: 0000-0003-4919-0047²

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: ryapitschi@yandex.ru

Based on many years of research (2004–2014), an inventory of the vertebrate fauna of the State Nature Reserve “Bylina” was carried out. Bylina is one of the most significant regional specially protected natural area in the Kirov region in terms of area and biosphere significance. The main wealth of the reserve is the massifs of old-growth forests and vast areas of raised bogs that have escaped reclamation. The faunistic value of the territory lies in the fact that the taiga fauna is represented here in a fairly complete volume, there are places of natural concentration of wetland avifauna during seasonal migrations and nesting sites of rare and protected bird species. The vertebrate fauna of the Bylina State Nature Reserve includes 234 species (52%), of which 23 (36%) species are included in the Red Book of the Kirov region. State Nature Reserve “Bylina” is a reserve of species of economic importance, which plays a significant role in maintaining a relatively high number of species of resource animals in the north-west of the Kirov region. The data of the inventory works are today the initial basis for long-term monitoring studies and the development of a strategy for the conservation of biodiversity of natural complexes of the State Nature Reserve “Bylina”.

Keywords: preserve, biota inventory, vertebrates, monitoring.

Важную роль в сохранении и поддержании биологического разнообразия играют особо охраняемые природные территории (ООПТ). Одной из самых значимых как по площади, так и по биосферному значению ООПТ в Кировской области является созданный в 1994 г. государственный природный заказник (ГПЗ) регионального значения «Былина», расположенный на водоразделе Каспийского моря и Северного Ледовитого океана. Особую природоохранную ценность на территории ГПЗ «Былина» составляют три памятника природы регионального значения: «Кайское болото», «Былинское болото», «Чистое (Роговское) болото» [1]. Кроме того, территория ГПЗ «Былина» входит в состав ключевой орнитологической территории международного значения «Былинская» [2]. Актуальность работы заключается в оптимизации комплекса мероприятий по сохранению биоразнообразия природных комплексов на территории ГПЗ «Былина» на основе материалов, полученных в ходе многолетней инвентаризации биоты.

Целью работы является фаунистическая характеристика, оценка и прогноз видового состава и численности позвоночных животных на территории ГПЗ «Былина» в рамках апробации программы мониторинга.

Материалы и методы исследования

Материалом для работы послужили данные по инвентаризации фауны позвоночных животных ГПЗ «Былина», полученные в ходе многолетних полевых исследований (2004–2014 гг.). Обследовано более 80% лесных биотопов и 90% болотных массивов на территории ГПЗ [1].

Территория заказника относится к среднетаёжным лесам Сухоно-Лузского геоботанического округа, где коренными сообществами являются ельники различных ассоциаций. На большей части округа они вырублены, и в настоящее время 60% его занято берёзовыми и осиново-берёзовыми лесами. Около 15% приходится на зеленомошные и долгомошные сосняки. В долинах рек развиты ивняки, ольшаники, смешанные елово-берёзовые леса, крупнозлаковые и осоковые луга. В северной части округа располагаются верховые и переходные болота [3]. В системе биогеографического районирования территория заказника входит в Онего-Мезенский субрегион Европейского северо- и среднетаёжного региона [3].

Основным богатством заказника являются массивы старовозрастных лесов и обширные пространства избежавших мелиорации крупных болотных комплексов. Наиболее известным является Кайское болото. Оно охраняется в ранге регионального памятника природы и входит в число важнейших болотных резерватов России [4].

В соответствии с Положением о ГПЗ «Былина» регионального значения запрещается хозяйственная и лесохозяйственная деятельность на территории эталонных участков в пределах кварталов: 49, 50, 62–65, 77–79 Кичугского участкового лесничества Пинюгского лесничества и 1–4, 12, 13 Паломницкого участкового лесничества Опаринского лесничества, общей площадью в 12823 га (27% от территории заказника) [5].

Изучение фауны позвоночных проводили путём визуальных наблюдений по общепринятым методикам [6–8]. Фауну микромаммалий изучали стандартными методами [8, 9] с использованием ловчих канавок и путём установки ловушко-линий с применением давилок Геро в различных биотопах на постоянных площадках. Для определения плотности и численности охотничьих видов использовали стандартные методики проведения учётов [10, 11].

При указании статуса пребывания вида в Кировской области использовали классификацию [12–14]. Зоогеографическая принадлежность птиц представлена по [15].

Видовые названия и систематическое положение указаны в соответствии с наиболее употребляемой в настоящее время зоологической номенклатурой [16–18].

Результаты и обсуждение

Фауна позвоночных животных ГПЗ «Былина» включает 234 вида (52% от видового состава позвоночных животных Кировской области). Проведение инвентаризационных работ позволило обнаружить пребывание около 95% видов от теоретически возможного состава фауны позвоночных на территории ГПЗ «Былина».

Фауна земноводных. На территории ГПЗ «Былина» выявлено обитание 5 видов земноводных, что составляет 50% от видового состава амфибий Кировской области [1]. Фауна земноводных представлена обычными, типичными для таёжной зоны видами.

Фауна пресмыкающихся. В результате полевых исследований на территории ГПЗ

«Былина» было выявлено обитание только одного вида – живородящей ящерицы – *Lacerta vivipara* (из 7 видов рептилий, обитающих в Кировской области) [1, 19].

Ихтиофауна. Ихтиофауна ГПЗ «Былина» представлена 23 видами рыб и одним представителем из класса круглоротых – Cyclostomata [1]. Наиболее типичными представителями ихтиофауны бассейна р. Молома (Каспийский бассейн) в пределах ГПЗ «Былина», встречающимися практически во всех водоёмах, являются: плотва (сорoga) – *Rutilus rutilus*, язь – *Leuciscus idus*, щука – *Esox lucius*, окунь – *Perca fluviatilis*, голец – *Barbatula barbatula*, речной голянь – *Phoxinus phoxinus*. Вр. Пелегова (Ледовитоморский бассейн) появляются виды, отсутствующие в р. Молома: хариус – *Thymallus thymallus* и представитель класса круглоротых – сибирская минога – *Lethenteron kessleri*, но при этом в р. Пелегова отсутствуют такие виды, как верховка – *Leucaspius delineatus* и русская быстрянка – *Alburnoides rossicus*. Видовой состав ихтиофауны рек бассейна верхней Моломы достаточно однороден. Различия в обилии, присутствии тех или иных возрастных групп, видовом составе обусловлены естественными причинами, связанными с эколого-биологическими особенностями видов, а также с биотопическими характеристиками водоёмов.

Орнитофауна. В пределах ГПЗ «Былина» выявлено пребывание 166 видов птиц. Из них: гнездящихся 134 (перелётно-гнездящихся – 103 вида, осёдло-гнездящихся – 31 вид), пролётных – 22 вида, прилетающих на зимовку 4 вида, залётных – 2 вида. У четырёх видов (серый гусь, большой крохаль, бородастая неясыть, пёстрый дрозд) статус пребывания на территории заказника не ясен [1, 20].

Наиболее представленным является отряд Passeriformes, составляющий почти половину видового состава птиц заказника. По сравнению с орнитофауной области наиболее полно представлены отряды: Cuculiformes (2 вида из 2-х), Caprimulgiformes (1 вид), Galliformes (5 видов из 6-ти), Piciformes (5 видов из 7-и).

В зоогеографическом отношении большая часть орнитофауны заказника представлена тремя основными типами фаун: европейской (35%), сибирской (33%) и транспалеоарктической (29%). Основная часть видов европейского происхождения в пределах заказника приурочена к биотопам, претерпевшим в той или иной степени антропогенную трансформацию, или к речным долинам. В зональных типах сообществ на плакорных участках от-

мечено незначительное число птиц (9 видов) – представителей европейского типа фауны.

Птицы сибирского типа фауны являются типично лесными, таёжными обитателями и представлены на территории ГПЗ «Былина» такими видами как: глухарь – *Tetrao urogallus*, рябчик – *Tetrastes bonasia*, желна – *Dryocopus martius*, снегирь – *Pyrrhula pyrrhula*, клёстеловик – *Loxia curvirostra*, трёхпалый дятел – *Picoides tridactylus*, глухая кукушка – *Cuculus optatus*, малая мухоловка – *Ficedula parva* и др. К «сибирякам», гнездящимся в заказнике, но экологически не связанными с тайгой, относятся: шилохвость – *Anas acuta*, гоголь – *Bucephala clangula*, фифи – *Tringa glareola*, большой улит – *Tringa nebularia*, мородунка – *Xenus cinereus*, средний кроншнеп – *Numenius phaeopus*. Значительное число видов, живущих в заказнике, являются широко распространёнными (транспалеоарктическими): тетеревиатник – *Accipiter gentilis*, перепелятник – *Accipiter nisus*, канюк – *Buteo buteo*, тетерев – *Lyrurus tetrix*, беркут – *Aquila chrysaetos*, белая трясогузка – *Motacilla alba*, большинство речных уток и др. Единично представлены в орнитофауне ГПЗ «Былина» птицы китайского (чечевица – *Carpodacus erythrinus*) и средиземноморского (обыкновенная каменка – *Oenanthe oenanthe*) типа фаун. Большинство птиц, принадлежащих к арктическому типу фауны, в пределах заказника относятся к группе пролётных видов и отмечаются здесь во время сезонных миграций, а некоторые виды на зимовках (белая сова – *Nyctea scandiaca*, пуночка – *Plectrophenax nivalis*). Гнездящихся арктических видов в орнитофауне ГПЗ «Былина» немного: белая куропатка – *Lagopus lagopus* и золотистая ржанка – *Pluvialis apricaria*.

По биотопической приуроченности на территории заказника можно выделить следующие группы птиц: лесные, опушечно-кустарниковые, водные, околородные, луговые, птицы верховых болот и синантропные виды.

К типично лесным птицам относится большинство представителей сибирского и европейского фаунистического комплексов. Данные виды трофически и топически связаны с тем или иным ярусом древостоя, либо обитают на земле под пологом леса.

Экологическая группа водных птиц заказника «Былина» включает в себя преимущественно представителей отряда Anseriformes, некоторых куликов, красношейную поганку – *Podiceps auritus*. В меньшей степени с водой

связаны чайки, большинство встречающихся в заказнике куликов. В ГПЗ «Былина» площадь лугов незначительна, однако необлесённые участки верховых болот (Кайского, Роговского и в меньшей степени Былинского) отчасти соответствуют экологическим условиям луговых биоценозов, поэтому группы птиц верховых болот и лугов на данной территории представляют собой единое целое. Численность большинства гнездящихся видов выше на Кайском болоте (по сравнению с Роговским и Былинским), что связано с более богатой кормовой базой, большей топической привлекательностью и менее выраженным фактором беспокойства.

На территории заказника нет населённых пунктов, поэтому синантропные виды птиц (серая ворона – *Corvus cornix*, скворец – *Sturnus vulgaris*, отчасти белая трясогузка и ворон – *Corvus corax*) немногочисленны и гнездятся в естественных биотопах [1].

Териофауна. В зоогеографическом отношении фауна заказника представлена лесостепными, таёжными, лесотундровыми и акклиматизированными видами (всего 39). Наиболее «древними» обитателями являются лесотундровые виды: горноста́й, росомаха. Значительное число видов зверей заказника составляют лесостепные виды: крот – *Talpa europaea*, серые полёвки – *Microtus*, водяная полёвка – *Arvicola amphibius*, бобр – *Castor fiber*, кабан – *Sus scrofa*, чёрный хорь – *Mustela putorius*, европейская норка – *Mustela lutreola*, волк – *Canis lupus*, лисица – *Vulpes vulpes*, лось – *Alces alces*. Самую молодую часть фауны млекопитающих составляют таёжные виды: буроzubки – *Sorex*, белка – *Sciurus vulgaris*, летяга – *Pteromys volans*, заяц-беляк – *Lepus timidus*, бурый медведь – *Ursus arctos*, рысь – *Lynx lynx*. Представителями сибирской фауны являются бурундук – *Tamias sibiricus* и красная полёвка – *Myodes rutilus*.

Самостоятельно вселившимися на территорию заказника являются североамериканские виды-акклиматизанты: ондатра – *Ondatra zibethicus* и американская норка – *Neovision vison*, а также дальневосточный вид – енотовидная собака – *Nyctereutes procyonoides*. Реакклиматизированным видом является речной бобр.

Наименьшее видовое разнообразие млекопитающих отмечено на значительных по площади верховых обезлесенных болотных массивах (Кайское, Роговское, Былинское). Наибольшим видовым разнообразием отличаются речные долины и территории с выражен-

ным «опушечным эффектом» (речная долина – лесной массив, зарастающая вырубка – лесной массив), где было отмечено пребывание всех видов млекопитающих, выявленных на территории заказника. Незначительное видовое разнообразие отмечено в климаксных сообществах старовозрастных ельников-зеленомошников, где в зависимости от локализации лесных участков отмечено пребывание не более 6–7 видов зверей. Доминирующими видами здесь являются обыкновенная буроzubка – *Sorex araneus*, рыжая полёвка – *Myodes glareolus*, на увлажнённых участках – полёвка-экономка – *Microtus oeconomus*, в годы с высоким урожаем еловых семян – белка.

На территории заказника обитает 21 вид млекопитающих, отнесённых к охотничьим видам зверей. Наибольшую значимость имеют лось, медведь, куница – *Martes martes*, бобр, белка, выдра – *Lutra lutra*, рысь. Звери, обладая высокой подвижностью при высокой плотности населения, способны расселяться на другие территории. Тем самым заказник является своего рода «аккумулятором», подпитывающим прилегающие территории Подосиновского и Опаринского районов хозяйственно значимыми (охотничьими) видами животных. При этом внутри заказника не складывается ситуации видимого фаунистического изобилия [1].

Виды позвоночных животных, внесённые в Красную книгу Кировской области и Российской Федерации. За период исследований в пределах ГПЗ «Былина» было выявлено пребывание 23 видов позвоночных животных, внесённых в Красную книгу Кировской области [21]. В Красную книгу Российской Федерации (РФ) [22] внесено 13 видов позвоночных животных – обитателей заказника (быстрянка русская, обыкновенный подкаменщик – *Cottus gobio*, пискулька – *Anser erythropus*, орлан-белохвост – *Haliaeetus albicilla*, беркут, могильник – *Aquila heliaca*, сапсан – *Falco peregrinus*, белая куропатка, филин – *Bubo bubo*, кулик-сорока – *Haematopus ostralegus*, золотистая ржанка, серый сорокопут – *Lanius excubitor*, мандаринка – *Aix galericulata*). Десять видов позвоночных животных, отмеченных на территории заказника, включены только в региональную Красную книгу [21]: сибирский углоzub – *Salamandrella keyserlingii*, сибирская минога, красношейная поганка, камышница – *Gallinula chloropus*, лебедь-кликун – *Cygnus cygnus*, лебедь-шипун – *Cygnus olor*, болотный лунь – *Circus aeruginosus*, бородатая неясыть – *Strix nebulosa*, пестрый дрозд – *Zoothera dauma*,

европейская норка. Кроме того, 5 видов позвоночных животных внесены в «Список редких и уязвимых видов животных и растений, не внесённых в Красную книгу Кировской области, но нуждающихся в постоянном контроле и наблюдении» (Приложение № 2) [21] (кукша – *Perisoreus infaustus*, синехвостка – *Tarsiger cyanurus*, ночница Брандта – *Myotis brandtii*, северный кожанок – *Eptesicus nilssonii*, бурндук).

Фоновый мониторинг природной среды на территории ГПЗ «Былина». В 2008 г. совместно с ФГБУ «Государственный природный заповедник «Нургуш» была разработана программа фонового мониторинга природной среды на территории ГПЗ «Былина» [23], которая является основой для реализации одной из основных задач заказника – организации и осуществления системы наблюдений в рамках комплексного экологического мониторинга. Данная программа рассмотрена и утверждена расширенным составом научно-технического совета Управления охраны окружающей среды и природопользования Кировской области [24].

Реализация программы фонового мониторинга природной среды на территории ГПЗ «Былина» осуществляется с 2009 г. Программа мониторинга включает: показатели устойчивости и индикаторы экосистем, динамику хозяйственно-значимых и контроль состояния краснокнижных видов.

В качестве исходных данных о биоразнообразии позвоночных животных в программу включены экологические группы птиц: водно-болотные, лесные, хищные, зимующие.

Водно-болотные и лесные экосистемы занимают основную площадь заказника. Изменения видового состава и численности птиц, обитающих в данных экосистемах, смена доминирующих видов в сообществах позволяют отслеживать и давать комплексную оценку процессам (как естественным, так и обусловленным действием антропогенных факторов), происходящим в различных типах природных сообществ на территории заказника.

Видовой состав хищных птиц, тенденции изменения их численности, как консументов высших порядков, находящихся на вершинах пищевых пирамид, позволяют прогнозировать изменения, происходящие в экосистемах на трофических уровнях, показывают целостность и полноту биоценозов.

Видовой состав и многолетняя динамика численности зимующих видов птиц показывают изменения количества и качества кормовой базы (как показатель изменений,

происходящих в экосистемах), изменения ареалов некоторых видов, отчасти климатические изменения.

Особое внимание уделяется мониторингу редких, охраняемых, внесённых в Красные книги Кировской области и РФ животных и растений.

Мониторинг экосистем по ключевым группам биоиндикаторов. Стенотопные виды позвоночных животных предложено рассматривать как индикаторы экосистем верховых болот и таёжных лесов. Исчезновение того или иного вида, а также изменение численности сигнализирует об изменениях, происходящих в экотопе (в первую очередь об изменении водного баланса).

Мониторинг хозяйственно значимых видов. В заказнике традиционно ведутся работы по учёту и мониторингу охотничьих (ресурсных) видов зверей и птиц с целью выяснения динамики численности и механизмов саморегуляции в условиях отсутствия пресса охоты.

Программа фонового мониторинга природной среды на территории ГПЗ «Былина» реализуется как первый опыт организации мониторинговых работ на региональных ООПТ и показала свою жизнеспособность. За весь период наблюдений численность большинства видов не претерпела значительных изменений, а все флуктуации носили естественный характер, обусловленный погодно-климатическими факторами и состоянием кормовой базы. Наименьшее число изменений численности за пять последних лет произошло в лесных биотопах, что говорит о большей устойчивости лесных экосистем по сравнению с водно-болотными угодьями.

Однако на сегодня данная программа требует корректировки и внедрения цифровых информационных технологий для обработки собранного учётного материала, анализа полученного большого массива данных мониторинга, оперативно обновляемых электронных баз данных. При определённой доработке и корректировке программы, внедрении информационных технологий система мониторинга может применяться как образец для организации фонового мониторинга природной среды на других ООПТ Кировской области.

Заключение

По материалам исследования фауна позвоночных животных ГПЗ «Былина» на период исследования включает 234 вида из 6 классов (1 представитель круглоротых,

23 вида рыб, 5 амфибий, 1 вид пресмыкающихся, 166 видов птиц и 39 млекопитающих).

Программа фонового мониторинга включает показатели устойчивости экосистем, наиболее информативные индикаторные виды, контроль состояния краснокнижных видов, а также динамику хозяйственно-значимых позвоночных животных ГПЗ «Былина».

Система фонового мониторинга позвоночных животных на территории ГПЗ «Былина» реализуется с 2009 г. и обеспечивает мониторинг численности микромаммалий, водных и околоводных птиц на осеннем и весеннем пролёте; численность и поиск мест обитаний позвоночных животных, внесённых в Красную книгу Кировской области; мониторинг численности основных экологических групп гнездящихся птиц, а также обновление фаунистического списка позвоночных животных.

В рамках реализации программы фонового мониторинга природной среды на территории ГПЗ «Былина» не выявлено значительных изменений в видовом составе и численности отдельных групп позвоночных животных. Некоторые колебания численности, изменения в видовом составе зооценозов обусловлены естественными причинами, обусловленными в основном погодно-климатическими факторами и сукцессионными процессами.

References

1. Ryabov V.M. Fauna of the State Nature Reserve "Bylina". Part I. Vertebrates. Kirov: OOO "Orma", 2007. 200 p. (in Russian).
2. Key ornithological territories of Russia. V. 1. Key bird areas of international importance in European Russia / Eds. T.V. Sviridova, V.A. Zubakin. Moskva: Soyuz okhrany ptits Rossii, 2000. 702 p. (in Russian).
3. Tarasova E.M. Flora of the State Nature Reserve "Bylina". Kirov, 2005. 248 p. (in Russian).
4. Important peatland Wetlands in Russia. Moskva: Wetlands International Publication, 2000. V. 2. 51 p.
5. Resolution of the administration of the Kirov region dated 11.04.2000 No. 133 (as amended on 22.08.2008) "On approval of the Regulations on the State Nature Reserve "Bylina" of regional significance" (in Russian).
6. Ravkin E.S., Chelintsev N.G. Methodical recommendations for integrated route counting of birds. Moskva: VNI Priroda, 1990. 33 p. (in Russian).
7. Bibby K., Jones M., Marsden S. Methods of field expeditionary research. Research and counts of birds. Translation from English. Moskva: Soyuz okhrany ptits Rossii, 2000. 186 p. (in Russian).
8. Environmental monitoring. Biological and physico-chemical monitoring methods. Part IV / Ed. D.B. Gelashvili. N. Novgorod: Izdatelstvo Nizhegorodskogo universiteta, 2000. 427 p. (in Russian).
9. Lavrov L.S. Methods for counting the abundance and geographic distribution of terrestrial vertebrates. Moskva: Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, 1952. 258 p. (in Russian).
10. Methodological instructions for the organization, conduct and processing of data of winter route registration of game animals in the RSFSR. Moskva: Glavnoe upravlenie okhotnichego khozyaystva pri Sovete Ministrov RSFSR, 1990. 43 p. (in Russian).
11. Guidelines for the otter and mink accounting. Moskva: Glavnoe upravlenie okhotnichego khozyaystva pri Sovete Ministrov RSFSR, 1983. 17 p. (in Russian).
12. Sotnikov V.N. Birds of the Kirov region and adjacent territories. Kirov: OOO "Triada plyus", 1999. 432 p. (in Russian).
13. Sotnikov V.N. Birds of the Kirov region and adjacent territories. Kirov: OOO "Triada plyus", 2002. 528 p. (in Russian).
14. Sotnikov V.N. Birds of the Kirov region and adjacent territories. Kirov: OOO "Triada plus", 2006. 448 p. (in Russian).
15. Shtegman B.K. Foundations of ornithogeographic division of the Palearctic // Fauna of the USSR. Birds. V. 1. No. 2. Moskva-Leningrad: Izdatelstvo AN SSSR, 1938. 78 p. (in Russian).
16. Kuzmin S.L., Semenov D.V. Abstract of the fauna of amphibians and reptiles of Russia. Moskva: Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2006. 139 p. (in Russian).
17. Koblik E.A., Redkin Ya.A., Arkhipov V.Yu. List of birds of the Russian Federation. Moskva: Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2006. 281 p. (in Russian).
18. Pavlinov I.Ya., Kruskop S.I., Varshavsky A.A. Terrestrial animals of Russia. Reference book – determinant. Moskva: Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2002. 298 p. (in Russian).
19. Sotnikov V.N. Annotated list of vertebrates of the Kirov region. Kirov, 2018. 59 p. (in Russian).
20. Ryabov V.M. New data on the avifauna composition of the Bylina State Nature Reserve // Biologicheskii monitoring prirodno-tekhnogennykh sistem: Sb. materialov Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov: VyatGGU, 2011. P. 84–87 (in Russian).
21. Red Book of the Kirov region: animals, plants, mushrooms / Eds. O.G. Baranov, E.P. Lachokha, V.M. Ryabov, V.N. Sotnikov, E.M. Tarasova, L.G. Tselischeva. Kirov: OOO "Kirovskaya oblastnaya tipografiya", 2014. 336 p. (in Russian).
22. Red Book of the Russian Federation. Animals. Moskva: Astrel, 2001. 863 p. (in Russian).
23. Tarasova E.M., Ryabov V.M. Development of a program for background monitoring of the natural environment on the territory of the Bylina State Nature Reserve (manuscript). Kirov: Upravlenie okhrany okruzhayushchey sredy i prirodopolzovaniya Kirovskoy oblasti, 2007. 77 p. (in Russian).
24. Minutes No. 2 of the extended meeting of the scientific and technical council of the Department of Environmental Protection and Natural Resources Management of the Kirov region dated 11.04.2008 (manuscript). Kirov: Upravlenie okhrany okruzhayushchey sredy i prirodopolzovaniya Kirovskoy oblasti, 2008. 6 p. (in Russian).

Антропогенная трансформация ландшафтов Юго-Западного Крыма в окрестностях Балаклавы за период с 1836 по 2017 гг.

© 2021. И. В. Агаркова-Лях¹, к. г. н., доцент, с. н. с.,
А. М. Лях², к. б. н., с. н. с.,

¹Институт природно-технических систем,
299011, Россия, г. Севастополь, ул. Ленина, д. 28,

²ФГБУН Федеральный исследовательский центр
«Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН»,
299011, Россия, г. Севастополь, проспект Нахимова, д. 2,
e-mail: iva_crimea@mail.ru, me@antonlyakh.ru

На основе картографических материалов, спутниковых данных и маршрутных полевых исследований составлены разновременные ландшафтные карты окрестностей Балаклавы в юго-западной части Крымского полуострова, где с 30-х годов прошлого века ведётся добыча флюсового известняка. Анализ карт ландшафтов за период с 1836 г. по 2017 г. показал, что в условиях активной техногенной деятельности здесь произошла кардинальная замена природных ландшафтов антропогенными. С 1836 по 2017 гг. площади природных ландшафтов сократились в 2,3 раза и составили 37,9% исследуемой территории. Они представлены петрофитными степями, можжевеловым редколесьем и лесом-шибляком.

В настоящее время более 60% изучаемой территории занимают антропогенные ландшафты. По сравнению с 1836 г., в 2017 г. их площадь увеличилась более чем в пять раз. В 1836 г. здесь были выделены два класса антропогенных ландшафтов (селитебные и сельскохозяйственные), в 1957 г. – четыре (селитебные, сельскохозяйственные, промышленные и беллигеративные), в 2017 г. – семь (селитебные, сельскохозяйственные, промышленные, лесные, водные, рекреационные и беллигеративные). Сегодня наибольшие площади (31%) приходятся на промышленные ландшафты.

Ключевые слова: техногенная деятельность, антропогенные ландшафты, природные ландшафты, сравнительно-картографический анализ, Псилерахский карьер.

Anthropogenic transformation of the landscapes of Southwestern Crimea in the vicinity of Balaklava for the period from 1836 to 2017

© 2021. I. V. Agarkova-Lyakh¹ ORCID: 0000-0001-8471-2344[†]

A. M. Lyakh² ORCID: 0000-0001-7698-3961[†]

¹Institute of natural and technical systems,
28, Lenina St., Sevastopol, Russia, 299011,

²A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS,
2, Nakhimova Ave., Sevastopol, Russia, 299011,
e-mail: iva_crimea@mail.ru, me@antonlyakh.ru

Opencast mining is accompanied by the destruction of landscapes. Based on cartographic materials, satellite data and field studies, landscape maps of the Balaklava vicinities in the southwestern part of the Crimean Peninsula have been compiled, where flux limestone mining has been carried out since the 30s of the last century. The analysis of landscape maps for the period from 1836 to 2017 showed that active technogenic activity has led to a radical replacement of natural landscapes by human-made ones. From 1836 to 2017 the area of natural landscapes has decreased more than two times and constitutes 37.9% of the investigated territory. They are represented by petrophytic steppes, juniper woodland and shibliak forest.

At present, anthropogenic landscapes occupy about 60% of the studied area. Their area increased more than five times from 1836 to 2017. In 1836 there were two classes of anthropogenic landscapes (residential and agricultural), in 1957 there were four classes (residential, agricultural, industrial and military), in 2017 there were seven classes (residential, agricultural, industrial, forest, water, recreational and military). Today, the largest areas (31%) are occupied by industrial landscapes.

Keywords: technogenic activity, anthropogenic landscapes, natural landscapes, comparative cartographic analysis, Psilerakhsy quarry.

Человек активно преобразует окружающую природную среду. Наибольшие её изменения происходят при открытой добыче полезных ископаемых, сопровождаемой уничтожением растительности, почвенного покрова и литогенной основы ландшафтов.

Среди исследований трансформации ландшафтов вследствие хозяйственной деятельности человека, выделяют три основных направления [1]: 1) анализ антропогенно обусловленных изменений ландшафтов за определённое историческое время [2–6]; 2) оценка ландшафтов по функциональному назначению и видам природопользования [7–10]; 3) изучение ландшафтов с позиции их изменения человеком или антропогенизации [1, 11–13]. Наряду с этими направлениями, широко представлены работы по исследованию влияния на ландшафты отдельных техногенных объектов [1, 14–16].

История более чем двухтысячелетнего освоения Крымского полуострова привела к значительному сокращению площади его природных ландшафтов. Согласно официальной статистике, более 75% крымских ландшафтов преобразованы [17], а природные сохранились лишь на 2,5% его территории [18]. Изучению различных аспектов антропогенного изменения ландшафтов Крыма посвящён ряд работ крымских учёных [18–20]. Одним из районов многолетнего техногенного воздействия на ландшафты Крымского полуострова являются окрестности Балаклавы, где более восьмидесяти лет ведётся разработка флюсового известняка.

Цель работы – провести анализ характера и масштабов антропогенной трансформации ландшафтов в окрестностях Балаклавы с 1836 по 2017 гг. по картографическим материалам, спутниковым снимкам и результатам полевых исследований.

Материалы и методы исследования

Объектом изучения являются ландшафты окрестностей Балаклавы. Исследуемая территория находится в юго-западной части Крыма, между с. Флотское и Балаклавской бухтой, и составляет площадь 11,6 км². С севера её ограничивает автомобильная трасса Севастополь – Балаклава, с юга – береговая линия Чёрного моря.

Исходными материалами для картографирования ландшафтов выступили карты окрестностей Балаклавы (съёмки 1836, 1874, 1890 и 1957 гг.) [21], спутниковые снимки

2017 г. ресурса Google Maps и результаты маршрутно-полевых исследований авторов в 2016–2017 гг.

Методическую основу изучения ландшафтов составили сравнительно-картографический и сравнительно-исторический методы. Все ландшафты были разделены на две группы: природные и антропогенные. При дифференциации антропогенных ландшафтов использовали классификацию [22]. Для уточнения типов, границ и прочих характеристик ландшафтов на местности применяли методы маршрутно-полевых наблюдений, геоботанических описаний флоры и фотометод.

Компьютерную обработку картографических изображений ландшафтов осуществляли в векторном редакторе Inkscape. Расчёты площадей ландшафтов вели в программе ImageJ, анализ данных – в программе Excel. Вследствие несовершенства топосъёмки возникли сложности при работе с картой 1836 г., в результате чего её объекты выглядят искажёнными, что связано с формой Балаклавской бухты. Эти деформации изменяют реальные площади ландшафтов. Однако мы полагаем, что деформации примерно одинаково искажают форму всех объектов на карте. Поэтому переход к относительным площадям в значительной степени компенсирует влияние этих деформаций, что позволяет считать относительные величины площадей ландшафтов практически совпадающими с их реальными значениями.

Результаты и обсуждение

Изучение и анализ картографических и спутниковых материалов позволили составить карты ландшафтов окрестностей Балаклавы в 1836, 1957 и 2017 гг. (рис. 1, см. цв. вкладку).

В 1836 г. исследуемая территория представляла собой холмистую местность с возвышенностями и разделяющими их балками. Северные склоны возвышенностей покрывали леса и редколесья, южные и прибрежные – редколесья, заросли колючего кустарника, или не имели растительности. Незначительные площади занимали селитебная застройка и виноградники. В частности, в Балаклаве тогда насчитывалось 150 дворов, в с. Карань (ныне с. Флотское) – 34. Основная часть виноградников располагалась в урочище Доляны; меньшая – у с. Карань, в средней части Василёвой балки, в вершине Балаклавской бухты, на склонах некоторых возвышенностей (рис. 1А).

И. В. Агаркова-Лях, А. М. Лях
«Антропогенная трансформация ландшафтов
Юго-Западного Крыма в окрестностях Балаклавы
за период с 1836 по 2017 гг.». С. 85.

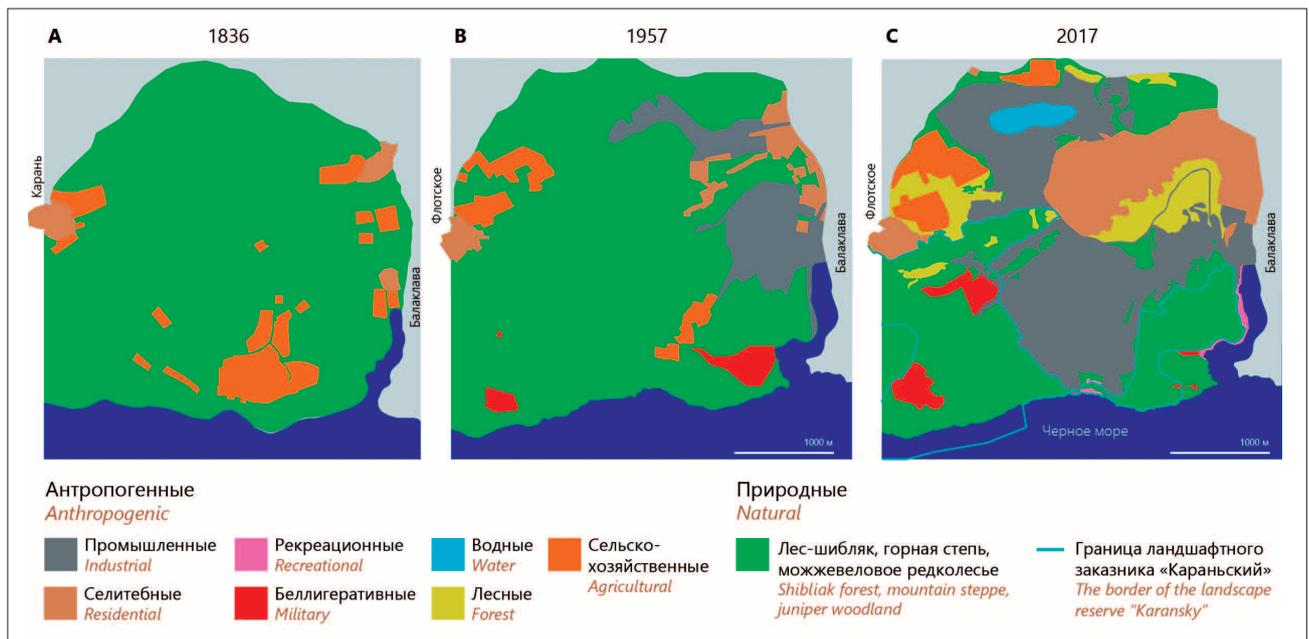


Рис. 1. Изменения ландшафтов в окрестностях Балаклавы с первой трети XIX в. до настоящего времени: 1836 г. (А), 1957 г. (В) и 2017 г. (С)

Fig. 1. Changes of the landscapes of Balaklava vicinity from the first third of 19th century to the present day in years: 1836 (A), 1957 (B) and 2017 (C)



Рис. 2. Техногенные ландшафты в окрестностях Балаклавы: слева – Западно-Кадыковский карьер; справа – террасы и отвалы Псилерахского карьера

Fig. 2. The former West Kadykov quarry is on the left; terraces and dumps of the Psilerakhsky quarry are on the right

На картах следующих лет вплоть до конца XIX в. (1874 и 1890 гг.) существенных изменений ландшафтов не наблюдалось, за исключением небольших корректировок площадей, отведённых под виноградники.

В первой трети XX в., с началом разработок месторождений флюсового известняка, в окрестностях Балаклавы начинаются коренные изменения ландшафтов (рис. 1В). Так, в северной и восточной частях территории появились Западно-Балаклавский и Кадыковский карьеры «Балаклавского рудоуправления им. А.М. Горького» (далее – БРУ). По сравнению с первой третью XIX в., в урочище Доляны и балке между г. Псилерахи и г. Таврос значительно сократилась площадь виноградников. Селитебная застройка Балаклавы возросла; появились автомобильная дорога, хозяйственные и военные объекты.

Спустя 60 лет, в 2017 г. рельеф и ландшафты исследуемой территории были кардинально преобразованы (рис. 1С). В результате добычи флюсов полностью срыты несколько возвышенностей, включая г. Псилерахи, на месте которых образовались три карьера: Псилерахский (действующий), Западно-Балаклавский (занят готовой продукцией, вскрышной породой и шламами) и Западно-Кадыковский (заполнен грунтовыми водами). За Псилерахским карьером закреплены три отвала: «Совхозный», «Василёва балка» и «Южный». На созданных техногенной деятельностью отрицательных и положительных формах ре-

льефа (отвалах вскрышных пород, террасах, траншеях, выемках и насыпях грунта и др.) формируются техногенные ландшафты (рис. 2, см. цв. вкладку).

Сегодня природные ландшафты сохранились, преимущественно, в юго-западной и юго-восточной частях исследуемой территории: на Караньском плато и его склонах, нескольких возвышенностях и прибрежных скалах, а в составе их растительности присутствуют краснокнижные виды. Ландшафты представлены петрофитными степями сообществ ковыля Лессинга (Браунера) (*Stipa lessingiana* subsp. *Brauneri* Pacz.) и ковыля камнелюбивого (*Stipa lithophila* P. Smirn.), редколесьем можжевельника высокого (*Juniperus excelsa* M. Bieb.) и лесом-шибляком из дуба пушистого (*Quercus pubescens* Willd.), фисташки туполистной (*Pistacia mutica* Fisch. et C.A. Mey.), можжевельника высокого, держи-дерева колючего (*Paliurus spina-christi* Mill.), грабинника (*Carpinus orientalis* Mill.) и др. Для сохранения этих ландшафтов в 2017 г. они были включены в состав создаваемого государственного природного ландшафтного заказника (ГПЛЗ) регионального значения «Караньский».

Пространственно-временной анализ изменений ландшафтов в окрестностях Балаклавы за последние 180 лет позволил оценить масштабы их антропогенной трансформации (табл.). В 1836 г. на исследуемой территории преобладали природные ландшафты с не-

Таблица / Table

Изменения характера и площади ландшафтов за период с 1836 по 2017 гг.
The changes of the character and area of landscapes from 1836 to 2017

Тип и класс ландшафтов The type and the class of landscapes	Год / Year				
	1836*	1957		2017	
	площади / areas				
	%	км ² / km ²	%	км ² / km ²	%
Природные / Natural	88	9,1	78,5	4,4	37,9
Антропогенные**, в том числе: Anthropogenic**, including:	12	2,5	21,5	7,2	62,1
Промышленные / Industrial	–	1,3	11,2	3,6	31,0
Селитебные / Residential	3	0,5	4,3	1,6	13,8
Лесные / Forest	–	–	–	0,9	7,8
Сельскохозяйственные / Agricultural	9	0,4	3,4	0,5	4,3
Беллигеративные / Military	–	0,3	2,6	0,3	2,6
Водные / Water	–	–	–	0,2	1,7
Рекреационные / Recreational	–	–	–	0,1	0,9
Общая площадь / Total area	100	11,6	100	11,6	100

Примечание: * – по карте 1836 г. площади ландшафтов в км² не рассчитывались; ** – классификация антропогенных ландшафтов даётся по [22]. Прочерк означает отсутствие класса ландшафта.

Note: * – The area of landscapes in square km on the map of 1836 is not calculated. ** – The classification of anthropogenic landscapes is based on [22]. A dash means no landscape class.

значительной площадью селитебных и сельскохозяйственных ландшафтов. В 1957 г. доля природных ландшафтов уменьшилась на 10%, а антропогенных – выросла на ту же величину за счёт появления промышленных и беллигеративных. При этом площадь сельскохозяйственных ландшафтов сократилась в 2,6 раза, селитебных – увеличилась почти в 1,5 раза.

В 2017 г. по сравнению с 1836 г. площадь антропогенных ландшафтов увеличилась более чем в пять раз, природных – сократилась в 2,3 раза. Доминирующую позицию заняли антропогенные ландшафты. Среди них появились классы лесных, водных и рекреационных (табл.). Так, в середине XX в. в ходе рекультивации земель БРУ на террасированных склонах Западно-Балаклавского и Западно-Кадыковского карьеров были созданы санитарно-защитные зоны из сосны крымской, которые отнесены к классу лесных ландшафтов. Сюда же включены участки вырубок леса-шибляка и нарушенного почвенного покрова, а также лесопосадки вдоль автомобильной дороги Севастополь – Балаклава. Класс водных ландшафтов выделен на месте котлована Западно-Кадыковского карьера, превратившегося из-за поступления грунтовых вод в озеро. Рекреационные ландшафты протянулись вдоль западного берега Балаклавской бухты от подземного военно-морского музейного комплекса «Балаклава» на Таврической набережной до пляжа «Мраморный», а также включают базу отдыха «Васили» и одноимённый пляж.

В сравнении с 1957 г., в 2017 г. площадь промышленных ландшафтов возросла в 2,7 раза, сельскохозяйственных – увеличилась в 1,2 раза, а беллигеративных не изменилась. Селитебная застройка за последние 60 лет выросла более чем в три раза за счёт организации в 1978–1980 гг. садоводческих кооперативов «Восход», «Горняк – 1, 2» на части рекультивированных и переданных в землепользование территорий БРУ в районе Кадыковского комбината. В настоящее время они превратились в жилой микрорайон.

Таким образом, сегодня в окрестностях Балаклавы выделены все классы антропогенных ландшафтов (кроме дорожных, объединённых с промышленными). Среди них по площади преобладает класс промышленных, за которым следуют селитебные, лесные, сельскохозяйственные и беллигеративные. Наименьшие площади занимают водные и рекреационные ландшафты. По сравнению с 1836 и 1957 гг., в пространственном размещении современных ландшафтов отмечается высокая мозаичность.

Заключение

На основе картографических материалов и спутниковых данных составлены карты ландшафтов окрестностей Балаклавы 1836, 1957 и 2017 гг. Анализ состояния современных ландшафтов показал, что с 1836 г. до настоящего времени произошла кардинальная смена природных ландшафтов антропогенными в результате активной хозяйственной деятельности. Определяющую роль в этом сыграла промышленная добыча флюсовых известняков на протяжении более восьмидесяти последних лет.

В пространственном размещении современных ландшафтов отмечается высокая мозаичность. Природные ландшафты сократились в 2,3 раза и сохранились главным образом в юго-западной и юго-восточной частях территории. Они представлены петрофитными степями, можжевельным редколесьем и лесом-шибляком. Более 60% территории занимают антропогенные ландшафты, площадь которых увеличилась более чем в 5 раз по сравнению с 1836 г. Среди них доминируют промышленные ландшафты.

Существенное антропогенное преобразование ландшафтов изучаемой территории позволяет отнести их к категории природно-антропогенных угодий (по [22]). Вместе с тем, создание на её части ГПЛЗ регионального значения «Караньский» будет способствовать сохранению здесь природных ландшафтов.

Работа выполнена в рамках госзадания ИПТС (№ госрегистрации АААА-А19-119031490078-9) и госзадания ФИЦ ИнБЮМ (гос. регистрационный № АААА-А18-118020890074-2).

Авторы выражают благодарность к.и.н. А.В. Иванову за картографические материалы и директору по производству АО «Балаклавское рудоуправление им. А.М. Горького» Ю.А. Евлашкину за консультации по деятельности предприятия.

References

1. Sorokina L.Yu. Assessment of anthropogenic transformation of landscapes of the transboundary Polesse region // *Ukrainskiy geografichnyy zhurnal*. 2013. No. 3. P. 25–33 (in Russian).
2. Zhekulin V.S. Historical geography: subject and methods. Leningrad: Nauka, 1982. 224 p. (in Russian).
3. Bronnikova M.A., Zazovskaya E.P., Bobrov A.A. Local landscape evolution related to human impact of an early medieval pre-urban center in the Upper Dnieper

- region (Central Russian Plain): An interdisciplinary experience // *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 2003. V. 20. No. 3. P. 245–262.
4. Sirami C., Nespoulous A., Cheylan J.-P., Marty P., Hvenegaard G.T., Geniez P., Schatz B., Martin J.-L. Long-term anthropogenic and ecological dynamics of a Mediterranean landscape: Impacts on multiple taxa // *Landscape and Urban Planning*. 2010. V. 96. No. 4. P. 214–223. doi: 10.1016/j.landurbplan.2010.03.007.
5. Mossa J., James L.A. Impacts of mining on geomorphic systems // *Treatise on Geomorphology* / Ed. J.F. Shroder. San Diego: Academ. Press, 2013. V. 13. P. 74–95.
6. Nikolaishvili D., Salukvadze E., Bolashvili N., Chikhradze N.G., Matchavariani L. Anthropogenic transformation of landscapes of Colchis lowland and surrounding foothills // *Earth Sciences. Special Issue: Modern Problems of Geography and Anthropology*. 2015. V. 4. No. 5–1. P. 68–72. doi: 10.11648/j.earth.s.2015040501.22
7. Denisik G.I. Anthropogenic landscapes of the Right-Bank Ukraine. Vinnitsya: Arbat, 1998. 242 p. (in Ukrainian).
8. Lowicki D. Land use changes in Poland during transformation: Case study of Wielkopolska region // *Landscape and Urban Planning*. 2008. V. 87. No. 4. P. 279–288. doi: 10.1016/j.landurbplan.2008.06.010
9. Migon P., Latocha A. Human impact and geomorphic change through time in the Sudetes, Central Europe // *Quaternary International*. 2018. V. 470. Part A. P. 194–206. doi: 10.1016/j.quaint.2018.01.038
10. Kivinen S., Vartiainen K., Kumpula T. People and post-mining environments: PPGIS mapping of landscape values, knowledge needs, and future perspectives in Northern Finland // *Land*. 2018. V. 7 (4). No. 151. P. 1–23. doi: 10.3390/land7040151
11. Shishchenko P.G. Principles and methods of landscape analysis in regional design. Kiev: Fitosotsiotsentr, 1999. 284 p. (in Russian).
12. Csorba P. Anthropogenic geomorphology and landscape ecology // *Anthropogenic geomorphology: a guide to man-made landforms* / Eds. J. Szabó, L. Dávid, D. Lóczy. Dordrecht; New York: Springer, 2010. P. 39–52. doi: 10.1007/978-90-481-3058-0_4
13. Tarolli P., Sofia G. Human topographic signatures and derived geomorphic processes across landscapes // *Geomorphology*. 2016. V. 255. P. 140–161. doi: 10.1016/j.geomorph.2015.12.007
14. Khayrulina E.A. Technogenic transformation of landscape-geochemical processes in the area of extraction of potassium-magnesium salts // *Theoretical and Applied Ecology*. 2014. No. 3. P. 41–45 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2014-3-041-045
15. Boengiu S., Mititelu-Ionu O., Marinescu E. Man-made changes of the relief due to the mining activities within Husnicioara open pit (Mehedinți County, Romania) // *Procedia Environmental Sciences*. 2016. V. 32. P. 256–263. doi: 10.1016/j.proenv.2016.03.030
16. Fagiewicz K., Łowicki D. The dynamics of landscape pattern changes in mining areas: The case study of the Adamów-Koźmin Lignite Basin // *Quaestiones Geographicae*. 2019. V. 38. No. 4. P. 151–162. doi: 10.2478/quageo-2019-0046
17. Lesov A. On the approval of the scheme of the regional ecological network in the Crimea [Internet resource] <http://www.arhus.crimea.ua/> (Accessed: 15.04.2019) (in Russian).
18. Biological and landscape diversity of Crimea: problems and prospects. Simferopol: Sonat, 1999. 180 p. (in Russian).
19. Ergina E.I. Periodization of anthropogenic transformation of Crimean landscapes // *Kultura narodov Prichernomor'ya*. 2004. No. 50. P. 7–13 (in Russian).
20. Lychak A.I., Bobra T.V. New approaches to geoecological analysis and prediction of anthropogenic transformation of Crimean landscapes // *Uchenyye zapiski TNU. Seriya Geografiya*. 2012. V. 25 (64). No. 1. P. 146–155 (in Russian).
21. Old maps of Crimea – Eto Mesto.ru [Internet resource] <http://www.etomesto.ru/krym/> (Accessed: 10.12.2018) (in Russian).
22. Milkov F.N. Physical Geography: current status, patterns, problems. Voronezh: Voronezh State University, 1981. 400 p. (in Russian).

**Влияние аэротехногенного загрязнения
целлюлозно-бумажного производства
на пигментный комплекс сосны обыкновенной**

© 2021. В. В. Тужилкина, к. б. н., с. н. с.,
Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: tuzhilkina@ib.komisc.ru

Рассмотрены результаты изучения влияния аэротехногенных выбросов целлюлозно-бумажного производства АО «Монди Сыктывкарский лесопромышленный комплекс» на пигментную систему хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в сосняках черничном и лишайниковом за 25-летний период наблюдений. Проведён сравнительный анализ показателей пигментного комплекса сосны фонового района и зоны действия производства (импактная зона). Установлено, что в 1993–1995 гг. аэротехногенное загрязнение среды в зоне значительного влияния с уровнем техногенной нагрузки в 20–100 раз превышающей фоновые значения, оказывало отрицательное влияние на пигментный комплекс сосны. Поллютанты приводили к подавлению синтеза фотосинтетических пигментов. Пластидный аппарат сосны приспосабливался к условиям загрязнения среды путём изменения соотношения компонентов. Изменения в пигментном комплексе хвои в сосняке лишайниковом происходили за счёт снижения содержания хлорофилла *b*, а в черничном – хлорофилла *a*. При снижении объёма промышленных выбросов в 2015–2018 гг. в пигментном аппарате хвои произошли изменения у сосны в импактной зоне влияния производства. В хлоропластах отмечается увеличение содержания пигментов даже на территории, прилегающей к источнику эмиссии. С ослаблением техногенной нагрузки (в районе умеренного загрязнения) происходит накопление хлорофиллов и каротиноидов, фотосинтетическая и дыхательная способности хвои не претерпевают изменений. Это свидетельствует о сохранении стабильного уровня основных процессов жизнедеятельности сосны и устойчивости её к условиям загрязнения.

Ключевые слова: сосна, целлюлозно-бумажное производство, аэротехногенное загрязнение, пигменты, хвоя, фотосинтез, дыхание.

**Effect of aerotechnogenic impact
of pulp and paper production
on the pigment complex of Scots pine**

© 2021. V. V. Tuzhilkina ^{ORCID: 0000-0002-4415-6598}
Institute of Biology of the Komi Scientific Centre of the Ural Branch of RAS,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: tuzhilkina@ib.komisc.ru

Here we present the results of studying the effect of aerotechnogenic emissions of pulp and paper production of Mondi Syktyvkar Timber Processing Complex JSC (STPC) on the pigment system of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles in blueberry and lichen pine forests over a 25-year observation period. We conducted comparative analysis of the indicators of the pigment complex of the pine in background and impacted areas. In 1993–1995, aerotechnogenic pollution of the environment was 20–100 times higher in the area of strong impact compared to the background and had a negative impact on the Scots pine pigment complex. Pollutants were found to inhibit the synthesis of photosynthetic pigments. The pine plastid apparatus adapts to the condition of pollution by changing the ratio of pigment components. Changes in the pigment complex of needles occurred in lichen pine forests due to reduction of chlorophyll *b* content, in blueberry type of forest – chlorophyll *a*. After the decrease in volume of industrial emissions in 2015 and 2018, several changes occurred in the pigment apparatus of pine needles in the impacted area. In view of a significant reduction in industrial emissions, chloroplasts demonstrated an increase in pigment content even in the area adjacent to the emission source. With a weakening technogenic impact (in the area of moderate contamination), the photosynthetic and respiration abilities of the needles do not undergo changes. This indicates the stability of the basic processes of pine vital activity, and its resistance to pollution.

Keywords: pine, pulp and paper industry, air pollution, pigments, needles, photosynthesis, respiration.

Аэротехногенное загрязнение природной среды является наиболее значительным антропогенным стрессом. Для Европейского Северо-Востока России эта проблема чрезвычайно актуальна в связи с деятельностью целлюлозно-бумажных, нефтеперерабатывающих и газодобывающих производств. Промышленное загрязнение является одним из мощных экологических факторов, оказывающих существенное влияние на функционирование лесных экосистем, выполняющих средообразующую функцию на Севере.

В Республике Коми крупнейшим источником эмиссии является АО «Монди Сыктывкарский лесопромышленный комплекс» (СЛПК). Основными компонентами выбросов этого предприятия в воздушный бассейн являются оксиды углерода, азота, серы, сероводород, сероорганические соединения, минеральная пыль, содержащая карбонаты и сульфиды кальция и натрия. Для оценки состояния и прогноза развития лесных фитоценозов в зоне действия крупного целлюлозно-бумажного производства необходимо знать реакцию и механизмы воздействия поллютантов на ассимиляционный аппарат хвойных, отличающихся высокой чувствительностью к загрязнению среды [1–3]. Повреждение ассимиляционных органов, в первую очередь, проявляется на физиолого-биохимическом уровне [4]. Ряд исследователей отмечает, что применение физиологических подходов в лишеноиндикации является эффективным способом мониторинга загрязнения среды [5]. Известно, что пигментный комплекс чутко реагирует на различные внешние воздействия и является показателем реакции растений и их адаптации к изменяющимся условиям среды [6, 7]. Ранее нами отмечалось влияние промышленных выбросов СЛПК на ультраструктуру клеток мезофилла и пигментный комплекс хвойных [8, 9]. За последние годы на целлюлозно-бумажном производстве отмечена тенденция снижения фоновых концентраций оксида серы (IV) и сероводорода в связи с модернизацией очистных сооружений. В 2006 г. на предприятии внедрена система бесхлорной отбелики целлюлозы. В настоящее время суммарное количество выбросов колеблется от 10,5 до 13,0 тыс. т, что почти в 2–3 раза ниже, чем в 1997–1999 гг. [10, 11].

Цель данной работы – анализ результатов многолетнего мониторинга пигментной системы хвой сосны обыкновенной в сосновых лесах фонового района и импактной зоны целлюлозно-бумажного производства АО «Монди СЛПК».

Объекты и методы исследования

Исследования проводили в 1993–1995, 2015 и 2018 гг. в сосновых фитоценозах черничных и лишайниковых типов леса на пробных площадях, заложенных для проведения локального мониторинга состояния лесов в зоне аэротехногенного воздействия СЛПК. Экспериментальные участки располагались на разном удалении от производства: 6,5 и 7,3 км – зона значительного воздействия выбросов (уровень техногенной нагрузки превышает фоновые значения в 20–100 раз); 11,0 и 11,2 км – зона умеренного влияния (уровень техногенной нагрузки превышает фоновые в 4–20 раз). Фоновые участки находились в 50–56 км к северу от СЛПК на Ляльском лесозащитном стационаре Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

Для исследований отбирали образцы однолетней хвои с десяти растущих 80–90 летних деревьев сосны с опытных и фоновых участков. Такая биологическая повторность считается достаточной для достоверной характеристики биохимического состава хвои [12]. Побег срезали с середины кроны с южной стороны дерева. Сбор образцов проводили в июле. Анализировали смешанную пробу хвои в пятикратной повторности. Концентрацию зелёных пигментов и каротиноидов определяли на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония) в ацетоновых экстрактах. Содержание хлорофилла в светособирающем комплексе (ССК) оценивали по соотношению хлорофилла *a* и *b* [13].

Фотосинтетическую способность оценивали по поглощению CO₂, измеренной инфракрасным (ИК) газоанализатором Li COR-6400 (Li COR, США) при насыщающей освещённости и температуре 20 °С. Дыхание измеряли в темноте при 20 °С по выделению CO₂ ИК-газоанализатором. Статистическую обработку полученных данных проводили с использованием программных продуктов Excel и Statistica. Значимость отличий исследуемых показателей от контроля проверяли с помощью критерия Стьюдента.

Результаты и обсуждение

Реакция пигментного комплекса хвои на загрязнение воздуха неодинакова и зависит от техногенной нагрузки. В 1995 г. в зоне значительного влияния (7,3 км от источника эмиссии) с уровнем техногенной нагрузки, в 20–100 раз превышающей фоновые значения,

пигментный аппарат сосны проявлял повышенную чувствительность к токсикантам, выражающуюся в снижении общего количества пластидных пигментов (рис. 1, 2). Следует отметить, что хвоя опытных деревьев отличалась от контрольных не только по суммарному количеству зелёных и жёлтых пигментов. В хвое опытных деревьев сосны в лишайниковом типе леса концентрация хлорофилла *a* уменьшалась на 25%, хлорофилла *b* – на 38%, каротиноидов – на 38% по сравнению с контролем. О преобладающем разрушении хлорофилла *b* под влиянием загрязнения свидетельствует и соотношение компонентов зелёных пигментов, которое увеличилось до 3,9. Так как хлорофилл *b* входит в фонды светособирающих комплексов [14, 15], то его пониженное содержание может способствовать ухудшению светопоглощающих свойств ассимиляционного аппарата. Об этом также свидетельствует уменьшение доли хлорофилла в светособирающем комплексе. Что же касается сосняка черничного, то в этом типе леса наряду со снижением общего фонда зелёных пигментов, количество хлорофилла *a* уменьшается на 29, хлорофилла *b* – на 21, каротиноидов – на 24% по сравнению с контролем. Распределение хлорофилла между ССК и фотосистемами примерно одинаковое. Изменения в пигментном комплексе хвои

в сосняке лишайниковом происходили за счёт снижения содержания хлорофилла *b*, а в черничном – хлорофилла *a*. В литературе нет однозначного мнения по оценке воздействия атмосферного загрязнения на величину соотношения хлорофиллов.

При ослаблении техногенной нагрузки в импактной зоне влияния производства у опытных деревьев также наблюдалось уменьшение концентрации жёлтых пигментов на 29% в лишайниковом типе леса, на 38% – в черничном по сравнению с контрольными, а хлорофиллов – на 14 и 18% соответственно. Снижение содержания общего фонда пигментов в ассимилирующих органах хвойных под воздействием аэротехногенного загрязнения отмечают многие исследователи [6, 16–18].

Исследования пластидного аппарата, проведённые в 2015 и 2018 гг. показали, что в пигментном комплексе сосны произошли изменения по сравнению с 1993–1995 гг. В импактной зоне СЛПК хвоя сосны реагировала на аэротехногенное загрязнение активизацией новообразования пигментов (рис. 1, 2), что обусловлено значительным снижением объёмов атмосферных выбросов загрязняющих веществ. Накопление хлорофиллов и каротиноидов можно рассматривать как адаптивную реакцию, направленную на повышение устойчивости фотосинтетического аппарата

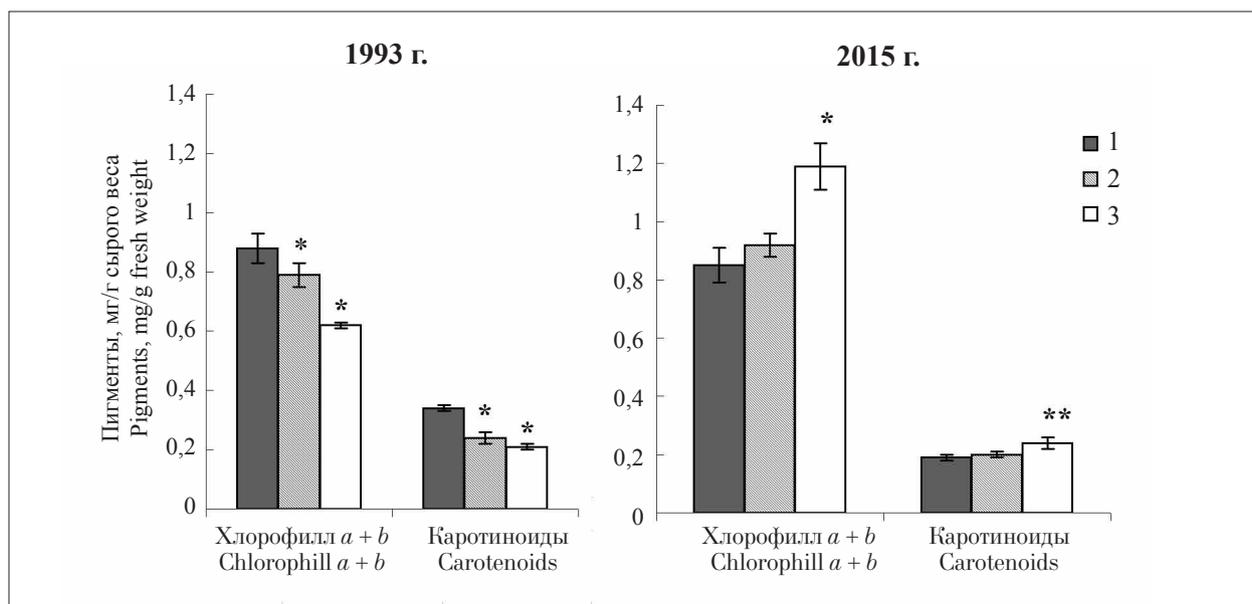


Рис. 1. Содержание фотосинтетических пигментов в хвое сосны в лишайниковом типе леса в фоновом районе и импактной зоне АО «Монди СЛПК»: 1 – фоновый район; 2 – зона умеренного загрязнения (11 км от СЛПК); 3 – зона значительного загрязнения (7,3 км от СЛПК). Различия с фоном статистически значимы при: * $p \leq 0,01$; ** $p \leq 0,05$

Fig. 1. The content of photosynthetic pigments in the needles of Pine in the lichen type of forest in the background area and pollution zones of “Mondi STPC”: 1 – background area; 2 – zone of moderate pollution (11 km from the STPC); 3 – zone of significant pollution (7.3 km from the STPC). Differences with control are significant at: * $p \leq 0.01$, ** $p \leq 0.05$

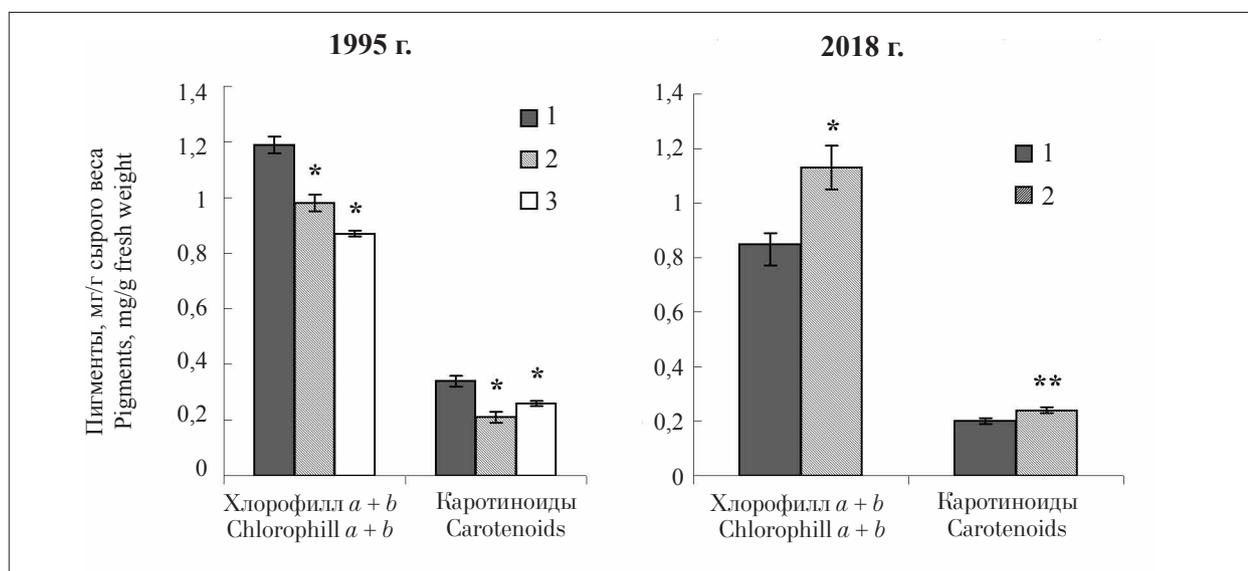


Рис. 2. Содержание фотосинтетических пигментов в хвое сосны в черничном типе леса в фоновом районе и импактной зоне АО «Монди СЛПК»:

1 – фоновый район; 2 – зона умеренного загрязнения (11,2 км от СЛПК);
3 – зона значительного загрязнения (6,5 км от СЛПК).

Различия с фоном статистически значимы при: * $p \leq 0.01$; ** $p \leq 0.05$

Fig. 2. The content of photosynthetic pigments in the needles of Pine in the bilberry type of forest in the background area and pollution zones of “Mondi STPC”:

1 – background area; pollution zones: 2 – zone of moderate pollution (11.2 km from the STPC);
3 – zone of significant pollution (6.5 km from the STPC).

Differences with control are significant at: * $p \leq 0.01$, ** $p \leq 0.05$

к условиям загрязнения среды. Распределение хлорофиллов по фотосинтетическим пулам у экспериментальных деревьев достоверно не отличалось от фоновых (табл.). Расчёт ассимиляционных чисел (АЧ) показал, что хвоя сосны в зависимости от её расположения от источника эмиссии имеет различную фотосинтетическую активность единицы хлорофилла. Величины АЧ варьировали от 1,6 до 4,1 мг CO_2 сухой массы на мг хлорофилла в час. Наименьшая величина АЧ отмечалась у хвои сосен, растущих в 7,3 км от источника эмиссии, что обусловлено меньшей скоростью обновления хлорофилла и неодинаковой ролью различных форм и подфондов хлорофилла в фотосинтезе [19]. Наиболее высокие АЧ были отмечены у сосен, произрастающих в фоновых условиях. Это явление связано, очевидно, с разрушением фотохимически неактивных форм хлорофилла [20], вследствие чего их активность может увеличиваться.

Измерения CO_2 -газообмена сосны показали, что на территории импактной зоны производства с приближением к источнику эмиссии хвоя в лишайниковом типе леса обладала меньшей интенсивностью фотосинтеза по сравнению со скоростью поглощения углекислоты хвоей из фонового района, что

обусловлено низкой работоспособностью единицы хлорофилла (табл.). Скорость выделения CO_2 хвоей в 1,4 раза выше по сравнению с интенсивностью дыхания её из фонового района. Вероятно, повышенная дыхательная активность обеспечивает энергетические потребности адаптации хвои к поллютантам в районе действия производства. Стимуляция процесса дыхания у сосны и ели в условиях промышленной зоны была отмечена другими исследователями [9, 21–23]. Ассимиляционный аппарат сосны характеризуется низким соотношением фотосинтеза и дыхания, которое составило 3,7, что в 2,6 раза меньше по сравнению с контролем.

С ослаблением техногенной нагрузки (11 км от СЛПК), наряду с увеличением содержания зелёных пигментов и уменьшением ассимиляционной активности единицы хлорофилла, прослеживается тенденция снижения интенсивности фотосинтеза. Однако не выявлено достоверных различий по скорости фотосинтеза хвои в исследованных сообществах умеренной зоны и фоновой территории. Скорость темнового дыхания хвои в районе умеренного аэротехногенного загрязнения не отличается от фоновой территории. Таким образом, при снижении аэротехногенной нагрузки интенсивность поглощения CO_2 и скорость

Таблица / Table
 Физиолого-биохимические показатели хвои сосны на фоновой территории и в импактной зоне (июль 2015 и 2018 гг.)
 Physiological and biochemical parameters of pine needles in the background region and the impact zone (July 2015 and 2018)

Расстояние от СЛПК, км Distance from STPC, km	Хлорофиллы, г/г сухой массы Chlorophylls, mg/g of dry weight		Доля хлорофиллов в ССК, % Share of a chlorophyll in LHC, %	Суммарное содержание каротиноидов мг/г сухой массы Total of carotenoids, mg/g dry weight	Фотосинтез мкмоль CO ₂ /(м ² ·с) Photosynthesis, μmol CO ₂ /(m ² ·s)	Дыхание, мкмоль CO ₂ /(м ² ·с) Respiration, μmol CO ₂ /(m ² ·s)	Ассимиляционное число, мгCO ₂ /(мг хлорофилла·ч) Assimilation number, mg CO ₂ /(mg chlorophyll·h)
	a	b					
Лишайниковый сосняк / Cladinosum pine forests							
56	1,36±0,07	0,49±0,06	2,8±0,2	0,41±0,02	3,67±0,30	0,39±0,04	3,76
11	1,57±0,04**	0,57±0,04	2,8±0,2	0,46±0,03	3,12±0,16	0,42±0,04	2,74
7,3	1,83±0,1*	0,65±0,03**	2,8±0,2	0,50±0,05**	2,02±0,30*	0,55±0,05**	1,63
Черничный сосняк / Blueberry pine forests							
50	1,55±0,10	0,51±0,03	3,0±0,1	0,48±0,02	3,91±0,28	0,30±0,04	4,07
11,2	2,04±0,22**	0,72±0,04	2,8±0,2	0,59±0,02**	3,57±0,28	0,46±0,06	2,96

Примечание: ССК – светособирающий комплекс. Различия с фоном достоверны при: * p ≤ 0,01; ** p ≤ 0,05.
 Note: LHC – light-harvesting complex. Differences with control are significant at: * p ≤ 0,01; ** p ≤ 0,05.

темнового дыхания хвои не отличаются от фонового района, что свидетельствует о сохранении стабильного уровня фотосинтетической и дыхательной способности сосны в условиях промышленного загрязнения среды.

Ассимиляционный аппарат сосны в лишайниковых и черничных фитоценозах характеризуется низким соотношением фотосинтеза и дыхания, которое составляло соответственно 3,7; 7,4; 7,7 в импактной зоне СЛПК и 9,4; 13,0 на фоновой территории. Вблизи источника эмиссии скорость темного дыхания хвои составляла 27% от скорости поглощения CO₂ при насыщающей освещённости, что в 2,5 раза больше по сравнению с контролем. При ослаблении загрязнения отмечалось уменьшение в 1,5–1,8 раза доли дыхания от фотосинтеза, что способствует накоплению растворимых углеводов, обладающих защитными свойствами.

Заключение

Многолетние исследования пигментной системы хвои в сосновых сообществах на территории Республики Коми позволили выявить неоднозначную реакцию пигментного комплекса на воздействие аэротехногенных выбросов АО «Монди СЛПК» за периоды наблюдений 1993–1995, 2015, 2018 гг.

Реакция хвои на загрязнение в изучаемых типах леса на уровне пигментной системы была практически идентичной. Характер и направленность содержания хлорофиллов и каротиноидов в хвое изменяются в зависимости от аэротехногенной нагрузки. В 1993–1995 гг. выбросы целлюлозно-бумажного производства при значительной техногенной нагрузке вызывали нарушения в пигментном фонде хвои. Поллютанты снижали общее количество фотосинтетических пигментов. Пластидный аппарат сосны приспосабливался к условиям среды путём изменения соотношения компонентов в пигментном комплексе. В 2015 и 2018 гг. при снижении аэротехногенного загрязнения у сосны в изучаемых фитоценозах выявлена перестройка в пигментном аппарате, направленная на стабилизацию процессов фотосинтеза и дыхания фотосинтетического аппарата и его устойчивости к условиям загрязнения в районе действия целлюлозно-бумажного производства.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института биологии Коми НЦ УрО РАН от 10.12.2017 г., номер гос. регистрации АААА-А17-117122090014-8.

References

1. Kulagin Yu.Z. Woody plants and industrial environment. Moskva: Nauka, 1974. 124 p. (in Russian).
2. Kukkola E., Huttunen S., Bäck J., Rautio P. Scots pine needle injuries at subarctic industrial sites // *Trees*. 1997. V. 11. P. 378–387.
3. Yarmishko V.T. Scots pine and atmospheric pollution in the European North. Sankt-Peterburg: GU, 1997. 210 p. (in Russian).
4. Mal'xotra S.S., Xan A.A. Biochemical and physiological effects of priority pollutants // *Air pollution and plant life*. Moskva: Gidrometizdat, 1988. P. 144–189 (in Russian).
5. Golovko T.K., Shelaykih M.A., Zakhozhiy I.G., Tabalenkova G.N., Pystina T.N. The reaction of the lichens to environmental pollution during the extraction on bauxite in the taiga zone // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 2. P. 44–53 (in Russian). doi: 10.257.50/1995-4301-2018-2-044/2-053/1
6. Tarkhanov S.N., Prozherina N.A., Kononov V.N. Forest ecosystems of the Northern Dvina basin under atmospheric pollution. Diagnostics State. Ekaterinburg: UrO RAN, 2004. 333 p. (in Russian).
7. Tuzhilkina V.V. The response of the pigment system of conifers to long-term aerotechnogenic pollution // *Ekologiya*. 2009. No. 4. P. 243–248 (in Russian).
8. Tuzhilkina V.V., Ladanova N.V., Plyusnina S.N. Effect of aerotechnogenic pollution on the photosynthetic apparatus of Scots pine // *Ekologiya*. 1998. No. 2. P. 89–93 (in Russian).
9. Tuzhilkina V.V., Plyusnina S.N. Comprehensive assessment of the state of *Picea obovata* (Pinaceae) needle in the condition of aerotechnogenic pollution // *Rastitelnye resursy*. 2014. V. 50. No. 4. P. 579–587 (in Russian).
10. State report on the state of the environment of the Komi Republic. Syktyvkar: Ministerstvo prirodnykh resursov i okhrany okruzhayushchey sredy Respubliki Komi, 1997. 148 p. (in Russian).
11. Environmental report 2013–2015 [Internet resource] <http://www.mondigroup.com/> (Accessed: 20.12.2018) (in Russian).
12. Helmisaari H.S. Spatial and age-related variation in nutrient concentration of *Pinus sylvestris* needles // *Silva Fennica*. 1992. V. 26. No. 3. P. 145–153.
13. Lichtenthaler N.K. Chlorophylls and carotenoids-pigments of photosynthetic biomembranes // *Methods in Enzymology*. 1987. V. 148. P. 350–382. doi: 10.1016/0076-6879(87)48036-1
14. E'dvars D., Uoker D. Photosynthesis of C₃ and C₄ plants: Mechanisms and regulation. Moskva: Mir, 1986. 598 p. (in Russian).
15. Kochubey S.M. Basic principles of the pigment apparatus of higher plants // *Fakty sredy i organizatsiya pervichnogo protsessa fotosinteza*. Kiev: Naukova dumka, 1989. P. 7–21 (in Russian).

16. Getko N.V. Plants in a technogenic environment. Minsk: Nauka i texnika, 1989. 208 p. (in Russian).
17. Krivosheeva A.A., Shavnin S.A., Kalinin V.A., Venediktov P.S. Effect of industrial pollution on seasonal changes in the content of chlorophyll in pine needles // Fiziologiya rasteniy. 1991. V. 38. No. 1. P. 163–168 (in Russian).
18. Bačić T., Ledič A. Changes of pigments content in needles of *Pinus halepensis* Mill // Acta biologica cracoviensia. Series: Botanica. 1992–1993. V. XXXIV–XXXV. P. 71–76.
19. Gaponenko V.I. Chlorophyll renewal in the photosynthesizing apparatus as a physiological process // Problemy biosinteza khlorofilla. Minsk: Nauka i texnika, 1971. P. 78–137 (in Russian).
20. Zima J., Šesták Z. Photosynthetic characteristics during ontogenesis of leaves // Photosynthetica. 1979. V. 3. No. 1. 725 p.
21. Huttunen S., Karhu M., Laine K. Air pollution induced stress and its effects on photosynthesis of *Pinus sylvestris* L. in Outu // Aquilo. Ser. Botanica. 1983. V. 19. P. 275–282.
22. Yarmishko V.T., Deeva N.M., Maznaya E.A., Leina G.D. Effect of industrial emissions on the assimilation apparatus of *Pinus sylvestris* L. and *Vaccinium myrtillus* L. in the European North // Rastitelnye resursy. 1995. No. 3. P. 36–51 (in Russian).
23. Kaybiynen L.K., Sofronova G.I., Bolondinsky V.K. Effect of toxic pollutants on the respiration of needles and shoots of Scots pine // Ekologiya. 1998. No. 1. P. 23–27 (in Russian).

Биотестирование воды городских речных систем Армении с применением модельной тест-системы

© 2021. Р. Э. Авалян, к. б. н., с. н. с., Э. А. Агаджанян, к. б. н., с. н. с., А. Л. Атоянц, к. б. н., с. н. с., Р. М. Арутюнян, д. б. н., профессор, Ереванский государственный университет, НИИ «Биология», 0025, Армения, г. Ереван, ул. Чаренца, д. 8, e-mail: re_avalayan@mail.ru

В настоящее время в связи с высокой интенсивностью техногенной нагрузки на речные экосистемы Республики Армения весьма актуальным является биотестирование качества воды с применением модельных тест-объектов. Используемая в целях биоиндикации растительная тест-система *Tradescantia* (клон 02) применяется как для выявления отдельных поллютантов, так и для оценки общего состояния водных объектов.

Проведено биотестирование уровня генотоксичности и кластогенности воды реки Раздан (Армения) с применением двух тест-систем модельного тест-объекта традесканции (клон 02). По данным биотеста волосков тычиночных нитей (Трад-ВТН) показано достоверное повышение уровня розовых мутационных событий (РМС), бесцветных мутационных событий (БМС), а также невыживших волосков (НВ) во всех изученных пробах воды по сравнению с условно фоновым вариантом. Максимальные проявления были характерны для образца, отобранного у Киевского моста, где значения изученных параметров (РМС и БМС) превысили уровень фона в 11 и 4 раза соответственно. Аналогичные результаты наблюдались и по данным микроядерного теста (Трад-МЯ) при изучении его двух основных тест-критериев: процента тетрад с микроядрами и микроядер в тетрадах. В данном случае тест-показатели превысили фоновый уровень в 3,5 раза также в водном образце у Киевского моста. Показана достоверная положительная корреляция между уровнем БМС и концентрацией Са ($r = 0,62$ при $p < 0,05$) и Pb ($r = 0,67$ при $p < 0,05$), а также между НВ и концентрацией Мо ($r = 0,84$ при $p < 0,05$) в изученных водных образцах. Также выявлена положительная корреляционная зависимость между уровнем РМС, БМС и частотой тест-критериев микроядерного теста ($p < 0,05$). Полученные результаты показали, что тест-системы Трад-ВТН и Трад-МЯ клона 02 традесканции обладают высокой чувствительностью и обеспечивают адекватную оценку мутагенной и кластогенной активности воды р. Раздан.

Ключевые слова: традесканция (клон 02), биотестирование, загрязнение воды, генотоксичность, кластогенность.

Bioassay of water from urban river systems of Armenia using model test system

© 2021. R. E. Avalyan ORCID: 0000-0001-8969-7067, E. A. Aghajanyan ORCID: 0000-0001-8969-7067, A. L. Atoyants ORCID: 0000-0001-5076-5675, R. M. Aroutiounian ORCID: 0000-0003-1020-9513, Yerevan State University, RI “Biology”, 8, Charentsa St., Yerevan, Armenia, 0025, e-mail: re_avalayan@mail.ru

The river ecosystems, as the natural objects and the main sources of fresh water, play a vital role in the nature. Disturbance of hydroecological safety of river basins can occur under the influence of both antropogenic and natural factors. The state of hydroecosystem of the Araks river basin and its major tributary, the Razdan river, appears to have a considerable impact on habitation conditions for population of the South Caucasian region countries. The process of a bioindication of genotoxic effects of complex mixtures on the water environment using higher plants test objects is very appropriate and effective. The *Tradescantia* clone 02 stamen hair mutations (Trad-SHM) and *Tradescantia* micronucleus (Trad-MCN) bioassays are two of the efficient and reliable biomonitoring test systems for mutagenicity of air, water and soil pollutants. The genotoxicity and clastogenicity of water samples collected from different sites of the Razdan river were assessed by means of Trad-SHM and Trad-MCN assay using model test plant *Tradescantia* (clone 02). Here we report a significant increase in the level of somatic mutation (recessive mutation events – RME) and micronuclei (MN) in tetrads of pollen microspores frequency in the *Tradescantia* inflorescences exposed to the water samples of river compared to the background. The maximum manifestation of these genetic effects from both investigated bioassays was observed in the Kievsky Bridge water samples. A significant positive correlation between the somatic mutation events and MN with tetrads was revealed. These results indicate that Trad-SHM and Trad-MCN bioassays of the *Tradescantia* clone 02 can be applied for biotesting of water quality of river’s ecosystems.

Keywords: *Tradescantia*, biotesting, genotoxicity, clastogenicity, water pollution.

Водные ресурсы Армении играют исключительно важную роль в жизни республики как источники водоснабжения, орошения и гидроэнергии. Среди них особое место занимают речные экосистемы как природные объекты и основные источники пресной воды. Речная сеть республики сравнительно густая и насчитывает свыше 200 рек и речек. Нарушение гидроэкологической безопасности речных бассейнов может происходить под влиянием как антропогенных, так и естественных факторов [1, 2].

За последнее время в связи с возрастающей необходимостью усиления контроля за качеством и совершенствования управления речными ресурсами в республике особую актуальность имеют исследования воды рек, находящихся под постоянным антропогенным прессингом в условиях городской агломерации. В связи с этим проводились многочисленные исследования гидрохимического состава рек, их влияния на водные тест-организмы, воздействие климата на сезонные изменения водного режима [3, 4].

Вследствие изменяющегося состава речной воды под влиянием постоянно действующих физических и химических факторов возникает необходимость определять суммарную техногенную нагрузку в результате комбинированного действия различных мутагенов и ксенобиотиков [5]. Использование традиционного подхода к оценке качества воды, основанного на определении только гидрохимических показателей, не позволяет определить качественные изменения в водной экосистеме. Для этой цели, как правило, используют методы биоиндикации с привлечением модельных тест-объектов [6–9].

Среди растительных тест-объектов следует особо выделить традесканцию (клон 02), использование которой позволяет оценить индукцию генетических нарушений под воздействием достаточно низких концентраций ксенобиотиков. Традесканция (клон 02) является природным межвидовым гибридом между *Tradescantia occidentalis* Britton Rudb. и *T. ohiensis* Raf. и представляет собой гетерозиготное по окраске цветка растение: голубая окраска – доминантный, розовая – рецессивный признак. Данный клон традесканции в качестве растительной тест-системы обладает рядом достойных преимуществ для скрининга мутагенов и биоиндикации: высокой чувствительностью к действию ксенобиотиков, пригодностью для обнаружения как газообразных, так и водорастворимых мутагенов,

возможностью проводить исследования *in situ* и одновременного изучения мутаций как в соматических, так и в спорогенных клетках на одних и тех же растениях. Кроме того, к её достоинствам как тест-объекта можно также отнести высокую чувствительность к внешним воздействиям при низком спонтанном уровне мутаций и индивидуальной изменчивости, точность и простоту регистрации тест-маркеров, отражающих степень воздействия средовых факторов [10].

Среди крупных рек бассейна озера Севан река Раздан является одним из самых больших и многоводных притоков р. Аракс. Эта единственная река, которая вытекает из озера, и, протекая по территории республики, а также через крупный мегаполис г. Ереван, впадает в р. Аракс. Водные ресурсы р. Раздан играют важную роль в народном хозяйстве Армении, используются в гидроэнергетике и промышленных целях, а также – в формировании, регуляции баланса и круговорота водных ресурсов всего Южнокавказского региона. Систематические гидрохимические наблюдения, проводимые по течению реки (особенно в пределах Ереванской агломерации) позволили зафиксировать активное воздействие антропогенных факторов на качество воды и речную систему в целом [2, 5]. В связи с этим экотоксикологическая оценка степени загрязнённости речной экосистемы р. Раздан различного рода поллютантами (в том числе и тяжёлыми металлами) с привлечением чувствительных тест-систем является одним из важнейших этапов оценки её качества.

Целью настоящего исследования являлось биотестирование уровня генотоксичности и кластогенности водных проб р. Раздан с применением двух биотестов модельного тест-объекта традесканции (клон 02).

Материалы и методы исследования

Материалом исследования служили водные пробы р. Раздан (8), взятые в водосборных пунктах по течению реки в пределах городской агломерации г. Еревана: 1 – Корейское ущелье (р. Раздан); 2 – Корейское ущелье (канал Раздан); 3 – Давиташеновский мост; 4 – Киевский мост; 5 – Стадион Раздан; 6 – Мост Победы; 7 – ул. Раздан; 8 – Ереванское озеро.

Пробы воды отбирали в весенний период (по 3 пробы с каждого пункта водозабора) и были предоставлены Ноосферным Центром АН Республики Армении. В качестве условно

фонового образца (контроля) использовали водопроводную воду.

Для выполнения поставленных задач использовали основные маркерные тесты клона 02 традесканции: тест-систему волосков тычиночных нитей (ВТН) для выявления соматических мутаций и морфологических изменений (генотоксический эффект – тест Трад-ВТН) и микроядерный тест для обнаружения нарушений процесса микроспорогенеза с образованием микроядер (МЯ) в тетрадах микроспор (кластогенный эффект – тест Трад-МЯ).

Оба биотеста входят в Международную программу по растительным тестам (IPPB) под эгидой ООН по окружающей среде (ЮНЕП) [8].

При проведении биотеста Трад-ВТН в качестве индикаторных тест-критериев учитываются: изменение окраски клеток-волосков тычиночных нитей с голубых на розовые (рецессивные мутационные события – РМС) и появление бесцветных клеток (белые мутационные события – БМС). Кроме соматических мутаций (РМС и БМС), при тестировании также определяются морфологические изменения волосков – карликовые (невыжившие) волоски (НВ) и разветвлённые волоски (РВ).

Применение микроядерного теста (Трад-МЯ) позволяет фиксировать появление хромосомных aberrаций (acentрические фрагменты или отстающие хромосомы), которые регистрируются в виде микроядер (МЯ) на стадии тетрад микроспор при нарушении процесса микроспорогенеза. При тестировании с применением данного теста учитываются два

тест-критерия: процент тетрад с микроядрами и процент микроядер в тетрадах.

Биотестирование проводили по стандартным методикам [11, 12]. В исследуемых водных образцах определяли концентрации некоторых элементов, в том числе и тяжёлых металлов (Ca, Na, K, Cu, Zn, Cr, Co, Mo, Ni, Pb). Проводили корреляционный анализ между частотой мутационных событий в ВТН, а также частотой встречаемости микроядер в тетрадах микроспор и концентрацией химических элементов в исследуемых водных пробах.

Все полученные результаты были статистически обработаны с применением компьютерной программы Statgraphics Centurion 16.2.

Результаты и обсуждение

На основании проведённых исследований представлены результаты как общего состояния качества воды реки Раздан по химическому составу, так и степени загрязнённости изученных водных образцов на основании биотестирования с помощью основных тест-маркеров традесканции. Общий уровень загрязнения изучаемых водных проб представлен в таблице 1.

Все изученные параметры по своему значению не превышали предельно допустимые нормативы (ПДК). Несмотря на разнообразие химического состава речной воды, среднее содержание элементов в водных образцах характеризуется устойчивостью, свойственной для данной речной системы. Волоски тычиночных нитей в цветках традесканции, в которых происходит активное деление клеток, обладают

Таблица 1 / Table 1
Содержание некоторых химических компонентов в пробах воды реки Раздан
The content of some chemical components in water samples of the Razdan river

Номер пункта отбора Sampling point number	pH	Ca мг/л mg/L	Na мг/л mg/L	K мг/л mg/L	Cu мкг/л µg/L	Zn мкг/л µg/L	Cr мкг/л µg/L	Mo мкг/л µg/L	Ni мкг/л µg/L	Pb мкг/л µg/L
1	8,2	56,1	73,5	6,7	13,1	9,2	0,6	4,0	1,9	1,5
2	8,3	30,1	32,0	5,7	3,9	16,9	0,2	2,2	1,2	2,3
3	8,6	30,1	33,3	5,8	7,5	12,3	0,9	1,9	< 0,8	1,9
4	8,7	44,1	42,5	5,6	6,3	10,0	0,2	1,6	1,1	2,5
5	8,8	38,1	40,0	5,3	5,1	6,1	0,5	2,5	< 0,8	1,4
6	8,8	40,1	41,5	5,7	5,6	13,2	0,5	2,8	0,9	4,4
7	8,8	42,1	41,0	5,6	7,5	6,0	1,1	3,1	< 0,8	2,1
8	9,6	40,1	46,0	7,8	15,5	18,6	1,1	3,8	< 0,8	2,5
Фон Background	7,5	12,9	8,5	1,9	1,1	6,0	0,2	2,1	1,5	2,0

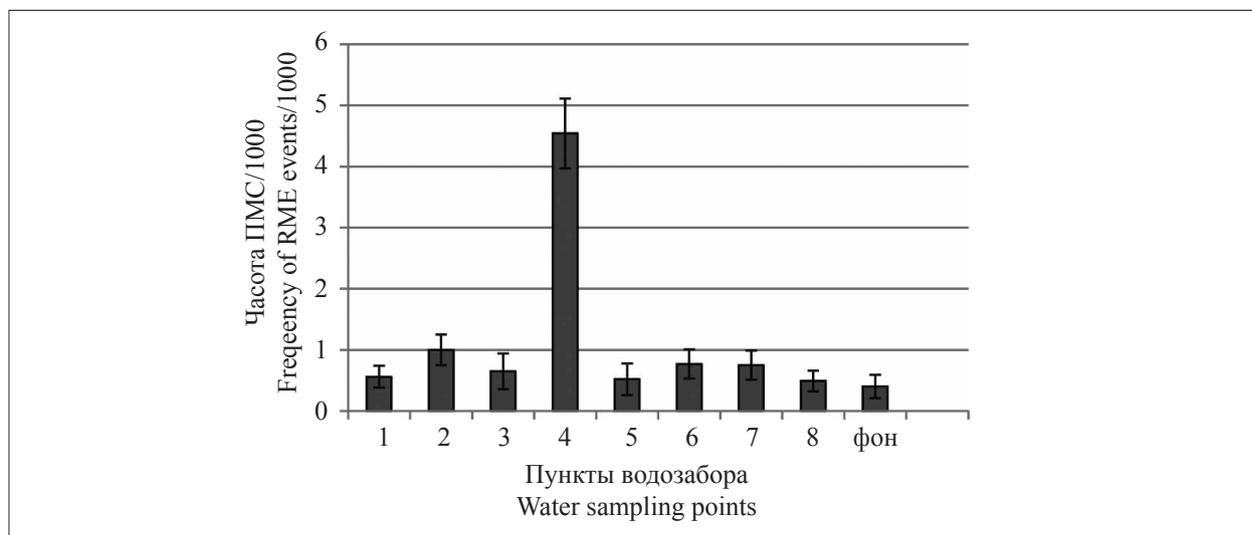


Рис. 1. Частота генотоксических эффектов в соматических клетках традесканции (клон 02) в зависимости от пунктов водозабора: 1 – Корейское ущелье (с. Раздан); 2 – Корейское ущелье (канал Раздан); 3 – Давиташеновский мост; 4 – Киевский мост; 5 – Стадион Раздан; 6 – мост Победы; 7 – улица Раздан; 8 – Ереванское озеро

Fig. 1. Frequency of genotoxic effects in the somatic cells of *Tradescantia* (clone 02) by water sampling points: 1 – Koreyskoye Canyon (Razdan village); 2 – Koreyskoye Canyon (Razdan channel); 3 – Davitashenovskiy Bridge; 4 – Kievskiy Bridge; 5 – Razdan Stadium; 6 – Pobedy Bridge; 7 – Razdan Street; 8 – Lake Yerevanskoje

высокой чувствительностью к воздействию ксенобиотиков. Причиной появления розовых клеток в ВТН могут служить самые разнообразные нарушения генома: абберации хромосом, генные мутации (точковые), нерасхождения хромосом, митотический кроссинговер. Определение уровня генотоксичности водных образцов р. Раздан по результатам биотеста Трад-ВТН показало, что во всех изученных вариантах наблюдалось достоверное повышение частоты соматических мутаций (РМС и БМС), а также морфологических нарушений в ВТН типа НВ по сравнению с условно фоновым образцом. Уровень мутационных событий – РМС превысил фоновый в 2–11 раз в зависимости от водной пробы (рис. 1).

Наибольшая частота соматических мутаций отмечалась в образце 4 (пункт водозабора – Киевский мост), превысив уровень фона в 11 раз. Следует отметить, что на графике общий мутационный фон представлен равномерно по отношению к фону (за исключением образца 4), но, в данном случае, значения РМС достоверно ($p < 0,05$) отличаются от контроля почти у всех вариантов (исключение составляют только варианты 5 и 8). Частота встречаемости БМС во всех изученных вариантах была выше фонового уровня в 2,5–4,0 раза, с максимальным повышением также в образце 4. В целом, при изучении соматических мутаций наибольшее

повышение уровня РМС и БМС по сравнению с уровнем фона наблюдалось в варианте 4, в то время как минимальное значение частоты мутаций, находящееся на уровне контроля, – в варианте 8 (пункт – Ереванское озеро). Среди наблюдаемых морфологических нарушений (отражающих тератогенные эффекты) в ВТН увеличение частоты встречаемости НВ отмечалось во всех изученных вариантах и их значение превысило фоновый уровень в 6–14 раз ($p < 0,01$). Максимальное значение НВ проявилось в варианте 8, превысив контроль в 14 раз, что может свидетельствовать о наличии в данном образце компонентов, обладающих повышенной тератогенной активностью, приводящей к снижению выживаемости соматических клеток ВТН традесканции.

С целью определения зависимости уровня соматических мутаций от концентрации химических компонентов в водных образцах был проведён корреляционный анализ. По результатам теста Трад-ВТН отмечена достоверная положительная корреляция (r) между уровнем БМС и содержанием в водных пробах Са ($r = 0,62, p = 0,05$) и Рb ($r = 0,67, p = 0,03$), а также – между НВ и Мо ($r = 0,84, p = 0,002$) (табл. 2).

Следующим этапом комплексных исследований было проведение микроядерного теста традесканции, который является наи-

Таблица 2 / Table 2

Коэффициент корреляции (r) между РМС/БМС/НВ и концентрацией химических компонентов в водных образцах р. Раздан
 The coefficient of correlation (r) between RME/WME/NS and concentration of chemical components in the water samples of the Razdan river

Химические компоненты Chemical components	РМС RME	БМС WME	НС NB
Na	$r = 0,05$ ($p = 0,89$)	$r = 0,49$ ($p = 0,15$)	$r = 0,56$ ($p = 0,09$)
K	$r = -0,03$ ($p = 0,93$)	$r = 0,29$ ($p = 0,41$)	$r = 0,33$ ($p = 0,35$)
Ca	$r = 0,19$ ($p = 0,58$)	$r = 0,62$ ($p = 0,05$)	$r = 0,46$ ($p = 0,18$)
Cr	$r = -0,22$ ($p = 0,54$)	$r = 0,08$ ($p = 0,82$)	$r = 0,16$ ($p = 0,65$)
Ni	$r = 0,10$ ($p = 0,77$)	$r = 0,39$ ($p = 0,25$)	$r = 0,23$ ($p = 0,53$)
Cu	$r = -0,11$ ($p = 0,77$)	$r = 0,08$ ($p = 0,81$)	$r = 0,21$ ($p = 0,57$)
Zn	$r = -0,04$ ($p = 0,91$)	$r = 0,11$ ($p = 0,76$)	$r = 0,07$ ($p = 0,84$)
Mo	$r = -0,23$ ($p = 0,52$)	$r = 0,42$ ($p = 0,23$)	$r = 0,84$ ($p = 0,002$)
Pb	$r = 0,20$ ($p = 0,57$)	$r = 0,67$ ($p = 0,03$)	$r = 0,57$ ($p = 0,08$)

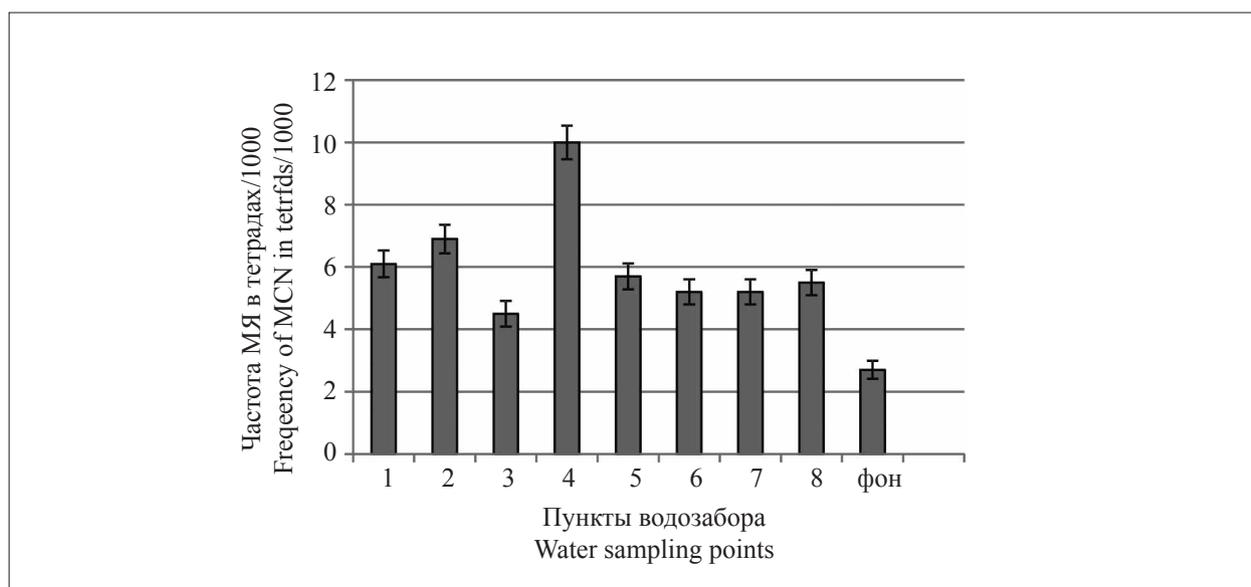


Рис. 2. Частота кластогенных эффектов в спорогенных клетках традесканции (клон 02) в зависимости от пунктов водозабора
 Fig. 2. Frequency of clastogenic effects in the sporogenous cells of *Tradescantia* (clone 02) by water sampling points

более чувствительным тестом для оценки степени загрязнения среды. При воздействии мутагенных факторов частота формирования микроядер в тетрадах микроспор увеличивается, что позволяет количественно судить о степени повреждения хромосом во время мейоза. По результатам теста Трад-МЯ изучение кластогенных эффектов в спорогенных клетках традесканции показало увеличение частоты обоих тест-критериев в 1,5–3,5 раза во всех изученных вариантах по сравнению с фоновым уровнем. Наибольшая частота встречаемости МЯ наблюдалась в варианте 4 (Киевский мост), где оба тест-критерия пре-

вышали уровень фона в 3,0–3,5 раза соответственно. В остальных вариантах проявление кластогенных эффектов находилось на одном уровне и превышало фоновый в 1,5–2,0 раза ($p < 0,05$) в зависимости от образца (рис. 2).

В данном случае увеличение частоты появления микроядер свидетельствует о наличии кластогенного эффекта, оказываемого водными пробами р. Раздан на процесс микроспорогенеза в спорогенных клетках традесканции. На основании проведённого корреляционного анализа между параметрами обоих тестов была выявлена достоверная положительная корреляция между частотой РМС и БМС биотеста

Таблица 3 / Table 3

Коэффициент корреляции между частотой РМС/БМС и частотой МЯ
Correlation between RME/WME/NS and MN frequency

Мутации Mutation	МЯ в тетрадах MN in tetrads	Тетрады с МЯ Tetrads with MN
РМС/RME	$r = 0,85 (p = 0,001)$	$r = 0,84 (p = 0,02)$
БМС/WME	$r = 0,79 (p = 0,006)$	$r = 0,83 (p = 0,02)$

Трад-ВТН и тест-критериями микроядерного теста (табл. 3).

Существование тесной (прямой) связи между появлением микроядер и частотой розовых клеток в ВТН ($r = 0,85; p = 0,001$) может свидетельствовать о том, что в данном случае одной из причин появления точковых (розовых) мутаций являются делеции хромосом.

Как известно, экологическое состояние водных объектов, находящихся на урбанизированных территориях (особенно, в пределах крупных городов) в значительной мере определяется совокупным воздействием многих техногенных факторов. Особенно это отражается на городских речных системах, аккумулирующих в водной среде целый комплекс ионов металлов-поллютантов, которые наряду с общей фитотоксичностью, проявляют и генотоксическую активность при действии на растительные клетки, повреждая ядерный аппарат, а также нарушая прохождение митоза и цитокенеза [13]. В частности, антропогенное влияние на реки, протекающие по территории мегаполисов, не ограничивается только отходами промышленности, здесь важную роль играют попадание воды при смыве с улиц, промплощадок, бензоколонок, свалок во время дождей и снеготаяния, а также выбросы автомобильного транспорта. Помимо основных компонентов (ионов), определяющих характер химического состава речной воды, в ней присутствует также большое число других макро- и микроэлементов. Все эти факторы вносят существенный вклад в антропогенную нагрузку на речные экосистемы. В связи с этим следует отметить, что р. Раздан является наиболее крупной водной артерией г. Еревана и на протяжении длительного периода подвергается многофакторному техногенному воздействию, особенно на 25-ти километровом отрезке своего течения. Наиболее загрязнённый по изученным показателям водосборный пункт «Киевский мост» находится в самом густонаселённом районе города на пересечении транспортных магистралей, где протекающая р. Раздан, кроме природного, испытывает постоянное антропогенное влияние локальных загрязни-

телей (сброс сточных вод автомоек и других объектов инфраструктуры, расположенных по берегу реки). Особенно это проявляется в весенний период, при таянии снегов и ливневых стоках, когда в речной воде часто отмечается повышенное содержание таких тяжёлых металлов, как Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, и других токсичных компонентов. Известно, что токсичность металла/металлоида в среде в чистом виде меньше, чем в сочетании с другими металлами (аддитивный токсический эффект). Кроме того, при содержании каждого из металлов/металлоидов меньшем, чем ПДК (или в пределах ПДК), появление так называемого техногенного токсикоза становится более вероятным, особенно при попадании в растения. В водной среде металлы находятся в растворённом виде и поэтому степень их проникновения зависит также и от формы нахождения металла. В связи с этим при рассмотрении причины высокой токсичности водного образца пункта водосбора «Киевский мост» можно предположить, что, несмотря на малоотличающийся по концентрации химический состав данной пробы от других вариантов, имеет место сложная многокомпонентная система взаимодействия водной среды с клетками традесканции, вызывающая аддитивный токсический эффект. И в данном случае высокий уровень появления генотоксических и кластогенных эффектов может быть обусловлен не только составом водной пробы, но и, возможно, наличием веществ-ксенобиотиков и микроэлементов, которые в данном исследовании не определяли.

Заключение

На основании проведённых исследований по результатам изучения частоты нарушений в ВТН показано генотоксическое и тератогенное действие исследуемых образцов р. Раздан на соматические клетки традесканции, которое выражается в достоверном повышении уровня рецессивных мутаций и морфологических нарушений типа НВ. Увеличение частоты формирования микроядер, как результат повреждения хромосом

в период микроспорогенеза, свидетельствует о наличии кластогенного эффекта, оказываемого водными пробами р. Раздан на спорогенные клетки традесканции. Таким образом, по результатам обоих биотестов выражено повышение уровня генотоксичности и кластогенности за исследуемый период свидетельствует о загрязнённости воды р. Раздан различного рода поллютантами в тестируемых пунктах отбора воды (с наибольшим уровнем в пробе 4 – Киевский мост). Появление наблюдаемых эффектов, по-видимому, обусловлено накоплением в речной воде соединений тяжёлых металлов и других токсичных компонентов, что могло привести к повышению уровня мутагенности тестируемых водных образцов.

Полученные нами результаты показали, что тест-системы Трад-ВТН и Трад-МЯ кло-на 02 традесканции обладают высокой чувствительностью и обеспечивают адекватную оценку мутагенной и кластогенной активности воды р. Раздан. Данные тесты могут быть использованы в качестве биоиндикаторов интегральной оценки степени загрязнения речных экосистем.

References

1. Konstantinov A.S. General hydrobiology. Moskva: Vysshaya shkola, 1989. 480 p. (in Russian).
2. Musaelyan S.M. Water resources of Armenia. Yerevan, 1989. 206 p. (in Armenian).
3. Chilingaryan L.A., Mnatsakanyan B.P., Agababyan K.A., Tokmadjian O.V. Hydrography of rivers and lakes of Armenia. Yerevan: Agropress, 2002. 62 p. (in Russian).
4. Vulnerability of water resources in the Republic of Armenia under climate change (country report). Yerevan: UNDP, 2013. 56 p.
5. Avagyan A.B., Shirokov V.M. Rational use and protection of water resources. Yekaterinburg: Nauka, 1994. 320 p. (in Russian).
6. Melechova O.P., Egorova E.I. Biological control of environment: bioindication and biotesting. Moskva: Akademia, 2007. 288 p. (in Russian).
7. Alekseyevskiy N.I. Genetical analysis of water quality. Moskva: MGU, 1993. 135 p. (in Russian).
8. Grant W.F. The present status of higher plant bioassay for the detection of environmental mutagens // Mutation Research. 1994. V. 310. No. 2. P. 175–185. doi: 10.1016/0027-5107(94)90112-0
9. Zhukova A.A., Mastitsky S.E. Bioindication of the quality of the natural environment. Minsk: BSU, 2014. 112 p. (in Russian).
10. Avalyan R.E., Aghajanyan E.A., Khosrovyan A., Atoyants A.L., Simonyan A.E., Aroutiounian R.M. Assessment of mutagenicity of water from Lake Sevan, Armenia with application of *Tradescantia* (clone 02) // Mutation Research. 2017. V. 800. P. 8–13. doi: 10.1016/j.mrfmmm.2017.03.006
11. Ma T.H., Cabrera G.L., Cebulka-Wasilevska A., Chen R., Loarca A.L., Vandenberg A.L., Salamone M.F. *Tradescantia* stamen hair mutation bioassay // Mutation Research. 1994. V. 310. No. 2. P. 211–220. doi: 0027-5107/94//S07.00
12. Ma T.H., Cabrera G.L., Chen R., Gill B.S., Sandhu S.S., Vandenberg A.L., Salamone M.F. *Tradescantia* micronucleus bioassay // Mutation Research. 1994. V. 310. No. 2. P. 220–230. doi: 0027-5107/94//S07.00
13. Shmatko I.T., Grigoryuk I.A., Shvedlova O.E. Sustainability of plants to water and temperature stress. Kiev: Naukova Dumka, 1989. 224 p. (in Russian).

Оценка состояния поверхностных водных объектов в районе полигона захоронения ядохимикатов

© 2021. Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
С. Г. Скугорева¹, к. б. н., н. с., Т. А. Адамович², к. г. н., доцент,
Е. В. Товстик², к. б. н., доцент, с. н. с.,

¹Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

²Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: ttjnadamvich@rambler.ru

На территории Кировской области с 1975 г. эксплуатируется Кильмезское захоронение ядохимикатов (КЗЯ), на котором захоронены неликвидные, пришедшие в негодность хлор-, азот-, ртуть-, фосфор-, мышьяк- и медьсодержащие ядохимикаты. На территории вблизи КЗЯ в течение многих лет проводится экологический мониторинг состояния растительности, почв, атмосферного воздуха, подземных вод, установлены фоновые показатели. За последние годы выявлена тенденция к увеличению в изучаемых объектах поллютантов, что может свидетельствовать о необходимости проведения работ по рекультивации полигона и комплексном обследовании прилегающей к нему территории.

Исследования, проведённые в 2015–2018 гг., показали, что в воде рек Лобань и Осиновка, протекающих вблизи полигона, содержание большинства исследуемых неорганических ионов не превышало предельно допустимых концентраций (ПДК) и фоновых значений. Исключение составило содержание ионов аммония, значения концентраций которых существенно меняются: в 2015–2016 гг. превысило ПДК_{р.х.} и ПДК_{х.н.} до 8,4 и 2,2 раза соответственно, в то время как в 2017–2018 гг. превышений не было, а в 2020 г. вновь выявлено превышение нормативов. Не отмечается влияния полигона захоронения ядохимикатов на химический состав и токсичность воды р. Лобань, расположенной на более дальнем расстоянии от полигона, в то время как в пробах воды и в донных отложениях р. Осиновки отмечено увеличение с приближением к полигону содержания меди, соединения которой входят в состав захороненных отходов. Пробы воды исследуемых водотоков не обладают острым токсическим действием по биотесту *Daphnia magna* Straus. В целом, по результатам проведённых исследований состояние рек Лобань и Осиновка можно охарактеризовать как удовлетворительное.

Ключевые слова: малые реки, поверхностные воды, донные отложения, полигон захоронения ядохимикатов, ионный состав, тяжёлые металлы, токсичность.

Assessment of the state of surface water bodies in the area of the landfill for pesticides

© 2021. T. Ya. Ashikhmina^{1,2} ORCID: 0000-0003-4919-0047,
S. G. Skugoreva¹ ORCID: 0000-0002-5902-5187, T. A. Adamovich² ORCID: 0000-0002-8684-927X,
E. V. Tovstik² ORCID: 0000-0003-1861-6076

¹Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of RAS,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

²Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: ttjnadamvich@rambler.ru

On the territory of the Kirov region, since 1975, the Kilmez burial of pesticides (KBP) has been operated, where unusable chlorine, nitrogen, mercury, phosphorus, arsenic and copper-containing pesticides are buried. For many years, environmental monitoring of the state of vegetation, soil, atmospheric air, groundwater has been carried out on the territory near the KBP, background indicators have been established. In recent years, a tendency to an increase in pollutants in the studied objects has been revealed, which may indicate the need for landfill reclamation work and a comprehensive survey of the adjacent territory.

Research conducted in 2015–2018 showed that in the water of the Loban' and Osinovka rivers flowing near the landfill the content of most of the studied ions did not exceed the maximum permissible concentrations (MPC) and background values. The exception was the content of ammonium ions, the concentration values of which changed

significantly: in 2015–2016 exceeded MPC_{fish} and MPC_{drink} up to 8.4 and 2.2 times, respectively, while in 2017–2018 there was no excess, and in 2020 the excess of the MPC was again revealed. No influence of the landfill on the chemical composition and toxicity of the water of the Loban' river located at a farther distance from the landfill was revealed, while in water samples from the Osinovka river and in the bottom sediments, an increase in the content of copper, whose compounds are included in the buried waste, was noted with an approach to the landfill. Water samples from the studied streams do not have an acute toxic effect according to the *Daphnia magna* Straus biotest. In general, according to the results of the studies carried out, the condition of the Loban' and Osinovka rivers can be characterized as satisfactory.

Keywords: small rivers, surface waters, bottom sediments, landfill for pesticides, ionic composition, heavy metals, toxicity.

В настоящее время (с 2018 г. по 2024 г.) Правительством Российской Федерации (РФ) принят и реализуется национальный проект «Экология», который включает проект по ликвидации наиболее опасных объектов накопленного экологического вреда «Чистая страна» [1]. На территории Кировской области к таким объектам должно было относиться Кильмезское захоронение ядохимикатов (КЗЯ). Однако его не удалось включить ни в федеральный проект «Чистая страна», ни в показатель «Количество ликвидированных наиболее опасных объектов накопленного вреда окружающей среды» в рамках новой национальной цели «Комфортная и безопасная среда для жизни» до 2030 г., так как оно находится на землях лесного фонда и относится к бесхозным объектам. Механизм финансирования таких объектов в настоящее время на федеральном уровне отсутствует.

Кильмезское захоронение ядохимикатов находится на границе Немского и Кильмезского районов Кировской области. В 1975–1976 гг. на КЗЯ было захоронено более 70 наименований химических веществ общей массой около 590 т, из них 52 т – пестициды I и II классов опасности [2]. Номенклатура захороненных химикатов представлена хлор- (58,6%), азот- (5,9%), ртуть- (5,2%), фосфор- (4,0%) и мышьякорганическими соединениями (4,0%), а также веществами неорганической природы (11,6%), включая соединения мышьяка (3,7%), меди (1,7%), железа (1,2%) и др. [3].

В настоящее время в РФ всё большую актуальность приобретают мероприятия, связанные с установлением целостности хранилищ отходов и отсутствием в них утечек [4–6]. Современный уровень развития инструментальных методов физико-химического анализа позволяет с лёгкостью идентифицировать ядохимикаты в объектах окружающей среды (ОС) [7–10]. Однако важно учитывать, что препаративные формы пестицидов, наряду с действующими веществами, включали и другие компоненты, которые под действием факторов ОС в случае

утечки могли трансформироваться [11, 12]. В виду высокой опасности ядохимикатов в районе действующего полигона проводятся регулярные наблюдения за состоянием объектов ОС [13–14]. За 46-летний период существования объекта эпизодические наблюдения за возможным влиянием захоронения на ОС проводились разными организациями [2].

Согласно данным за 2010–2011 гг. [15, 16] и 2014 г. [2], поверхностная вода р. Осиновки, протекающей вблизи КЗЯ, оценивалась как загрязнённая и грязная, содержание органических веществ, ионов аммония, мышьяка, растворённых форм железа, марганца и меди превышало предельно допустимые концентрации (ПДК) для рыбохозяйственных водных объектов до 64 раз.

Актуальность исследования состояния поверхностных вод малых рек, протекающих вблизи КЗЯ, обусловлена тем, что они являются притоками р. Кильмезь, которая впадает в р. Вятку – источник водоснабжения областного центра Кировской области – г. Кирова.

Цель работы: дать оценку состояния поверхностных водных объектов вблизи Кильмезского захоронения ядохимикатов, основываясь на данных физико-химических и токсикологических исследований воды и донных отложений.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были вода и донные отложения рек Лобани и Осиновки, протекающих вблизи КЗЯ. Пробы воды отбирали в осенний период (сентябрь–ноябрь) 2015–2018 гг. в пунктах №№ 1–3 р. Лобани и № 4 р. Осиновки с глубины 0,3 м. Отбор проб производили в предварительно подготовленные ёмкости объёмом 1,5 л. Наиболее близко к полигону расположен пункт № 4 (в 5 км), более удалены от объекта пункты №№ 3, 2 и 1 (в 15, 30 и 35 км соответственно). В 2018 г. на данных участках рек проводили также отбор проб донных отложений.

Анализ проб воды и донных отложений осуществляли в научно-исследовательской

экоаналитической лаборатории Вятского государственного университета. В пробах воды определяли органолептические показатели по ГОСТ 2761-84, удельную электропроводность – кондуктометрическим методом на кондуктометре Cond 340i, водородный показатель – потенциометрическим методом на рН-метре МИ-150 согласно РД 52.24.495-2017. Массовую концентрацию неорганических ионов в пробах воды определяли методом ионной хроматографии на жидкостном хроматографе «Стайер» по ФР.1.31.2005.01724 и ФР.1.31.2005.01738. Общую жёсткость воды определяли расчётным путём. Определение содержания тяжёлых металлов (ТМ) в воде проводили методом инверсионной вольтамперометрии по ФР.1.31.2011.10126, в донных отложениях – методом атомно-абсорбционной спектроскопии согласно ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011. Полученные в ходе химического анализа данные по концентрации ионов сравнивали с ПДК для водоёмов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ПДК_{х.п.}) (ГН 2.1.5.1315-03) и для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (ПДК_{р.х.}) [17]. Острую токсичность воды и донных отложений определяли по смертности и изменению плодовитости дафний *Daphnia magna* Straus (ФР 1.39.2007.03222).

Результаты и обсуждение

Органолептические показатели, рН электропроводность воды. При определении органолептических показателей (запах, цветность и пенистость) проб воды за 2015–2018 гг. было установлено полное соответствие значений этих показателей требованиям СанПиН 2.1.5.980-00 для поверхностных вод. Большинство проанализированных проб воды

имело слабожёлтую окраску и не имело выраженного запаха.

По уровню кислотности пробы воды относились к водам с нейтральной и слабощелочной реакцией среды (табл. 1). Значения водородного показателя для проб воды варьировали от 6,5 до 8,5 ед., т. е. в пределах норматива СанПин 2.1.4.1074-01 для питьевой воды (6–9 ед.). Во всех пунктах отбора проб воды с 2015 по 2018 гг. наблюдалась тенденция к увеличению значений рН.

Электропроводность воды служит критерием общего содержания ионов. Значения данного показателя для проб воды за исследуемый период времени варьировали в пределах от 132 до 425 мкСм/см (табл. 1). Полученные значения электропроводности достаточно низки и свидетельствуют об относительно невысоких концентрациях ионов и низком уровне минерализации воды в исследуемых водотоках.

Для р. Лобани характерна стабильность изменения удельной электропроводности. Наибольшая динамика значений электропроводности установлена для р. Осиновки (пункт № 4). На данном участке реки максимальная электропроводность воды была отмечена в 2015 г. – 425 мкСм/см, а в 2017 г. – она была минимальной (132 мкСм/см). Одной из причин изменения общей минерализации воды может быть различный уровень воды в водотоке.

Ионный состав воды, общая жёсткость.

В ходе хроматографического анализа установлено, что среди катионов в пробах воды преобладает Ca²⁺: его содержание в среднем больше, чем Na⁺ (табл. 2). Концентрация Na⁺ выше по сравнению с Mg²⁺, а содержание ионов магния превышает концентрацию K⁺.

Общая жёсткость проб воды составила 1,15–4,76 мг-экв./дм³. Значения жёсткости

Таблица 1 / Table 1

Водородный показатель (рН, ед.) и электропроводность (χ, мкСм/см) воды из рек Лобани и Осиновки
The acidity index (pH, units) and electrical conductivity (χ, μS/cm) of water from the Loban' and Osinovka rivers

№ пункта отбора No. sampling points	Дата отбора (год) / Sampling date (year)							
	2015		2016		2017		2018	
	рН	χ	рН	χ	рН	χ	рН	χ
1 – р. Лобань Loban' river	7,2±0,1	377±19	7,9±0,1	396±20	8,0±0,1	348±17	8,4±0,1	356±18
2 – р. Лобань Loban' river	6,5±0,1	370±19	7,7±0,1	406±20	8,0±0,1	359±18	8,5±0,1	361±18
3 – р. Лобань Loban' river	6,9±0,1	371±19	7,9±0,1	409±21	8,0±0,1	354±18	8,2±0,1	352±18
4 – р. Осиновка Osinovka river	7,1±0,1	425±21	6,9±0,1	225±11	7,5±0,1	132±13	8,0±0,1	172±17

Таблица 2 / Table 2

Содержание катионов (мг/дм³) и общая жёсткость (Ж, мг-экв./дм³) воды рек Лобань и Осиновки
Cation content (mg/dm³) and total hardness (H, mg-eq./dm³) of water in the Loban' and Osinovka rivers

№ пункта отбора No. sampling points	Год Year	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ж H
1 – р. Лобань, 35 км от полигона Loban' river, 35 km from the landfill	2015	13,5±2,0	2,14±0,22	1,16±0,17	12,4±1,2	48±5	3,41
	2016	16,8±2,5	2,90±0,29	2,17±0,33	15,9±1,6	66±7	4,60
	2017	18,6±2,8	–	1,52±0,23	14,2±1,4	58±6	4,05
	2018	16,9±2,5	–	2,20±0,30	13,9±1,4	48±5	3,54
2 – р. Лобань, 30 км от полигона Loban' river, 30 km from the landfill	2015	12,9±1,9	1,76±0,18	0,87±0,17	12,3±1,2	48±5	3,41
	2016	18,7±2,8	4,2±0,4	3,0±0,5	16,6±1,7	68±7	4,76
	2017	18,1±2,7	–	1,31±0,20	14,1±1,4	58±5	4,05
	2018	17,1±2,6	–	1,70±0,30	10,4±1,0	43±4	3,01
3 – р. Лобань, 15 км от полигона Loban' river, 15 km from the landfill	2015	13,6±2,0	1,98±0,20	1,39±0,21	12,4±1,3	48±5	3,41
	2016	16,7±2,5	4,1±0,4	3,5±0,5	14,7±1,5	59±6	4,15
	2017	17,9±2,7	–	1,40±0,20	13,9±1,4	56±6	3,94
	2018	15,1±2,3	–	1,80±0,30	14,3±0,4	25,7±2,6	2,46
4 – р. Осиновка, 5 км от полигона Osinovka river, 5 km from the landfill	2015	16,8±2,5	2,64±0,26	2,02±0,30	15,6±1,6	46±5	3,58
	2016	11,9±1,8	3,33±0,33	2,7±0,4	7,8±0,8	35±4	2,39
	2017	7,1±1,1	–	1,20±0,20	5,1±0,6	23,6±2,4	1,60
	2018	10,0±1,5	–	1,70±0,30	4,1±0,4	16,2±1,6	1,15
ПДК _{р.х.} / MPC _f		120	0,5	50	40	180	*
ПДК _{х.п.} / MPC _d		200	1,93	*	50	*	*

Примечание: прочерк обозначает, что концентрация иона в воде ниже предела обнаружения метода, жирным шрифтом выделены значения, превышающие ПДК; ПДК_{р.х.} и ПДК_{х.п.} – ПДК для водных объектов рыбохозяйственного [17] и хозяйственно-питьевого значения (ГН 2.1.5.1315-03); * – норматив не установлен.

Note: a dash indicates that the ion concentration in water is below the detection limit of the method; MPC_f and MPC_d – MPC for water bodies of fishery [17] and drinking water value (GN 2.1.5.1315-03); * – standard not established.

соответствуют категориям мягких вод и вод средней жёсткости, не превышая норматива для питьевой воды СанПин 2.1.4.1074-01.

В проанализированных пробах воды содержание большинства катионов не превышало ПДК, за исключением ионов аммония. Во всех пробах, отобранных в 2015 г., содержание NH₄⁺ превышало ПДК_{р.х.} в 3,5–5,3 раза, а для проб в пунктах № 1 и 4 – ПДК_{х.п.} в 1,1 и 1,4 раза. В 2016 г. отмечено, по сравнению с 2015 г., увеличение в 1,3–2,4 раза концентрации NH₄⁺, при этом ПДК_{х.п.} и ПДК_{р.х.} были превышены в 1,5–2,2 и 5,8–8,4 раза соответственно. В 2017 и 2018 гг. превышений содержания ионов аммония во всех исследуемых пробах воды не было выявлено. Таким образом, содержание NH₄⁺ в воде исследуемых водотоков колеблется в разные годы. Повышенные относительно ПДК_{р.х.} значения содержания NH₄⁺ установлены нами также и для поверхностных водных объектов фоновых территорий [18, 19]. Вероятной причиной этого являются климатические особенности региона, выражающиеся в выпадении большого количества осадков или явлением засухи с низким уровнем воды в реках, а также различной активностью про-

цессов разложения азотсодержащих органических веществ природного происхождения.

Содержание анионов во всех исследуемых пробах воды не превышало ПДК (табл. 3). Среди анионов в пробах воды преобладают сульфаты, их содержание в среднем больше по сравнению с хлоридами в 2 раза и варьировало от 1,38 до 33 мг/дм³, а хлоридов – от 1,68 до 8,5 мг/дм³. Максимальное содержание сульфатов было зафиксировано на участке р. Осиновки в пробе № 4 в 2015 г., хлоридов – на участке р. Лобани в пробе № 3 в 2016 г. Содержание данных ионов незначительно изменялось в разных пунктах отбора проб. С 2017 г. намечилось уменьшение содержания фторидов в воде, а в 2018 г. оно было ниже предела обнаружения метода во всех пробах.

По результатам хроматографического анализа ряд распределения катионов (по снижению их концентрации) имеет вид: Ca²⁺ > Na⁺ > Mg²⁺ > K⁺, для анионов: SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ > F⁻, что типично для пресных вод, за исключением преобладания Na⁺ над Mg²⁺ [20]. Сходное распределение ионов определено нами для поверхностных водных объектов заповедных территорий государственного

Таблица 3 / Table 3

Содержание анионов (мг/дм³) в воде рек Лобани и Осиновки
The content of anions (mg/dm³) in the water of the Loban' and Osinovka rivers

№ пункта отбора No. sampling points	Год Year	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1 – р. Лобань, 35 км от полигона Loban' river, 35 km from the landfill	2015	0,141±0,021	5,8±0,9	1,68±0,25	7,4±0,7
	2016	0,23±0,04	6,7±0,7	–	12,4±1,3
	2017	0,100±0,015	6,6±1,0	1,53±0,23	11,8±1,2
	2018	–	5,7±0,6	1,60±0,24	7,4±0,7
2 – р. Лобань, 30 км от полигона Loban' river, 30 km from the landfill	2015	0,122±0,018	5,6±0,6	1,62±0,24	7,3±0,7
	2016	0,19±0,04	5,8±0,6	–	14,2±1,4
	2017	0,100±0,015	6,5±1,0	1,06±0,16	11,32±1,1
	2018	–	5,0±0,5	1,86±0,28	8,5±0,9
3 – р. Лобань, 15 км от полигона Loban' river, 15 km from the landfill	2015	0,31±0,05	6,1±0,6	1,69±0,25	7,3±0,7
	2016	0,23±0,04	8,5±1,3	–	12,34±1,2
	2017	0,109±0,016	5,5±0,8	1,24±0,19	10,57±1,1
	2018	–	5,2±0,8	1,22±0,18	9,3±0,9
4 – р. Осиновка, 5 км от полигона Osinovka river, 5 km from the landfill	2015	0,193±0,029	5,2±0,5	0,35±0,05	33±3
	2016	0,145±0,022	3,02±0,31	0,171±0,026	5,1±0,5
	2017	–	1,68±0,025	–	1,60±0,16
	2018	–	2,08±0,21	0,215±0,032	1,38±0,14
ПДК _{р.х.} / MPC _f		0,75	300	40	100
ПДК _{х.п.} / MPC _d		1,5	350	45	500

Примечание: прочерк обозначает, что концентрация иона в воде ниже предела обнаружения метода; ПДК_{р.х.} и ПДК_{х.п.} – ПДК для водных объектов рыбохозяйственного [17] и хозяйственно-питьевого значения (ГН 2.1.5.1315-03).

Note: a dash indicates that the ion concentration in water is below the detection limit of the method; MPC_f and MPC_d – MPC for water bodies of fishery [17] and drinking water value, respectively (GN 2.1.5.1315-03).

Таблица 4 / Table 4

Содержание тяжёлых металлов в воде и донных отложениях рек Лобани и Осиновки
Content of heavy metals in water and bottom sediments of the Loban and Osinovka rivers

№ пункта отбора No. sampling points	Cu ²⁺		Pb ²⁺	
	вода, мкг/дм ³ water, µg/dm ³	донные отложения, мг/кг bottom sediments, mg/kg	вода, мкг/дм ³ water, µg/dm ³	донные отложения, мг/кг bottom sediments, mg/kg
1 – р. Лобань / Loban' river	0,53±0,12	0,25±0,07	0,00381±0,0009	0,125±0,031
2 – р. Лобань / Loban' river	0,23±0,06	0,265±0,021	0,0244±0,006	–
3 – р. Лобань / Loban' river	0,16±0,05	0,29±0,08	0,052±0,013	–
4 – р. Осиновка / Osinovka river	0,121±0,034	0,32±0,09	0,103±0,026	–

Примечание: прочерк обозначает, что концентрация иона в воде ниже предела обнаружения метода.

Note: a dash indicates that the ion concentration in water is below the detection limit of the method.

природного заказника «Пижемский» и государственного природного заповедника «Нургуш» [48, 49], которые можно использовать как фоновые. В целом, пробы воды исследуемых водотоков (реки Лобань и Осиновка) по концентрации природных неорганических ионов различаются, а именно, концентрация ионов в пробах воды р. Лобани выше, чем в р. Осиновки. Превышений фоновых значений не выявлено.

Содержание тяжёлых металлов в воде и донных отложениях. В пробах воды и донных

отложений, отобранных в 2018 г., определяли содержание ионов свинца (II) и меди (II). Концентрация ионов свинца (II) в пробах воды варьировала от 0,0038 до 0,103 мкг/дм³ и не превышала значений ПДК (табл. 4). Наибольшая концентрация ионов Pb²⁺ отмечается в пробе воды из р. Осиновки (пункт № 4), наиболее близко расположенной к полигону. В донных отложениях, отобранных на участках рек Лобани и Осиновки в пунктах № 2–4, ионы свинца не были обнаружены, лишь на участке р. Лобани в пункте № 1, наиболее уда-

Таблица 5 / Table 5

Токсичность проб воды и донных отложений по смертности дафний
Toxicity of water and bottom sediment samples by mortality of *Daphnia*

№ пункта отбора No. sampling points	Количество выживших дафний* контроль/опыт / Number of surviving <i>Daphnia</i> * control/experience		Смертность дафний в опыте, в % к контролю / <i>Daphnia</i> mortality in experience, in% to control	
	вода water	донные отложения bottom sediments	вода water	донные отложения bottom sediments
1 – р. Лобань / Loban' river	10/10	10/10	0	0
2 – р. Лобань / Loban' river	10/10	10/10	0	0
3 – р. Лобань / Loban' river	10/10	10/9	0	10
4 – р. Осиновка Osinovka river	10/9	10/8	10	20

Примечание: * – среднее арифметическое по параллельным сериям.
Note: * – arithmetic mean over parallel series.

лённом от полигона, содержание ионов Pb²⁺ в донных отложениях составило 0,125 мг/кг, в то время как в воде оно было минимальным – 0,0038 мкг/дм³.

Концентрация ионов меди(II) в исследуемых пробах воды варьировала от 0,12 до 0,53 мкг/дм³, что находится в пределах ПДК (табл. 4). По мере удаления от полигона концентрация меди(II) в пробах воды р. Лобани увеличивается, в то время как содержание данного элемента в донных отложениях несколько уменьшается. Различие в динамике содержания элементов для донных отложений и воды может быть обусловлено тем, что донные отложения являются их аккумуляторами и отражают ситуацию по загрязнению поллютантами в прошлом.

По данным наших исследований, в 2018 г. содержание ионов свинца(II) и меди(II) в исследуемых водотоках не превышало не только ПДК, но и их фоновых значений [18], в то время как в 2020 г. согласно [21], вода из р. Осиновки имела превышения (1,1–10,7 ПДК) по органическим веществам, содержанию ионов аммония и меди. Такое изменение может быть связано с разным уровнем воды в реках, в 2020 г. отмечен низкий уровень воды в р. Осиновке, а также с возможным распространением загрязняющих веществ от полигона.

Токсичность воды и донных отложений. В пробах воды и донных отложений, отобранных в 2018 г., определяли токсичность воды по смертности дафний (табл. 5). В большинстве проб воды и донных отложений на момент окончания экспозиции (через 96 ч) количество выживших особей составляло 100%. Исключение составили проба воды из р. Осиновка в пункте № 4 и пробы донных отложений рек Лобани и Осиновки из пунктов №№ 3 и 4, рас-

положенных ближе к полигону. В целом, по критериям токсичности (ФР 1.39.2007.03222), все исследованные пробы не оказывают остро-го токсического действия на биотест *Daphnia magna* Straus. Однако проба донных отложений из р. Осиновки в пункте № 4 не является безвредной и требует дополнительного анализа на определение хронической токсичности.

Заключение

Таким образом, по результатам исследования проб воды и донных отложений рек Лобани и Осиновки, расположенных на различных расстояниях от полигона захоронения ядохимикатов, сделаны следующие выводы.

1. По реакции среды все пробы воды являются нейтральными или слабощелочными, значения рН находятся в пределах норматива для питьевых вод. С 2015 по 2018 гг. отмечается незначительный рост значений рН, что может быть связано с изменением ионного состава воды.

2. Для р. Лобани во всех пунктах отбора проб воды (на протяжении от 15 до 35 км) характерен достаточно стабильный ионный состав. В 2017 и 2018 гг. отмечено снижение концентрации большинства исследуемых ионов и электропроводности воды р. Осиновки. Природный ионный состав воды из р. Осиновки значительно меняется в зависимости от года отбора, что, вероятно, связано с различным уровнем воды в водотоке.

3. Содержание ионов Cu²⁺ и Pb²⁺ в пробах воды исследуемых водотоков в 2018 гг. не превышало фоновых значений и ПДК, в то время как по данным 2020 г. в пробах воды из р. Осиновки обнаружены превышения нормативов (в пределах 1,1–10,7 ПДК) по органическим

веществам, содержанию ионов аммония и меди. Полученные данные по исследованию проб воды р. Осиновки, расположенной на более близком расстоянии к полигону, могут свидетельствовать о возможном влиянии источника загрязнения на химический состав воды. Пробы воды не оказывали острого токсического действия на дафний.

4. В пробах донных отложений наибольшие значения по содержанию ионов Cu^{2+} отмечаются в р. Осиновки. Они превышают значения данного загрязняющего вещества в пробах воды почти в 3 раза. С приближением к источнику воздействия в пробах донных отложений р. Лобани также увеличивается содержание меди. Содержание свинца в донных отложениях р. Лобани на порядок выше, чем в воде. Донные отложения, в отличие от воды, являются аккумуляторами тяжёлых металлов и, соответственно, в большей степени могут отражать влияние источника загрязнения, что подтверждается полученными результатами.

В целом, по результатам проведённого исследования не выявлено влияния полигона захоронения ядохимикатов на химический состав и токсичность воды р. Лобани, расположенной на более дальнем расстоянии от полигона, в то время как в пробах воды р. Осиновки и в донных отложениях отмечено увеличение содержания меди с приближением к полигону. При этом следует отметить, что на данном полигоне соединения меди входят в состав захороненных ядохимикатов. Полученные данные могут свидетельствовать о возможном влиянии источника загрязнения и необходимости проведения постоянного комплексного мониторинга всех компонентов природной среды, в том числе поверхностных водных объектов, по широкому спектру поллютантов на территории вблизи КЗЯ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

References

1. Ashikhmina T.Ya., Albegova A.V. Implementation of the federal project “Clean country” in the framework of the national project “Ecology” in the Kirov region // Utilization of production and consumption waste: innovative approaches and technologies: Materialy II Vserossiyskoy

nauchno-prakticheskoy konferentsii. Kirov: Vyatka State University, 2020. P. 26–30 (in Russian).

2. Ashikhmina T.Ya., Domnina E.A., Perminova E.Yu. On the state of the environment in the area of the Kilmez pesticide burial // Commemorative book of the Kirov region and calendar for 2016. Kirov: Territorialnyy organ Federalnoy sluzhby gosudarstvennoy statistiki po Kirovskoy oblasti, 2015. P. 269–274 (in Russian).

3. Shukletsova E.S., Domnina E.A. Analysis of pesticides buried in the Kilmez burial ground for pesticides // Ecology of the native land: problems and solutions: Materialy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov: VESI, 2014. P. 182–184 (in Russian).

4. Serpokrylov N.S., Borisova V.Yu., Kondakova N.V., Khalil A. Assessment of the accumulated environmental damage of the landfill for pesticides and agrochemicals // Water purification technologies “Tekhnovod-2017”: Materials of the X Jubilee International Scientific and Practical Conference. Astrakhan: OOO “Lik” (Novocherkassk), 2017. P. 259–262 (in Russian).

5. Andreychik M.F. Geoeological problems of waste disposal facilities in the republic Tyva // Perspektivy nauki. 2010. No. 1 (3). P. 95–101 (in Russian).

6. Khoroshman L.M., Lazareva G.A., Kanaykina E.D. Disposal of toxic waste in Kamchatskom krae // Municipal Waste Management as an Important Factor for the Sustainable Development of a Metropolis: International Conference. Sankt-Peterburg: FGAOU VO Sankt-Peterburgskiy State Electrotechnical University LETI name V. I. Ulyanova (Lenina), 2018. No. 1. P. 258–260 (in Russian).

7. Metelkova L.O., Zhakovskaya Z.A., Kukhareva G.I. Pesticides in shallow bottom sediments Finskogo zaliva // Regionalnaya ekologiya. 2019. No. 1 (55). P. 54–68 (in Russian). doi: 10.30694/1026-5600-2019-1-54-68

8. Montory M., Ferrer J., Rivera D., Villouta M.V., Grimalt J.O. First report on organochlorine pesticides in water in a highly productive agro-industrial basin of the Central Valley, Chile // Chemosphere. 2017. V. 174. P. 148–156. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.12.125

9. Poiger T., Buerge I.J., Bächli A., Müller M.D., Balmer M.E. Occurrence of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in surface waters in Switzerland determined with on-line solid phase extraction LC-MS/MS // Environmental Science and Pollution Research. 2017. V. 24. P. 1588–1596. doi: 10.1007/s11356-016-7835-2

10. Sjerps R.M.A., Kooijja P.J.F., Loona A., Wezel A.P. Occurrence of pesticides in Dutch drinking water sources // Chemosphere. 2019. V. 235. P. 510–518. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.207

11. Golovkov V.F., Koshelev A.V., Glukhan E.N., Eleev Yu.A., Afanasev V.V., Bogoyavlenskaya Yu.S. Methodical approach to inspection of obsolete pesticide storage facilities // Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv. 2019. No. 3 (14). P. 68–79 (in Russian).

12. Vasnëva O.V. Modeling the processes of the spread of pesticides in groundwater in the territory Postavskogo burial // Prirodopolzovanie. 2010. No. 17. P. 69–77 (in Russian).

13. Sukhikh G.V., Ashikhmina T.Ya. Optimization of the integrated environmental monitoring system in the area of influence of the Kilmezkogo disposal of pesticides // Ecology of the native land: problems and solutions: Materials of the All-Russian youth scientific-practical conference with international participation. Book 1. Kirov: Loban, 2012. P. 205–208 (in Russian).

14. Berezin G., Kondakova L., Domracheva L., Dabakh E. Features of soil microbial groups in the area Kilmezsky landfill dumping of toxic chemicals (Kirov Region) // Principy èkologii. 2016. No. 2. P. 4–15. doi: 10.15393/j1.art.2016.4882

15. Sukhikh G.V., Ashikhmina T.Ya., Domnina E.A. Monitoring of natural surface and ground waters in the area of influence of the Kilmez poison cemetery // Biological monitoring of natural and technogenic systems: Sbornik materialov Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Part 1. Kirov: Loban', 2011. P. 232–234 (in Russian).

16. Sukhikh G.V., Ashikhmina T.Ya. Optimization of the integrated environmental monitoring system in the area of influence of the Kilmez burial of pesticides // Ecology of

the native land: problems and solutions: Materialy Vserossiyskoy molodezhnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Book 1. Kirov: Loban, 2012. P. 205–208 (in Russian).

17. The list of fishery standards, maximum permissible concentrations (MPC) and tentatively safe exposure levels of harmful substances to water of water bodies of fishery importance. Moskva: VNIRO, 1999. 304 p. (in Russian).

18. Adamovich T.A., Skugoreva S.G., Tovstik E.V., Ashikhmina T.Ya. Study of the chemical composition of water bodies protected area for use as a regional background // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 1. P. 89–96 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-089-096

19. Adamovich T.A., Skugoreva S.G., Knyazeva E.V., Ashikhmina T.Ya. Studying the ionic composition of the water of the lakes of the Nurgush State Nature Reserve // Water and ecology: problems and solutions. 2017. No. 4 (72). P. 3–12 (in Russian). doi: 10.23968/2305-3488.2017.22.4.3-12

20. Nikanorov A.M. Hydrochemistry. Sankt-Peterburg: Gidrometeoizdat, 2001. 444 p. (in Russian).

21. NTA – Volga region. Volga Federal District news. Scientists have estimated the concentration of hazardous substances at the Kilmez burial of pesticides in the Kirov region [Internet resource] https://www.nta-nn.ru/news/pfo/2020/news_626765/ (Accessed: 18.11.2020).

Изучение восстановления лишайникового покрова после катастрофических нарушений в бореальных лесах: методические аспекты и исследуемые характеристики

© 2021. В. Н. Тарасова¹, д. б. н., профессор,
В. И. Андросова¹, к. б. н., доцент, В. В. Горшков^{2,3}, д. б. н., г. н. с.,
Р. В. Игнатенко^{1,4}, к. б. н., с. н. с., И. Ю. Баккал², к. б. н., с. н. с.,
Р. О. Обабко⁵, м. н. с.,

¹Петрозаводский государственный университет,
185910, Россия, г. Петрозаводск, ул. Ленина, д. 33,

²Ботанический институт им. В. Л. Комарова РАН,
197376, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 2,

³Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова,
194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Институтский пер., д. 5,

⁴Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской академии наук»,
185910, Россия, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, д. 11,

⁵Институт Леса КарНЦ РАН,
185910, Россия, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, д. 11,
e-mail: tarasova1873@gmail.com

Исследования выполнены в лесах двух формаций (сосновые и еловые) на северо-западе России (Республика Карелия) в течение 20 лет с использованием двух методов: прямого наблюдения и построения эколого-динамических рядов. Установлено, что основные характеристики лишайникового покрова – видовое разнообразие, покрытие и популяционная структура отдельных видов лишайников, определяются давностью нарушения, видовой и возрастной структурой древостоя, соотношением деревьев до- и послепожарного поколений. Стабилизация большинства изученных характеристик в сообществах елового ряда наблюдается через 250 лет после нарушения, соснового – через 50–150 лет (в зависимости от сохранности древесного яруса в результате последнего пожара). Общее число видов лишайников в еловых лесах при увеличении давности нарушения возрастает и стабилизируется на уровне 100 видов на 1 га спустя 250 лет после нарушения. Анализ динамики покрытия отдельных видов лишайников позволил выделить 4 группы видов: 1) с выраженным максимумом покрытия при определённой давности нарушения; 2) покрытие возрастает с увеличением давности нарушения; 3) покрытие уменьшается с увеличением давности нарушения; 4) покрытие стабилизируется при определённой давности нарушения. Среди изученных лишайников были выявлены виды ранней, средней и поздней стадий сукцессии, которые можно использовать как индикаторы определённого времени развития леса.

Ключевые слова: лишайники, видовое разнообразие, покрытие, ценопопуляции, тайга, давность нарушения, восстановление, сосновые, еловые леса.

Study of lichen recovery after catastrophic disturbances in boreal forests: methodological aspects and evaluated characteristics

© 2021. V. N. Tarasova¹ ORCID: 0000-0001-5844-8228^{*}
V. I. Androsova¹ ORCID: 0000-0003-4895-6776^{*}, V. V. Gorshkov^{2,3} ORCID: 0000-0001-9200-1702^{*}
R. V. Ignatenko^{1,4} ORCID: 0000-0001-9608-9465^{*}, I. Yu. Bakkal² ORCID: 0000-0002-9854-4756^{*}
R. O. Obabko⁵ ORCID: 0000-0003-0823-1623^{*}

¹Petrozavodsk State University,
33, Lenina St., Petrozavodsk, Russia, 185910,

²Komarov Botanical Institute RAS,
2, Prof. Popova St., Saint-Petersburg, Russia, 197376,

³St. Petersburg State Forest Technical University,
5, Institutsky Pereulok, Saint-Petersburg, Russia, 194021,

⁴Federal Research Center
“Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”,
11, Pushkinskaya St., Petrozavodsk, Russia, 185910,

⁵Forest Research Institute of the Karelian Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
11, Pushkinskaya St., Petrozavodsk, Russia, 185910,
e-mail: tarasova1873@gmail.com

The studies were carried out in forest communities of two formations (pine and spruce) in northwestern Russia (Republic of Karelia) on stationary test plots during 20 years. Two methodological approaches were used: direct observation and describing forest communities in similar conditions but with different time-since-disturbance (method of ecological-dynamic series). It has been established that the basic characteristics of lichen cover, such as: species diversity, projective cover (indirect biomass indicator), species structure (cover proportion of different species), as well as the population structure of lichen species, are determined by time-since-disturbance (position of the community in the succession row), species and the age structure of the stand, the ratio of trees belonging to before- and after-fire generations. Relative stabilization (recovery) of most of studied characteristics of lichen cover in the spruce tree communities is observed 250 years after the disturbance (clear cutting, fire), in the pine forests – in 50–150 years (depending on the preservation of the tree layer as a result of the last fire). The total number of lichen species in spruce forests increases with increase time-since-disturbance and stabilizes at the level of 100 species per ha in 250 years after last disturbance. According to analysis of the dynamics of lichens coverage 4 groups of species can be distinguished: 1) with a pronounced maximum coverage for a certain time-since-disturbance; 2) the coverage increases with increasing time-since-disturbance; 3) the coverage decreases with increasing time-since-disturbance; 4) the coverage is stabilized at a certain time-since-disturbance. Among the studied lichens species of early, middle, and late succession stages were identified, that can be used as indicators of certain phases of forest development. Time since the last disturbance is a fundamental characteristic of the epiphytic lichens habitat which determines the presence and quality of the substrate, habitat conditions, and the time required for the development of these organisms.

Keywords: lichens, species diversity, cover, cenopopulations, taiga, time-since-disturbance, restoration, pine, spruce forests.

Лесные экосистемы европейской части России традиционно эксплуатируются человеком и в настоящее время на этой обширной территории преобладают сообщества, находящиеся на разных стадиях восстановления после антропогенных нарушений (вырубок, пожаров, распашки и др.) [1, 2]. Поэтому изучение потенциала лесных экосистем и их отдельных компонентов к восстановлению является важнейшей задачей современной экологии.

Являясь компонентом лесных сообществ, лишайники тесно связаны с сукцессионной динамикой леса и чутко реагируют на изменения условий среды в ходе его восстановления. Эпифитные лишайники произрастают на эфемерном, нестабильном субстрате – живых деревьях, поэтому динамика эпифитного покрова зависит от динамики сообществ, древостоя и отдельных деревьев. Изменения, вызванные ходом сукцессии, могут затрагивать различные аспекты и уровни организации лишайникового покрова: общее видовое разнообразие, обилие, ценопопуляции. Процесс восстановления эпифитного лишайникового покрова после нарушений остаётся всё ещё

слабо изученным. Хотя в литературе данной теме посвящено множество работ, в большинстве них имеется ряд существенных недостатков: отсутствие точных датировок нарушения и непрерывных эколого-динамических рядов сообществ, находящихся на разных стадиях сукцессии. Во многих работах анализ выполнен на основе сравнения двух категорий сообществ – «старовозрастных» и «используемых», при этом леса, не успевшие пройти полный цикл восстановления, часто рассматриваются как старовозрастные [3–5].

Восстановление лесов после катастрофических нарушений – это многовековой процесс, несопоставимый по времени с продолжительностью человеческой жизни. Поэтому основным методом исследования динамики растительного покрова является построение пространственно-временных рядов – подбор сообществ, расположенных в сходных условиях местообитания и имеющих разную давность нарушения. Этот метод имеет следующие недостатки: 1) различия в определении понятия «сходные условия местообитания» у разных авторов; 2) возможность ошибок в датировке давности и оценке интенсивности

последнего нарушения. Прямое наблюдение за постоянными маркированными объектами является наиболее точным способом изучения динамики сообществ, у которого также имеется существенный недостаток – ограниченная длительность, которая в большинстве случаев не превышает 20–50 лет. Однако сочетание исследований, выполненных этими двумя методами, позволяет компенсировать их недостатки [2]. При составлении одного пространственно-временного ряда строго соблюдается следующее правило: все сообщества, принадлежащие к данному ряду, имеют одинаковое положение в рельефе, одну почвообразующую породу, сходную морфологию почвенного слоя.

Целью настоящей работы было обобщение результатов многолетних исследований по изучению восстановления лишайникового покрова после катастрофических нарушений в бореальных лесах на северо-западе России.

Объекты и методы исследования

Пробные площади (ПП) были заложены в период с 1997 по 2016 гг. в условиях средней подзоны тайги на территориях Национального парка «Водлозерский», заповедника «Кивач», заказника «Кижский», Водлинского лесничества и Петрозаводского городского округа. На каждой ПП выполнены геоботанические описания, включающие в себя определение характеристик сообществ, таксационных

параметров древостоя, отдельных деревьев, описание эпифитного покрова на стволах, а также оценку общего видового разнообразия лишайников (табл. 1) [6].

В сосновых лесах давность нарушения (пожара) определена на основе анализа кернов и спилов, взятых с повреждённых пожаром живых деревьев. Давность пожара определяли как разность между текущим возрастом дерева и его возрастом в момент повреждения камбия [7]. В ельниках для оценки давности нарушения (пожара, вырубки) использовали метод изучения популяционной структуры видов древесного яруса [8].

Для оценки общего видового разнообразия лишайников в пределах ПП отобраны образцы лишайников со всех потенциальных субстратов в многократной повторности; определение видов выполнено в лабораторных условиях.

Измерение характеристик эпифитного лишайникового покрова выполнено на 10–30 деревьях, отобранных в регулярном порядке [6]. Описания проводили на стволах у основания и на высоте 1,3 м при помощи рамки (200 или 625 см²) с 4-х сторон света (север, запад, юг, восток). В описаниях регистрировали видовое разнообразие, общее покрытие и покрытие отдельных видов лишайников [6].

Изучение показателей ценопопуляций выполнено на примере одного из широко известных, охраняемых и чувствительных к антропогенным факторам видов – *Lobaria pulmonaria*, методом сплошного учёта

Таблица 1 / Table 1

Основные характеристики изученных сообществ в среднетаёжных лесах Республики Карелия
Main characteristics of studied forest communities in the middle taiga of the Republic of Karelia

Эколого-динамический ряд Succession series	Число ПП Number of sample plots	Давность нарушения, число лет Time-since-disturbance, years	Сомкнутость крон, % Crown density, %	Сумма сечений, м ² /га Basal area, m ² /ha	Доля участия основной породы в древостое, % Proportion of main tree species, %	Возраст основной породы древостоя, число лет Age of main tree species, years
Сосняки зеленомошные Pine forest green mosses type	31	4–206	44–74	17–38	60–100	24–347
Ельники зеленомошные (осиновый ряд) Spruce forest green mosses type (through aspen)	28	20–450	45–93	19–39	0–89	21–263
Ельники зеленомошные (берёзовый ряд) Spruce forest green mosses type (through birch)	21	64–377	70–94	20–41	30–85	60–300

Таблица 2 / Table 2

Объём анализируемого материала / Volume of analyzed material

Тип данных Type of data	Сосновые леса Pine forests	Еловые леса (осиновая серия) Spruce forests (aspen series)	Еловые леса (берёзовая серия) Spruce forests (birch series)
Число пробных площадей Number of sample plots	35	28	40
Число деревьев / Number of trees	500	227	600
Число описаний Number of descriptions	5600	1791	4800
Число субстратных единиц/талломов <i>L. pulmonaria</i> Number of substrate units/ number of <i>L. pulmonaria</i> thalli	0	556/3350	0

талломов на всех субстратах на высоте 0–2 м от поверхности почвы. Для каждого таллома при помощи рамки 25 x 25 см отмечали общую площадь и площадь некрозов (см²) [9].

Анализ зависимостей характеристик эпифитного покрова от давности нарушения осуществлялся на основе однофакторного регрессионного анализа с использованием моделей линейной и криволинейной регрессии [7, 12]. Объём материала представлен в таблице 2.

Результаты и обсуждение

Общее видовое разнообразие лишайников. Общее число видов лишайников в еловых лесах при увеличении давности нарушения возрастает и стабилизируется на уровне 100 видов на 1 га спустя 250 лет после нарушения (рис. 1). Увеличение разнообразия лишайников в ходе сукцессии происходит за счёт увеличения числа видов, произрастающих на осине, ели и гниющей древесине. Это связано с увеличением числа микроиш обитания в пределах отдельных деревьев ели и осины, образованием субстрата в виде гниющей древесины на разных стадиях разложения, а также формированием микроклимата, особенностями которого являются повышенная освещённость (с преобладанием рассеянного света) и относительная влажность воздуха.

Характеристики эпифитного покрова. Относительная стабилизация большинства изученных характеристик в сообществах *соснового ряда* (в зависимости от сохранности древесного яруса в результате последнего пожара) наблюдается в 50–150 лет после пожара. Основные параметры эпифитного лишайникового покрова в среднетаёжных сосновых лесах характеризуются быстрым восстановлением после пожара: стабилизация среднего числа

видов в описании у основания ствола (5 видов) происходит в первые 15 лет, на высоте 1,3 м (4 вида) – через 35 лет; стабилизация общего покрытия у основания ствола (21%) регистрируется через 35 лет, на высоте 1,3 м (14%) – через 50 лет. Стабилизации видовой структуры эпифитного покрова в исследованном интервале давности пожара (200 лет) не наблюдается [13, 14].

Восстановление большинства изученных характеристик в сообществах *елового ряда* наблюдается через 250 лет после нарушения. Общее покрытие видов у основания ствола возрастает на 50% при увеличении давности нарушения от 60 до 190 лет, после чего постепенно снижается, и в 380 лет составляет 70% от максимального (рис. 2). На высоте 130 см максимум покрытия наблюдается при давности нарушения 170 лет, затем покрытие снижается на 8% и стабилизируется со значением 12% при давности нарушения 250 лет [15]. Анализ динамики покрытия отдельных видов лишайников позволил выделить 4 группы видов: 1) с выраженным максимумом покрытия при определённой давности нарушения; 2) покрытие возрастает с увеличением давности нарушения; 3) покрытие уменьшается с увеличением давности нарушения; 4) покрытие стабилизируется при определённой давности нарушения [15].

Характеристики ценопопуляций *L. pulmonaria*. С увеличением давности нарушения с 80 до 450 лет число талломов на 1 га возрастает с 40 до 280, а количество субстратных единиц (отдельно стоящих или лежащих деревьев) – с 7 до 38 (рис. 3). Важно, что стабилизации данных характеристик в исследованном диапазоне давности нарушения не наблюдается. Число типов колонизированных лишайником субстратов с давности

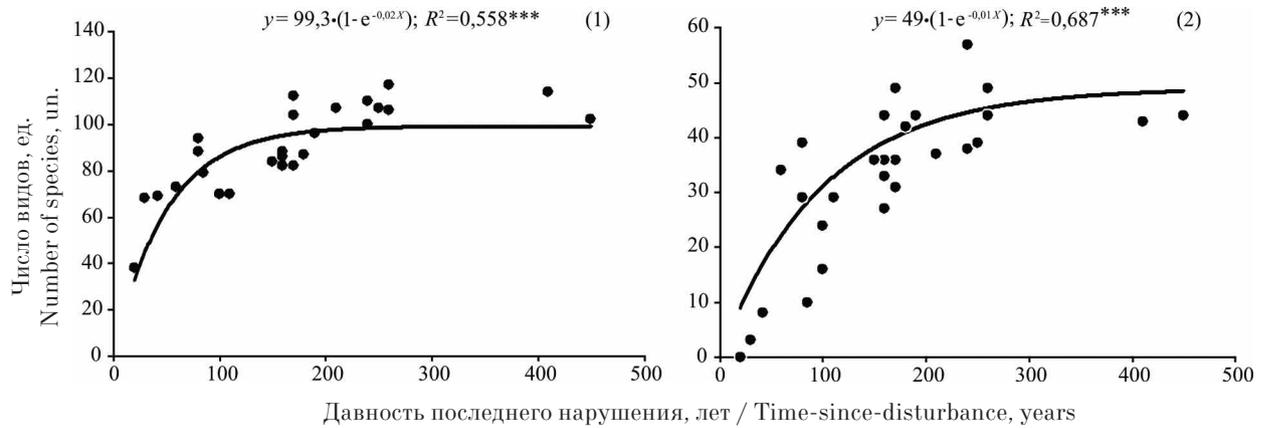


Рис. 1. Общее число видов лишайников (1) и число видов лишайников на *Picea* spp. (2) в еловых сообществах с разной давностью нарушения
Fig. 1. The total number of lichen species (1) and the number of lichen species on *Picea* spp. (2) in spruce communities with different time-since-disturbance

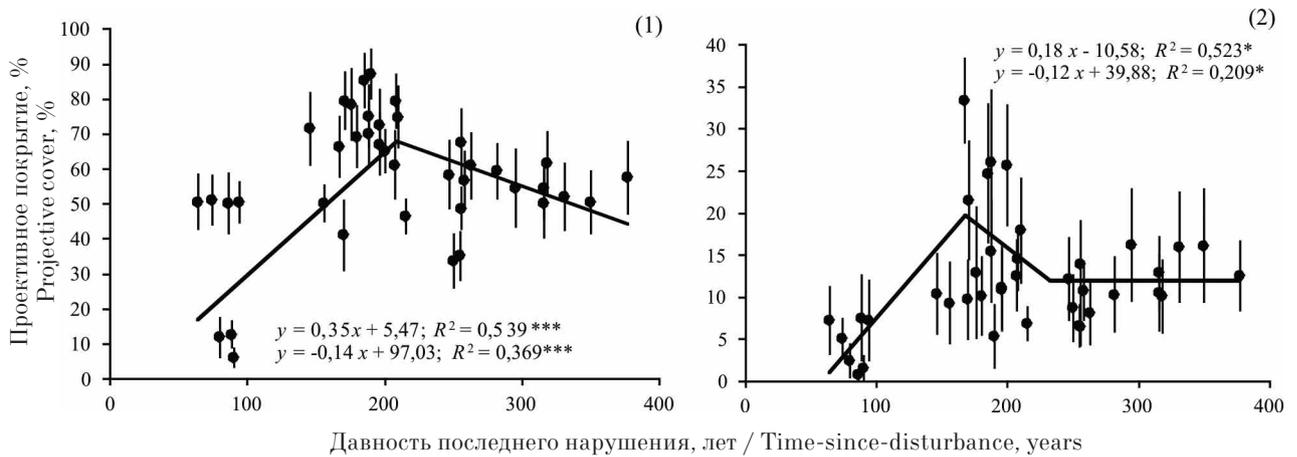


Рис. 2. Общее проективное покрытие лишайников на стволах *Picea* spp. на высоте 0–20 см (1) и 130–150 см (2) от земли в еловых лесах с разной давностью последнего нарушения
Fig. 2. The total projective cover of lichens on the trunks of *Picea* spp. at a height of 0–20 cm (1) and 130–150 cm (2) from the ground in the spruce forests of southern Karelia with different time-since-disturbance

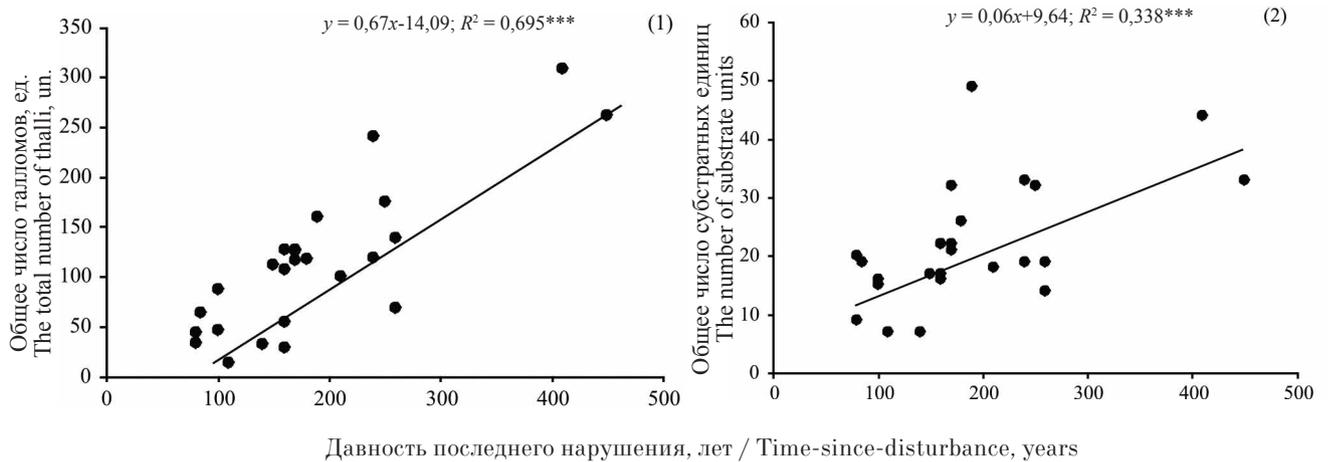


Рис. 3. Общее число талломов *Lobaria pulmonaria* (1) и число субстратных единиц (2), на которых были встречены талломы, в лесных сообществах с разной давностью последнего нарушения
Fig. 3. The total number of thalli *Lobaria pulmonaria* (1) and the number of substrate units on which thalli were recorded (2) in forest communities with different time-since-disturbance

стью нарушения увеличивается и составляет, в среднем: в средневозрастных осинниках – 4, в смешанных елово-осиновых лесах – 5, в ельниках – 6 [10, 11].

Заключение

Базовые характеристики лишайникового покрова – видовое разнообразие, покрытие (косвенный показатель биомассы), видовая структура (соотношение покрытий разных видов), а также популяционная структура отдельных видов лишайников – определяются давностью нарушения (положением сообщества в сукцессионном ряду), видовой и возрастной структурой древостоя, соотношением деревьев до- и послепожарного поколений. Относительная стабилизация (восстановление) большинства изученных характеристик в сообществах елового ряда наблюдается через 250 лет после нарушения, соснового (в зависимости от сохранности древесного яруса в результате последнего пожара) – через 50–150 лет. Различия в скорости восстановления эпифитного покрова в сосновых и еловых лесах обусловлены разными экологическими условиями, периодичностью нарушений, общим ходом сукцессии леса. Сухие, светлые, хорошо проветриваемые сосновые леса, произрастающие на бедных песчаных почвах, обладают высокой периодичностью пожаров, поэтому не отличаются большим разнообразием видов лишайников, а эпифитный покров, в основном, сложен видами, обладающими широкой экологической амплитудой. Видами-индикаторами ранних стадий послепожарного восстановления в сосновых лесах являются *Cladonia botrytes*, *Hypogymnia physodes*, *Placynthiella icmalea*, *Trapeliopsis flexuosa*, *Vulpicida pinastri*, а также *Parmeliopsis ambigua* и *Hypogymnia physodes* (у основания ствола); промежуточными – *Hypocenomyce scalaris* и *Imshaugia aleurites*; позднесукцессионными – *Bryoria* spp., *Lepraria* spp., *Loxospora elatina*, *Micarea melaena*, *Ochrolechia* spp., *Parmeliopsis hyperopta*, *Platismatia glauca*, *Usnea* spp.

В еловых лесах, имеющих более длительную сукцессионную динамику, связанную со сменой пород деревьев и формированием более влажного микроклимата, восстановление эпифитного покрова происходит медленнее, в него включается широкий спектр видов лишайников, многие из которых являются индикаторами лесов заключительных стадий сукцессии елового леса. Наиболее строгими индикаторами малонарушенных еловых лесов

(≥ 200 лет) являются *Chaenotheca chlorella*, *C. subroscida*, *Cladonia parasitica*, *Evernia divaricata*, *Hypogymnia vittata*, *Nephroma laevigatum*, *Ramalina thrausta*.

Давность нарушения – фундаментальная характеристика местообитания эпифитных лишайников, от которой зависит наличие и качество субстрата, условия местообитания, время, необходимое для развития организмов.

Работа выполнена при частичной поддержке проектов государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (темы № 0752-2020-0007, № АААА-А19-119030690058-2).

The study was supported partially by the Ministry of Science and Education and of the Russian Federation (projects No. 0752-2020-0007, No. АААА-А19-119030690058-2).

References

1. Evseev A.V., Krasovskaya T.M. Nature management of the North of Russia // Theoretical and Applied Ecology. 2008. No. 1. P. 90–96 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2008-1-090-96
2. Yarmishko V.T., Bakka B.Yu., Borisova O.V., Gorshkov V.V., Katyutin P.N., Lyanguzova I.V., Maznaya E.A., Stavrova N.I., Yarmishko M.A. The dynamics of forest communities in the north-west of Russia. Sankt-Peterburg: VVM, 2009. 276 p. (in Russian).
3. Arsenault A., Goward T. Macrolichen diversity as an indicator of stand age and ecosystem resilience along a precipitation gradient in humid forests of inland British Columbia, Canada // Ecological Indicators. 2016. V. 69. P. 730–738. doi: 10.4432/0300-4112-84-75
4. Hauck M., Jacob M., Dittrich S., Bade C., Leuschner C. Natural dynamics of forests and their importance for biodiversity and ecosystem functions: Results of a case study in the Harz Mountains // Forstarchiv. 2013 V. 84. No. 3. P. 75–80. doi: 10.4432/0300-4112-84-75
5. Nascimbene J., Marini L., Nimis P.L. Epiphytic lichen diversity in old-growth and managed *Picea abies* stands in alpine spruce forests // Forest Ecology and Management. 2010. V. 260. No. 5. P. 603–609. doi: 10.1016/j.foreco.2010.05.016
6. Tarasova V.N., Sonina A.V., Androsova V.I. Lichens: physiology, ecology, indication with lichens. Part 2. Petrozavodsk: PetrSU, 2012. 296 p. (in Russian).
7. Forest community research methods. Sankt-Peterburg: SPbSU, 2002. 240 p. (in Russian).
8. Stavrova N.I., Gorshkov V.V., Katyutin P.N. The formation of the structure of coenopopulations of forest-forming species in the process of post-fire restoration of north-taiga forests // Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN. 2015. No. 12. P. 1–19 (in Russian).

9. Mikhaylova I.N. Analysis of subpopulation structures of epiphytic lichens (on example, *Lobaria pulmonaria* (L.) Hoffm.) // Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobacheva. 2005. No. 1. V. 9. P. 124–134 (in Russian).

10. Ignatenko R.V., Tarasova V.N. The population structure of the lichen *Lobaria pulmonaria* in middle boreal forests depends on the age after disturbance // Folia Cryptogamica Estonica. 2017. V. 54. P. 83–94. doi: 10.12697/fce.2017.54.13

11. Ignatenko R.V., Tarasova V.N. Assessment of the state of lung lichen, *Lobaria pulmonaria* (L.) Hoffm., in forest communities with different times since Disturbance in the Northeast of European Russia // Russian Journal of Ecology. 2018. No. 49. P. 277–285. doi: 10.1134/S1067413618040069

12. Ivanter E.V., Korosov A.V. Introduction to quantitative biology. Petrozavodsk: PetrSU, 2011. 302 p. (in Russian).

13. Gorshkov V.V., Tarasova V.N. The effect of forest fires on the epiphytic lichen cover of pine forests of southern Karelia // Rastitel'nye resursy. 2000. V. 36. No. 1. P. 18–29 (in Russian).

14. Tarasova V.N., Gorshkov V.V., Kalacheva L.A., Shvetsova V.O., Zhulay I.A. The initial stage of recovery of the epiphytic lichen cover on the trunks of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) after a ground fire in the pine forests of green mosses type in the middle taiga (Kivach Nature Reserve, Republic of Karelia) // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2016. No. 10. P. 105–109 (in Russian).

15. Androsova V.I., Tarasova V.N., Gorshkov V.V. Diversity of lichens and allied fungi on Norway spruce (*Picea abies*) in the middle boreal forests of Republic of Karelia (Russia) // Folia Cryptogamica Estonica. 2018. V. 55. P. 133–149. doi: 10.12697/fce.2018.55.14

Биолого-экологические основы введения в культуру кохии простёртой в полупустынной зоне Северо-Западного Прикаспия

© 2021. З. Ш. Шамсутдинов¹, д. б. н., член-корр. РАН, г. н. с.,
 Э. З. Шамсутдинова¹, к. с.-х. н., в. н. с., зав. отделом,
 В. Н. Нидюлин¹, к. с.-х. н., с. н. с.,
 Н. З. Шамсутдинов², д. б. н., профессор РАН, г. н. с.,
 В. В. Санжеев¹, к. с.-х. н., с. н. с., А. А. Хамидов³, к. б. н., в. н. с.,
¹Федеральный научный центр кормопроизводства
 и агроэкологии им. В. Р. Вильямса,
 141055, Россия, г. Лобня, ул. Научный городок, корп. 1,
²Всероссийский научно-исследовательский институт
 гидротехники и мелиорации им. А. Н. Костякова,
 127550, Россия, г. Москва, ул. Б. Академическая, д. 44,
³Узбекский научно-исследовательский институт
 каракулеводства и экологии пустынь,
 140134, Узбекистан, г. Самарканд, ул. Улугбека, д. 42,
 e-mail: aridland@mail.ru; nariman@vniigim.ru

Цель исследования – на основе изучения экологических и биологических особенностей дикорастущих популяций кормового полкустарника *Kochia prostrata* (L.) Schrad. провести отбор более продуктивных и экологически устойчивых её форм для введения в культуру в аридных районах Северо-Западного Прикаспия. Полевые опыты проводили в полупустынной зоне Республики Калмыкия (Яшкульский район). Испытывали 24 образца кохии простёртой, собранных в аридных районах Узбекистана, Казахстана, Таджикистана, Киргизстана и южных регионах Российской Федерации. В результате комплексного изучения образцов разного эколого-географического происхождения выявлены высоко-, средне-, низкорослые; рано-, средне- и поздне созревающие, а также формы растений с высокой, средней, низкой кормовой и семенной продуктивностью. В конкурсном сортоиспытании наиболее продуктивным оказался образец К-76 каменистого экотипа, который сформировал 1,67 т/га сухой кормовой массы, превосходя сорт Джангар (стандарт) на 0,48 т/га, по сбору сырого протеина на 7,6%, семенной продуктивности на 21,4%. Образец К-76 характеризуется следующими морфолого-биологическими и экологическими признаками и свойствами. Куст развалистый, побеги средней толщины, стебель в сечении округлый, высотой около 68–78 см, с интенсивным опушением, число междоузлий на побеге 24–26. Лист очень мягкий, с сероваточерным опушением. Соцветие – яйцевидная метёлка, средней рыхлости, окраска от светло-зелёной до светло-коричневой. Семена звёздчатой формы, светло-коричневые, величиной около 4 мм. Имеет глубоко проникающую в почву корневую систему, высокую облиственность (48–50%), сильную кустистость, тонкостебельность. Способен произрастать без орошения в аридных районах России при средней степени засоленности почв и годовой сумме осадков 200 мм. Вегетационный период составляет 215–231 день.

Ключевые слова: кохия простёртая, экотипы, биологические особенности, ритм цветения, селекция.

The biological and ecological basics of *Kochia prostrata* introduction to culture in the Northwest Circum-Caspian semi-desert zone

© 2021. Z. Sh. Shamsudinov¹ ORCID: 0000-0002-1377-457X, E. Z. Shamsutdinova¹ ORCID: 0000-0002-8519-9041,
 V. N. Nidyulin¹ ORCID: 0000-0002-4434-4433, N. Z. Shamsutdinov² ORCID: 0000-0003-1430-7137,
 V. V. Sanzheev¹ ORCID: 0000-0002-4858-9956, A. A. Chamidov³ ORCID: 0000-0002-1776-8628,
¹Federal Research Centre for Forage Production and Agroecology,
 korp. 1, Nauchnyy Gorodok, Lobnya, Russia, 141055,
²All-Russian Research Institute for Hydraulic Engineering and Land Reclamation,
 44, Bolshaya Akademicheskaya St., Moscow, Russia, 127550,
³Uzbek Research Institute of Karakul Sheep Breeding and Desert Ecology,
 42, Ulugbeka St., Samarkand, Uzbekistan, 140134,
 e-mail: aridland@mail.ru, nariman@vniigim.ru

The aim of the investigation was on the base of studying the ecological and biological characteristics of wild populations of the fodder draft semishrub *Kochia prostrata* to carry out the selection of more productive and environmentally sustainable forms of it in order to introduce it to the culture in the arid regions of the North-Western Circum-Caspian region. The field experiments were carried out in the semi-desert zone of the Republic of Kalmykia (Yashkul district). There were tested 24 specimen of *K. prostrata* which were collected in the arid regions of Central Asia republics and southern areas of the Russian Federation. As a result of a comprehensive investigation of the collected specimen from different ecological and geographical origin, high, medium, low, early, medium and late-ripening, as well as forms of plants with high, medium and low feed and seed productivity were identified. In the competitive variety testing, the most productive was the sample of K-76 stony ecotype, which formed 1.67 ton/ha of dry fodder mass, surpassing the variety Dzhangar (standard) by 0.48 ton/h, with the yield of crude protein by 7.6%, and seed productivity by 21.4%. The variety K-76 possess with following morphology, biology and ecology characteristics. The shrub is cranky, shoots are of medium thickness, the stem is of circular cross-section, a height is 68–78 cm. The average number of internodes on the shoot is 24–26. The leaf is very soft with gray-tomentose pubescence. The inflorescence is an ovate panicle of medium friability with color from light green to light brown. The shrub has deeply penetrating root system, high leaf formation (48–50%), strong tillering, thin stems. The K-76 variety can grow without irrigation in arid regions of Russia with an average degree of soil salinity and annual rainfall of 200 mm. The vegetation period is 215–231 days.

Keywords: *Kochia prostrata*, ecotypes, biological characteristics, blossoming, breeding.

Неудовлетворительное состояние пастбищного хозяйства российского Прикаспия (Республики Калмыкия, Дагестан, Астраханская и Волгоградская области) в результате нерегламентированной хозяйственной деятельности нуждается в необходимости разработки и освоения ресурсоэффективных технологий восстановления утраченного биоразнообразия и продуктивности полупустынных деградированных пастбищ, в устойчивом повышении кормовой производительности и улучшении их мелиоративного состояния [1, 2].

В ходе многолетних исследований из дикорастущей флоры отобраны перспективные кормовые полукустарнички, способные восстановить биоразнообразие деградированных пастбищных земель и повысить их кормовую продуктивность в 3–5 раз [3–5]. К таким полукустарничкам относится кохия простёртая (*Kochia prostrata* (L.) Schrad.) [6, 7].

Кохия простёртая встречается в различных экологических условиях от пустынь до высокогорий. Она произрастает на щебенистых и каменистых, лёссовых, суглинистых почвах, маломощных песках, используя для освоения выработанные карьеры [8] и широко распространена на огромной территории Евразийского континента [7].

Кохия простёртая по жизненной форме – полукустарничек, ксерогалофит, сочетающий экологические черты ксерофита и галофита [9], с мощно развитой и глубоко проникающей в почву корневой системой [10, 11], по адаптивной стратегии – виолент [12]. Широко используется для фитомелиорации нарушенных аридных пастбищ [13].

Исключительно полиморфный вид и в пределах ареала чётко выделяются следующие экотипы [13]: каменистый (var. *canescens* Mog.), глинистый (var. *virescens* Fenzl.), пес-

чаный (var. *villosissima* Bong. et Mey – var. *lanuginose* Vge).

Цель работы – отобрать перспективные экотипы в качестве исходного материала для создания солеустойчивого и толерантного к засухе сорта, обеспечивающего получение в условиях Прикаспийской полупустыни 1,5–1,8 т/га сухой кормовой массы и 120–130 кг/га полноценных семян.

Объекты и методы исследований

Исследования проводили в период с 2008 по 2019 гг. в полупустынной зоне Республики Калмыкия на базе объединённого опорного пункта ФНЦ ВИК им. В. Р. Вильямса и ВНИИГиМ им. А.Н. Костякова. По условиям влагообеспеченности зона характеризуется следующими показателями: годовое количество осадков 200–220 мм. Лето очень жаркое, сумма активных температур превышает 3600 °С, среднемесячная температура июля – 25,5–26,0 °С. Зима умеренно мягкая, средняя температура января – –4–6 °С. Почвы опытного участка – бурые, полупустынные, засоленно-солонцовые, по гранулометрическому составу среднесуглинистые. Содержание гумуса в верхнем слое почвы 0–15 см – 1,41%, в корнеобитаемом – 0,65–0,89%. Концентрация легкорастворимых солей в горизонтах АВ_{пах}–С₁ увеличивается с 0,143 до 0,692%.

В опытах испытывали 24 образца кохии простёртой разного эколого-географического происхождения: из засушливых районов Киргизстана, Узбекистана, Казахстана, Таджикистана, Калмыкии и Ставропольского края. Посев кохии проводили в декабре 2007 г. Норма высева из расчёта 3 кг/га хозяйственно годных семян. Глубина заделки семян

0,5–1,0 см. Способ посева широкорядный, ширина междурядий – 70 см. Учётная площадь делянок – 10,5 м².

Фенологические наблюдения проводили по методическим указаниям [14]. При изучении корневых систем использовали методику [15]. Исследование суточного ритма цветения проводили по методу [16]. Урожайность кормовой массы и семян определяли методом сплошного укоса со всей площади делянок. Статистическую обработку фактического материала и результатов анализов проводили в соответствии с рекомендациями [17].

Результаты и обсуждение

Биологические особенности. Продолжительность вегетационного периода образцов разного эколого-географического происхождения составила от 186 до 230 дней. В условиях российского Прикаспия отрастание кохии простёртой начинается во второй–третьей декадах марта; бутонизация – с конца мая – начала июня до конца июля – начала августа; цветение – с начала августа до середины сентября; созревание плодов (семян) – с середины октября до начала ноября. Кохию простёртую следует отнести к длительно вегетирующим растениям (рис.). Испытываемые образцы кохии простёртой по продолжительности вегетационного периода были разделены на раннеспелые: К-74 (каменистый экотип), К-82 (глинистый экотип), К-94 (песчаный экотип); среднеспелые: К-75 (каменистый экотип), К-83 (глинистый экотип), К-92 (песчаный экотип) и позднеспелые: К-79 (каменистый экотип), К-88 (глинистый экотип), К-90 (песчаный экотип).

Выживаемость растений. В условиях полупустынной зоны российского Прикаспия наибольшая гибель растений кохии простёртой происходила в первый год жизни (от 30 до 50%). Далее выпадение растений снижалось, и численность особей испытываемых образцов стабилизировалась: на 4 год жизни количество растений составило 49,5–58,3 у каменистого экотипа, 49,2–58,5 у глинистого экотипа, 52,5–61,2 тыс./га у песчаного экотипа. Наибольшей выживаемостью в условиях ксеротермического полупустынного климатического режима отличились образцы каменистого экотипа: К-72 с Памирского тракта (Таджикистан) – 82,6% и К-73 из Джангельдыся (Киргизстан) – 84%; глинистого экотипа: К-87 – 86,8% и К-89 из Комсомольского района Ставро-

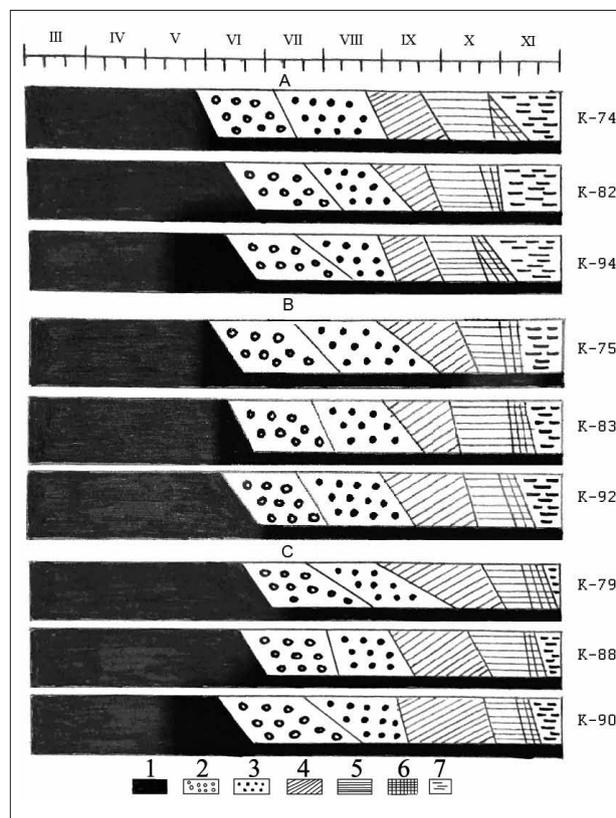


Рис. Феноспектр экотипов кохии простёртой разного эколого-географического происхождения (посев 2007 г., 4-й год вегетации):

А – рано-, В – средне- и С – позднеспелые экотипы;
 1 – фаза вегетации, 2 – фаза бутонизации, 3 – фаза цветения, 4 – начало формирования плодов, 5 – период зрелых плодов, 6 – осыпание семян, 7 – конец вегетации

Fig. Phenological spectrum of *Kochia prostrata* ecotypes from different ecological and geographical origin (crop of 2007, 4th year of vegetation):
 A – early-, B – medium-, C – late-ripening ecotypes;
 1 – vegetation phase, 2 – budding phase, 3 – flowering phase, 4 – beginning of fruit formation, 5 – mature fruit period, 6 – shedding of seeds, 7 – end of vegetation

польского края – 83,3%; песчаного экотипа: К-91 из урочища Аяк-Агитма, Бухарская обл. (Узбекистан) – 85% и К-94 из Кызылкумов, Бухарская обл. (Узбекистан) – 86,9%.

Высота растений. Высота растений испытываемых образцов колебалась от 16 до 77 см. Изучаемые образцы были разделены на три группы: высоко-, средне- и низкорослые. Наиболее высокорослыми на третий год вегетации оказались следующие образцы каменистого экотипа: К-72 – 76,2; К-73 – 75,2; К-76 – 77,2 и К-79 – 75,8 см. Среди глинистого экотипа: К-85 – 68,0; К-87 – 67,6 и К-89 – 66,7 см. Песчаный экотип отличился тремя высокорослыми образцами: К-91 – 60,2; К-93 – 60,1

Таблица 1 / Table 1

Высота растений трёх экотипов кохии простёртой 2007 г. посева
Plant height of three ecotypes of *Kochia prostrata* 2007 sowing

Образцы Samples	Высота растений, см / Plant height, cm				Среднее за 4 года Average for 4 years
	1-й (2008) год 1st year (2008)	2-й (2009) год 2nd year (2009)	3-й (2010) год 3rd year (2010)	4-й (2011) год 4th year (2011)	
Каменистый экотип / Stony ecotype					
К-71	24,8±0,81	55,7±1,15	56,9±1,18	57,1±1,22	48,6
К-72	25,75±0,80	56,3±1,23	68,1±10,9	76,2±1,25	56,5
К-73	29,15±1,17	60,55±1,23	65,3±1,29	75,2±1,14	57,5
К-75	28,15±1,29	59,35±1,78	59,25±1,75	62,1±1,36	52,1
К-76	25,5±1,51	54,5±1,40	66,8±1,16	77,2±1,04	56,0
К-77	27,2±1,54	61,7±1,81	63,75±1,69	64,45±1,52	54,2
К-78	24,75±1,37	55,5±1,53	56,4±1,47	58,5±1,81	48,7
К-79	24,1±1,26	53,5±1,39	64,6±1,33	75,8±1,68	54,5
К-80	30,4±1,31	60,2±1,58	55,95±1,51	60,35±1,50	51,7
К-74 (St)	28,15±1,28	56,7±1,70	59,35±1,31	61,35±1,31	51,3
НСР ₀₅	2,12	3,27	2,65	2,51	–
Глинистый экотип / Clayey ecotype					
К-81	33,9±0,77	53,65±1,17	56,30±1,51	57,4±1,44	50,3
К-83	35,1±0,84	54,4±1,42	59,3±1,70	60,85±1,63	52,4
К-84	38,2±1,14	55,3±1,7	55,65±1,62	58,35±1,47	51,8
К-85	35,15±1,29	57,7±1,97	64,75±2,10	68,0±2,16	56,4
К-86	37,1±1,26	55,1±1,52	62,7±1,54	61,5±1,40	54,1
К-87	26,25±1,45	58,8±1,37	63,15±1,35	67,6±1,43	53,9
К-88	29,65±1,27	57,25±1,56	57,75±1,60	62,2±1,89	51,7
К-89	40,4±1,46	58,2±1,72	62,05±1,69	66,7±1,68	56,8
К-74 (St)	37,4±1,07	60,55±1,35	52,1±1,31	54,45±1,35	51,1
НСР ₀₅	4,21	3,32	4,11	2,56	–
Песчаный экотип / Sandy ecotype					
К-90	28,9±1,36	44,2±1,12	51,65±1,18	58,7±1,73	45,8
К-91	33,5±1,46	47,25±1,35	58,6±1,40	60,2±1,49	49,8
К-93	30,45±1,24	35,1±1,83	46,15±1,65	60,1±1,43	42,9
К-94	34,35±1,75	48,45±1,86	53,25±2,03	59,2±1,68	48,8
К-74 (St)	33,55±1,64	36,25±1,39	47,2±1,21	50,6±1,64	41,9
НСР ₀₅	3,05	4,25	3,59	2,67	–

и К-94 – 59,2 см, представляющими интерес для селекции сенокосных сортов (табл. 1).

Особенности формирования корневой системы. Мощь развития корневой системы растений является важным признаком устойчивости к летним засухам в условиях полупустынного ксеротермического режима.

Результаты раскопок корневой системы кохии простёртой первого года жизни показали, что боковые корни, отходящие от главного, по длине превосходят его. На самых ранних этапах развития корень быстро проникает на сравнительно большую глубину. В фазе двух

настоящих листьев корень кохии простёртой проникает на глубину 16 см, в фазе розетки – 47 см, в фазе ветвления – 111 см, в фазе бутонизации – 130 см, в фазе цветения – 146 см и в фазе созревания плодов достигает 178 см. В начальные фазы развития растений глубина проникновения корней кохии простёртой превысила высоту надземной части в 4,9–5,7 раза, а начиная с фазы бутонизации до созревания семян это соотношение уменьшилось – в 2,2–2,7 раза.

В возрасте трёх лет на бурых полупустынных засоленно-солонцовых почвах кохия

формировала глубоко проникающую в почву (4 м) сильно разветвленную систему корней, использующих влагу и питательные элементы почвы большого объёма.

Особенности суточного и сезонного ритма цветения. Цветки кохии простёртой начинают раскрываться в утренние часы при температуре 17,1–34,0 °С и относительной влажности воздуха 17–83%. Максимальное количество (73–85 шт.) цветков распускается к 10–11 ч утра, меньше (37–44 шт.) – после 18 ч дня.

Цветение кохии простёртой имеет двухвершинный тип и его можно отнести к утреннему (или предполуденному) и вечернему. Пыление, как правило, начинается через

20–30 мин после выхода тычинок и длится в течение 1–1,5 ч. В сезонном ритме цветения наибольшее количество цветков у кохии простёртой раскрывается в период с середины августа до начала сентября, после чего наблюдается постепенное уменьшение числа цветков на кустах. Цветение всей популяции кохии простёртой длится 1,5 месяца, начиная с третьей декады июля до конца второй декады сентября.

Кормовая и семенная продуктивность. Кормовая продуктивность коллекционных образцов кохии простёртой колебалась в значительных пределах: от 1,03 до 1,67 т/га сухой кормовой массы (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Кормовая продуктивность кохии простёртой 2007 г. посева в коллекционном питомнике в полупустынной зоне Северо-Западного Прикаспия / Forage productivity of *Kochia prostrata* in the collector's nursery of 2007 seeding in the semi-arid zone of North-Western Caspian region

Образцы Samples	Кормовая продуктивность, т/га сухой массы Fodder productivity, ton/ha of dry mass				Среднее за 4 года Average for 4 years
	1-й (2008) год 1st year (2008)	2-й (2009) год 2nd year (2009)	3-й (2010) год 3rd year (2010)	4-й (2011) год 4th year (2011)	
Каменистый экотип / Stony ecotype					
К-71	0,91±0,07	1,22±0,11	1,58±0,16	2,04±0,23	1,43
К-72	0,82±0,05	1,05±0,07	1,42±0,09	1,93±0,14	1,30
К-73	1,02±0,15	1,31±0,03	1,75±0,06	2,28±0,09	1,59
К-75	0,61±0,20	1,17±0,22	1,26±0,18	1,50±0,17	1,13
К-76	0,85±0,12	1,36±0,31	1,97±0,26	2,51±0,21	1,67
К-77	0,80±0,02	1,13±0,19	1,23±0,15	1,42±0,19	1,15
К-78	0,64±0,10	1,08±0,13	1,37±0,18	1,56±0,25	1,16
К-79	0,92±0,17	1,37±0,09	1,83±0,15	2,34±0,33	1,61
К-80	0,63±0,20	1,13±0,25	1,35±0,21	1,73±0,02	1,21
К-74 (St)	0,55±0,14	1,24±0,08	1,35±0,08	1,65±0,12	1,19
НСР ₀₅	0,2456	0,2528	0,2867	0,2138	–
Глинистый экотип / Clayey ecotype					
К-81	0,61±0,15	0,92±0,27	1,32±0,05	1,84±0,35	1,17
К-83	0,72±0,04	1,05±0,16	1,26±0,02	1,63±0,23	1,16
К-84	0,60±0,02	1,17±0,04	1,36±0,30	1,88±0,15	1,25
К-85	0,55±0,09	1,07±0,09	1,75±0,03	2,36±0,47	1,43
К-86	0,45±0,11	0,92±0,19	1,27±0,25	1,72±0,29	1,09
К-87	0,57±0,07	0,97±0,21	1,41±0,14	2,25±0,42	1,29
К-88	0,51±0,03	0,77±0,08	1,25±0,11	1,60±0,20	1,03
К-89	0,76±0,12	1,15±0,05	1,66±0,21	2,05±0,37	1,40
К-74 (St)	0,55±0,08	0,85±0,22	1,30±0,32	1,79±0,33	1,12
НСР ₀₅	0,2576	0,2620	0,3566	0,1972	–
Песчаный экотип / Sandy ecotype					
К-90	0,70±0,06	1,21±0,19	1,63±0,25	1,92±0,32	1,36
К-91	0,85±0,12	1,33±0,22	1,82±0,31	2,27±0,45	1,56
К-93	0,75±0,09	1,20±0,17	1,61±0,24	1,86±0,29	1,35
К-94	0,79±0,18	1,27±0,20	1,70±0,43	2,05±0,23	1,45
К-74 (St)	0,66±0,15	1,05±0,07	1,42±0,18	1,75±0,17	1,22
НСР ₀₅	0,2236	0,2579	0,902	0,3215	–

Таблица 3 / Table 3

Семенная продуктивность перспективных образцов кохии простёртой в полупустынной зоне Северо-Западного Прикаспия / Seed production of promising samples of *Kochia prostrata* in the semi-arid zone of the North-Western Circum-Caspian region

Образцы Samples	Урожайность семян, кг/га / Seed production, kg/ha				
	1-й (2008) год 1st year (2008)	2-й (2009) год 2nd year (2009)	3-й (2010) год 3rd year (2010)	4-й (2011) год 4th year (2011)	Среднее за 4 года Average for 4 years
К-73	150,3±0,91	159,9±0,72	129,7±0,52	181,1±2,48	155,2
К-76	159,8±0,85	170,3±1,36	149,8±1,09	199,8±2,75	170,0
К-79	159,6±1,23	171,2±2,06	149,2±1,22	189,5±1,37	167,4
К-85	140,2±1,84	140,2±0,65	131,1±0,69	179,7±2,36	147,8
К-87	119,6±0,83	139,8±0,57	129,7±0,47	180,4±1,84	142,4
К-89	140,3±0,46	160,3±0,93	139,7±1,51	169,6±0,71	152,5
К-91	149,8±1,20	150,4±1,52	139,5±1,38	179,8±1,59	154,9
Джангар (St) Dzhangar	129,6±0,97	139,6±1,15	129,5±1,32	169,8±0,85	142,1
НСР ₀₅	1,13	1,45	1,26	1,39	–

Анализ данных таблицы 2 даёт основное разделить испытываемые образцы кохии простёртой по величине кормовой массы на следующие группы.

1. Высокопродуктивные (до 1,67 т/га сухой кормовой массы в среднем за 4 года). К этой группе относятся особи каменистого экотипа: К-76 из урочища Манапсай (Киргизстан) и К-79 из Чуйской долины, Кокбель (Киргизстан); глинистого экотипа: К-85 из Сузакского района Ошской области (Киргизстан) и К-89 из Комсомольского района (Ставропольский край); песчаного экотипа: образец К-91 из урочища Аяк-Агитма, Бухарская область (Узбекистан). Эти образцы кохии простёртой по продуктивности сухой кормовой массы превысили сорт стандарт Джангар в среднем на 22,6%.

2. Среднепродуктивные (до 1,35 т/га сухой кормовой массы в среднем за 4 года): К-72 из Памирского тракта (140-й км) (каменистый экотип); К-84 из Ошской области (Киргизстан), К-87 из урочища Манапсай (Киргизстан) (глинистый экотип); К-93 из КазНИИ каракулеводства, Чимкент (Казахстан) (песчаный экотип). Эти образцы кохии простёртой по продуктивности сухой кормовой массы превысили сорт стандарт на 10,7%.

3. Низкопродуктивные (до 1,22 т/га сухой кормовой массы в среднем за 4 года): К-75 (каменистый экотип) и К-86 (глинистый экотип) из урочища Шамолдысай Ошская область (Киргизстан), К-88 (глинистый экотип) из района трассы Ош–Бишкек – 64-й км (Киргизстан). Данные образцы кохии простёртой по продуктивности сухой кормовой массы меньше сорта стандарта на 7,7%.

По урожайности семян в полупустынной зоне российского Прикаспия выделены 8 образцов кохии простёртой, плодоносивших в первый год (табл. 3).

Урожайность семян составила 120–160 кг/га. В последующие годы наблюдалось увеличение выхода семян с 1 га: на второй-четвёртый годы жизни урожайность семян в среднем была в пределах 142–170 кг/га.

Заключение

По результатам комплексного изучения и оценки 24 дикорастущих образцов кохии простёртой в коллекционном, контрольном и конкурсном питомниках, наиболее экологически устойчивым и продуктивным по кормовой и семенной продукции оказался образец К-76 (каменистый экотип). Этот образец кохии простёртой совмещает черты ксерофита и галофита, обеспечивающие повышенную устойчивость к засухе и солевому стрессу. Благодаря этим эколого-биологическим свойствам перспективный образец К-76 в экстремально жёстких ксеротермических условиях Прикаспийской полупустыни при годовой сумме осадков 200 мм формирует 1,67 т/га сухой кормовой массы при урожайности природных пастбищ 0,3 т/га. Планируется подготовить документацию на перспективный образец в качестве нового сорта для передачи в систему Госсортоиспытания.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-16-00114).

References

1. Zonn I.S., Trofimov I.A., Shamsutdinov Z.Sh., Shamsutdinov N.Z. Land resources of the Russian territories // *Arid Ecosystems*. 2004. V. 10. No. 22–23. P. 87–101 (in Russian).
2. Gulyanov Yu.A., Chibilev A.A. Ecologization of steppe agrotechnologies in the conditions of natural and anthropogenic environmental changes // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 3. P. 5–11 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-3-005-011
3. Shamsutdinov Z.Sh., Savchenko I.V., Shamsutdinov N.Z. Halophytes of Russia, their environmental assessment and use. Moskva: Edel-M, 2000. 399 p. (in Russian).
4. Shamsutdinov N.Z., Shamsutdinova E.Z., Orlovsky N.S., Shamsutdinov Z.Sh. Halophytes: Ecological features, global resources, and outlook for multipurpose use // *Herald of the Russian Academy of Sciences*. 2017. V. 87. No. 1. P. 1–11. doi: 10.1134/S1019331616060083
5. Koch D.W., Asay W. Forage kochia – a forage with fall and winter grazing potential. University of Wyoming Extension Pamphlet B-1122.5. Univ. of Wyoming, Laramie, Wyoming, USA. 2002 [Internet resource] https://plants.sc.egov.usda.gov/plantguide/pdf/pg_kopr80.pdf (Accessed: 10.11.08).
6. Nidyulin V.N. Productivity of *Kochia prostrata* (L.) Schrad. samples in the North-Western Caspian region // *Kormoproizvodstvo*. 2013. No. 1. P. 24–25 (in Russian).
7. Dzyubenko N.I., Soskov Yu.D. Genetic resources of the *Kochia prostrata* (L.) Schrad. Sankt-Peterburg: VIR, 2014. 336 p. (in Russian).
8. Harrison R.D., Chatterton N.J., Waldron B.L., Davenport B.W., Palazzo A.J., Horton W.H., Asay K.H. Forage Kochia – its compatibility and potential aggressiveness on intermountain rangelands. Utah: Logan, 2000. 65 p.
9. Pyankov V.I., Artyusheva E.G., Edwards G.E., Black C.C., Soltis P.S. Phylogenetic analysis of tribe Salsoleae (Chenopodiaceae) based on ribosomal ITS sequences: implications for the evolution of photosynthesis types // *American Journal of Botany*. 2001. V. 88. No. 7. P. 1189–1198. doi: 10.2307/3558329
10. Bazzaz F.A., Ackerly D.D., Reekie E.G. Reproductive allocation in plants // *Seeds: the ecology of regeneration in plant communities* / Ed. M. Fenner. UK: CABI, 2000. P. 1–29. doi: 10.1079/9780851994321.0001
11. Waines J.G., Ehdaie B. Domestication and crop physiology: roots of green-revolution wheat // *Annals of Botany*. 2007. V. 100. No. 5. P. 991–998. doi: 10.1093/aob/mcm180
12. Grime J.P. *Plants strategies and vegetation processes*. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 1979. 371 p.
13. Shamsutdinov Z.S., Shamsutdinov N.Z. Biogeocenotic principles and methods of environmental restoration of desert pasture ecosystems in Central Asia // *Arid Ecosystems*. 2012. V. 2. No. 3. P. 139–149. doi: 10.1134/S2079096112030146
14. Guidelines for the mobilization of plant resources and the introduction of arid forage plants. Moskva: Izd-vo Rosselkhozakademii, 2000. 82 p. (in Russian).
15. Shalyt M.S. Underground part of some meadow, steppe and semidesert plants in phytocenoses // *Trudy botanicheskogo instituta AN SSSR. Ser. 3. Geobotanika*. Moskva-Leningrad: AN SSSR, 1950. V. 6. P. 205–442 (in Russian).
16. Ponomarev A.N. The study of flowering and pollination of plants // *Polevaya geobotanika*. Moskva-Leningrad, 1960. V. 2. P. 9–19 (in Russian).
17. Dospikhov B.A. *Methodology of field experience*. Moskva: Agropromizdat, 1985. 375 p. (in Russian).

**Изменение аминокислотного состава гумусовых веществ
подзолистых почв в процессе естественного лесовосстановления
после рубок главного пользования**

© 2021. Н. Н. Бондаренко, инженер-химик,
Е. М. Лаптева, к. б. н., доцент, зав. отделом,
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: BondNikropolNik@mail.ru

Проведена оценка влияния рубок главного пользования на аминокислотный состав гуминовых и фульвокислот, выделенных из верхних горизонтов подзолистых текстурно-дифференцированных почв. Идентифицированы и количественно определены аминокислотные фрагменты гидролизуемой части макромолекул гумусовых кислот почв ельника черничного и производных разновозрастных лиственных насаждений, формирующихся в процессе сукцессии на вырубках в подзоне средней тайги. Установлено, что массовая доля аминокислот в препаратах гуминовых кислот, выделенных из подзолистых горизонтов почв вырубок, существенно выше по сравнению с почвой ненарушенного рубками ельника черничного. Для фульвокислот возрастание в составе их гидролизатов доли аминокислот отмечено в образцах почв из органогенных горизонтов только на начальных этапах лесовосстановления. Выявлены закономерности изменения содержания и соотношения различных групп аминокислот (кислые, основные, нейтральные полярные и неполярные) на разных этапах восстановления древесной растительности после сплошнолесосечных рубок ельников черничных.

Ключевые слова: вырубки, разновозрастные лиственные насаждения, подзолистые почвы, гуминовые кислоты, фульвокислоты, аминокислотный состав.

**Changes in the amino acid composition
of humic substances of podzolic soils during forest
regeneration after harvest cutting**

© 2021. N. N. Bondarenko ORCID: 0000-0001-5609-3283
E. M. Lapteva ORCID: 0000-0002-9396-7979
Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch of RAS,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: BondNikropolNik@mail.ru

We studied how cuttings affects the amino acid composition of humic and fulvic acids isolated from the upper horizons of podzolic texture-differentiated soils. Amino acid fragments of the hydrolyzable part of humic acid macromolecules were identified and quantified in soils of spruce bilberry forest and different aged deciduous forests, forming during the post-cutting succession in the middle taiga subzone. We found that mass fraction of amino acids in the humic acids isolated from podzolic horizons of cutting places was higher than that in the intact bilberry spruce forest. In fulvic acids, an increase of the proportion of amino acids was found in the organogenic horizons only at the initial stages of reforestation. The regularities of changes in the amino acid composition of humic substances in the relative molar fractions of identified amino acid groups (acidic, basic, neutral polar and nonpolar) were revealed at different stages of the reforestation after cuttings of blueberry spruce forests. Initial stages of forest regeneration are characterized by a decrease in the ratio of hydroxyamino acids to heterocyclic acids, which indicates a depressed state of the zoomicrobial complex as a result of contemporary waterlogging of podzolic soils. Fulvic acids react most sensitively to changes in the synthesis and destruction of soil organic matter under forest regeneration through a change of species, which is characterized by the largest shifts in the ratio of the molar fractions of both individual amino acids and amino acid groups in the composition of their hydrolysates as a whole.

Keywords: cuttings, different aged deciduous forests, podzolic soils, humic acid, fulvic acids, amino acid composition.

Гумус и гумусовые вещества являются важнейшими профилообразующими компонентами почв наземных экосистем [1, 2]. Строение и свойства гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) тесно связаны с количеством и качеством поступающего растительного опада, условиями его минерализации и гумификации [3–5]. Общее количество и соотношение аминокислот (АК) в составе ГК и ФК характеризует степень полимеризации почвенного органического вещества (ПОВ), отражая разные уровни биологической активности почв [2]. В связи с этим АК состав гумусовых кислот может быть использован в качестве маркера, свидетельствующего об изменениях параметров окружающей среды под влиянием природных и антропогенных факторов [6].

Одним из основных антропогенных факторов трансформации таёжных экосистем, в том числе лесных почв, являются рубки главного пользования. В процессе естественного лесовосстановления на вырубках формируются вторичные листовые насаждения из берёзы и осины, наблюдается временное переувлажнение почв, меняются их физико-химические свойства, состав ПОВ [7–9] и его водорастворимых компонентов [10]. Изменение температурного режима почв на вырубках, качества и количества растительного опада [11] находят своё отражение в изменении почвенного микробного комплекса [12] и, соответственно, в условиях образования и трансформации гумусовых веществ.

Цель данного исследования – определить особенности изменения аминокислотного состава гидролизатов гумусовых кислот, выделенных из подзолистых почв, на разных стадиях естественного лесовосстановления после рубок главного пользования.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили на территории Республики Коми (Усть-Куломский район). Объектами исследования послужили подзолистые текстурно-дифференцированные почвы на крупнопылеватых покровных суглинках спелого ельника черничного (ПП-1) и производных фитоценозов – листовенно-елового молодняка (ПП-2) и средневозрастного березняка разнотравного (ПП-3), сформировавшихся после сплошнолесосечных рубок, проведённых в зимний период 2001/2002 и 1969/1970 гг. соответственно. Подробное описание ключевых участков приведено в работе [13].

Препараты ГК и ФК выделяли из образцов верхних горизонтов почв – лесной подстилки (горизонт O) и осветлённого элювиального горизонта (EL), отобранных из опорных разрезов в 2007 г. Препараты получали путём двукратной экстракции воздушно-сухих навесок почв смесью 0,1 моль/дм³ NaOH и 0,1 моль/дм³ Na₄P₂O₇ [4]. Для коагуляции коллоидных частиц использовали насыщенный раствор Na₂SO₄ (20% от объёма экстракта), с дальнейшим центрифугированием в течение 2 ч при 5000 об./мин. Осаждение ГК проводили путём подкисления экстракта раствором 1 моль/дм³ H₂SO₄, ФК очищали на активированном угле, обессоливание проводили пропусканием через катионит КУ-2 в Н⁺-форме. Зольность препаратов ГК определяли прокаливанием до постоянной массы при 550 °С, влажность – по обратному набору веса предварительно высушенных навесок ГК и ФК. Аминокислотный состав ГК и ФК исследовали после гидролиза препаратов раствором HCl с молярной концентрацией 6 моль/дм³ при соотношении 1 : 200 (масса : объём) в течение 24 суток при температуре 110 °С. Количественное содержание АК в гидролизатах измеряли на аминокислотном анализаторе Amino Acid Analyzer T 339 (Microtechna Praha). Элементный состав гумусовых кислот определяли на CHNS-O-элементном анализаторе EA-1110 (Carlo Erba) в ЦКП «Хроматография» Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

Результаты и обсуждение

Формирование после рубок главного пользования листовых и листовенно-хвойных фитоценозов оказывает существенное влияние на качественный и количественный состав растительных остатков, скорость их разложения и аккумуляцию органического вещества в органогенных горизонтах почв [14]. Состав древостоя (присутствие листовых пород), условия его произрастания и возраст насаждений определяют активность почвенных микробных комплексов, участвующих в трансформации растительного опада [15]. Более высокое содержание азота в опаде листовых пород [11, 16] обуславливает возрастание его содержания в элементном составе гумусовых кислот почв. Массовая доля азота в составе препаратов ГК, выделенных из органогенного и минерального горизонтов почвы ельника черничного (ПП-1), близка. В препаратах ФК доля азота в минеральном горизонте возрастает по сравнению с горизонтом лесной

Таблица 1 / Table 1

Общее содержание азота и массовая доля аминокислот в составе гумусовых веществ почв ельника черничного (ПП-1), лиственного молодняка, сформировавшегося на вырубке 2001/2002 гг. (ПП-2), лиственно-хвойного насаждения, сформировавшегося на вырубке 1969/1970 гг. (ПП-3)
 Total content of nitrogen and weight percentage of amino acids in humic acids of soils of bilberry spruce forest (S-1), deciduous forest formed after cutting of 2001–2002 years (S-2), mixed forest formed after cutting of 1969–1970 years (S-3)

Участок Site	Горизонт Horizon	$\omega(N_{\text{общ}})$, %±Δ Total nitro- gen content, %±Δ	Массовая доля АК в сухом веществе $\omega_c(\text{АК})$, % Weight percentage of amino acids in dry matter $\omega_c(\text{AA})$, %	Массовая доля азота идентифицированных АК от общего азота $\omega_{\text{АК}}(\text{N})$, % / Nitrogen weight percentage of identified amino acids from total nitrogen content $\omega_{\text{AA}}(\text{N})$, %
Гуминовые кислоты / Humic acids				
ПП-1	O	2,80±0,19	11,2	67,1
S-1	EL[e]	2,82±0,19	3,7	21,1
ПП-2	O	3,38±0,23	12,2	57,5
S-2	EL[e],hi,g	4,34±0,29	17,3	60,2
ПП-3	O	3,26±0,22	11,1	53,0
S-3	EL	4,76±0,32	16,8	56,8
Фульвокислоты / Fulvic acids				
ПП-1	O	0,88±0,16	3,8	31,8
S-1	EL[e]	1,81±0,33	5,0	25,0
ПП-2	O	1,75±0,32	4,6	37,1
S-2	EL[e],hi,g	1,00±0,18	1,8	25,0
ПП-3	O	0,88±0,16	2,0	33,1
S-3	EL	1,49±0,27	4,7	43,6

подстилки (табл. 1). На вырубках отмечено возрастание массовой доли азота в структуре ГК, выделенных из органических и минеральных горизонтов, по сравнению с аналогичными горизонтами почвы ельника черничного (ПП-1) (в 1,2 раза в лесной подстилке и от 1,5 до 1,7 раза в минеральных горизонтах). Для ФК увеличение доли азота (в 2,0 раза) в составе их макромолекул выявлено только в гидролизатах препаратов, выделенных из органического горизонта молодого лиственно-хвойного насаждения, в минеральном горизонте по сравнению с аналогичным горизонтом контрольного участка она снижается.

В целом, ГК по сравнению с ФК характеризуются более высоким содержанием АК (табл. 1), что соответствует данным литературы [2, 6, 17]. В лесных подстилках почв вырубок доля АК в гидролизуемой части макромолекул ГК сопоставима с таковой в ельнике черничном. В минеральных горизонтах почвы участков ПП-2 и ПП-3 она выше по сравнению с почвой участка ПП-1 в 4,7 и 4,5 раза соответственно. В отличие от контрольного участка, на вырубках отмечено возрастание массовой доли АК в составе гидролизатов ГК при переходе от органического к минеральному горизонту. На первых этапах лесовосстановления это может быть связано со снижением микробиологиче-

ской активности почв в условиях возрастания поверхностного увлажнения почв (временного заболачивания) после сведения древесной растительности [12], на более поздних – со сменой хвойного опада на лиственный [11, 14], а также возможным изменением структуры микробных сообществ.

Отличительной чертой ГК почв вырубок является, помимо их обогащения азотом, изменение соотношения в органическом и минеральном горизонтах доли азота АК в составе общего азота ГК. Как видно из данных таблицы 1, при сравнительно близких величинах массовой доли азота в ГК органического (2,80±0,19%) и минерального (2,82±0,19%) горизонтов ельника черничного, они в 3,2 раза отличаются по величине показателя $\omega_{\text{АК}}(\text{N})$ (массовая доля азота идентифицированных АК от общего азота). В почвах вырубок этот показатель находится примерно на одном уровне – 53,0–60,2%. Резкое возрастание показателя $\omega_{\text{АК}}(\text{N})$ в минеральных горизонтах почв вырубок свидетельствует о значительном увеличении аминокислотных фрагментов в периферической части макромолекул ГК и, соответственно, изменении в структуре и активности почвенного зоомикробного комплекса.

Для ФК увеличение массовой доли АК в составе гидролизатов характерно только для

органогенного горизонта молодого лиственнично-хвойного насаждения (ПП-2), экологические условия формирования которого наиболее существенно изменены после сведения древесной растительности. Однако и на участке ПП-3, где происходит последовательное восстановление древостоя через формирование лиственнично-хвойного сообщества, параметры обеспеченности азотом ФК и доля в его составе азота идентифицированных АК не соответствуют почве участка ПП-1, что свидетельствует о сохранении спустя 37–38 лет после проведения рубок главного пользования дисбаланса в процессах поступления растительного опада и его трансформации, с одной стороны, и процесса формирования и функционирования почвенной микробиоты – с другой.

Аминокислотный состав гидролизатов ГК и ФК однотипен, что в принципе характерно для ГК и ФК различных типов почв [6, 18–20]. Такая же однотипность аминокислотного состава характерна для высших и низших растений и микроорганизмов [21]. В составе проанализированных нами гидролизатов идентифицировано 15 АК. Их содержание и соотношение зависит от природы гумусовой кислоты и существенно меняется в процессе восстановления древесной растительности в послерубочный период (рис.).

Основу гидролизуемой части макромолекул ГК и ФК составляют 4 АК – аспарагино-

вая, глутаминовая, глицин и аланин. Их суммарное количество в ГК варьирует от 41,9% до 45,1%, в ФК – от 44,5 до 65,9%. Следующим по содержанию компонентом в составе гидролизимой части ГК и ФК является валин. На его долю в гидролизатах ГК в зависимости от участка и горизонта приходится от 6,32 до 8,81% от суммы АК, в гидролизатах ФК – от 7,44 до 9,41%. Аспарагиновая, глутаминовая кислоты и аланин относятся к первичным АК, они синтезируются путём прямого восстановительного аминирования и всегда присутствуют в растительном белке, осуществляя первичное связывание ионов аммония [19, 21]. Все остальные АК являются продуктами биосинтеза растений и попадают в почву за счёт разложения поступающих растительных остатков [22, 23].

Наиболее чувствительными к изменению условий формирования почвенного органического вещества являются ФК (рис., В). В почве контрольного участка (ПП-1) отмечается возрастание в ФК подзолистого горизонта, по сравнению с органогенным, доли глутаминовой (в 2,4 раза) и аспарагиновой (в 1,5 раза) кислот, и снижение доли нейтральных неполярных АК – глицина (в 1,3 раза), валина (в 1,3 раза), лейцина (в 2 раза) и изолейцина (в 2,1 раз). На вырубках от начала восстановления растительного покрова (ПП-2) до формирования лиственнично-хвойного насаж-

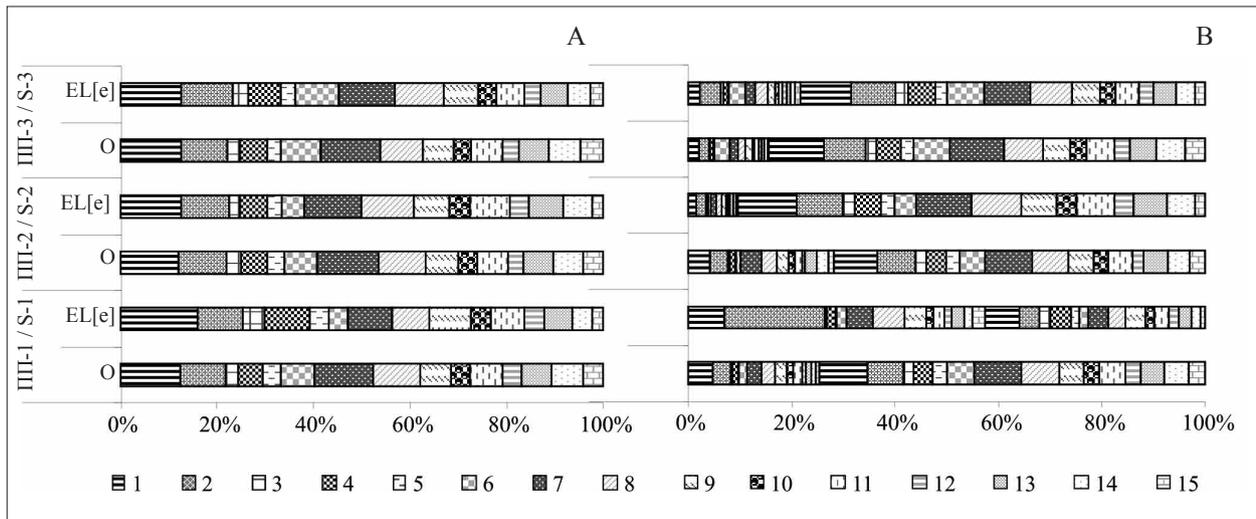


Рис. Относительное содержание аминокислот в составе гидролизатов гуминовых (А) и фульвокислот (В): ПП-1 – контроль; ПП-2 – вырубка 2001/2002 гг.; ПП-3 – вырубка 1969/1970 гг.; 1 – аспарагиновая кислота, 2 – глутаминовая кислота, 3 – гистидин, 4 – лизин, 5 – аргинин, 6 – пролин, 7 – глицин, 8 – аланин, 9 – валин, 10 – изолейцин, 11 – лейцин, 12 – фенилаланин, 13 – треонин, 14 – серин, 15 – тирозин

Fig. The relative content of amino acids in the composition of humic (A) and fulvic (B) acid hydrolysates of soils of bilberry spruce forest (S-1), deciduous forest formed after cutting of 2001/2002 years (S-2), mixed forest formed after cutting of 1969/1970 years (S-3): 1 – aspartic acid, 2 – glutamic acid, 3 – histidine, 4 – lysine, 5 – arginine, 6 – proline, 7 – glycine, 8 – alanine, 9 – valine, 10 – isoleucine, 11 – leucine, 12 – phenylalanine, 13 – threonine, 14 – serine, 15 – tyrosine

Таблица 2 / Table 2

Относительное содержание отдельных групп аминокислот в гидролизатах гуминовых и фульвокислот, выделенных из подзолистых почв, % от суммы аминокислот / Relative content of individual groups of amino acids in hydrolysates of humic and fulvic acids obtained from podzolic soils, % of total amino acids

Группа аминокислот Groups of amino acids		Участок, горизонт / Site, horizon					
		ПП-1 / S-1		ПП-2 / S-2		ПП-3 / S-3	
		О	EL[e]	О	EL[e],hi,g	О	EL
Гуминовые кислоты / Humic acids							
Нейтральные полярные / Neutral polar		17,6	11,9	17,4	15,4	18,2	13,2
Нейтральные неполярные / Neutral non-polar		43,6	38,9	42,6	45,2	43,1	44,3
Кислые / Acidulous		24,4	27,3	24,8	25,5	25,0	26,4
Основные / Basic		14,4	21,8	15,2	14,0	13,7	16,2
Сумма / Total		100	100	100	100	100	100
Оксиаминокислоты / Hydroxy-amino acids		11,5	8,9	11,3	12,0	11,5	9,3
Циклические Closed-ring	Ароматические / Aromatic	11,4	8,6	10,2	8,8	11,4	8,6
	Гетероциклические / Heterocyclic	9,8	9,1	10,1	7,3	10,8	12,3
	Сумма / Total	21,1	17,7	20,3	16,1	22,2	20,9
Оксиаминокислоты/гетероциклические Hydroxy-amino acids/heterocyclic		1,18	0,98	1,12	1,65	1,06	0,76
Фульвокислоты / Fulvic acids							
Нейтральные полярные / Neutral polar		11,0	11,8	20,3	16,7	10,3	13,9
Нейтральные неполярные / Neutral non-polar		45,0	31,6	40,5	37,1	51,4	44,3
Кислые / Acidulous		36,9	51,8	31,9	40,6	29,6	33,9
Основные / Basic		7,2	4,8	7,3	5,6	8,7	7,9
Сумма / Total		100	100	100	100	100	100
Оксиаминокислоты / Hydroxy-amino acids		6,9	6,3	14,9	11,9	8,0	6,7
Циклические Closed-ring	Ароматические / Aromatic	7,7	8,9	8,0	6,8	5,2	11,4
	Гетероциклические / Heterocyclic	6,4	3,5	5,2	5,7	19,8	15,8
	Сумма / Total	14,2	12,3	13,2	12,5	25,0	27,2
Оксиаминокислоты/гетероциклические Hydroxy-amino acids/heterocyclic		1,07	1,83	2,88	2,10	0,41	0,42

дения (ПП-3) отмечено резкое снижение в составе гидролизатов ФК доли аспарагиновой и глутаминовой кислот и постепенное накопление – гистидина, лизина, аргинина, пролина, глицина, серина и тирозина. В гидролизатах ГК подзолистых горизонтов почв вырубков также отмечено увеличение доли таких АК как пролин, глицин, аланин и снижение – аспарагиновой кислоты, лизина и валина.

В структуре гумусовых веществ почв, как правило, преобладают кислые и нейтральные АК [20], из них наиболее устойчивы нейтральные АК [3]. В рассмотренных нами препаратах ГК и ФК относительное содержание нейтральных АК имеет близкий порядок – соответственно 50,8–61,3 и 43,4–61,8% (табл. 2). Гидролизаты ФК характеризуются большим выходом кислых (29,6–51,8%) и меньшим – основных (4,8–8,7%) АК по сравнению с ГК (соответственно 24,4–27,3 и 13,7–21,8%). Это согласуется с более высокой кислотностью ФК [2–4]. На участках

ПП-2 и ПП-3 по сравнению с участком ПП-1 наблюдается последовательное возрастание в гидролизатах ФК доли нейтральных и основных АК на фоне снижения кислых как в органогенных, так и подзолистых горизонтах. Это связано не только со сменой характера поступающего органического вещества, но и с изменениями в почвенных зоомикробных комплексах [24, 25].

Известно, что отношение доли оксиаминокислот к гетероциклическим АК (АК_о/АК_{гц}) отражает уровень биологической активности почв и может служить маркером глубины гумификации [6]. Этот показатель максимален для участка ПП-2, минимален – для ПП-3, что также наиболее чётко выражено при исследовании препаратов ФК (табл. 2). Возрастание величины АК_о/АК_{гц} обусловлено подавлением жизнедеятельности микробиоты на первых этапах послерубочной сукцессии (участок ПП-2) [12], обусловленным временным переувлажнением почв [13]. На стадии

формирования среднеспелого березняка (ПП-3) показатель АКо/АКгц снижается, что может свидетельствовать как о восстановлении функциональных характеристик почвенной микробиоты, так и о более активной трансформации (минерализации) растительного опада по мере развития травянистого напочвенного покрова и поступления на поверхность почвы сравнительно легко разлагаемого листового опада берёзы и осины.

Заключение

Таким образом, изменение условий синтеза и деструкции органического вещества в процессе послерубочных сукцессий в подзоне средней тайги обуславливает трансформацию не только свойств почв, но и специфических высокомолекулярных компонентов гумуса – гуминовых и фульвокислот. Восстановление растительного покрова на вырубках сопровождается возрастанием в составе ГК и ФК почв массовой доли азота и изменением таких показателей, как массовая доля АК в сухом веществе гидролизатов ГК и ФК и массовая доля азота идентифицированных АК от общего азота ГК и ФК, по сравнению с почвой контрольного участка. Восстановление древостоя через смену пород после рубок главного пользования сопровождается увеличением суммарного содержания АК в гидролизатах ГК и уменьшением – в ФК, выделенных из подзолистых горизонтов почв.

Состав и соотношение аминокислот в гидролизатах ГК и ФК отражают специфику трансформации растительного опада в почвах вырубок и условия функционирования в них почвенной микробиоты. На участках лиственного молодняка (ПП-2) и средневозрастного лиственно-хвойного насаждения (ПП-3), по сравнению с ненарушенным участком хвойного леса (ПП-1), наблюдается последовательное возрастание в гидролизатах ФК доли нейтральных и основных АК на фоне снижения кислых АК. Эта тенденция характерна как для органогенных, так и для подзолистых горизонтов почв разновозрастных вырубок. Возрастание величины АКо/АКгц (отношения оксиаминокислот к гетероциклическим АК) маркирует снижение биологической активности почв на начальных этапах восстановления древесной растительности и активизацию жизнедеятельности микробиоты на этапе формирования средневозрастного насаждения (снижение показателя АКо/АКгц).

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Института биологии Коми НЦ УрО РАН (AAAA-A17-117122290011-5).

References

1. Ponomareva V.V., Plotnikova V.V. Humus and soil formation. Moskva: Nauka, 1980. 232 p. (in Russian).
2. Orlov D.S. Humic acids of soils and the general theory of humification. Moskva: Izdatkilstvo MGU, 1990. 325 p. (in Russian).
3. Popov A.I. Humic substances: properties, structure, formation. Sankt-Peterburg: Izdatelstvo Sankt-Peterburgskogo universiteta, 2004. 248 p. (in Russian).
4. Lodygin E.D., Beznosikov V.A., Chukov S.N. Structural and functional parameters of humus substances of podzolic and marsh-podzolic soils. Sankt-Peterburg: Nauka, 2007. 145 p. (in Russian).
5. Dolgonosov B.M., Gubernatorova T.N. Kinetics of the enzymatic decomposition of macromolecules with a fractal structure // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2007. V. 41. No. 6. P. 868–877. doi: 10.1134/S0040579507060127
6. Vasilevich R.S., Beznosikov V.A. Amino acid composition of humic substances in tundra soils // Eurasian Soil Science. 2015. V. 48. P. 593–599. doi: 10.1134/S1064229315060125
7. Dymov A.A., Milanovsky E.Yu. Changes in the organic matter of taiga soils during the natural reforestation after cutting in the middle taiga of the Komi Republic // Eurasian Soil Science. 2013. V. 46. P. 1164–1171. doi: 10.1134/S1064229314010049
8. Falsone G., Celi L., Caimi A., Simonov G., Bonifacio E. The effect of clear cutting on podzolisation and spoil carbon dynamics in boreal forests (Middle Taiga zone, Russia) // Geoderma. 2012. V. 177–178. P. 27–38. doi: 10.1016/j.geoderma.2012.01.036
9. Dymov A.A. The impact of clearcutting in boreal forest of Russia on soils: a review // Eurasian Soil Science. 2017. V. 50. P. 780–790. doi: 10.1134/S106422931707002X
10. Lapteva E.M., Bondarenko N.N., Vinogradova Yu.A., Kubik O.S., Shamrikova E.V., Punegov V.V. Vegetation cover succession and its role in composition of water-soluble organic compounds in soils of cut areas // Izvestiya Samarskogo NTs RAN. 2015. V. 17. No. 4 (4). P. 673–680 (in Russian).
11. Dymov A.A., Bobkova K.S., Tuzhilkina V.V., Rakina D.A. Tree waste in an aboriginal spruce forest and mixed stands // Lesnoy Zhurnal. 2012. No. 3. P. 7–18 (in Russian).
12. Vinogradova Yu.A., Lapteva E.M., Perminova E.M., Novakovskiy A.B., Anisimov S.S. Microbe communities in podzolic soil at logged spruce forest areas of the middle taiga zone // Izvestiya Samarskogo NTs RAN. 2014. V. 16. No. 5. P. 74–80 (in Russian).

13. Lapteva E.M., Vtyurin G.M., Bobkova K.S., Kaverin D.A., Dymov A.A., Simonov G.A. Soil and soil cover changes in spruce forests after final logging // *Siberian Journal of Forest Science*. 2015. No. 5. P. 64–76 (in Russian).
14. Osipov A.F., Tuzhilkina V.V., Dymov A.A., Bobkova K.S. Phytomass and organic carbon stocks in the middle taiga spruce forests during restoration after clear cutting // *Izvestiya RAN. Seriya biologicheskaya*. 2019. No. 2. P. 215–224 (in Russian).
15. Rakhleeva A.A., Semenova T.A. Striganova B.R., Terekhova V.A. Dynamics of zoomicrobial complexes upon decomposition of plant litter in spruce forests of the southern taiga // *Eurasian Soil Science*. 2011. V. 44. P. 38–48. doi: 10.1134/s1064229310071026
16. Staelens J., Rütting T., Huygens D., Schrijver A.D., Müller C., Verheyen K., Boeckx P. *In situ* gross nitrogen transformations differ between temperate deciduous and coniferous forest soils // *Biogeochemistry*. 2012. V. 104. No. 1–3. P. 259–277. doi: 10.1007/s10533-011-9598-7
17. Trubetskaya O.E., Reznikova O.I., Afanas'eva L.F., Markova L.F., Muranova T.A., Trubetskoy O.A. Amino acid distribution in soil humic acids fraction by tandem size exclusion chromatography polyacrilamide gel electrophoresis // *Environ. Int.* 1998. V. 24. No. 5–6. P. 573–581. doi: 10.1016/S0160-4120(98)00036-1
18. Merkusheva M.G., Ayushina T.A. Content and composition of humus and free amino acids in alluvial meadow soils of transbaikalia under irrigation and fertilization // *Agrokhimiya*. 2009. No. 4. P. 11–20 (in Russian).
19. Chimitdorzhieva G.D., Andreeva D.B., Vishnyakova O.V., Milkheev E.Yu. Humic substances in natural objects. Ulan-Ude: Izdatelstvo BNTs SO RAN, 2007. 190 p. (in Russian).
20. Allard B. A comparative study on the chemical composition of humic acid from forest soil, agricultural soil and lignite deposit Bound lipid, carbohydrate and amino acid distributions // *Geoderma*. 2006. V. 130. No. 1. P. 77–96. doi: 10.1016/j.geoderma.2005.01.010
21. Friedel J.K., Schaller E. Composition of hydrolysable amino acids in soil organic matter and soil microbial biomass // *Soil Biol. Biochem.* 2002. V. 34. No. 3. P. 315–325. doi: 10.1016/S0038-0717(01)00185-7
22. Alieva M.I., Bezdudnaya O.A., Volodina S.O., Filippova V.N., Potapov G.P. Comparative amino acid content of plants – producers of ecdysteroids // *Khimiya rastitel'nogo syrya*. 2002. No. 1. P. 63–68 (in Russian).
23. Sudachkova N.E., Milyutina I.L., Romanova L.I. Free amino acid composition in scots pine tissues under stress impact in rhizosphere // *J. Stress Physiol. Biochem.* 2007. V. 3. No. 2. P. 4–14 (in Russian).
24. Flaig W. Effects of microorganisms on the transformation of lignin to humic substances // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1964. V. 28. No. 10–11. P. 1523–1535. doi: 10.1016/0016-7037(64)90003-1
25. Hatcher P.G., Maciel G.E., Dennis L.W. Aliphatic structure of humic acids; a clue to their origin // *Organic Geochem.* 1981. V. 3. No. 1–2. P. 43–48.

Эффекты стабилизации гумусовых соединений под действием бентонитовой породы как критерии экологической устойчивости агроэкосистемы дерново-подзолистых почв

© 2021. А. В. Козлов¹, к. б. н., доцент, зав. лабораторией,
А. Х. Куликова², д. с.-х. н., профессор, зав. кафедрой,
И. П. Уромова¹, д. с.-х. н., доцент, зав. науч.-обр. центром,
Р. И. Румянцев¹, магистрант,

¹Нижегородский государственный педагогический университет имени К. Минина,
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, д. 1,

²Ульяновский государственный аграрный университет имени П. А. Столыпина,
432017, Россия, г. Ульяновск, бульвар Новый Венец, д. 1,
e-mail: a_v_kozlov@mail.ru

Статья содержит анализ физико-химических изменений в системе «гумусовые вещества – бентонит», произошедших в иловой и коллоидной фракциях дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы в течение трёх лет взаимодействия с бентонитовой глиной (Зырянское месторождение) в условиях агроэкосистемы (северная подзона смешанных лесов, Нижегородская область). Опыт – 3-летний микрополевой эксперимент (2015–2017 гг.), проведённый на территории ООО «Элитхоз» (Борский муниципальный район). Бентонит вносили на делянки (учётная площадь каждой – 1 м²) в июле 2014 г. в дозах из расчёта 3, 6 и 12 т/га, на которых впоследствии выращивали районированные по Волго-Вятскому региону сорта озимой пшеницы, ячменя и гороха посевного. Инфракрасный анализ коллоидной составляющей почвы показал наличие в исследуемых образцах новых кремнийсодержащих органоминеральных комплексов, а выявленные типы химических соединений прямым образом указывают на участие кремния в их образовании. Применение бентонита способствовало сохранению в почве естественного содержания гумуса, что также может подтверждать присутствие взаимодействия кремниевых веществ породы (моно- и поликремниевые кислоты, кремнекислородные пакеты) с органической частью и, как следствие, удержанию её от минерализации. Описанные в работе физико-химические эффекты превращения кремниевых веществ с органическим веществом почвенно-поглощающего комплекса, приводящие к упрочнению элементарных гумусовых частиц и повышению их устойчивости к деградации, возможно расценивать в качестве критериев экологической устойчивости подзолистых агропочв в условиях применения бентонитов в качестве мелиорантов комплексного стабилизирующего воздействия.

Ключевые слова: дерново-подзолистая почва, бентонит, почвенные коллоиды, кремнийсодержащие реакционно-активные центры, стабилизация органического вещества, экологическая устойчивость агроэкосистемы.

Effects of humus compounds stabilization by influence of bentonite rock as criteria for environmental sustainability of sod-podsolic soil agroecosystems

© 2021. A. V. Kozlov¹ ORCID: 0000-0003-3034-6566, A. H. Kulikova² ORCID: 0000-0002-7327-3742,
I. P. Uromova¹ ORCID: 0000-0003-1000-3603, R. I. Rumyantsev¹ ORCID: 0000-0003-2452-5584

¹Minin Nizhny Novgorod State Pedagogical University,
1, Ulyanova St., Nizhny Novgorod, Russia, 603950,

²Stolypin Ulyanovsk State Agrarian University,
1, Novyy Venets Boulevard, Ulyanovsk, Russia, 432017,
e-mail: a_v_kozlov@mail.ru

The article contains an analysis of physical and chemical changes in system of “humus substances – bentonite”, which occurred in sludge and colloidal fractions of sod-podsolic light loamy soil during 3 years of interaction with bentonite clay (Zyryan deposit) in the conditions of the agroecosystem (northern subzone of forests, Nizhny Novgorod region). The 3-year microfield experiment (2015–2017) has been conducted on the territory of Elitkhoz LLC in the Borsky municipal district. Bentonite was added to the divisions (accounting area of each is 1 m²) during July of 2014 in doses at rate of 3, 6 and 12 ton/ha, on which varieties of winter wheat, barley and seed peas adapted for the Volga-Viatka region were

grown. Infrared analysis of soil colloidal component showed presence of new silicon-containing organomineral complexes in studied samples, and identified types of chemical compounds directly indicate participation of silicon in their formation. The use of bentonite contributed to preservation of natural content of humus in soil, which can also confirm presence of silicon substances interaction of the rock (mono- and polysilicic acids, silicic-oxygen packets) with the organic part and, as a result, to keep it from mineralization. The physicochemical effects of silicon substances interaction with organic substance of soil-absorbing complex described in work, leading to strengthening of elementary humus particles and increasing their resistance to degradation, can be regarded as criteria for environmental stability of podzolic agrosols under conditions of using bentonites as meliorants of complex stabilizing effect.

Keywords: sod-podzolic soil, bentonite, soil colloids, silicon-containing reaction-active centers, stabilization of organic matter, ecological stability of the agroecosystem.

Органическое вещество почвы является главной экологически функциональной частью почвенного покрова любого ландшафта. Множество компонентов органической матрицы формируют устойчивый биохимический статус и активность физико-химического взаимодействия вещества в почвенном профиле, впоследствии оказывающие решающее воздействие на эволюцию всех генетических горизонтов тела почвы [1, 2].

В почвах естественных и агроэкосистем состав и свойства гумусовых компонентов определяют уровень их потенциального и эффективного плодородия, необходимого для экологической стабильности естественных фитоценозов и устойчивой продуктивности агрофитоценозов. В частности, органическое вещество почв формирует мобильный фонд элементов питания для растений и микробиоты, который высвобождается при минерализации лёгких фракций гумуса, а также при ионнообменных процессах между почвенным раствором и гуминовыми коллоидами. Сильный оструктурирующий эффект органо-минеральной матрицы в дневных горизонтах и удержание в ней нейтральной реакции почвенной жидкости происходит за счёт Са- и Mg-гуматов [3–5]. В связи с этим содержание и состав гумусовых соединений в почве является одним из ключевых критериев экологической пластичности и устойчивости почвенного покрова, а стратегически значимым направлением развития современной агроэкологии является сохранение естественного органического вещества в пахотных землях и его стабилизация за счёт агрохимических средств и мелиоративных приёмов [4, 6, 7].

Генезис почв подзолистого типа характеризуется достаточно низким содержанием органического вещества, в том числе и специфической (гумусовой) природы, которое в большей доле представлено фульвокислотами и негидролизующим гуминовым остатком [8]. По этой причине удержание уровня гумусированности подзолистых почв при их сельскохо-

зяйственном использовании является ключевым вопросом агрономического почвоведения.

Современным отечественным агроэкосистемам, как правило, не хватает обеспечения сельскохозяйственных ландшафтов научно обоснованным количеством известковых мелиорантов и органических удобрений, которые, по сути, являются единственными веществами, выполняющими экологическую функцию сохранения естественного органического вещества почвенного покрова от деградации [9]. Вследствие таких тенденций в настоящее время идёт активный поиск и апробация альтернативных веществ, которые способствовали бы длительной стабилизации свойств органической матрицы почвы и оптимизации её плодородия. К таковым, в частности, относятся различные глины и породы цеолитового ряда. Рядом исследований выявлено, что данные материалы представляют собой носители специфических активных кремниевых соединений, в том числе каркасного и аморфного строения [10–12], применение которых в условиях агроэкосистем в качестве мелиорантов пролонгированного действия способствует стабилизации ионообменной активности и кислотно-основной буферности почв, восполнению почвенного раствора биогенными элементами питания, повышению физиологической устойчивости растений к фитопатогенам и снижению степени подвижности ряда экотоксикантов [13–18].

В настоящее время одним из нераскрытых вопросов остаётся изучение эффектов от взаимодействия рассматриваемых пород с органической частью почвы. По причине того, что почвенный гумус формирует большинство биогеоценотических и экологических функций в агроэкосистеме, решение вопросов о мерах стабилизации органической составляющей почвы позволит не только дополнить понятие о её устойчивости критериями механизмов органо-минерального взаимодействия рассматриваемых материалов с почвенно-поглощающим комплексом, но и предложить

агропромышленному сектору один из способов по усилению стабильности почвенного плодородия в агроэкосистемах, что является одним из приоритетных вопросов охраны почв [4, 9, 17].

Цель работы – изучение воздействия бентонитовой глины на состояние гумусовых веществ в иловой и коллоидной фракциях дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы при помощи инфракрасного спектрального анализа с последующим определением эффектов стабилизации почвенного органического вещества в качестве возможных критериев экологической устойчивости почвы на основе анализа физико-химического механизма взаимодействия в системе «почва-порода».

Объекты и методы исследования

Объектами исследования явились бентонит сыромолотый, просеянный и подсушенный Зырянского месторождения (Курганская область, ООО «Бентонит Кургана») и дерново-подзолистая легкосуглинистая почва Нижегородской области. Опыт был заложен в 2014 г. на одном из полей картофелеводческого предприятия ООО «Элитхоз» (д. Филипповское, Борский муниципальный район Нижегородской области, координаты: 56°31'13,00" с. ш. 44°06'57,37" в. д.). В опыте изучали бентонитовую породу, однократно внесённую в гумусо-аккумулятивный слой почвы в июле 2014 г. В начале сентября на делянки высевали озимую пшеницу сорта Московская 39, урожайность которой учитывали на следующий (2015) год. В 2016 г. на эти же делянки высевали ячмень сорта Велес, в 2017 г. – горох посевной сорта Чишминский 95. Исследование представляло собой 3-х летний 4-х вариантный микрополевой опыт. Варианты опыта: 1. Контроль; 2. Бентонит в дозе 3 т/га – Б₃; 3. Бентонит в дозе 6 т/га – Б₆; 4. Бентонит в дозе 12 т/га – Б₁₂. Размер учётной площади делянки – 1 м², по-

вторность – 4-х кратная, расположение всех делянок опыта было рандомизированным.

Почва опытного участка дерново-подзолистая среднедерновая неглубокоподзоленная неоглеенная легкосуглинистая, сформированная на покровном суглинке. По Международной классификации почв WRB – Umbric ALBELUVISOLS, по КиДПП [8] – тип дерново-элювозём типичный: AY-EL-BEL-BT-D (C). На момент начала исследований почва имела средний уровень физико-химических и агрохимических показателей.

Бентонит – рыхлая мелкопористая полиминеральная глинистая порода сизо-серого цвета вулканогенно-осадочного генезиса, которая состоит из Са-Mg-монтмориллонита, карбонатов лёгких металлов, каолинита и иных минералов [19]. Некоторые химические свойства Курганского бентонита представлены в таблице 1.

Вследствие активной физико-химической реакционной способности бентонитов и их податливости к биохимической минерализации глины расцениваются как вещества, стабилизирующие кислотнo-основные и ионообменные свойства почв, а также как повышающие эффективное плодородие почвенного покрова и агроэкологическую устойчивость агроэкосистем [12, 13, 20].

Почвенные образцы отбирали ежегодно в течение трёх лет в дни уборки урожая сельскохозяйственных культур. Из образцов выделяли илово-коллоидную фракцию (частицы размером менее 0,001 мм) методом пипетки по варианту Качинского и анализировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек», Россия). Качественная оценка функционального состава илово-коллоидной фракции проводилась по общепринятым справочникам [21, 22]. Также в образцах почвы определяли содержание гумуса по методике Тюрина (ГОСТ 26213-91) спектрофотометрическим способом на спектрофотометре ПЭ-5400ВИ (ООО «Экротхим», Россия).

Таблица 1 / Table 1

Химический состав бентонитовой глины Курганского месторождения
Chemical composition of bentonite clay of the Kurgan deposit

Форма соединения в породе Compound form in rock	Ионообменная ёмкость, мг-экв./100 г Ion-exchange capacity, mg-eq./100 g	Элемент в оксидной форме (% на абс.-сух. вещество) / Element in oxide form (% on absolute dry substance)				
		CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	SiO ₂
Подвижная форма, мг/100 г Mobile form, mg/100 g	80–150	27,89	30,18	1,65	0,87	1050
Валовая форма, % Total form, %		1,82– 2,20	1,42– 4,56	0,04– 0,12	0,69– 1,41	54,8– 69,3

Исследование проводили на базе Эколого-аналитической лаборатории мониторинга и защиты окружающей среды и научно-образовательного центра «Химия молекул и материалов» НГПУ им. К. Минина (2014–2017 гг.). Статистическую обработку результатов выполняли методом дисперсионного анализа данных по [23] с использованием пакета Ms. Excel 2007.

Результаты и обсуждение

Идентификация индивидуальных соединений на основе инфракрасного анализа (ИК-анализа) позволяет изучить органоминеральные взаимодействия в почвенном веществе и, как следствие, предположить возможные направления протекания элементарных процессов на разных этапах эволюции почвенного покрова [21].

В таблице 2 представлен набор и интенсивность зафиксированных инфракрасных спектров иловой и коллоидной фракций, экстрагированных из дерново-подзолистой почвы с делянок варианта Б₆ (бентонит в дозе 6 т/га).

ИК-анализ коллоидной составляющей почвы показал наличие новых кремнийсо-

держащих органоминеральных комплексов в исследуемых образцах. Взаимодействие бентонита и тонкодисперсных фракций почвы привело к появлению органосиланов (R_nSiH_{4-n}) в небольшой концентрации (935 см⁻¹ – слабый пик) и сопряжённых колец пиридинов и хинолинов (слабая полоса поглощения – двойной пик 1219 см⁻¹, средняя полоса – пик 1552 см⁻¹). Выявленные типы химических соединений прямым образом указывают на формирование органоминеральных кремнийсодержащих комплексов в исследуемой почве, а также на участие кремния в их образовании.

В образцах почвы варианта с внесением бентонитовой глины в дозе 6 т/га были обнаружены кремнийсодержащие соединения: цикло-формы (R₂SiO)₄ в низких концентрациях (очень слабая полоса поглощения – пик 1065 см⁻¹), а также выявлено наличие эфирных (Si-O-CH₃) связей (очень слабая полоса поглощения – пик 1108 см⁻¹). Появление полос поглощения в 2958 см⁻¹ и 1466 см⁻¹ указывает на наличие в исследуемых образцах почвы азотсодержащих соединений, в частности, нитрозаминов.

В образцах также были идентифицированы двойные пики поглощения в области 533 см⁻¹

Таблица 2 / Table 2

ИК-спектральные полосы поглощения иловой и коллоидной фракций дерново-подзолистой почвы, обработанной бентонитом (вариант Б₆, 6 т/га) / IR-spectral bands of absorption of silt and colloidal fractions of sod-podsolic soil, treated with bentonite (variant B₆, 6 ton/ha)

Длина волны (см ⁻¹) Wave length (cm ⁻¹)	Интенсивность поглощения Uptake rate	Возможные химические связи (вещества) Possible chemical linkages (substances)
533	очень слабая полоса	неорганические вещества / inorganic matters
633	very weak strip	алкины / alkynes
935	слабая полоса weak strip	R _n SiH _{4-n} (органосиланы) / organosilanes
978		HRC=CR'H
1003		R-O-O-R (перекиси) / peroxides
1065	очень слабая полоса	цикло-формы (R ₂ SiO) ₄ / cyclo-forms
1108	very weak strip	Si-O-CH ₃
1219	слабая полоса weak strip	пиридины и хинолины (сопряжённые кольца) pyridines and quinolines (conjugated rings)
1256		Si-CH ₃
1466	очень слабая полоса very weak strip	N-N=O (нитрозамины) / nitrosamines
1552	средняя полоса midland strip	пиридины и хинолины (сопряжённые кольца) pyridines and quinolines (conjugated rings)
1755	очень слабая полоса very weak strip	циклические ангидриды / cyclic anhydrides
2859	слабая полоса weak strip	-CH ₂ -
2927		-CH ₂ -
2958		RNH ₃ ⁺ -

Таблица 3 / Table 3

Содержание гумуса в дерново-подзолистой легкосуглинистой почве в зависимости от дозы бентонитовой глины (2015–2017 гг.) / Humus content in sod-podsolic sandy loamy soil depending on bentonite clay dose (2015–2017)

Вариант Variant	2015 год 2015 year		2016 год 2016 year		2017 год 2017 year		В среднем за 3 года Average of 3 years	
	H*	± ch.**	H	± ch.**	H	± ch.**	H	± ch.**
Контроль Control	1,21	–	1,24	–	1,22	–	1,22	–
B ₃ / B ₃	1,23	0,02	1,27	0,03	1,26	0,04	1,25	0,03
B ₆ / B ₆	1,26	0,05	1,29	0,05	1,28	0,06	1,27	0,05
B ₁₂ / B ₁₂	1,27	0,06	1,29	0,05	1,27	0,05	1,27	0,05
Фиш.f ₀₅ /НСР ₀₅ Fish. ₀₅ /LSD ₀₅ ***	6,65/0,04		4,18/0,04		6,37/0,03		–	–

Примечание: * – содержание гумуса в почве, %; ** – изменение содержания гумуса в почве опытного варианта по отношению к контрольному, %; *** – Фиш.f₀₅ – расчётный критерий Фишера в сравнении вариантов при статистическом уровне значимости $p < 0,05$ ($F_1 = 3,86$ – теоретический критерий Фишера при $n_1 = 3$ и $p < 0,05$) и НСР₀₅ – наименьшая существенная разность при статистическом уровне значимости $p < 0,05$.

Note: * – humus content in soil, %; ** – change of humus content in soil of test variant relative to control version, %; Fish.₀₅ is the calculated Fisher criterion in the comparison of variants with a statistical significance level of $p < 0.05$ ($F_1 = 3.86$ is the theoretical Fisher criterion with $n_1 = 3$ and $p < 0.05$) and LSD₀₅ – is the least significant difference at statistical significance level $p < 0.05$.

и 633 см⁻¹, которые указывают на неорганическую часть почвенных коллоидов и наличие в них неопредельных бескислородных органических соединений.

Данные таблицы 3 отражают содержание специфического органического вещества (гумуса) в почве в зависимости от дозы бентонита.

Было установлено, что в течение трёх лет взаимодействия бентонита с почвой содержание гумуса, как минимум, сохранялось на исходном (контрольном) уровне, а в некоторых вариантах имело статистически подтверждённое увеличение. В частности, в вариантах с дозами в 6 и 12 т/га (B₆ и B₁₂) содержание гумуса в почве незначительно повышалось относительно контрольных значений. В среднем за три года проведения эксперимента был выявлен стабилизирующий эффект в накоплении гумусовых компонентов в почве.

Исходная бентонитовая порода практически не содержит органических компонентов, а в проведённом опыте какие-либо сторонние органосодержащие вещества не участвовали. В связи с этим предполагается, что за счёт взаимодействия активных кремнийсодержащих агентов и, в частности, каркасных пакетов минералов породы и поликремниевых кислот, высвобождающихся при химической деструкции вещества бентонита в почве, с её органической частью активизируются процессы стабилизации гуминовых кислот в гумусо-аккумулятивном горизонте, вследствие чего происходит ингибирование процес-

сов физико-химического разрушения гумуса. Данная гипотеза может быть подтверждена удержанием концентрации гумуса в почве в течение трёх лет ведения опыта.

Физико-химические эффекты взаимодействия минеральной составляющей бентонитовой глины с тонкодисперсной частью дерново-подзолистой почвы, очевидно, подтверждают стабилизацию её органического вещества, тем самым удерживая её от разрушения. В связи с этим наличие данных превращений позволяет расценивать их как критерии экологической устойчивости почв подзолистого ряда в условиях агроэкосистем, а применение бентонита – в качестве мелиоранта комплексного стабилизирующего действия.

Заключение

В проведённом исследовании выявлены эффекты стабилизирующего воздействия бентонитовой глины на содержание гумусовых компонентов, которое выражалось в сохранении их концентраций на уровне контрольной почвы за счёт образования различных связей между гуматами и минералами породы, а также за счёт поликонденсации кремния на органоминеральной матрице за счёт образования кремнийорганических связей (Si–CH₃; Si–O–CH₃).

Выявленное физико-химическое взаимодействие между активной частью вещества бентонита и тонкодисперсной фракцией

дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы приводит к упрочнению элементарных гумусовых частиц и повышению их устойчивости к деградации. Данные эффекты возможно расценивать в качестве критериев экологической устойчивости исследуемых подзолистых агропочв в условиях применения бентонитов в качестве мелиорантов комплексного стабилизирующего воздействия.

References

1. Chukov S.N. Formation and role of humic substances in the biosphere // *Theoretical and Applied Ecology*. 2015. No. 1. P. 8–12 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-1-008-012
2. Griffiths B.S., Bonkowski M., Roy J., Ritz K. Functional stability, substrate utilisation and biological indicators of soils following environmental impacts // *Applied Soil Ecology*. 2001. V. 16. No. 1. P. 49–61. doi: 10.1016/S0929-1393(00)00081-0
3. Bezuglova O.S., Gorbov S.N., Polienko E.A., Tagiverdiev S.S., Karpushova A.V., Chursinova K.V. Monitoring of humus state and determination of humus content in cells of different genesis biosphere // *Theoretical and Applied Ecology*. 2015. No. 1. P. 104–108 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-1-106-109
4. Dobrovolskiy G.V., Nikitin E.D. Ecology of soils. Teaching about environmental functions of soils. Moskva: Izdatelstvo Moskovskogo universiteta, 2012. 412 p. (in Russian).
5. Nortcliff S. Standardization of soil quality attributes // *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 2002. V. 88. No. 2. P. 161–168. doi: 10.1016/S0167-8809(01)00253-5
6. Cornelis J.T., Delvaux B., Georg R.B., Lucas Y., Ranger J., Opfergelt S. Tracing the origin of dissolved silicon transferred from various soil–plant systems towards rivers: a review // *Biogeosciences*. 2011. V. 8. No. 1. P. 89–112. doi: 10.5194/bg-8-89-2011
7. Kuan H.L., Hallett P.D., Griffiths B.S., Gregory A.S., Watts C.W., Whitmore A.P. The biological and physical stability and resilience of a selection of Scottish soils to stresses // *European Journal of Soil Science*. 2007. V. 58. No. 3. P. 811–824. doi: 10.1111/j.1365-2389.2006.00871.x
8. Naumov V.D. Geography of soils. Soils of Russia. Moskva: Prospekt, 2016. 344 p. (in Russian).
9. Akanova N.I., Shilnikov I.A., Efremova S.Yu., Avakov M.S. Importance of chemical reclamation in farming and loss of calcium and magnesium from soil // *Problemy agrokhimii i ekologii*. 2017. No. 1. P. 28–35 (in Russian).
10. Bocharnikova E.A., Matychenkov V.V., Matychenkov I.V. Silicon fertilizers and meliorants: history of study, theory and practice of application // *Agrokhimiya*. 2011. No. 7. P. 84–96 (in Russian).
11. Kozlov A.V., Kulikova A.Kh., Yashin E.A. Role and importance of silicon and silicon-containing substances in agroecosystems // *Vestnik of Minin University*. 2015. No. 2 (10). P. 23 (in Russian).
12. Perry C.C., Keeling-Rucker T. Biosilicification: the role of the organic matrix in structure control // *Journal of Biological Inorganic Chemistry*. 2000. V. 5. P. 537–550. doi: 10.1007/s007750000130
13. Agafonov E.V., Khovanskiy M.V. The effect of bentonite on the improvement of the fertility of ordinary chernozem // *Pochvovedenie*. 2014. No. 5. P. 597–601 (in Russian). doi: 10.7868/s0032180x14050025
14. Vasileva N.G. Evaluation of the effectiveness of trepitation as a soil meliorant // *Problemy agrokhimii i ekologii*. 2017. No. 3. P. 24–30 (in Russian).
15. Loboda B.P., Bagdasarov V.R., Fitsuro D.D. Influence of fertilizer based on zeolite-containing trepels of Khotynecki deposit on potato yield and quality // *Agrokhimiya*. 2014. No. 3. P. 28–35 (in Russian).
16. Kulikova A.Kh., Dozorov A.V., Kozlov A.V., Yashin E.A., Naumov A.Yu. Influence of zeolite on soil acid regime // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2018. V. 9. No. 5. P. 2189–2193.
17. Kozlov A.V., Uromova I.P., Kuposova N.N., Novik I.R., Vershinina I.V., Avdeev Y.M., Hamitova S.M., Naliukhin A.N., Kostin A.E., Mokretsov Y.V. Optimization of the productivity of agricultural crops at application of natural minerals as ameliorants and mineral fertilizers on sod-podzolic soils // *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*. 2018. V. 10. No. 3. P. 677–680.
18. Pirzad A., Mohammadzadeh S. Zeolite use efficiency variation under water deficit stress in grass pea and lentil // *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta. Seriya: Biologiya*. 2016. No. 9 (3). P. 291–303 (in Russian).
19. Mostalygina L.V., Elizarova S.N., Kostin A.V. Bentonite clays of Zauria: ecology and human health. Kurgan: Izd-vo Kurganskogo gosudarstvennogo universiteta, 2010. 148 p. (in Russian).
20. Baldock J.A., Skjemstad J.O. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack // *Organic Geochemistry*. 2000. V. 31. No. 7–8. P. 697–710. doi: 10.1016/S0146-6380(00)00049-8
21. Orlov D.S., Osipova N.N. Infrared spectra of soils and soil components. Moskva: Izd-vo Moskovskogo universiteta, 1988. 89 p. (in Russian).
22. Tarasevich B.N. IR spectra of basic classes of organic compounds. Reference materials. Moskva: MGU im. M.V. Lomonosova, 2012. 55 p. (in Russian).
23. Dospekhov B.A. A technique of field experiment (with bases of statistical processing of results of researches). Moskva: ID Alyans, 2011. 352 p. (in Russian).

Сравнительное изучение содержания микроэлементов в системе почва – растения луговых биоценозов

© 2021. Е. В. Дабах¹, к. б. н., доцент, с. н. с.,

А. П. Кислицына², к. с.-х. н., доцент, с. н. с.,

Е. А. Домнина^{1,3}, к. б. н., доцент, с. н. с.,

¹Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,

167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

²Федеральный аграрный научный центр Северо-Востока им. Н. В. Рудницкого,

610007, Россия, г. Киров, ул. Ленина, д. 166а,

³Вятский государственный университет,

610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

e-mail: dabakh@mail.ru

Исследовали микроэлементный состав почв и растений двух видов *Dactylis glomerata* L. и *Cirsium arvense* (L.) Scop., доминирующих в луговых фитоценозах на склоне водораздела и в пойме в окрестностях промышленного центра. Дерново-подзолистые почвы водораздела супесчаные, слабокислые. Аллювиальные почвы в пойме р. Вятки среднесуглинистые, сильнокислые, богаче органическим веществом, содержание микроэлементов в них в 3–4 раза выше. Уровень загрязнения почв допустимый. Выявлено, что независимо от места обитания такие элементы, как Cu, Zn, B, Fe, Pb, Cr содержатся в *D. glomerata* и *C. arvense* в соизмеримых количествах. Молибден накапливается в обоих видах на водоразделе, Hg и Mn – в растениях пойменного луга, причём Mn – в токсичных концентрациях. На водоразделе *C. arvense* аккумулирует микроэлементы в последовательности Mo > Cd > Sr > Hg > Cu, *D. glomerata* – Mo > Hg. На пойменных лугах *C. arvense* накапливает Cd, *D. glomerata* – Hg, что представляет интерес для фиторемедиации почв.

Ключевые слова: микроэлементы, почвы, луговые виды, техногенная нагрузка.

Comparative study of the content of trace elements in the system soil – plants of meadow biocenoses

© 2021. E. V. Dabakh¹ ORCID: 0000-0002-6088-4819³

A. P. Kislitsina² ORCID: 0000-0001-7474-7359³

E. A. Domnina^{1,3} ORCID: 0000-0002-5063-8606³

¹Institute of Biology of Komi Scientific Centre

of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,

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

²Federal Agricultural Research Center of North-East named N. V. Rudnitsky,

166a, Lenina St., Kirov, Russia, 610007,

³Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

e-mail: dabakh@mail.ru

We studied the microelement composition of soils and plants of two species dominating in the meadow phytocenoses on the slope of the watershed and on the floodplain in the vicinity of the industrial center. Soddy-podzolic soils of the watershed are sandy loamy, slightly acidic. Alluvial soils are medium loamy, strongly acidic, richer in organic matter, the content of trace elements in them is 3–4 times higher. The level of soil contamination is acceptable. It was revealed that, regardless of the habitat, in *Dactylis glomerata* L. and *Cirsium arvense* (L.) Scop. Cu, Zn, B, Fe, Pb and Cr are present in comparable amounts. Mo accumulates in both species at the watershed, Hg and Mn – in plants of the floodplain meadow, moreover Mn – in toxic concentrations. At the watershed *C. arvense* accumulates trace elements in the sequence Mo > Cd > Sr > Hg > Cu, *D. glomerata* – Mo > Hg. In the floodplain meadows *C. arvense* accumulates Cd, *D. glomerata* – Hg, which is of interest for soil phytoremediation.

Keywords: microelements, soils, meadow species, technogenic load.

Некоторые виды растений способны избирательно и интенсивно поглощать из почвы определённые элементы, включая микроэлементы, которые составляют значительную часть их золы. Имеются сведения о том, что для луговых видов из различных по географическому расположению местообитаний установлены одинаковые значения коэффициентов накопления тяжёлых металлов (ТМ), что подтверждает видовую специфику накопительных возможностей растений [1].

Литературные данные [2–4] указывают на широкий диапазон варьирования концентраций микроэлементов в растениях даже в отсутствии источника загрязнения. Кроме того, отмечается, что чем больше микроэлементов с широким интервалом концентраций сочетается в одном растении, тем больше экологическая амплитуда произрастания данного растения и, как следствие, выше его адаптационные способности в условиях техногенного загрязнения [5].

В связи с этим цель настоящей работы – оценка поглощения микроэлементов растениями двух видов в зависимости от экотопа и установление количественных взаимосвязей между концентрациями микроэлементов в почвах и растениях.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были растения и почвы, образцы которых отбирали в окрестностях г. Кирово-Чепецка Кировской области на сенокосном лугу на склоне водораздела и на заброшенном лугу в пойме р. Вятки. Техногенное воздействие на данную территорию происходит за счёт аэрогенных выбросов предприятий и влияния на пойменные почвы загрязнённых подземных вод [6].

Участок на водоразделе расположен на прямом пологом склоне средней длины юго-юго-восточной экспозиции. Почвы – дерново-подзолистые супесчаные на водноледниковых супесях, подстилаемых на глубине менее 60 см карбонатным элювием глин. Участок представляет собой разнотравно-злаковый луг, в травостое преобладают злаки. Их проективное покрытие (ПП) составляет 60%, покрытие разнотравья – 25%.

Второй участок расположен на повышенной части центральной гривисто-равнинной поймы. Вероятность затопления во время паводка составляет 5%, в течение длительного времени отмечается близкое залегание к поверхности грунтовых вод. В пойме распространены аллювиальные дерновые зерни-

стые среднесуглинистые почвы на аллювии. Участок представляет собой крупнозлаковый луг. Из хозяйственных групп на участке преобладают злаки с ПП 79%, ПП разнотравья составляет 11%. На обоих участках преобладают ксерофиты: среди злаков доминирует ежа сборная (*Dactylis glomerata* L.), среди сорного разнотравья – бодяк полевой (*Cirsium arvense* (L.) Scop.).

Смешанные образцы почв составляли из индивидуальных проб, отобранных методом конверта.

Растения были собраны на пробных площадках размером 0,5 м × 0,5 м в конце вегетационного сезона (начало сентября) методом квадрата: отбирали пять образцов, состоящих из вегетативной части вторично-отрастающих побегов ежи сборной и генеративных особей бодяка полевого.

В растительных пробах определяли массовую долю сухого вещества, общего азота и нитратов, в почвах – рН в водной и солевой вытяжках, обменный аммоний, нитратный азот, органическое вещество, подвижные соединения фосфора и калия. Элементный состав растений и почв определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (PQ-2, Elemental, Англия) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICAP-61, Thermo Jarrell Ash, США). Все химические анализы выполняли по аттестованным методикам в аккредитованных лабораториях.

Результаты и обсуждение

Состав и свойства исследуемых почв представлены в таблицах 1–3. Различия в валовом химическом составе почв на двух участках обусловлены их разным генезисом и гранулометрическим составом, что, прежде всего, отражается на содержании таких элементов, как Al и Fe, накапливающихся в составе глинистой фракции (табл. 1, 2). Поёмный водный режим с контрастным увлажнением способствует аккумуляции Fe и Mn в составе новообразований.

Валовой химический состав почв на водоразделе весьма характерен для почв подзолистого типа лёгкого (супесчаного) гранулометрического состава [7]. Можно лишь отметить обеднённость почв калием и магнием. Валовой состав пойменной почвы также весьма типичен для аллювиальных почв суглинистого гранулометрического состава поймы р. Вятки [8] и в целом рек Русской равнины [9].

Таблица 1 / Table 1

Валовой химический состав почв на обследуемых участках
Total chemical composition of soils in the surveyed areas

Участки Sites	Содержание, % / Content, %									
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S _{общ.} / S _{total}
В пойме On floodplain	11,7	6,6	1,1	2,0	0,91	1,3	0,26	0,62	0,21	0,062
На водоразделе On watershed	4,2	1,6	0,87	0,43	0,70	0,72	0,069	0,24	0,11	0,029

Почвы пойм, несомненно, богаче микроэлементами – содержание Cu, Zn, Co, Mn, Mo, Cr в 3–4 раза выше, чем в дерново-подзолистой почве. Отмечены превышения предельно допустимых концентраций (ПДК) S и As. Сера – элемент, связанный с органическим веществом. Приведённая в ГН 2.1.7.2041-06 ПДК S в почвах (160 мг/кг) противоречит литературным данным. Согласно [7], интервал концентраций S в незагрязнённых минеральных почвах – от 0,02 до 0,2% (от 200 до 2000 мг/кг), и превышение ПДК не является доказательством техногенного загрязнения почв соединениями серы.

Повышенное относительно ПДК и ОДК содержание As в пойменных почвах также, вероятно, не связано с загрязнением, поскольку такие значения встречаются в незагрязнённых почвах, а проблемы нормирования As в почвах обсуждаются в литературе [10, 11].

Превышены показатели регионального фона в целом для Кировской области по содержанию V, но они значительно ниже ПДК и фоновых содержаний элемента в почвах сельхозугодий.

Содержание Co в дерново-подзолистых почвах ниже фоновых значений для почв Кировской области, в аллювиальных – значительно выше.

Показатели по Sr соответствуют фоновым значениям в почвах водораздела, но значительно выше фоновых в аллювиальных почвах. При наличии источника поступления Sr в окружающую среду (хвостохранилище мела), можно рассматривать его повышенное содержание как результат техногенного воздействия.

Агрохимические свойства почв и содержание в них главных элементов питания представлено в таблице 3. По степени кислотности почвы на водоразделе относятся к категории «близкие к нейтральным», в пойме почвы «очень кислые». Высокие значения pH в дерново-подзолистой почве обусловлены близким к поверхности залеганием карбонатных глин, которые, местами выходят на поверхность, формируют почвенные комбинации.

Содержание органического вещества в почве на водоразделе соответствует типичным для дерново-подзолистых почв значениям, аллювиальные почвы богаты органическим веществом. Содержание минеральных форм N от очень низкого в почвах на водоразделе до низкого – в пойме. При хорошей (от средней до повышенной) обеспеченности обеих почв обменным K, аллювиальные почвы очень бедны, а дерново-подзолистые богаты подвижным P. Слабая доступность P для растений в аллювиальных почвах может быть обусловлена их высокой кислотностью и ожелезненностью.

Таким образом, несмотря на расположение исследуемых участков в зоне влияния химических предприятий г. Кирово-Чепецка, макроэлементный состав и агрохимические свойства почв соответствуют генетически обоснованным характеристикам соответствующих типов почв. Содержание всех рассмотренных микроэлементов в дерново-подзолистых почвах не превышает нормативных значений. В пойменных почвах концентрации Ni, As, Co, Mn, Sr в 1,3–2,2 раза выше нормативных значений, однако суммарный коэффициент техногенного загрязнения (Z_c) составляет 9 единиц, что, согласно СанПиН 2.1.7.1287-03, позволяет оценить уровень загрязнения как допустимый, не предполагающий каких-либо ограничений на использование почв в сельскохозяйственном производстве.

Содержание элементов в растениях и коэффициенты биологического поглощения (КБП) представлены в таблице 4.

Согласно полученным данным, концентрации Cu, Zn, B, Fe в растениях *C. arvense* и *D. glomerata* существенно различаются в пределах одного экотопа. Однако, несмотря на то, что в почвах пойменного луга валовые количества этих элементов больше почти в 4 раза, одинаковые виды растений, произрастающие в разных условиях, характеризуются соизмеримыми их содержаниями. В целом концентрации этих элементов в золе растений соответствовали диапазону нормального их содержания в луговых травах. *D. glomerata*

Таблица 2 / Table 2

Содержание нормируемых в почвах элементов в гумусовом горизонте почв
Content of elements standardized in the humus horizon of soils

Участки отбора проб Sites of sampling	pH _{ксл}	Содержание элементов в почвах, мг/кг / Content of elements, mg/kg															
		Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	As	Hg	Co	Mn	V	Sb	S	Cr	Mo	Sr	Sn
В пойме On floodplain	4,0	43,0	98,9	16,6	0,43	84,2	10,0	0,064	19,9	2012,4	147	0,93	620	100	0,75	272	0,70
На водоразделе On watershed	5,9	10,9	33,7	11,4	0,11	14,2	1,8	0,019	4,4	534,06	41,6	0,51	290	35,2	0,25	112	0,44
ПДК (ГН 2.1.7.2041-06) МРС (Maximum permissible concentration)		-	-	32	-	-	2	2,1	-	1500	150	4,5	160	-	-	-	-
ОДК (ГН 2.1.7.2511-09)** АРС (Approximate permissible concentration)		33-66-132	55-110-220	32-65-130	0,5-1,0-2,0	20-40-80	2-5-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Региональный фон (Эколого-геохимическая карта почв Кировской области. Санкт-Петербург: ВСЕГЕИ. 1996) Regional background		28/37*	58/71	12/14	-	33/47	-	-	5,4/9	825/1043	15/70	-	-	84/111	1,4/1,6	118/141	2,5/2,9

Примечание: * - 28/37 - фоновое содержание в почвах области в целом/в почвах сельскохозяйственных угодий; ** - на основании pH и гранулометрического состава для оценки пойменных почв следует ориентироваться на среднее значение ОДК, для почв водораздела - на минимальное значение ОДК; прочерк обозначает, что норматив не установлен.

Note: * - 28/37 - background content in the soils of the region as a whole / in the soils of agricultural land; ** - on the basis of pH and particle size distribution for the assessment of floodplain soils, one should focus on the average APC, for watershed soils - on the minimum APC; a dash indicates that the standard has not been established.

Таблица 3 / Table 3

Агрохимические свойства почв / Agrochemical properties of soils

Участки Sites	рН _{H₂O}	рН _{KCl}	С, %	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₃ ⁻ + N-NH ₄ ⁺	K ₂ O _{подв.} K ₂ O _{mob.}	P ₂ O _{5подв.} P ₂ O _{5mob.}
В пойме On floodplain	5,0	4,0	7,58	7,9	4,5	12,4	130	32
На водоразделе On watershed	6,6	5,9	2,84	6,7	< 2,8	< 9,5	123	253

отличалась более низкими концентрациями по сравнению с *C. arvense* как на водоразделе, так и в пойме. Подобные закономерности характерны для барьерного типа поглощения элементов. В частности, функцию физиологического барьера для Си выполняют корневая система и листья растений [12].

Содержание Со в *D. glomerata*, независимо от почвенных условий, невысокое и соответствует его содержанию в злаковых травах. В *C. arvense* оно гораздо выше, особенно на склоне водораздела, где превышает средние содержания для большинства растений. Коэффициенты биологического поглощения Со на порядок различаются у разных видов растений на водоразделе при низкой концентрации элемента в почвах, в меньшей степени – на пойме, при более высоком валовом содержании Со в почвах. Подобная тенденция проявляется и для Fe. В образцах растений из рассматриваемых экотопов концентрация Fe соответствует оптимальному его содержанию в злаковых травах (табл. 4). В *C. arvense* содержание Fe гораздо выше, но также не превышает допустимых концентраций.

Таким образом, Си, Zn, Fe, Со, как на водоразделе, так и в пойме в большей степени накапливаются в растениях *C. arvense*, причём в дерново-подзолистых почвах водораздела с неглубоким подстиланием карбонатной породы и, соответственно, при близкой к нейтральной реакции среды отмечается накопление Zn и Си в бодяке даже относительно их содержания в почве (КБП > 1).

Количество Мо в растениях может колебаться в пределах 0,1–300 мг/кг сухой массы, чаще всего повышенное содержание бывает при несбалансированном питании. Бор и молибден относятся к микроэлементам с безбарьерным типом поглощения и в зависимости от содержания в почвах могут накапливаться в растениях в очень высоких концентрациях [12]. При низком валовом содержании Мо в изученных почвах содержание его в растениях высокое, особенно на склоне водораздела.

Различия в концентрации микроэлемента с растениями поймы составляют 4,1–4,3 раза. При этом межвидовые отличия в одном биотопе незначительны. Небольшие различия в поглощении Мо растениями разных видов при низкой концентрации его в почвах (менее 0,003%) отмечены в [13]. Наиболее высокие КБП Мо выявлены у обоих видов растений, произрастающих на почвах водораздела. Возможно, это обусловлено отсутствием физиологического барьера в отношении Мо, его возрастающей подвижностью в почве при более высоких значениях рН, а также связанным с рН антагонизмом Мо и Mn [2], содержание которого в пойменной почве значительно выше.

При сравнительно невысоком содержании Mn в растениях на водоразделе его концентрации существенно различаются в зависимости от вида, напротив, при высоких концентрациях Mn в пойме различия между видами – незначительные. В большей мере различия в содержании микроэлементов между *C. arvense* и *D. glomerata* при невысоком уровне элементов в почве обусловлены фазой онтогенеза и физиологической потребностью растения. Например, более высокое содержание Mn в *D. glomerata* на склоне водораздела объясняется повышенной потребностью злаковых трав в этом элементе. Содержание Mn, превышающее верхний предел средних значений в два раза (444 и 411 мг/кг), отмечено в растениях пойменного луга, что обусловлено высоким содержанием элемента в кислой почве. Выявлено, что при высоких концентрациях Mn в почве различия в содержании его между видами нивелируются и КБП близкие. Подобные значения КБП Mn получены для биоценозов Алтая, в которых на интразональных почвах КБП элемента составлял 0,21, а на зональных почвах он варьировал от 0,04 до 0,16 [14]. Полученные результаты согласуются с представлением об активном и пассивном механизме поглощения ТМ в зависимости от концентрации их в почве. При содержании металла в микроколичествах (в пределах фонового

Таблица 4 / Table 4

Содержание микроэлементов в растениях и коэффициенты биологического поглощения (КБП)
The content of trace elements in plants and the biological absorption coefficients (BAC)

Элемент Elements	Склон водораздела / On watershed		Пойменный луг / On floodplain		Среднее содержание в травах, мг/кг [2, 4] Average content in herbs, mg/kg [2, 4]	Избыточная или токсичная концентрация, мг/кг [2] Excessive or toxic concentration, mg/kg [2]		
	<i>Cirsium arvense</i> (L.) Scop.		<i>Cirsium arvense</i> (L.) Scop.					
	КБП BAC	мг/кг mg/kg	КБП BAC	мг/кг mg/kg				
Cu	13,2	1,21	8,2	0,19	6,4	0,15	4,8–25 (1–33)	20–100
	69,8	2,07	50,2	0,51	26,3	0,27		
Zn	43,5	н. о. n. d.	4,3	н. о. n. d.	4,6	н. о. n. d.	1,0–10 для злаков 1,0–10 for cereals, 12–40 для разнотравья 12–40 for herbs	50–200
	2,7	10,8	3,1	12,4	0,77	1,03		
Mo	19,3	0,04	68,9	0,13	411,0	0,20	50–200	300–500
Mn	121,0	0,01	59,6	0,005	88,4	0,002	50–150	–
Fe	0,40	0,1	0,05	0,011	0,075	0,004	0,03–0,28 (0,02–1)	15–50
Co	< ПО < DL	н. о. n. d.	0,64	0,004	1,4	0,02	0,4–3	10–100
Ni	0,6	0,02	< ПО < DL	н. о. n. d.	< ПО < DL	н. о. n. d.	0,2–2	5–30
Cr	328,0	2,93	33,1	0,29	161,4	0,59	10–1500	–
Sr	0,4	3,64	0,02	0,18	0,06	0,14	0,005–0,35	5–30
Cd	0,35	0,03	0,28	0,025	0,25	0,015	0,1–5	30–300
Pb	0,027	1,42	0,033	1,74	0,097	1,52	0,005–0,05	1–3
Hg								

Примечание: н. о. – не определялось, < ПО – значение ниже предела обнаружения метода.
Note: n. d. – not determined, < DL – value below the detection limit of the method.

уровня) основной вклад в поступление элемента в растение вносит активное метаболическое поглощение, при высоких концентрациях металла поглощение преимущественно неметаболическое, механизм процесса – диффузия в свободное пространство корня [15].

Накопление Ni в растениях также зависит от содержания его в почве и от видовых особенностей растений. При высокой концентрации элемента в почве пойменного луга (в 2 раза выше ОДК и фоновых значений) в растениях *C. arvense* накапливается до 5,1 мг/кг Ni. При низком содержании элемента в почве водораздела концентрация его в *C. arvense* меньше предела обнаружения метода. Коэффициент биологического поглощения для злаковых трав очень низкий, что противоречит некоторым литературным данным [16], согласно которым многолетние злаки относят к растениям, интенсивно аккумулирующим ТМ – КБП никеля составляет 0,24–0,42. При более высокой концентрации Ni в почве поймы в злаковой растительности с пойменного луга содержание его также выше по сравнению с водоразделом.

Данные по содержанию Sr в растительности рассматриваемых территорий неоднозначны. Содержание Sr в злаковых травах меньше предела обнаружения, а растения *C. arvense* способны его концентрировать до средних значений (0,5 мг/кг сухой массы). Отмечено одинаковое содержание Sr в растениях одного вида – *C. arvense*, независимо от трёхкратного различия концентраций его в почве разных экотопов.

К числу элементов – загрязнителей относятся Cd, Pb, Hg. Они не только снижают поглощение растениями необходимых элементов, заменяя их, но и резко ухудшают пищевые и кормовые качества растительной продукции [4].

Средние значения содержания Cd для луговых растений незагрязнённых местобитаний в Кировской области составляют 0,22 мг/кг [4]. Концентрация Cd в растениях на участках пойменного луга и водораздела находится в пределах или незначительно выше допустимых параметров (табл. 4). Однако содержание Cd в злаковых растениях как на кислой почве пойменного луга, так и на водоразделе на порядок ниже. В обоих экотопах *C. arvense* накапливает Cd, причём на водоразделе при низких концентрациях элемента в почвах КБП в 3 раза выше.

Содержание Pb в растениях *C. arvense* (0,35 и 0,39 мг/кг) и *D. glomerata* (0,28 и 0,25 мг/кг), произраставших в разных

условиях, почти одинаковы для каждого вида и соизмеримы с их содержанием в почвах.

Превышений нормируемых показателей по содержанию Sr в луговых травах не выявлено. Максимальное содержание его отмечено в *C. arvense* на водоразделе. Независимо от условий произрастания *C. arvense* поглощает и накапливает большее количество стронция, чем *D. glomerata*.

При невысокой концентрации Hg в почвах, содержание её в растениях поймы близко к верхнему пределу нормальных концентраций элемента, а КБП превышают 1. Проявляется тенденция к преимущественному накоплению Hg растениями *D. glomerata* по сравнению с *C. arvense*.

Заключение

Свойства изученных почв и их макроэлементный состав характерны для дерново-подзолистых почв на двучленных отложениях с подстиланием карбонатной породы и для аллювиальных дерновых почв Кировской области. Содержание микроэлементов в аллювиальных почвах пойменного луга в 3–4 раза выше, чем в почвах водораздела, что обусловлено разным гранулометрическим составом и агрохимическими свойствами почв. Техногенный фактор проявляется в накоплении в аллювиальных почвах ряда элементов: Ni, Co, Mn, As, Sr в превышающих допустимые значения концентрациях. Однако превышения незначительны и не накладывают ограничений на сельскохозяйственное использование почв.

В растениях выявлены высокие концентрации таких элементов как Zn, B, Mo, Fe, Co, Cd, Hg, содержания которых близки к верхней границе диапазона нормальных концентраций элементов. Концентрация Mn в растениях на пойменном лугу избыточна.

В распределении микроэлементов в системе почва – растение можно отметить следующие тенденции.

1. Независимо от места обитания в растениях каждого из двух изученных видов Cu, Zn, B, Fe, Pb и Sr содержатся в соизмеримых количествах.

2. В накоплении Mo и Hg проявляется обратная тенденция: межвидовые различия не так существенны, как различия условий обитания: Mo накапливается в обоих растениях на водоразделе, Hg – в пойме.

3. Отмечается преимущественное накопление Mn злаками (*D. glomerata*) при низких

концентрациях элемента в почвах, при высоком его содержании в почвах поймы (выше ПДК) Mn накапливается в *D. glomerata* и в *C. arvense* в соизмеримых и токсичных концентрациях.

4. Коэффициент биологического поглощения свидетельствует о преимущественном накоплении микроэлементов в *C. arvense*, особенно на водоразделе, в последовательности $Mo > Cd > Sr > Hg > Cu$, что представляет интерес для фиторемедиации. В *D. glomerata* на дерново-подзолистой почве водораздела накапливаются $Mo > Hg$. В пойме на более богатой по составу, но кислой почве в *C. arvense* отмечается незначительное накопление Cd, в *D. glomerata* – Hg.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

References

1. Bulokhov A.D., Anishchenko L.N., Panasenkov N.N., Semenishchenkov Yu.A., Skovorodnikova N.A. Heavy metals of components of meadow cenoses under conditions of technogenic load // *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2014. No. 3. P. 6–12 (in Russian).
2. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. Moskva: Mir, 1989. 439 p. (in Russian).
3. Shikhova L.N., Egoshina T.L. Heavy metals in soils and plants of the North-East of the European part of Russia. Kirov: Zonalnyy NIISKh Severo-Vostoka, 2004. 264 p. (in Russian).
4. Tserling V.V. Diagnostics of the mineral nutrition of agricultural crops: a Handbook. Moskva: Agropromizdat, 1990. 235 p. (in Russian).
5. Poznyak S.S. The content of some heavy metals in the vegetation of field and meadow agrophytocenoses under conditions of soil pollution // *Tomsk State University Journal of Biology*. 2011. No. 1 (13). P. 123–136 (in Russian).
6. Ashikhmina T.Ya., Dabakh E.V., Kantor G.Ya., Lemeshko A.P., Skugoreva S.G., Adamovich T.A. Research of the state of the natural complex within the zone of influence of Kirovo-Chepetsk chemical plant // *Theoretical and Applied Ecology*. 2010. No. 3. P. 18–26 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2010-3-018-026
7. Orlov D.S. Soil chemistry. Moskva: Izd-vo Moskovskogo universiteta, 1985. 376 p. (in Russian).
8. Gushchina A.M. Soils of the floodplain of the Vyatka River in its middle reaches // *Trudy Kirovskogo selskokhozyaystvennogo instituta. Agronomiya*. 1968. V. 22. No. 44. P. 126–136 (in Russian).
9. Dobrovolskiy G.V. Soils of river floodplains in the center of the Russian Plain. Moskva: Izd-vo Moskovskogo universiteta, 2005. 293 p. (in Russian).
10. Syso A.I. Russian hygienic standards for environmental assessment of soils, their scientific validity and problems of use // *Biogeochemistry of technogenesis and modern problems of geochemical ecology: Trudy IX Mezhdunarodnoy biogeokhimicheskoy shkoly*. Barnaul, 2015. V. 1. P. 39–42 (in Russian).
11. Dabakh E.V. Rationing of arsenic content in the soils of the Kirov region // *Ecology of the native land: problems and solutions: Materialy XV Vserossiyskoy s mezhdunarodnym uchastiem nauchno-prakticheskoy konferentsii. Kniga 1*. Kirov: VyatGU, 2020. P. 253–256 (in Russian).
12. Azarenko Yu.A., Ermokhin Yu.I. Evaluation of the potential for absorption of trace elements by plants depending on their concentration in the soil // *Omskiy nauchnyy vestnik*. 2012. No. 2 (114). P. 151–154 (in Russian).
13. Kovalevskiy A.V. On the biogeochemistry of molybdenum in plants // *Trace elements in plants: Trudy Buryatskogo instituta estestvennykh nauk BF SO AN SSSR. Ser. biogeokhimicheskaya*. V. 5. Ulan-Ude, 1969. P. 46–84 (in Russian).
14. Kuznetsova O.V., Elchinina O.A. Manganese in the soil-plant system in the Teletskoye Lake basin // *Biogeochemistry and biochemistry of trace elements in the conditions of technogenesis of the biosphere: Materialy VIII mezhdunarodnoy biogeokhimicheskoy shkoly* / Ed. V.V. Ermakov. Moskva: GEOKhI RAN, 2013. P. 364–368 (in Russian).
15. Titov A.F., Talanova V.V., Kaznina N.M., Laydinen G.F. Plant resistance to heavy metals. Petrozavodsk: Institut biologii KarNTs RAN, 2007. P. 12–18 (in Russian).
16. Evdokimova G.A. Accumulation of nitrates in plants on soils with a high content of heavy metals // *Pochvovedenie*. 1993. No. 8. P. 104–108 (in Russian).

Пространственное распределение естественных и техногенных радионуклидов в арктических почвах побережья залива Моллера, архипелаг Новая Земля

© 2021. В. В. Кряучюнас¹, к. г.-м. н., в. н. с., И. А. Кузнецова¹, к. х. н., с. н. с., С. А. Иглоvский¹, к. г. н., в. н. с., А. В. Баженов¹, к. г.-м. н., с. н. с., С. В. Дружинин¹, н. с., Е. И. Котова^{1,2}, к. г. н., в. н. с.,
¹Федеральный исследовательский центр

комплексного изучения Арктики
 имени академика Н. П. Лаверова УрО РАН,
 163000, Россия, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 23,

²Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН,
 117997, Россия, г. Москва, Нахимовский проспект, д. 36,
 e-mail: vidas76@mail.ru, kia.iepn@gmail.com, iglovskys@mail.ru,
abv-2009@yandex.ru, druzhininserg@yandex.ru, ecopp@yandex.ru

В почвах западного побережья архипелага Новая Земля (залив Моллера), представленных петрозёмами, серогумусовыми литозёмами и торфянисто-глеевыми почвами, определена удельная активность естественных и техногенных радионуклидов. В результате исследования получены картосхемы пространственного распределения радионуклидов в поверхностном слое почвы. Установлено, что удельная активность ²²⁶Ra и ²³²Th в почвах ниже справочных фоновых значений для глинистых сланцев, и сопоставима с уровнями удельной активности данных радионуклидов в почвах восточного побережья Новой Земли. Содержание ¹³⁷Cs и ⁴⁰K в почвах западного побережья Новой Земли, в районе залива Моллера, значительно ниже, чем в почвах восточного побережья архипелага. В некоторых почвенных разрезах установлено присутствие короткоживущих ¹³⁴Cs и ⁶⁰Co, свидетельствующее о продолжающемся поступлении техногенных радионуклидов в почвы Арктики.

Ключевые слова: пространственное распределение радионуклидов, арктические почвы, западное побережье Новой Земли, удельная активность.

Spatial distribution of natural and technogenic radionuclides in arctic soils of the Moller gulf, Novaya Zemlya archipelago

© 2021. V. V. Kriauciunas¹ ORCID: 0000-0001-7437-381X¹

I. A. Kuznetsova¹ ORCID: 0000-0002-9530-0035¹, S. A. Iglovsky¹ ORCID: 0000-0001-9675-455X¹

A. V. Bazhenov¹ ORCID: 0000-0003-4706-6675¹, S. V. Druzhinin¹ ORCID: 0000-0003-2071-1662²

E. I. Kotova² ORCID: 0000-0001-7442-3311¹

¹N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research,
 23, Severnoy Dviny Naberezhnaya, Arkhangelsk, Russia, 163000,

² Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences,
 36, Nakhimovskiy Prospekt, Moscow, Russia, 117997,

e-mail: vidas76@mail.ru, kia.iepn@gmail.com, iglovskys@mail.ru,
abv-2009@yandex.ru, druzhininserg@yandex.ru, ecopp@yandex.ru

The specific activity of anthropogenic and natural radionuclides is determined in the soils of the western coast of the Novaya Zemlya archipelago (Moller Bay) using the gamma spectrometer "Progress" – No. 9767-g based on the scintillation detection unit "NaI 63 x 63 BDEG". The survey area is located on the coastline, bounded by latitudes with coordinates 72°24'59.6" N and 72°20'17.6" N and longitudes with coordinates 52°51'30.1" E and 52°42'17.04" E. For each sampling point 5 soil samples were taken in a square with a side of 10 m. Each sample has 15 x 15 cm size to a depth of 5 cm. As a result of the study, maps of the spatial distribution of radionuclides in the surface layer of the soil were obtained. The mean specific activity values are: from 2 to 6 Bq/kg for ¹³⁴Cs, from 3 to 140 Bq/kg for ¹³⁷Cs, from 2 to 30 Bq/kg for ⁶⁰Co, from 30 to 450 Bq/kg for ⁴⁰K, from 3 to 36 Bq/kg for ²³²Th, from 3 to 600 Bq/kg for ²²⁶Ra. It was found

that the content of ^{226}Ra and ^{232}Th in soils is lower than background values for clay shales, and is comparable to the levels of specific activity of these radionuclides in the soils of the eastern coast of Novaya Zemlya. The content of ^{137}Cs and ^{40}K in the soils on the western coast of Novaya Zemlya, in the Moller Bay area, is 3 and 2 times lower, respectively, than in the soils on the eastern coast of the archipelago. In some soil sections, the presence of short-lived ^{134}Cs and ^{60}Co has been established, indicating the continued arrival of anthropogenic radionuclides into the Arctic soils.

Keywords: spatial distribution radionuclid, arctic soils, western coast of Novaya Zemlya, specific activity.

Арктические экосистемы можно охарактеризовать как уязвимые с очень низкой скоростью восстановления [1–3]. Стабильность и разнообразие арктических экосистем во многом зависят от устойчивости почвенного покрова данной территории.

Наибольший ущерб экосистемам архипелага, несомненно, нанёс Новоземельский испытательный полигон, где на протяжении десятилетий проводились масштабные испытания ядерного оружия [4]. Почвы архипелага Новая Земля несут на себе отпечаток прошлых и современных воздействий, связанных с испытаниями оружия, захоронением радиоактивных отходов, вторичным загрязнением от могильников ядерных отходов и таянием в связи с глобальным потеплением ледников, загрязнённых при проведении ядерных взрывов [5–7]. Также загрязнения архипелага связаны с трансграничным поступлением радионуклидов от заводов по переработке ядерного топлива во Франции и Великобритании [1, 8]. Кроме того, возможным источником техногенных радионуклидов (ТРН) для западного побережья Новой Земли могут стать девять потенциально радиационно-опасных судоремонтных предприятий Мурманской области, на которых осуществляется долговременное хранение и захоронение радиоактивных отходов, топлива, генераторов излучения, реакторов критической сборки [9–15]. Особая уязвимость экосистем Арктики и вышеперечисленные факторы воздействия делают необходимым контроль и анализ распределения радионуклидов антропогенного и природного происхождения в почвах архипелага Новая Земля. Можно их рассматривать как место накопления, перераспределения и потенциальный источник вторичного загрязнения окружающей среды ТРН. В связи с уникальным географическим расположением архипелага Новая Земля, его почвы очень разнообразны: встречаются дерновые, глеевые и торфяные почвы, переувлажнённые арктические кольматированные почвы, подбуры, обогащённые органическим веществом рендины, арктические почвы полярных пустынь [16]. Основным источником естественных радионуклидов (ЕРН) в почве являются почвообразующие и подстилающие породы, соз-

дающие природный радиоактивный фон местности. В районе исследования почвообразующие породы представлены чёрными сланцами и филлитами с повышенным содержанием ^{40}K [17]. Удельная активность естественных радионуклидов ^{232}Th и ^{40}K в глинистых сланцах составляет 45 и 700 Бк/кг соответственно [18]. Источники непосредственного поступления ТРН на исследуемой территории отсутствуют.

Материалы и методы исследования

С целью установления закономерностей пространственного распределения естественных и техногенных радионуклидов в верхнем горизонте был произведён отбор почв в окрестностях посёлка Малые Кармакулы (залив Моллера, архипелаг Новая Земля) (рис. 1, см. цв. вкладку, рис. 2). Территория обследования расположена на участке побережья, ограниченного широтами с координатами $72^{\circ}24'59,6''$ с. ш. и $72^{\circ}20'17,6''$ с. ш. и долготами с координатами $52^{\circ}51'30,1''$ в. д. и $52^{\circ}42'17,04''$ в. д. (рис. 1, см. цв. вкладку). Закладка площадок отбора была произведена с учётом неравномерности и малой мощности почвенного покрова. Отбор проб почвы осуществляли в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 [19]. На каждой площадке отбирали по 5 образцов почвы в квадрате со стороной 10 м размером 15 x 15 см на глубину 5 см [20]. Отбор проб почвы осуществляли с учётом топографии, геоморфологии, растительного и почвенного разнообразия. Классификация почв выполнена на основе морфолого-генетического анализа строения почвенных профилей. Отобранные образцы почвы высушивали в сухом проветриваемом помещении до воздушно-сухого состояния, удаляли корешки и другие включения, растирали в ступке и просеивали через сито с диаметром ячеек 1 мм. Содержание радионуклидов в почвах определяли помощью γ -спектрометра «Прогресс» – № 9767-г на основе сцинтилляционного блока детектирования «NaI 63 x 63 БДЭГ» в соответствии с «Методикой измерения активности радионуклидов в счётных образцах на сцинтилляционном γ -спектрометре с использованием программного обеспечения Прогресс». Значения

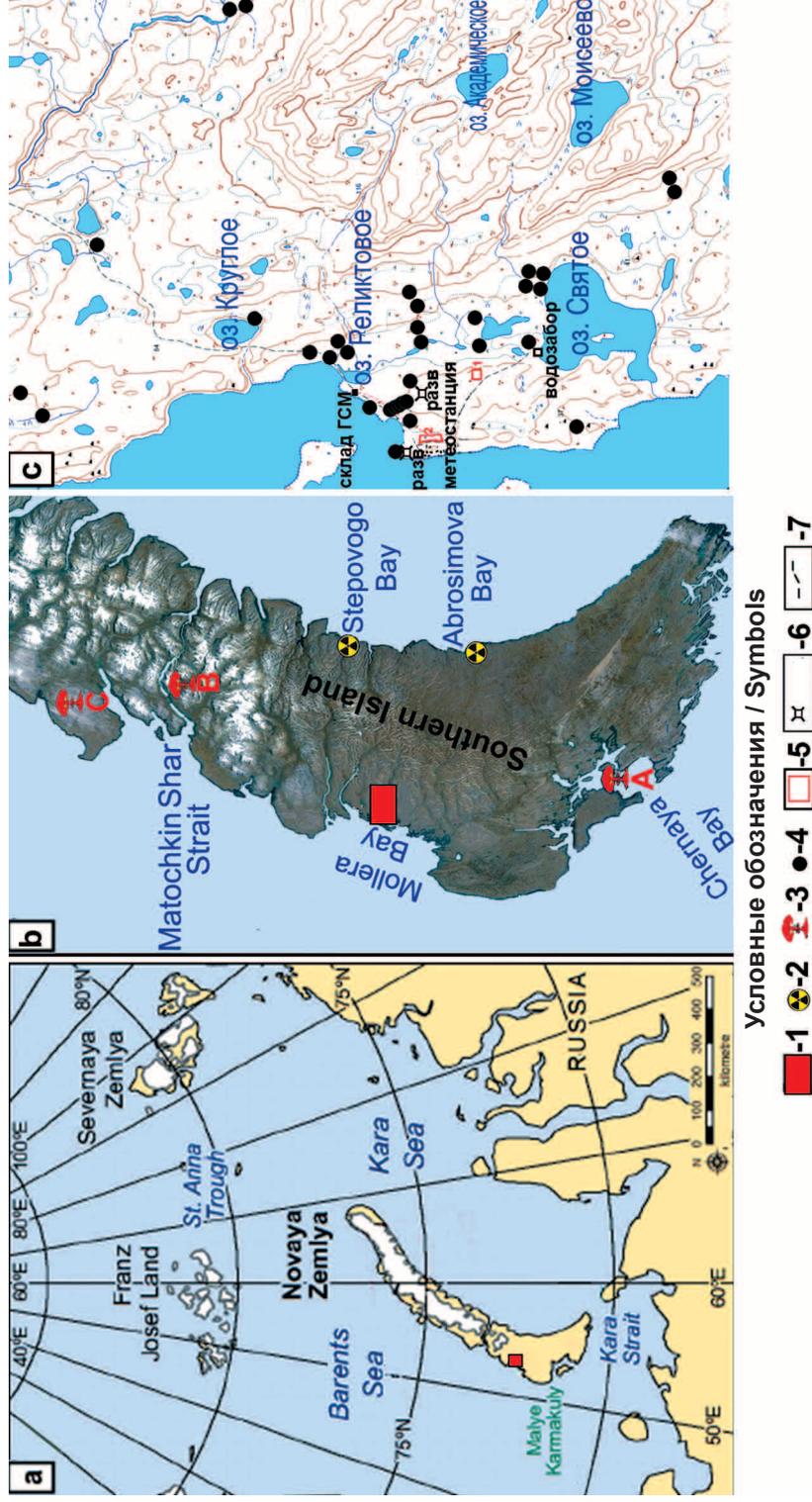


Рис. 1. Расположение района исследования (1), мест захоронения радиоактивных отходов (2), проведения ядерных испытаний (3), мест расположения пробных площадок (4), свалок техники и бочек из-под горюче-смазочных материалов (ГСМ) (5), развалин (6) и трубопровода ГСМ (7). Буквами обозначены: а – Северо-западная часть Русской Арктики, б – Южный остров архипелага Новая Земля, с – Побережье залива Моллера в районе метеостанции Малые Кармакулы

Fig. 1. Location of the study area (1), radioactive waste disposal (2) and nuclear tests (3) sites, trial plots location (4), machinery and fuel barrel location (5), buildings ruins (6), fuel pipeline (7).

The letters indicate: a – Northwestern part of the Russian Arctic, b – The southern island of the Novaya Zemlya archipelago, c – Moller Bay coast near the Malyye Karmakuly weather station

удельной активности радионуклидов приводятся в Бк/кг в соответствии с системой СИ [3]. Статистическая обработка данных включала расчёт среднего арифметического значения, стандартного отклонения, стандартной ошибки среднего и была произведена с помощью программного обеспечения StatSoft, Inc. (2011) Statistica (data analysis software system), version 10. Кроме того, в целях группировки элементов по поведению в исследуемых почвах были рассчитаны коэффициенты парной корреляции k (квадратная матрица), критический уровень значимости принимали $p < 0,05$. Построение картосхем пространственного распределения элементов в верхнем пятисантиметровом горизонте почв выполнено с помощью программного обеспечения Surfer (Golden Software, LLC).

Результаты и обсуждение

Склоновый рельеф исследуемой территории характеризуется наличием каменистых и щебёночных поверхностей (выходом коренных горных пород), останцев, каменистых россыпей, расположенных как на береговых обрывах, так на плакорных участках. В понижениях рельефа и наиболее защищённых от ветра речных долинах сформирован мохово-кустарничковый покров заболоченных бугристых поверхностей, фрагментарно распространена луговая растительность с кочками. Встречаются так же моховые участки на поверхности каменистых россыпей (рис. 1, см. цв. вкладку, рис. 2). Наиболее распространёнными элементами мезо- и микрорельефа являются выходы коренных пород, представляющие собой россыпи филлитового щебня, характеризующиеся хорошим дренажем при расположении сильнощебенистых отложений вдоль берегов озёр и ручьёв. Растительное сообщество исследуемой территории представлено мохово-осоково-кустарничковой растительностью, почвенный покров носит локальный характер и сформирован почвами ствола первичного почвообразования – петрозёмами. Исследованные петрозёмы характеризуются общим морфологическим строением, в котором можно выделить подстильно-торфяный или слаборазвитый гумусовый горизонт, залегающий на мелкозёмисто-щебнистой толще, иногда непосредственно на плотной скальной породе. В средней части склонов, преимущественно в плакорных участках, локальными пятнами встречаются сухоторфяно-литозёмы, диагностический горизонт которых сложен

из остатков произрастающих лишайников и мхов. Широкое распространение находят литозёмы серогумусовые, морфологию почвенного профиля которого составляют органогенный подстильно-торфяный и серогумусовый горизонты, сформированные на щебне филлитовых сланцев. В аккумулятивных позициях ландшафтов и в условиях подпора грунтовых вод мерзлотой формируются глеевые почвы. Признаки оглеения наблюдаются в толще материнской породы в виде сизых и ржавых пятен. На исследуемой территории выявлены серогумусовые глееватые почвы, глеезёмы, торфянисто-глеевые и торфяно-глеевые почвы. Генезис данных почв напрямую зависит от особенностей рельефа, регулирующего водный режим почв: проточный режим в условиях переувлажнения способствует формированию глеезёма, а отсутствие стока и застой влаги инициирует процесс торфонакопления (торфянисто-глеевые и торфяные почвы).

Вся исследуемая территория расположена в зоне сплошного распространения мерзлоты. Глубина сезонно-талого слоя варьирует от 0,03 до 1,5 м. Почвенный покров исследуемой территории представлен петрозёмами, литозёмами серогумусовыми и торфянисто-глеевыми почвами. В отдельных местах встречаются сухоторфяные литозёмы, а в местах интенсивной хозяйственной деятельности – антропогенные почвы. Площадки для отбора проб заложены как на «чистой», не тронутой человеком территории, так и в местах текущей и прошлой хозяйственной деятельности: почвенные профили №№ 1, 14, 21, 31, 40 – на свалках бочек из-под горюче-смазочных материалов (ГСМ); № 25 – в зоне влияния тракторной дороги, а территорию, сформированную почвенными профилями № 1–8, пересекают тракторная дорога и трубопровод ГСМ (рис. 2).

В 45 почвенных образцах обнаружено присутствие ^{134}Cs (период полураспада $T_{1/2} = 2,06$ лет), что свидетельствует о поступлении данного радионуклида в почву от действующих ядерных реакторов. Удельная активность ^{134}Cs в верхнем почвенном горизонте района исследования колеблется от 0,8 до 6,3 Бк/кг (рис. 3, а). Анализ латерального распределения ^{134}Cs в верхнем слое почвы показал снижение концентрации данного радионуклида от побережья вглубь острова. Ввиду отсутствия непосредственного источника поступления данного радионуклида на исследуемой территории и на основании выявленного распределения концентраций можно предположить его поступление с мор-

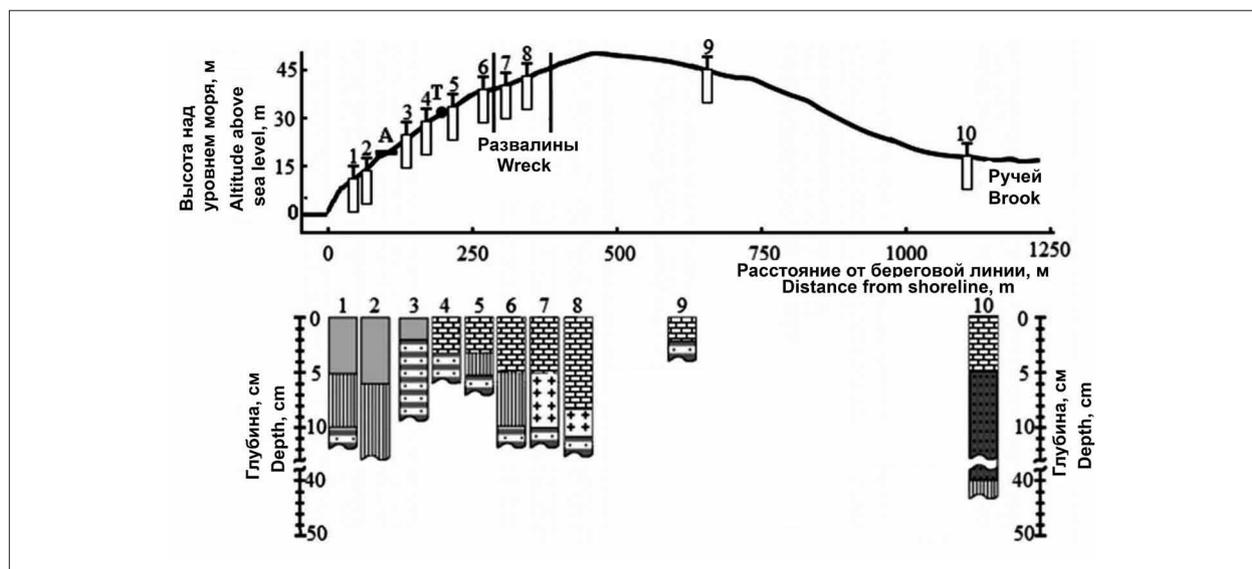


Рис. 2. Схема расположения и строение почвенных профилей:
 М – море, А – автодорога, Т – трубопровод ГСМ; почвенные горизонты:
 □ – гумусовый слабо развитый; ■ – подстильно-торфяной; ▨ – плотная порода;
 ▩ – материнский; ▧ – глеевый горизонт; ⚡ – горизонт «урбик»
Fig. 2. Scheme of location and structure of soil profiles:
 M – sea, A – road, T – fuel and lubricants pipeline; soil horizons:
 □ – coarse humus horizon; ■ – peat littering horizon; ▨ – dense rock;
 ▩ – parent material; ▧ – gley horizon; ⚡ – urbic horizon

скими аэрозолями [21]. С учётом характера морских течений и циркуляции атмосферы в северо-западной части арктического региона [4] можно предположить, что основной источник поступления ¹³⁴Cs находится на юго-западе от архипелага.

¹³⁷Cs (период полураспада T_{1/2} = 30 лет), в отличие от короткоживущего продукта ядерного деления – ¹³⁴Cs, имеет иной характер пространственного распределения в почве. Установлено, что основное накопление ¹³⁷Cs происходит в глеезёмах, торфянисто-глеевых и торфяно-глеевых почвах, сформировавшихся в аккумулятивных позициях ландшафта, где он прочно связывается с гумусовыми кислотами. Удельная активность ¹³⁷Cs в верхнем горизонте почв района исследования составила от 1 до 159 Бк/кг (рис. 3, b).

В 17 почвенных профилях зафиксирован искусственный коррозионный радионуклид ⁶⁰Co (T_{1/2} = 5,2 лет). Удельная активность ⁶⁰Co составила от 1 до 30 Бк/кг (рис. 3, c). Максимальные концентрации данного радионуклида зафиксированы преимущественно в верхних органических горизонтах и в минеральных горизонтах, содержащих глинистый материал. Максимальные концентрации ⁶⁰Co обнаружены в почвенных образцах прибрежной территории, что может указывать на общий путь поступления с радионуклидом ¹³⁴Cs.

Удельная активность ²²⁶Ra (T_{1/2} = 1590 лет) в верхнем пятисантиметровом слое почвы варьирует в пределах от 2 до 40 Бк/кг. На прибрежном участке, где получили развитие маломощные петрозёмы и литозёмы, выявлены две локальные аномалии с повышенной концентрацией ²²⁶Ra в почве (рис. 3, d). В целом, содержание ²²⁶Ra от побережья вглубь острова снижается. Генезис локальных аномалий и распределения ²²⁶Ra в целом, вероятно, связан с сорбционным концентрированием ²²⁶Ra оксидами марганца, поступающими на морское побережье с морскими аэрозолями.

Торий – типично литофильный, слабо подвижный в любой геохимической обстановке элемент, T_{1/2} = 1,41 · 10¹⁰ лет. Средняя концентрация ²³²Th в почвенном профиле определяется содержанием данного радионуклида в подстилающих и почвообразующих породах. Удельная активность ²³²Th в верхнем органическом горизонте почв составила от 4 до 35 Бк/кг (рис. 3, e). Географическое расположение ториевых аномалий совпадает с калиевыми. Ториевые аномалии выявлены в почвах, сформировавшихся на делювиальных отложениях у подножий холмов, и в почвах, получивших развитие на пролювиальных отложениях в дельте горных ручьёв перед впадением в озёра (с сезонными гидрологическими колебаниями). Латеральная миграция ²³²Th,

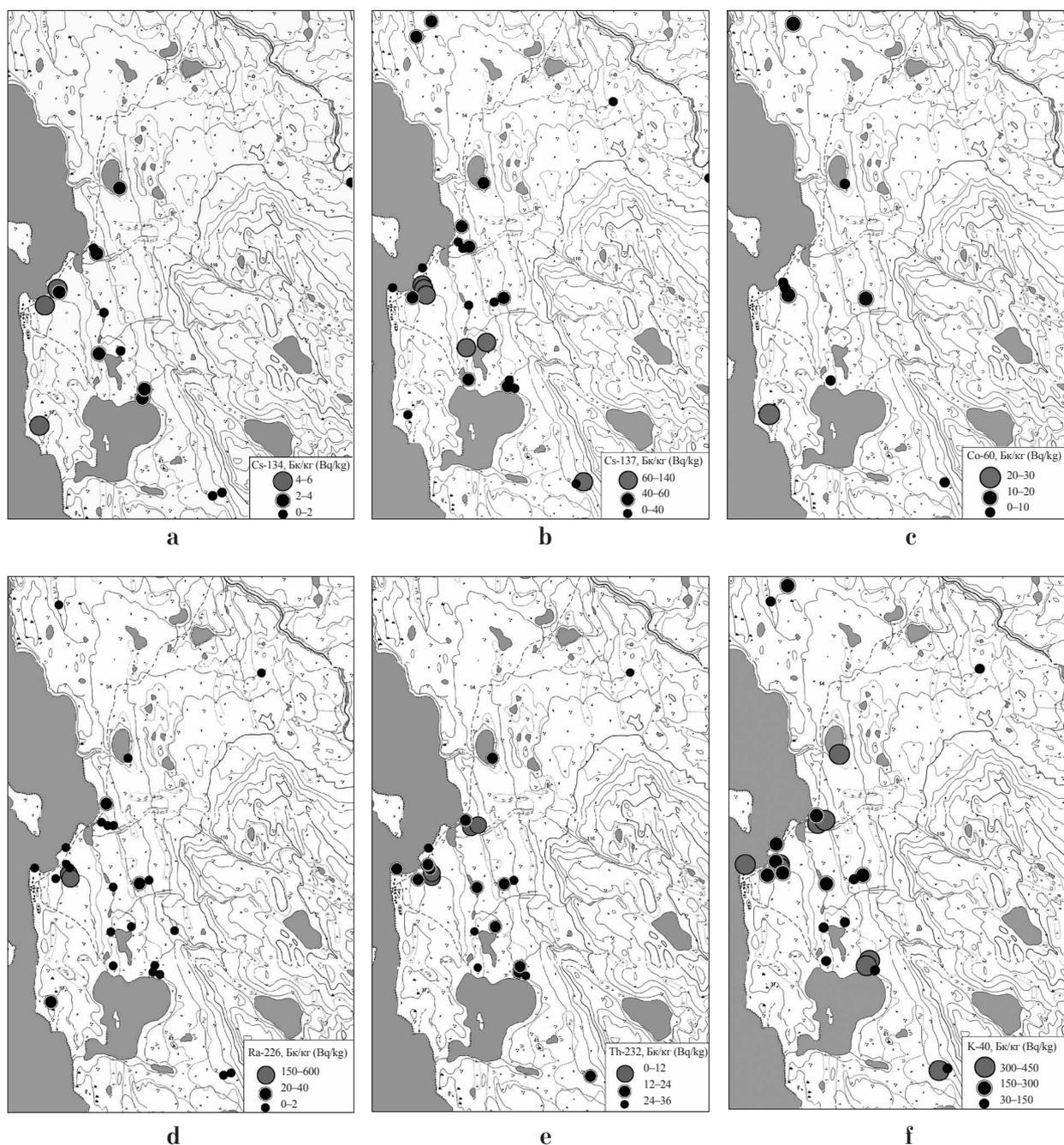


Рис. 3. Удельная активность радионуклидов в почвах, Бк/кг:
 а – ^{134}Cs , б – ^{137}Cs , в – ^{60}Co , д – ^{226}Ra , е – ^{232}Th , ф – ^{40}K
Fig. 3. Specific activity of radionuclides in soils, Bq/kg:
 а – ^{134}Cs , б – ^{137}Cs , в – ^{60}Co , д – ^{226}Ra , е – ^{232}Th , ф – ^{40}K

как правило, адсорбированного взвешенными частицами, происходит во время половодий в весенний период путём механической миграции в составе коллоидной фракции.

Калий является одним из главных ЕРН в почвах, период полураспада которого $1,3 \cdot 10^9$ лет. На рассматриваемой территории обнаружены единичные аномалии с относительно повышенным содержанием ^{40}K (более 300 Бк/кг) в почве, что может быть связано с его концентрированием на сорбционном

барьере (рис. 3, ф). Данные почвы в основном получили развитие на делювиально-пролювиальных отложениях и характеризуются маломощным почвенным профилем.

Удельная активность радионуклидов в почве исследуемого района составляла от 2 до 6 Бк/кг для ^{134}Cs , от 3 до 140 Бк/кг для ^{137}Cs , от 2 до 30 Бк/кг для ^{60}Co , от 30 до 450 Бк/кг для ^{40}K , от 3 до 36 Бк/кг для ^{232}Th , от 3 до 600 Бк/кг для ^{226}Ra . В сравнении с данными об удельной активности радионуклидов почв восточного

побережья Новой Земли [6], следует отметить значительно меньший уровень активности ^{137}Cs (диапазон значений составил от 100 до 159 Бк/кг) и ^{40}K (от 354 до 448 Бк/кг). Средние значения удельных активностей ^{226}Ra (14,5 Бк/кг) и ^{232}Th (18,0 Бк/кг) практически совпадают с полученными в данном исследовании.

В соответствии с классификацией элементов по частоте их встречаемости [22], ^{137}Cs , ^{232}Th , ^{40}K – широко распространённые радионуклиды (встречаемость от 75 до 100%), ^{134}Cs , ^{226}Ra – средней степени распространённости (от 50 до 75% проб), а ^{60}Co можно охарактеризовать как мало распространённый на данной территории радионуклид (встречается менее, чем в 50% случаев).

Коэффициент парной корреляции ^{232}Th и ^{40}K составил 0,55 ($p < 0,001$), что характеризует степень близости прямой связи удельных активностей данных элементов как среднюю и указывает на общий путь поступления и накопления в исследуемых почвах [23]. Для ^{226}Ra и ^{137}Cs выявлена прямая связь низкой степени близости ($k = 0,26$, $p = 0,035$), обратная связь той же степени близости выявлена между ^{232}Th и ^{137}Cs ($k = 0,31$, $p = 0,012$). Выявленные связи в будущем должны учитываться при анализе источников поступления и миграции радионуклидов в почве.

Заключение

Установлено, что на побережье залива Моллера в автоморфных позициях рельефа широко распространены почвы первичного ствола почвообразования отдела слаборазвитых почв (петрозёмы) и постлитогенного ствола отдела литозёмов (торфяно-литозёмы, сухоторфяно-литозёмы, литозёмы серогумусовые, литозёмы грубогумусовые), а в трансэлювиально-аккумулятивных и трансупераквальных формах рельефа получили развитие почвы постлитогенного ствола отдела глеевые почвы (торфянистоглеевые). Надпочвенный покров представлен преимущественно мохово-кустарничковой растительностью, моховыми участками и, фрагментарно, луговой растительностью.

Впервые построены картосхемы пространственного распределения ЕРН и ТРН в поверхностном слое почвы на побережье залива Моллера.

Представленные данные сопоставимы с полученными ранее другими авторами уровнями удельной активности радионуклидов в почвах восточного побережья Новой Земли [6].

По полученным данным, для ^{137}Cs и ^{40}K уровень удельной активности в почвах побережья залива Моллера на западе южного о-ва Новой Земли меньше в 3 и 2 раза соответственно по сравнению с восточным побережьем [6]. Уровень удельной активности ^{137}Cs в изученных почвах в 2,6 раза меньше, чем в почвах северной части северного о-ва Новой Земли [24].

В ряде почвенных разрезов на побережье Моллера установлено присутствие короткоживущих изотопов ^{134}Cs и ^{60}Co , что свидетельствует о продолжающемся поступлении техногенных радионуклидов в почвы Арктики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций (проект № АААА-А19-119011890018-3).

References

1. Arctic pollution issues: a state of the arctic environment report. Oslo: AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme), 1997. 188 p.
2. The Arctic on the threshold of the third millennium (resource potential and environmental problems) / Eds. I.S. Gramberga, N.P. Laverova. Sankt-Peterburg: Nauka, 2000. 247 p. (in Russian).
3. AMAP Assessment 2015: Radioactivity in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). Norway, Oslo. 2015. 89 p.
4. Aibulatov N.A. Ecological echo of the Cold War in the seas of the Russian Arctic. Moskva: GEOS, 2000. 306 p. (in Russian).
5. Kiselev G.P., Bazhenov A.V., Zykov S.B., Kryauchunas V.V., Kiseleva I.M., Lastovskii A.M. On the radioactivity of the environment of the Arkhangelsk industrial region // *Ekologiya cheloveka*. 2006. No. 2. P. 3–6 (in Russian).
6. Usacheva A.A., Semenov I.N., Miroshnikov A.Yu., Krupskaya V.V., Zakusin S.V. Geochemical features of Arctic tundra landscapes of the Novaya Zemlya eastern coast // *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 5: Geografiya*. 2016. No. 6. P. 87–95 (in Russian).
7. Krupskaya V.V., Miroshnikov A.Yu., Dorzhieva O.V., Zakusin S.V., Semenov I.N., Usachev A.A. Mineral composition of soils and bottom sediments of the bays of Novaya Zemlya archipelago // *Oceanology*. 2017. V. 57. No. 1. P. 238–245 (in Russian). doi: 10.1134/S0001437017010076
8. Ivanov A.B., Krasilov G.A., Logachev V.A., Matshchenko A.M., Safronov V.G. Northern test site (Novaya Zemlya). Radioecological consequences of nuclear tests. Moskva: GIPE, 1997. 85 p. (in Russian).
9. Baklanov A.A., Mahura A.G., Morozov S.V. The simulation of radioactive pollution of the environment after a hypothetical accident at the Kola Nuclear Power Plant // *J. Environmental Radioactivity*. 1994. V. 25. P. 65–84.

10. Baklanov A., Bergman R., Segerstahl B. Radioactive sources in the Kola region: Actual and potential radiological consequences for man, International Institute for Appl. Systems Analysis, Laxenburg, Austria, 1996. 255 p.
11. Matishov G.G., Matishov D.G., Namiatov A.A., Zuev A.N., Kirillov E.E. Radionuclides and oceanographic conditions for their accumulation in the Kola and Matovka Gulfs (Barents Sea). Murmansk: Murmanskii morskoi biologicheskii institut RAN, 1997. 32 p. (in Russian).
12. Matishov D.G. Anthropogenic radionuclides in marine ecosystems: Avtoref. diss. ... d-ra geol. nauk. Sankt-Peterburg: MMBI KSC RAS, 2001. 50 p. (in Russian).
13. Kuznetsov V.M. The main problems and the current state of enterprises of the nuclear fuel cycle of the Russian Federation. Moskva: Rossiyskaya Demokraticheskaya partiya "Yabloko", 2002. 259 p. (in Russian).
14. Kuznetsov V.M., Nazarov A.G. Radiation legacy of the Cold War. The experience of historical-scientific research. Moskva: Kliuch-S, 2006. 720 p. (in Russian).
15. Nikitin A.I., Shershakov V.M., Tsaturov Iu.S. Joint Russian-Norwegian studies of radioactive contamination of the western Arctic seas in areas affected by local sources // *Arktika: Ekologiya i ekonomika*. 2011. No. 2. P. 26–35 (in Russian).
16. Novaya Zemlya. Nature. History. Archeology. Culture. Proceedings of MACE. Book. 1. Nature / Ed. P.V. Boiarskiy. Moskva: Institut Naslediya Moskva, 1998. 280 p. (in Russian).
17. Melnik N.A., Velichko O.S., Krashennnikov O.N., Belogurova T.P. Radio-geoecological assessment of the shales of the peninsulas Middle and Rybachy // *Mineralogy in the whole space of this word: abstracts*. Apatity: K & M, 2005. P. 126–128 (in Russian).
18. Aleksandrov Yu.A. Fundamentals of radiation ecology. Ioshkar-Ola: Mariyskiy gosudarstvennyy universitet, 2007. 268 p. (in Russian).
19. GOST 17.4.3.01-83. Protection of Nature. Soil. General requirements for sampling. Moskva: Izdatelstvo standartov, 1984. 4 p. (in Russian).
20. Katkova M.N. Radiation situation on the territory of Russia and neighboring countries in 2015. Yearbook. Obninsk: FGBU "VNIIGMI-MCD", 2016. 348 p. (in Russian).
21. Kostenkov N.M., Klyshevskaia S.V. Influence of the process of pulverization on the content of salts in the soils of coastal marine landscapes // *Vestnik KrasGAU*. 2014. No. 10. P. 81–84 (in Russian).
22. Kreshtapova V.N. Methodical recommendations for the estimation of the content of trace elements in peat methods in the European part of the RSFSR. Moskva: Mingeo SSSR, 1974. 200 p. (in Russian).
23. Harrington E.C. The desirable function // *Industrial Quality Control*. 1965. V. 21. No. 10. P. 124–131.
24. Miroshnikov A.Y., Laverov N.P., Chernov R.A., Kudikov A.V., Ysacheva A.A., Semenov I.N., Aliev R.A., Asadulin E.E., Gavrilov M.V. Radioecological investigations on the Northern Novaya Zemlya Archipelago // *Oceanology*. 2017. V. 57. No. 1. P. 204–214. doi: 10.1134/S000143701701009X

Микроэлементный состав флювиогляциальных песков как фактор повышенного фиторазнообразия в полесских ландшафтах

© 2021. О. В. Шопина, магистрант, Н. Г. Кадетов, н. с.,
И. Н. Семенов, к. г. н., с. н. с.,
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1,
e-mail: olashopina@gmail.com

В ходе изучения восстановления растительного покрова на пройденных пожаром 2010 г. территориях Керженского заповедника (Заволжская часть Нижегородской области), в пределах эолово-водноледниковых ландшафтов обнаружены ложбины, осложнённые котловинами выдувания и всхолмлениями, занятые сообществами с участием липы и осины с повышенным фиторазнообразием. В одной из таких флювиогляциальных ложбин, в 2017 г. проведены почвенно-геоботанические исследования. Изученные дерново-подзолы отличаются от аналогичных песчаных почв северной части Евразии повышенным содержанием микроэлементов (в гумусовом горизонте в среднем содержится 1,2% Fe; 0,2% Ca; 0,7% K; 0,07% Mg; 0,03% P; 1500 мг/кг Mn; 27 мг/кг Co; 30 мг/кг Cu), что и определило повышенное флористическое разнообразие. Это подтверждается наличием *Cephalanthera rubra* (L.) Rich., *Gymnadenia conopsea* (L.) R. Br., *Epipactis helleborine* (L.) Crantz, *Kadenia dubia* (Schkuhr) Lavrova et V. Tichomirov, *Equisetum hyemale* L., *Trifolium montanum* L., требовательных к плодородию почв.

Ключевые слова: микроэлементы, подзол, фиторазнообразие, полесье, Заволжье, пожары.

Microelemental composition of fluvio-glacial sands as a factor of increased phytodiversity in the polissya landscapes

© 2021. O. V. Shopina ORCID: 0000-0001-7094-7230, N. G. Kadetov ORCID: 0000-0002-1214-5608,
I. N. Semenov ORCID: 0000-0003-4309-2809,
Lomonosov Moscow State University,
1, Leninskie gory, Moscow, Russia, 119991,
e-mail: olashopina@gmail.com

To determine the reasons for the presence of area with increased phytodiversity and resistance to fires within the Kerzhensky Reserve (Russia), field works were carried out to analyse the characteristics of the flora and soils. Within the study area (less than 4.7 km²) 169 species of vascular plants (26% of the whole reserve flora and 69% of the species found in places burnt in 2010) were found including rare species for Zavolzhie: *Cephalanthera rubra* (L.) Rich., *Gymnadenia conopsea* (L.) R. Br., *Epipactis helleborine* (L.) Crantz, *Kadenia dubia* (Schkuhr) Lavrova et V. Tichomirov, *Equisetum hyemale* L., *Trifolium montanum* L. et al. In the study area, the share of eutrophs and xerophytes is 10 and 5% more than in the burnt area. The share of hygrophytes is 10% less. The high levels of phytodiversity and resistance to fires allow us to consider the studied area as a refuge in the period of fires and a source of subsequent spreading of species. The Podzols of the studied area (13 pits) are characterized by common pH values, particle size and humus distribution, with the 1.5 to 2 times elevated content of microelements. According to the content in the A-horizon ($n = 13$), microelements form a range: Zn (90–118 mg/kg) > Sr (82–101) > Ni (45). On the biogeochemical barrier in the A-horizon, Mn, Fe, Mg, As, Ca, P, Ti, Al, and K accumulate. In subordinate landscapes, Fe, Mn, Al, K, and As accumulate; Co and Cu dissipate. The content of Ca, K, Mg, P, Si, and Ti is similar in autonomous and subordinate landscapes. The high content of microelements results in the increased phytodiversity of the study area.

Keywords: microelements, Podzols, phytodiversity, Zavolzhie, fires.

Положение Керженского заповедника в центре песчаной Волжско-Ветлужской низины определяет исключительно полесский характер ландшафтов [1]. В полесьях Восточно-Европейской равнины преобладают подзолы

и дерново-подзолы, а на переувлажнённых участках – торфяные почвы. Преобладание фульватного гумуса и кислая реакция среды на фоне песчаного состава пород и почв обеспечивает повышенный потенциал миграции

и при отсутствии ёмких геохимических барьеров – обеднение субстрата элементами питания. За счёт этого подзолы выделяются среди остальных почв минимальными уровнями содержания микроэлементов. Исследование элементного состава подзолов актуально, так как для оценки уровня загрязнения районов с наихудшей экологической обстановкой востока г. Москвы в качестве фона используют именно ландшафты Полесий [2–5]. Важность правильного выбора фонового участка для сравнения позволяет избежать ошибочного отнесения территории к загрязнённой или экологически благоприятной [6].

В Заволжском Полесье леса катастрофически горят с периодичностью 30–40 лет. После одного из таких пожаров 2010 г. обнаружилось протяжённые ложбины, осложнённые котловинами выдувания и всхолмлениями, занятые комплексом сообществ с участием *Tilia cordata* Mill. и *Populus tremula* L. с повышенным фиторазнообразием [7]. Отличительные черты этого комплекса – значительная сохранность состава и структуры сообществ; высокая фитоценотическая роль широколиственных и «южноборовых» видов; большое число охраняемых и редких видов [8]: *Cephalanthera rubra* (L.) Rich., *Gymnadenia conopsea* (L.) R. Br., *Epipactis helleborine* (L.) Crantz, *Kadenia dubia* (Schkuhr) Lavrova et V. Tichomirov, *Equisetum hyemale* L. и *Trifolium montanum* L., которые требовательны к плодородию почв и тяготеют к карбонатным породам. Обнаруженное местообитание *Cephalanthera rubra* (L.) Rich., включённого в Красную книгу России, является вторым в заповеднике и Нижегородской области [9]. Установление причин формирования здесь липово-сосновых лесов и повышенного флористического богатства важно для совершенствования подходов к сохранению биоразнообразия и понимания эволюции местного растительного покрова.

Цель работы – выявить особенности почвенно-геохимических условий Полесий Керженского заповедника, определивших повышенное фиторазнообразие.

Материал и методы исследований

В 2017 г. на водоразделе рек Большая Чёрная и Пугай исследована флювиогляциальная ложбина и прилегающее к ней водораздельное пространство (рис. 1, см. цв. вкладку): два на фоновой территории в окрестностях ложбины (с сохранившейся после пожаров растительностью и полностью выгоревшей)

и два в пределах ложбины на всхолмлениях и котловинах выдувания. Территорию слагают флювиогляциальные пески, подстилаемые моренными суглинками. На негоревших в 2010 г. территориях растительность представлена сосново-(осиново)-берёзовыми (*Pinus sylvestris* L., *Betula pendula* Roth, *B. alba* L.) лесами, а на выгоревших участках – подростом берёзы. Почвы всех обследованных мест представлены дерново-подзолами.

На каждом участке проводили геоботанические описания по стандартной методике [10], закладывали разрез с опробованием почв. Кроме того, выполняли маршрутные флористические наблюдения. Образцы почв ($n = 57$) отделяли от корней, растирали и просеивали через сито с размером ячеек 1 мм. Величину pH определяли на приборе «Эксперт-01» в суспензии при помешивании (соотношение почва:вода составило 1:2,5), содержание органического вещества ($C_{\text{орг}}$) – титриметрически по И.В. Тюрину с фенилантраниловой кислотой; гранулометрический состав – дифрактометрически в образцах, обработанных 4% раствором $Na_4P_2O_7$, на приборе «Fritsch Analysette 22 MicroTec Plus»; валовое содержание элементов – рентген-флуоресцентным методом на приборе «Спектроскан Макс – GV» (нижний порог обнаружения Ni – 10, Cr – 83, Zn – 10, Pb – 8, Sr – 50 мг/кг). Рассчитывали коэффициент радиальной дифференциации R (отношение содержания элемента в горизонте к его содержанию в породе), проводили t -тест различий среднего для почв разных групп.

Результаты и обсуждение

Геохимические особенности почв. В песчаных дерново-подзолах заповедника преобладает средний песок (табл.). В горизонте ВF почв котловин выдувания увеличивается содержание фракций пыли и ила (перераспределение мелкой пыли наиболее контрастно).

Кислотность максимальна в почвах фоновых участков с сохранившейся после пожаров растительностью. Минимальные значения pH здесь могут быть связаны с некомпенсированным выносом оснований в кислой среде дерново-подзолов. Кислотность минимальна в почвах выгоревших участков котловины в пределах ложбины и фоновых участков за счёт сгорания растительности и поступления оснований (прежде всего, соединений калия) [11].

Содержание $C_{\text{орг}}$ максимально в почвах котловин в пределах ложбины (табл.), что,

Таблица / Table

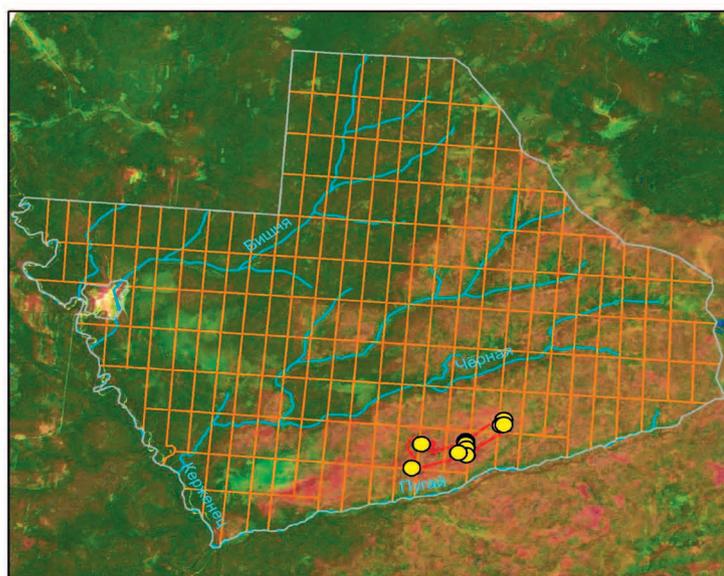
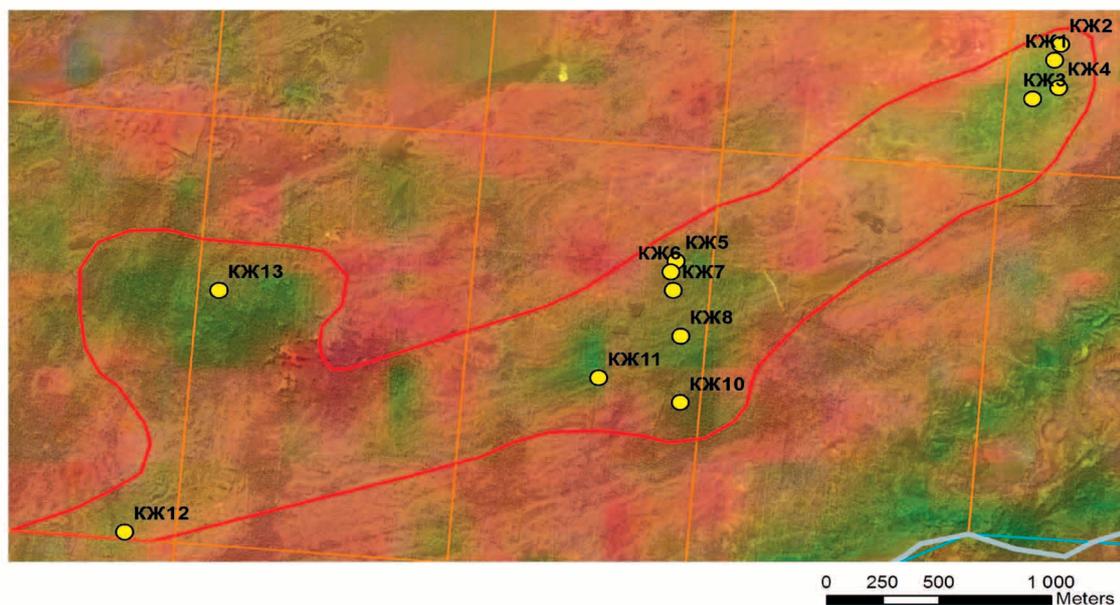
Распределение гранулометрических фракций, C_{орг.} (%), химических элементов (%) и величины pH (ед.) в дерново-подзолах Керженского заповедника
Distribution of granulometric fractions, total organic carbon (TOC) (%), chemical elements (%) and pH (units) in Podzols of Kerzhensky natural reserve

Горизонт / Horizont	Гранулометрический состав (мм) / Granulometric fractions (mm)			pH	C _{орг.} / TOC	Ti	Fe	Ca	Al	P	K	Mg	Mn*	Co*	Cu*				
	1-0,5-0,25	0,05-0,005	0,005-0,001																
Фоновый участок под лесной растительностью / Unburned background forest																			
AY	3,8/14	19,6/84	18,8/67	18,8/41	11,9/32	20,7/77	5,9/101	4,9/6	1,45/38	0,16/5	1,06/61	0,25/25	1,7/10	0,03/36	0,67/10	0,06/35	1385/88	31/19	33/21
E	4,8/92	23,6/91	17,8/60	25,3/92	12,2/49	13,8/44	2,5/39	5/8	0,61/100	0,18/16	0,77/24	0,17/11	1,7/13	0,02/13	0,69/15	0,05/77	830/37	32/18	31/17
BF	5,1/92	23/91	19,7/48	10,4/94	12,3/67	23,7/63	5,8/57	5,4/5	0,29/88	0,15/38	0,58/21	0,17/15	2,4/22	0,04/49	0,77/15	0,11/38	221/32	28/8	33/28
C	6,2/142	20,3/102	18/62	7,1/97	7,9/104	18,5/96	5,3/111	5,5/5	0,08/75	0,09/18	0,37/16	0,14/11	1,5/11	0,01/52	0,55/9	0,05/49	134/33	30/9	34/8
D	0/-	0,3/-	9/-	15,2/-	20,4/-	44,4/-	10,6/-	4,7/-	0,12/-	0,24/-	1,26/-	0,22/-	3,7/-	0,01/-	0,96/-	0,25/-	252/-	24/-	43/-
Выгоревший фоновый участок / Burned background area																			
AY	3,1/91	34,9/20	28,2/7	13,9/25	8,4/17	9,5/23	1,8/27	5/4	1,08/28	0,14/46	1,18/39	0,2/4	1,9/23	0,04/44	0,61/2	0,08/6	1474/43	24/13	26/7
E	7,1/2	39,4/5	15,9/15	8,4/2	10,3/3	15,6/1	3,3/8	5,4/2	0,28/23	0,15/65	0,79/1	0,15/15	1,9/40	0,03/34	0,61/31	0,07/105	690/54	28/15	32/-
BF	4,2/130	28,1/6	13,8/2	19,2/38	13,2/33	25,2/1	6,5/21	5,7/0	0,09/21	0,11/44	0,4/39	0,14/26	1,6/35	0,02/37	0,56/25	0,06/52	106/36	28/18	33/16
C	10,2/105	33,1/1	20,3/91	5,9/118	8,1/100	17,1/70	4,8/52	5,5/5	0,03/135	0,08/44	0,39/4	0,14/8	1,5/1	0,03/61	0,54/16	0,05/40	125/8	26/9	29/8
Котловины ложбины / Craters in the hollow																			
AY	5/92	33,9/13	28/19	14,5/20	8,3/11	8,8/13	1,6/18	5/10	1,32/9	0,21/29	1,44/64	0,29/23	2,0/13	0,04/22	0,81/13	0,07/63	2079/82	27/9	29/14
E	8,3/45	39,8/9	20,6/17	8,2/20	8,9/16	11,8/13	2,3/15	5,1/9	0,27/21	0,19/28	0,72/65	0,18/22	1,8/24	0,02/71	0,73/13	0,05/53	800/85	24/18	14/71
BHF	6,6/-	35,6/-	17,5/-	10,1/-	10,1/-	16,7/-	3,4/-	5/-	0,7/-	0,31/-	1,14/-	0,23/-	4,4/-	0,06/-	1,07/-	0,21/-	254/-	34/-	44/-
BF	4,8/86	27,4/16	13,8/17	5,2/49	10,3/12	30,8/16	7,6/18	5,7/0	0,08/81	0,1/57	0,41/8	0,21/10	1,6/18	0,02/3	0,59/11	0,07/22	254/20	28/12	23/3
C	9,2/112	35,9/13	27/18	7,3/90	4,6/86	11,8/62	3,7/73	5,3/9	0,07/64	0,12/79	0,48/56	0,17/31	2,1/51	0,02/63	0,69/43	0,09/75	254/41	28/14	29/7
D	1/173	13/110	17,8/10	22,6/42	11,1/19	26,5/18	8/24	4,5/9	0,16/43	0,48/23	2,33/28	0,31/8	6,0/21	0,02/13	1,52/13	0,46/18	254/16	30/15	58/6
Входления ложбины / Uplands in the hollow																			
AY	8,2/64	35,9/8	24,2/37	11,2/28	7,1/53	10,6/85	2,6/10	5/5	1,33/30	0,2/39	0,83/34	0,27/40	1,9/28	0,03/25	0,75/26	0,06/98	843/52	30/16	31/11
E	13/91	27,5/87	26/17	11,9/111	8,4/125	10,7/116	2/107	5,3/2	0,3/53	0,11/77	0,57/74	0,14/84	1,3/70	0,02/72	0,53/69	0,04/128	601/75	20/68	19/70
BF	16,8/71	31,1/66	26,4/4	8,1/148	6,3/139	8,6/108	1,7/97	5,4/3	0,15/44	0,12/29	0,54/26	0,17/18	2,2/17	0,04/19	0,71/10	0,08/44	228/52	30/11	43/4
C	18,5/88	27,8/84	21,9/19	6,3/148	7,9/158	13/146	2,8/137	5,7/2	0,06/48	0,08/41	0,34/19	0,2/55	1,5/17	0,02/51	0,6/12	0,06/63	114/31	26/13	36/18

Примечание: слева от черты – среднее значение, справа – коэффициент вариации, %. Поужирный – максимальные содержания в разрезе, курсив – минимальные содержания, прочерк – отсутствие информации для единичных измерений, * – мг/кг.

Note: Left from the line – mean, right – coefficient of variance, %. In bold – maximum content, italics – minimum, dash – not available for single measurement; * – mg/kg.

О. В. Шопина, Н. Г. Кадетов, И. Н. Семенов
«Микроэлементный состав флювиогляциальных песков
как фактор повышенного фиторазнообразия
в полесских ландшафтах». С. 154.



Легенда / Legend

— Сетка квадратов / Square grid
 — Реки / Rivers

0 2 500 5 000 10 000
 Meters

— Исследуемый участок / Research site
 ● Почвенные разрезы / Soil pits

Рис. 1. Расположение исследованного участка (красный контур), жёлтые точки – почвенные разрезы
Fig. 1. Location of the study area (red line), yellow dots are cross-sections

вероятно, связано с большим количеством травянистого опада, и минимально в почвах выгоревшего фонового участка в связи с минерализацией органического вещества при высоких температурах [12–15].

Изученные дерново-подзолы обогащены микроэлементами относительно фоновых почв тайги на песчаных отложениях [16]. Особенно высокие уровни характерны для почв котловин в пределах ложбины, что может увеличивать фиторазнообразие за счёт видов, требовательных к качеству среды обитания.

По латеральному распределению элементы образуют 3 группы. Fe, Mn, Al, K, As, накапливающиеся в подчинённых ландшафтах, хорошо мигрируют и могут аккумулироваться на латеральном биогеохимическом барьере. Содержание Co и Cu повышено в автономных ландшафтах по сравнению с подчинёнными за счёт их интенсивного выноса в гидроморфных условиях. Ca, K, Mg, P, Si и Ti имеют сходное содержание в автономном и подчинённом ландшафте: Ti и Si за счёт слабой подвижности, а Ca, P, K и Mg – из-за выноса «избытков» соединений, постоянное остаточное количество которых поддерживается привнесом в почву с растительным опадом [16]. По особенностям радиальной дифференциации (подстрочный индекс – значения R) выделяются $Mn_{14,7}$, $Fe_{4,1}$, $Mg_{2,8}$, $As_{2,0}$, $Ca_{1,9}$, $P_{1,8}$, $Ti_{1,4}$, $Al_{1,3}$, $K_{1,2}$, накапливающиеся на биогеохимическом барьере гумусового (АУ) горизонта. Малоподвижный $Si_{1,0}$ распределён равномерно (рис. 2).

В детектируемых количествах Cr, Ni, Zn, Pb и Sr обнаружены в подстилающих породах (Cr – 120, Ni – 46–65, Pb – 25, Sr – 112, Zn – 84 мг/кг), так как суглинки обогащены микроэлементами по сравнению с песками. Элементы ярко выраженного биогенеза [17] обнаружены в горизонте АУ отдельных разрезов: Ni – 45, Zn – 90–118 мг/кг. Sr присутствует в значимых количествах (82–101 мг/кг) только в почвах ложбины, куда, вероятно поступает с латеральными потоками вещества.

В горизонте АУ изученных почв среднее содержание Mn, Co и Cu превосходит в 1,5; 4,0 и 1,5 раза соответственно типичные уровни по дерново-подзолам полесских ландшафтов Восточной Европы [16]. Содержание Ni, Pb и Zn в горизонте АУ превышает содержание в почвах Украинского полесья [18], а Mn, Sr, Cr, Pb, Cu и Ni – Белорусского полесья [19], что, вероятно, является одной из причин повышенного фиторазнообразия в рамках анализируемых сообществ Керженского заповедника.

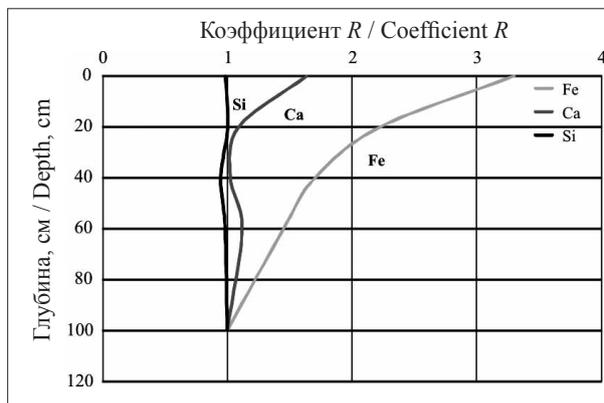


Рис. 2. Радиальное распределение Fe, Ca и Si в дерново-подзолах в значениях коэффициента R
 Fig. 2. Vertical distribution Fe, Ca and Si in Podzols (normalized to the content in the C-horizon)

Особенности растительного покрова.

Данные по почвам согласуются с проведённым анализом растительного покрова. Нами встречено 169 видов *Tracheophyta* из 51 семейства, что составляет 26% видов флоры заповедника в целом и 69% видов, встреченных на выгоревших в 2010 г. территориях. При этом исследуемый участок, занимая менее 1% площади заповедника, не отличается большим разнообразием местообитаний [7], что позволяет связать высокое флористическое богатство с уникальностью эдафических условий, например, повышенным содержанием микроэлементов, при сбалансированном уровне которых увеличивается устойчивость фитоценоза к негативным факторам среды: вредителям и пожарам [17]. На выгоревших в 2010 г. территориях относительно изученного участка меньше видов, требовательных к трофности почв: доля эвтрофов на 10% выше, доля гигрофитов и ксеромезофитов составляет 6,6% против 17,6% и 15,1% по сравнению с 11,5% соответственно. Таким образом, эту территорию можно рассматривать как своеобразный рефугиум в период возгораний и источника последующего расселения видов, особенно важного для ксеромезофитов-мезофитов и эвтрофов-мезотрофов – групп видов, типичных для юга широколиственно-лесной зоны и лесостепи, а также местных липово-сосновых лесов [20].

Заключение

Формирование во флювиогляциальной ложбине Керженского заповедника богатых во флористическом отношении растительных сообществ (169 видов) с участием широколиственных пород связано с обогащённостью микроэлементного состава материнских

флювиогляциальных песков. Сочетание условий местообитания, спектров видов по факторам увлажнения, трофности и эколого-ценотическим группам позволяет рассматривать обследованный участок не только как территорию, богатую редкими для Заволжья видами, но и как уникальный рефугиум послепожарного расселения видов неморального и южноборового комплексов.

Представления о высокой ценности и богатстве территории флювиогляциальной ложбины подтверждаются данными о микроэлементной обеспеченности местных песчаных дерново-подзолов, более свойственной суглинистым почвам подтайги. Особенно высокие уровни характерны для почв котловин в пределах ложбины, вероятно, из-за дополнительного поступления элементов с латеральными потоками. Таким образом, повышенные уровни содержания микроэлементов в песчаных подзолах могут способствовать увеличению биологического разнообразия за счёт заселения субстрата видами, требовательными к качеству среды.

Результаты обобщены в рамках проекта РНФ № 19-77-30004.

References

1. Volkova N.I., Gradoboev G.A., Zhuchkova V.K. Landscape map of the Kerzhensky natural reserve // Trudy GPBZ "Kerzhenskiy". V. 3. Nizhniy Novgorod: Zapovenik "Kerzhenskiy", 2003. P. 5–11 (in Russian).
2. Kosheleva N.E., Nikiforova E.M. Long-term dynamics of urban soil pollution with heavy metals in Moscow // Applied and Environmental Soil Science. 2016. No. 4. P. 1–10. doi: 10.1155/2016/5602795
3. Kasimov N.S., Kosheleva N.E., Nikiforova E.M., Vlasov D.V. Benzo[a]pyrene in urban environments of eastern Moscow: pollution levels and critical loads // Atmos. Chem. Phys. 2017. V. 17. No. 3. P. 2217–2227. doi: 10.5194/acp-17-2217-2017
4. Nikiforova E.M., Kasimov N.S., Kosheleva N.E. Long-term dynamics of anthropogenic solonchicity in soils of the Eastern okrug of Moscow under the impact of deicing salts // Eurasian Soil Science. 2017. No. 50. P. 84–94. doi: 10.1134/S106422931701010
5. Kosheleva N.E., Vlasov D.V., Korlyakov I.D., Kasimov N.S. Contamination of urban soils with heavy metals as affected by building development // Science of the Total Environment. 2018. No. 636. P. 854–863. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.308
6. Tobratov S.A. Integral parameter of critical loads as a basis for environmental regulation of landscapes contamination with heavy metals // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 2. P. 33–37 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-2-033-037
7. Kadetov N.G. Floristic features of communities with participation of lime and ash on after-forestfire territories of Zavolzhie // Samarskaya Luka: problemy regionalnoy i globalnoy ekologii. 2018. V. 27. No. 4 (1). P. 131–136 (in Russian).
8. Ogureeva G.N., Leonova N.B., Buldakova E.V., Kadetov N.G., Arkhipova M.V., Miklyaeva I.M., Bocharnikov M.V., Dudov S.V., Ignatova E.A., Ignatov M.S., Muchnik E.E., Urbanavichus G.P., Danilenko A.K., Rumyantsev V.Yu., Emelyyanova L.G., Leontieva O.A., Romanov A.A., Konstantinov P.A. The biomes of Russia (scale: 1:7 500 000). WWF-RUSSIA, Moskva, 2018.
9. Urbanavichute S.P. New place of growth *Cephalanthera rubra* (L.) Rich. in the reserve "Kerzhenskiy" // Trudy Gosudarstvennogo prirodnogo biosfernogo zapovednika "Kerzhenskiy". V. 8. Nizhniy Novgorod: Zapovenik "Kerzhenskiy", 2016. P. 174–180.
10. Methods of studying forest communities. Sankt-Peterburg: NIIKhimii SPbGU, 2002. 240 p. (in Russian).
11. Dymov A.A., Abakumov E.V., Bezkorovaynaya I.N., Prokushkin A.S., Kuzyakov Ya.V., Milanovsky E.Yu. Impact of forest fire on soil properties (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 4. P. 13–23. doi: 10.25750/1995-4301-2018-4-013-023
12. Tsi bart A.S., Gennadiev A.N. The influence of fires on the properties of forest soils in the Amur River basin (the Norskiy Reserve) // Eurasian Soil Science. 2008. V. 41. No. 7. P. 783–792. doi: 10.1134/S1064229308070028
13. Dymov A.A., Gabov D.N. Pyrogenic alterations of podzols at the North-East European part of Russia: morphology, carbon pools, PAH content // Geoderma. 2015. V. 241. P. 230–237. doi: 10.1016/j.geoderma.2014.11.021
14. Dymov A.A., Dubrovskiy Yu.A., Gabov D.N. Pyrogenic changes in iron alluvial podzols in the middle taiga of the Komi Republic // Eurasian Soil Science. 2014. V. 47. P. 47–56. doi: 10.1134/S1064229314020045
15. Dymov A.A., Dubrovskiy Yu.A., Gabov D.N., Zhangurov E.V., Nizovtsev N.A. Fire impact on soil organic matter in spruce stand in Northern Taiga // Lesovedeniye. 2014. No. 6. P. 26–36 (in Russian).
16. Semenov I.N., Kasimov N.S., Terskaya E.V. Lateral distribution of metal forms in tundra, taiga and forest steppe catenae of the East European plain // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5. Geografiya. 2016. No. 3. P. 29–39 (In Russian).
17. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. London: CRC Press, Boca Raton, 2010. 331 p.
18. Samchuk A.I., Ogar' T.V., Dmitrienko K.E. Fractions of heavy metals in the soils of Ukrainian Polesye // Poshukova ta ekologichna geokhimiya. 2007. No. 1 (6). P. 43–45 (in Russian).
19. Pozdnyak S.S. Heavy metals background concentration in soils and plants of the central area of Belarus // Izvestiya Tuls'kogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennyye nauki. 2011. V. 1. P. 254–264 (in Russian).
20. Bohn U., Gollub G., Hettwer C., Neuhäuslová Z., Raus T., Schlüter H., Weber H. Map of the Natural Vegetation of Europe, scale 1:2 500 000. Bundesamt für Naturschutz, Münster, 2004.

Содержание тяжёлых металлов в дикорастущих растениях на выработанных торфяниках

© 2021. Е. С. Новосёлова¹, ст. преподаватель,
Л. Н. Шихова¹, д. с.-х. н., профессор,
Е. М. Лисицын^{1,2}, д. б. н., профессор, зав. лабораторией,
¹Вятская государственная сельскохозяйственная академия,
610007, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,
²ФАНЦ Северо-Востока им. Н. В. Рудницкого,
610007, Россия, г. Киров, ул. Ленина, д. 166 а,
e-mail: gonina-elena@mail.ru, shikhova-l@mail.ru, edaphic@mail.ru

В статье представлены результаты исследования содержания тяжёлых металлов (ТМ) (цинка, меди, свинца и кадмия) в вегетативной массе некоторых видов растений, произрастающих в антропогенно трансформированных болотных биогеоценозах торфомассива «Зенгинское», расположенного в центральной части Кировской области. Болотные почвы и биогеоценозы, которые на них сформировались, характеризуются, как правило, очень низким содержанием ТМ. Содержание меди в вегетативной массе исследуемых видов растений варьирует от 5,78 до 15,10; цинка – от 8,04 до 33,50; кадмия – от 0,02 до 0,61; свинца – от 0,16 до 0,79 мг/кг сухого вещества. На основе полученных данных выявлено, что среди исследуемых видов растения *Rosa majalis* меньше всего накапливали цинк (8,04–9,76 мг/кг), свинец (0,16–0,27 мг/кг) и кадмий (0,02–0,08 мг/кг). Растения *Betula pubescens* и *Salix caprea* активнее других накапливали все изучаемые ТМ. В листьях *S. caprea* выявлено наибольшее содержание всех четырёх исследуемых элементов (Cu – 10,65–15,10; Zn – 26,08–33,50; Cd – 0,48–0,61; Pb – 0,58–0,79 мг/кг). По сравнению с усреднёнными величинами содержания элементов исследуемые виды, произрастающие на осушенных торфяных почвах, накапливают в надземной массе незначительные количества цинка, меди, свинца и кадмия и поэтому не должны испытывать токсичного влияния ТМ. В целом величины содержания элементов близки к средним показателям содержания ТМ в растениях, произрастающих на автоморфных почвах Кировской области. Однако отдельные элементы в растениях болотных почв накапливаются в гораздо меньших количествах: для меди – это все виды (в 1,5–2,5 раза), за исключением *Rubus idaeus*; для цинка – *Pyrola rotundifolia* в 2,0–2,5 раза (10,34–14,50 мг/кг); для кадмия и свинца – *P. rotundifolia* в 2–3 раза (соответственно 0,11–0,23 и 0,27–0,40 мг/кг) и *R. majalis* в 3–6 раз (соответственно 0,02–0,08 и 0,16–0,27 мг/кг).

Ключевые слова: цинк, медь, свинец, кадмий, торф, предельно допустимые концентрации, фитомасса.

Heavy metal content in wild plants on worked-out peatlands

© 2021. E. S. Novoselova¹ ORCID: 0000-0001-8288-4847³
L. N. Shikhova¹ ORCID: 0000-0001-7371-7588³
E. M. Lisitsyn^{1,2} ORCID: 0000-0002-3125-3604³
¹Vyatka State Agricultural Academy,
166 a, Lenina St., Kirov, Russia, 610007,
²Federal Agricultural Research Center of the North-East
named after N. V. Rudnitsky,
133, Oktyabrsky Prospekt, Kirov, Russia, 610017,
e-mail: gonina-elena@mail.ru, shikhova-l@mail.ru, edaphic@mail.ru

The article presents result of the study of heavy metals (HM) content (zinc, copper, lead, and cadmium) in the vegetative mass of some plant species growing in anthropogenically transformed bog biogeocenoses of peatland “Zenginskoe” located in the central part of the Kirov region. Content of copper in vegetative mass of tested plant species varies from 5.78 to 15.10, zinc – from 8.04 to 33.50, cadmium – from 0.02 to 0.61, lead – from 0.16 to 0.79 mg/kg of dry matter. On the basis of the obtained data, the plants of *Rosa majalis* accumulated zinc (8.04–9.76 mg/kg), lead (0.16–0.27 mg/kg)

and cadmium (0.02–0.08 mg/kg) in lowest concentration among the test species. *Betula pubescens* and *Salix caprea* plants have accumulated all the studied HM more actively than other species. *S. caprea* leaves show the highest content of all four studied elements (Cu – 10.65–15.10; Zn – 26.08–33.50; Cd – 0.48–0.61; Pb – 0.58–0.79 mg/kg). Compared to the averaged values of elements content in leaf tissues of terrestrial plants, the studied species growing on dried peat soils accumulate minor amounts of zinc, copper, lead and cadmium in the aboveground mass and therefore should not experience toxic effects of HM. In general, the values of element content are close to the average values of HM content in plants growing on automorphic soils of the Kirov region. However, individual elements in plants growing on bog soil are accumulated in much lower concentrations: for copper in all species (by 1.5–2.5 times), with the exception of *Rubus idaeus*; for zinc – in *Pyrola rotundifolia* by 2.0–2.5 times (10.34–14.50 mg/kg); for cadmium and lead – in *P. rotundifolia* by 2–3 times (0.11–0.23 and 0.27–0.40 mg/kg, respectively), and in *R. majalis* by 3–6 times (0.02–0.08 and 0.16–0.27 mg/kg, respectively).

Keywords: zinc, copper, lead, cadmium, peat, maximum allowance concentrations, phytomass.

Несмотря на то, что термин «тяжёлые металлы» (ТМ) активно используется в экологической литературе, строгого определения этого понятия до сих пор не существует. Так, например, выражая официальное мнение, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) приводит около 40 различных определений этого термина из 13 научных словарей и статей, подтверждая отсутствие единого мнения по этому вопросу [1]. В этой же и других работах [2] специалисты пишут о том, что этот термин часто ошибочно ассоциируют с загрязнением и токсичностью. Некоторые ТМ необходимы живым организмам в очень малых количествах, являясь необходимыми и незаменимыми компонентами биокатализаторов и биорегуляторов важнейших физиологических процессов [3]. Угнетающее и даже токсическое действие на живые организмы оказывает избыточное или недостаточное содержание ТМ в различных природных объектах [4]. Поэтому в нашей работе термин «тяжёлые металлы» используется для химических элементов, образующих простые вещества с плотностью выше 5 г/см³ [5].

Растения выполняют важную роль в геохимическом круговороте химических элементов, в том числе и ТМ. В системе «почва – растение» формируется поток минеральных компонентов, которые дальше передаются организмам-консументам. Именно поэтому расширение знаний о поведении ТМ в системе «почва – растение» представляется особенно важным [6].

Одним из важнейших факторов, который влияет на содержание ТМ в растениях, является геохимическая обстановка территории, где они произрастают, и свойства почвы [7]. Болотные почвы и биогеоценозы, которые на них формируются, характеризуются, как правило, очень низким содержанием ТМ. Однако в течение длительного времени своего формирования они способны аккумулировать различные химические вещества, поступаю-

щие как с атмосферными осадками, так и с грунтовыми и поверхностными водами.

В результате антропогенной деятельности происходит нарушение целостности болотных экосистем [8]. Внешне это проявляется в постепенной смене типично болотных фитоценозов на фитоценозы, где преобладают виды, произрастающие на автоморфных почвах. Типичными представителями переходных и верховых болот являются виды росянок (*Drosera*), различные виды осок (*Carex*), багульник болотный (*Ledum palustre* L.), мирт болотный (*Chamaedaphne calyculata* (L.) Moench.) и ряд других видов, а также развитый моховой покров. При этом видовое разнообразие высших растений болотных фитоценозов невелико [9]. Видовая специфичность играет важную роль в накоплении растениями ТМ [10]. Накопление кадмия видами дикорастущих растений, произрастающих в одном биотопе, может различаться на порядок и более [11]. Выявлено наличие определённых видовых особенностей у древесных растений к накоплению ТМ в листьях [12]: наибольшей аккумулирующей способностью обладают листья берёзы повислой (*Betula pendula* Roth.), а наименьшей – листья липы сердцелистной (*Tilia cordata* Mill.). Для листьев берёзы характерно повышенное (по сравнению с другими ТМ) содержание наиболее токсичных ТМ – кадмия, свинца, никеля, марганца. В сухой массе листьев тополя чёрного (*Populus nigra* L.) обнаружены относительно повышенные концентрации цинка, кадмия и никеля. В сухой массе листьев рябины обыкновенной (*Sorbus aucuparia* L.) – повышенные концентрации меди, железа, свинца.

В современной научной литературе практически отсутствуют данные о содержании ТМ в фитомассе растений, произрастающих на территории болот. Поскольку болотные почвы характеризуются незначительным содержанием ТМ, оценка содержания ТМ в растениях, произрастающих на таких почвах, и сравнение

его с содержанием в растениях тех же видов, но растущих на автоморфных территориях, представляет научный и практический интерес. Практическая сторона проблемы заключается в возможности использования выработанных торфяников в сельском хозяйстве, что требует оценки допустимых концентраций элементов в среде роста корней. На основании соотношения содержания ТМ в субстрате и в растениях, выросших на нём, рассчитывается коэффициент накопления ТМ [13, 14], который некоторые авторы предлагают использовать для обоснования величины нормативов предельно допустимых концентраций этих металлов для конкретных типов почв [11].

В любом случае, с научной и практической точек зрения накопление первичных данных о содержании ТМ в растениях, произрастающих на торфяной почве, является необходимой предпосылкой научно-обоснованного использования таких почв в народном хозяйстве.

Цель работы – оценить содержание тяжёлых металлов (Zn, Cu, Pb и Cd) в фитомассе некоторых видов растений, произрастающих в антропогенно трансформированных болотных биогеоценозах.

Объекты и методы исследования

Исследования проводились в 2011–2016 гг. на территории торфомассива «Зенгинское», расположенного в центральной части Кировской области на первой надпойменной террасе р. Вятки. Преобладающим типом торфообразования является низинный. В середине XX века торфомассив был осушен и использовался для добычи торфа. В настоящее время добыча торфа прекращена. Незначительная часть выработанного торфяника используется в сельском и лесном хозяйстве. Основная часть массива зарастает естественным образом. Мощность остаточных торфяных слоёв на обследованных участках варьирует от 1,5–2,0 до 0,1–0,5 м.

Для изучения содержания ТМ были выбраны следующие наиболее часто встречающиеся на торфомассиве «Зенгинское» дикорастущие виды растений: берёза пушистая (*Betula pubescens* Ehrh.), ива козья или ива Хультена (*Salix caprea* L.), малина обыкновенная (*Rubus idaeus* L.), шиповник майский (*Rosa majalis* Herrm.), грушанка круглолистная (*Pyrola rotundifolia* L.).

Всего было обследовано 28 ключевых участков. На каждом ключевом участке были заложены пробные площади, проведено геоботаническое описание, отобраны пробы фито-

массы в соответствии с [15]. Для определения содержания ТМ отбирали средние пробы листьев каждого вида растения, всего 62 средние пробы. Средняя проба формировалась из 5–10 индивидуальных проб.

Аналитическую обработку собранного растительного материала проводили на кафедре экологии и зоологии Вятской государственной сельскохозяйственной академии и в лаборатории эдафической устойчивости растений ФАНЦ Северо-Востока им. Н. В. Рудницкого (г. Киров). Содержание цинка, меди, свинца и кадмия определяли методом инверсионной вольтамперометрии по методикам разработчиков аппаратуры (ТомьАналит), внесённых в Федеральный реестр методик измерений [16, 17].

Результаты и обсуждение

Полученные в ходе исследования данные по видовому составу фитоценозов на неосвоенном участке торфомассива «Зенгинский» дают примерное представление о составе растений болотных фитоценозов до осушения и добычи торфа. Доминирующими видами на данном участке являются багульник болотный (*L. palustre* L.), мирт болотный (*C. calyculata* (L.) Moench.), брусника обыкновенная (*Vaccinium vitis-idaea* L.), голубика топяная (*Vaccinium uliginosum* L.), черника обыкновенная (*Vaccinium myrtillus* L.). Хорошо развит моховой ярус, состоящий преимущественно из сфагновых мхов – *Sphagnum magellanicum* Brid., *S. angustifolium* (Warnst.) C.E.O. Jensen, *S. fuscum* (Schimp.) H. Klinggr. и некоторых других. Также встречается и *Pleurozium schreberi* (Willd. Ex Brid.) Mitt. Как правило, данные виды характерны для переходных и верховых болот [9].

После осушения болота и добычи торфа растительный покров радикально меняется. Доля участия болотных видов в фитоценозе значительно снижается. Наряду с типично болотными видами появляются виды-рудералы: кошачья лапка двудомная (*Antennaria dioica* (L.) Gaertn.), ястребинки зонтичная (*Hieracium umbellatum* L.) и волосистая (*H. pilosella* L.), лапчатки норвежская (*Potentilla norvegica* L.) и Гольдбаха (*P. goldbachii* Rupr.), льнянка обыкновенная (*Linaria vulgaris* Mill.).

На более поздних стадиях естественного зарастания выработанных торфяников при незначительной мощности остаточного торфяного слоя (до 50 см) в составе фитоце-

нозов появляются древесные виды, под пологом которых в последующем формируется новое растительное сообщество. В составе травяно-кустарникового яруса преобладают светлюбивые виды растений – земляника лесная (*Fragaria vesca* L.), подмаренник мягкий (*Galium mollugo* L.), чистотел большой (*Chelidonium majus* L.), крапива двудомная (*Urtica dioica* L.), малина обыкновенная (*R. idaeus* L.). При доминировании в составе древостоя *Pinus sylvestris* L. и *Picea abies* (L.) H. Karst. произрастают грушанка круглолистная (*P. rotundifolia* L.), майник двулистный (*Maianthemum bifolium* (L.) F.W. Schmidt) и другие виды, характерные для хвойных лесов.

В болотных почвах торфомассива «Зенгинский» содержится незначительное количество ТМ [18]. Растения, произрастающие на таких почвах, также не накапливают значительных количеств меди, цинка, свинца и кадмия. Оценка содержания и степени накопления ТМ дикорастущими растениями болотных биогеоценозов осложняется отсутствием разработанной нормативной базы.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) содержания ТМ в дикорастущих растениях, как и в торфе, в настоящее время не разработаны. Также практически отсутствуют литературные данные о содержании ТМ в растениях, произрастающих на торфяных почвах. В связи с этим для оценки содержания ТМ в вегетативной массе исследуемых растений были использованы данные о нормальных, токсичных для растений уровнях содержания ТМ согласно [6], а также сведения о содержании ТМ в вегетативной массе растений, произрастающих на автоморфных почвах (табл. 1), в том числе полученных нами ранее (табл. 2).

Медь и цинк относятся к группе биофильных элементов, необходимых для нормальной жизнедеятельности растений в определённых концентрациях. Растения накапливают их в относительно больших количествах по сравнению с другими элементами.

Среди исследуемых видов растений наименьшее содержание меди выявлено у *R. idaeus*, оно колебалось в пределах от 5,90–7,80 мг/кг сухого вещества. Содержание меди в вегетативной массе *P. rotundifolia* варьировало от 5,78 до 8,10, *R. majalis* – от 6,04 до 8,10, *B. pubescens* – от 8,39 до 13,32 мг/кг сухого вещества. Наибольшее содержание меди выявлено в вегетативной массе *S. caprea* – 10,65–15,10 мг/кг сухого вещества. Сравнение с данными таблицы 1 позволяет заключить, что содержание меди в листьях исследуемых видов

растений, произрастающих на торфяной почве, может быть оценено как «нормальное» и, за исключением *R. idaeus*, значительно меньше, чем при произрастании на автоморфных почвах Кировской области (табл. 2). Растения *R. idaeus*, произрастающие на автоморфных почвах области, также накапливают меди меньше, чем другие исследуемые виды. На автоморфных почвах области больше всего меди накапливает *P. rotundifolia*, чуть меньше – растения *S. caprea*.

Наименьшее содержание цинка среди исследуемых видов выявлено в вегетативной массе *R. majalis* – 8,04–9,76 мг/кг сухой массы. Содержание цинка в вегетативной массе *R. idaeus* варьирует от 8,98 до 15,00, *P. rotundifolia* – от 10,34 до 14,50 мг/кг. Наибольшее содержание цинка выявлено в листьях *S. caprea* – 26,08–33,50 и *B. pubescens* – от 26,41 до 33,50 мг/кг сухого вещества. За исключением этих двух последних видов, содержащих «нормальное» количество элемента, у остальных видов проявляется достаточно сильный недостаток цинка (в 2–3 раза ниже нижней границы нормального содержания, табл. 1). Только в листьях грушанки круглолистной содержание цинка вдвое ниже, чем у растений автоморфных почв, у остальных видов содержание цинка на обоих типах почв статистически не отличается.

На автоморфных почвах Кировской области растения *R. majalis* накапливают меньше цинка, чем другие исследуемые виды (в среднем 10,20 мг/кг сухого вещества). Активно элемент накапливают листья *B. pubescens* и *S. caprea* (в среднем 33,00 и 31,20 мг/кг сухого вещества соответственно) (табл. 2).

Кадмий и свинец являются элементами-токсикантами, роль которых в метаболизме растений до конца не определена. Растения, произрастающие на незагрязнённых почвах, накапливают эти элементы в относительно меньших количествах.

Среди исследованных видов растений самое низкое содержание кадмия отмечено в вегетативной массе *R. majalis*, оно варьирует в пределах от 0,02 до 0,08 мг/кг сухого вещества. Содержание кадмия в вегетативной массе растений *P. rotundifolia* колеблется в пределах от 0,11 до 0,23 мг/кг сухого вещества, в листьях *R. idaeus* и *B. pubescens* отличается незначительно и составляет 0,20–0,37 и 0,26–0,38 мг/кг соответственно. Среди исследуемых видов растений наибольшее содержание кадмия выявлено в листьях *S. caprea* – 0,48–0,61 мг/кг сухого вещества. По содержанию этого элемен-

Таблица 1 / Table 1

Уровни содержания тяжёлых металлов (Zn, Cu, Pb и Cd) в дикорастущих растениях
Heavy metal (Zn, Cu, Pb, and Cd) content in wild plants

Элемент Element	Содержание элемента в зрелых тканях листьев ¹ , мг/кг сухого вещества / Content of element in mature leaf tissue ¹ , mg/g of dry matter		Среднее содержание элементов в вегетативной массе растений ² , мг/кг сухого вещества Average content of element in vegetative mass of plants ² , mg/g of dry matter
	достаточное или нормальное sufficient or normal	избыточное или токсичное excessive or toxic	
Zn	27,0–150,0	100,0–400,0	15,00–150,00
Cu	5,0–30,0	20,0–100,0	2,00–14,00
Pb	5,0–10,0	30,0–300,0	0,10–5,00
Cd	0,05–0,20	5,0–30,0	0,05–0,50

Примечание: 1 – по [6]; 2 – по [19–22].

Note: 1 – according to [6]; 2 – according to [19–22].

Таблица 2 / Table 2

Среднее содержание Zn, Cu, Pb и Cd в вегетативной массе исследуемых видов растений, произрастающих на автоморфных почвах фоновых территорий Кировской области, мг/кг сухого вещества [23] / Average content of Zn, Cu, Pb, and Cd in vegetative mass of investigated plant species growing on automorphic soils of background lands of Kirov region, mg/kg of dry matter [23]

Элемент Element	Малина обыкновенная (<i>R. idaeus</i> L.) Red raspberry	Берёза пушистая (<i>B. pubescens</i> Ehrh.) Downy birch	Ива козья (<i>S. caprea</i> L.) Goat willow	Грушанка круглолистная (<i>P. rotundifolia</i> L.) Round-leaved wintergreen	Шиповник майский (<i>R. majalis</i> Herrm.) Cinnamon rose
Zn	16,00±0,81	33,00±0,97	31,20±1,87	27,00±1,51	10,20±1,22
Cu	7,10±0,28	12,00±1,68	13,70±0,82	18,60±0,97	8,00±0,24
Pb	0,60±0,11	0,70±0,06	0,80±0,06	0,80±0,05	0,78±0,09
Cd	0,30±0,03	0,42±0,05	0,60±0,06	0,40±0,05	0,20±0,03

та изучаемые растения несколько превышают «норму содержания» (согласно табл. 1), за исключением *R. majalis*. Растения *R. majalis* и *P. rotundifolia* накапливают в 2–3 раза меньшее количество кадмия, чем растения этих же видов на автоморфных почвах.

Растения *R. majalis*, произрастающие на автоморфных почвах области, также накапливают меньше кадмия по сравнению с другими исследуемыми видами (в среднем 0,20 мг/кг сухого вещества) (табл. 2). На автоморфных почвах области растения *S. caprea* активно накапливают кадмий по сравнению с другими исследуемыми видами растений (в среднем 0,60 мг/кг сухого вещества) (табл. 2).

Наименьшее содержание свинца среди исследуемых видов выявлено в вегетативной массе растений *R. majalis* – 0,16–0,27 мг/кг сухого вещества. В растениях *P. rotundifolia* содержание свинца варьирует в пределах от 0,27 до 0,40 мг/кг, в листьях *R. idaeus* и *B. pubescens* – 0,44–0,58 и 0,45–0,62 мг/кг сухого вещества соответственно. Наибольшее содержание свинца среди исследуемых видов растений отмечено в листьях *S. caprea*, и ва-

рирует от 0,58 до 0,79 мг/кг сухого вещества. Накопление элемента в листьях всех изученных видов значительно меньше нижней границы «нормального» содержания свинца в листьях растений, а для *R. majalis* и *P. rotundifolia* этот уровень содержания в 2,0–2,5 раза ниже, чем при произрастании на автоморфных почвах Кировской области. На автоморфных почвах содержание свинца в вегетативной массе исследуемых видов растений отличается незначительно: несколько ниже в растениях *R. idaeus* (в среднем 0,60 мг/кг сухого вещества), незначительно выше содержание элемента отмечается в растениях *S. caprea* и *P. rotundifolia* (в среднем 0,80 мг/кг сухого вещества) (табл. 2).

Заключение

На основе полученных данных можно оценить видовую специфичность накопления ТМ растениями. Выявлено, что среди исследуемых наборов видов растения *R. majalis* в наименьшей степени накапливали цинк (8,04–9,76 мг/кг), свинец (0,16–0,27 мг/кг) и кадмий (0,02–0,08 мг/кг). Растения *B. pu-*

bescens и *S. caprea* активнее других накапливали все изучаемые ТМ. Вероятно, большая по объёму корневая система этих видов позволяет им «добывать» элементы с большей глубины, из большего объёма почвы. В листьях *S. caprea* выявлено наибольшее содержание всех четырёх исследуемых элементов (Cu – 10,65–15,10; Zn – 26,08–33,50; Cd – 0,48–0,61; Pb – 0,58–0,79 мг/кг).

По сравнению с усреднёнными величинами содержания элементов исследуемые виды, произрастающие на осушенных торфяных почвах, накапливают в надземной массе незначительные количества цинка, меди, свинца и кадмия и поэтому не должны испытывать токсичного влияния ТМ, что может быть связано как с низким содержанием химических элементов в болотных почвах, так и с тем, что основным барьером поступления ТМ в надземные органы является корневая система, развитая у кустарников и деревьев гораздо сильнее, чем у травянистых видов.

Полученные в ходе исследований величины содержания элементов близки к средним показателям содержания цинка, меди, свинца и кадмия в растениях, произрастающих на автоморфных почвах Кировской области. В то же время, отдельные элементы в растениях болотных почв накапливаются в гораздо меньших количествах, чем при произрастании на автоморфных почвах: для меди – это все виды (в 1,5–2,5 раза), за исключением *R. idaeus*; для цинка – *P. rotundifolia* (соответственно 10,34–14,50 и 27,00 мг/кг); для кадмия и свинца – *P. rotundifolia* (соответственно 0,11–0,23 и 0,40; 0,27–0,40 и 0,80 мг/кг) и *R. majalis* (соответственно 0,02–0,08 и 0,20; 0,16–0,27 и 0,78 мг/кг).

References

1. Duffus J.H. “Heavy metal” – a meaningless term? // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74 (5). P. 793–807. doi: 10.1351/pac200274050793
2. Appenroth K.-J. Definition of “heavy metals” and their role in biological system // Soil Heavy Metals, Soil Biology / Eds. I. Shemareti, A. Varna. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. V. 19. P. 19–29. doi: 10.1007/978-3-642-02436-8_2
3. Hansch R., Mendel R.R. Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl) // Curr. Opin. Plant Biol. 2009. No. 12. P. 259–266. doi: 10.1016/j.pbi.2009.05.006
4. Viehweger K. How plants cope with heavy metals // Botanical Studies. 2014. V. 55. Article No. 35. doi: 10.1186/1999-3110-55-35

5. Yu M.-H., Tsunoda H., Tsunoda M. Environmental toxicology: biological and health effects of pollutants. CRC Press LLC, 3rd Edition, Boca Raton, USA. 2011. 397 p. doi: 10.1201/b11677
6. Kabata-Pendias A. Trace elements in soil and plants. Fourth edition. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2011. 548 p. doi: 10.1201/b10158
7. Kebede A.A., Olani D.D., Edesa T.G., Damte Y.T. Heavy metal content and physico chemical properties of soil solid waste disposal sites // Am. J. Sci. Ind. Res. 2016. V. 7 (5). P. 129–136. doi: 10.5251/ajsir.2016.7.5.129.136
8. Perennial cultural pasture on drained peat soils / Ed. A.N. Ulanov. Kirov: OOO VESI, 2015. 124 p. (in Russian).
9. Beadle J.M., Brown L.E., Holden J. Biodiversity and ecosystem functioning in natural bog pools and those created by rewetting schemes // WIREs Water. 2015. V. 2. P. 65–84. doi: 10.1002/wat2.1063
10. Zhou H., Yang W.-T., Zhou X., Liu L., Gu J.-F., Wang W.-L., Zou J.-L., Tian T., Peng P.-Q., Liao B.-H. Accumulation of heavy metals in vegetable species planted in contaminated soils and the health risk assessment // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2016. V. 13. P. 289. doi: 10.3390/ijerph13030289
11. Plekhanova V.A. Problem of fixing maintenance of cadmium in soil // Vestnik Kazanskogo energeticheskogo universiteta. 2010. No. 2 (5). P. 55–59 (in Russian).
12. Vetchinnikova L.V., Kuznecova T.Yu., Titov A.F. Features of heavy metal accumulation in leaves of wood plants in urban territories under condition of North // Trudy Karel'skogo nauchnogo centra RAS. 2013. No. 3. P. 68–73 (in Russian).
13. El'kina G.Ya., Deneva S.V., Lapteva E.M. Heavy metals in soil-plant system in biogeocenoses of the Bolshezemelskaya Tundra // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 3. P. 41–46 (in Russian). doi: 10.25750/10.25750/1995-4301-2019-3-041-047
14. Samoylenko G.Yu., Bondarevich E.A., Kotsyurzhinskaya N.N. Studying the quantitative indices of heavy metals in soils and wild-growing plants by an inversion-voltamperometric method // Uchenye zapiski Zabaikal'skogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya Biologicheskie nauki. 2017. V. 12. No. 1. P. 31–39 (in Russian).
15. Methods of studying of forests communities / Eds. V.T. Yarmishko, I.V. Lyanguzova. Sankt-Peterburg: NII Khimii SPb GU, 2002. 240 p. (in Russian).
16. MD 31–04/04. Quantitative chemical analysis of food samples, food raw materials, fodders and products of their processing. Methods of carrying out estimation of mass concentrations of zinc, cadmium, lead, and copper in foodstuff, food raw materials, forage and products of its processing by method of inversion voltamperometry with analyzer TA type. Tomsk: Izdatel'stvo Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta, 2004. 23 p. (in Russian).
17. MD 31-11/05 (PND F 16.1:2.2:3.48-06). Quantitative chemical analysis of soil samples, greenhouse soils, silts, bottom sediments, sapropels, solid waste. Methods of carrying out estimation of mass concentra-

tions of zinc, cadmium, lead, copper, manganese, arsenic, and mercury in soils, greenhouse grounds, sapropels, silts, ground deposits, solid waste by method of inversion voltampermetry with analyzer TA. Tomsk: Izdatel'stvo Tomskogo Politekhnicheskogo Universiteta, 2006. 44 p. (in Russian).

18. Shikhova L.N., Gonina E.S., Ulanov A.N. Content of biophyllic elements (zinc and copper) in soil component of bog biocenoses (on example of peatland "Zenginski", Kirov region // *Agrarnaya nauka Euro-Severo-Vostoka*. 2016. No. 2 (51). P. 44–47 (in Russian).

19. Alekseev Yu.V. Heavy metals in soils and plants. Leningrad: Agropromizdat, 1987. 142 p.

20. Il'in V.B., Syso A.I. Microelements and heavy metals in soils and plants of Novosibirsk region. Novosibirsk: Izdatel'stvo Sibirskogo Otdeleniya RAN, 2001. 209 p. (in Russian).

21. Heavy metals in system soil-plant-fertilizer / Ed. M.M. Ovcharenko. Moskva: Proletarskiy svetoch, 1997. 290 p. (in Russian).

22. Kuznecova T.Yu., Vetchinnikova L.V., Titov A.F. Heavy metals accumulation in various organs and tissues of birch trees depending on growth conditions // *Trudy Karel'skogo nauchnogo centra RAS*. 2015. No. 1. P. 86–94 (in Russian). doi: 10.17076/eco27

23. Egoshina T.L., Shikhova L.N., Lisitsyn E.M. Features of heavy metals accumulation in vascular plants // *Heavy metals and other pollutants in the environment: biological aspects* / Eds. G.E. Zaikov, L.I. Waisfeld, E.M. Lisitsyn, S.A. Becuzarova. Toronto: Apple Academic Press, 2017. P. 193–213. doi: 10.1201/9781315366029

Разработка схемы разделения химических форм кадмия в поверхностных водах

© 2021. Н. Н. Роева, д. х. н., зав. кафедрой,
О. А. Орловская, аспирант, С. С. Воронич, к. т. н., доцент,
Д. А. Зайцев, ст. преподаватель,
Московский государственный университет пищевых производств,
125080, Россия, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11,
e-mail: roeva@mgupp.ru

Авторами разработана схема разделения химических форм кадмия в поверхностных водах с учётом высокой эффективности накопления этого элемента, ярко выраженной склонности его к биоаккумуляции. Проведён мониторинг рек Москвы и Клязьмы в осенние и весенние периоды 2015–2017 гг., позволивший определить в них валовое содержание кадмия методом атомно-абсорбционной спектроскопии с беспламенной атомизацией. Установлено, что кадмий мигрирует в поверхностных водах в растворённой форме, представленной свободными ионами, неорганическими и органическими соединениями. Доля растворимых форм кадмия в р. Москве составляет 82–92% и в р. Клязьме – 69–100%. Роль взвешенных форм этого элемента не столь значительна в миграционных процессах: в р. Москве их содержание составило 3,0–31,0%, а в р. Клязьме – 2,0–18,0%. На основании проведённого мониторинга отмечено, что доля свободных ионов кадмия составляет не менее 69%. При сравнении концентрационных уровней неорганических и органических форм для весенних периодов отмечается преобладание неорганической формы (31–88%), а для осенних периодов преобладание органической (69–100%) формы кадмия.

Ключевые слова: поверхностные воды, кадмий, неорганическая форма, органическая форма, аналитический контроль, атомно-абсорбционная спектроскопия, мониторинг.

Creation of scheme of separation chemical forms of cadmium in surface water

© 2021. N. N. Roeva ORCID: 0000-0002-1321-8354, O. A. Orlovskaya ORCID: 0000-0002-8049-7736,
S. S. Voronich ORCID: 0000-0002-5751-7647, D. A. Zaytsev ORCID: 0000-0002-8830-568X,
Moscow State University of Food Production,
11, Volokolamskoe Shosse, Moscow, Russia, 125080,
e-mail: roeva@mgupp.ru

The authors developed a scheme for the separation of chemical forms of cadmium in surface waters, taking into account the high efficiency of accumulation of this element, its pronounced tendency to bioconcentration and bioaccumulation. It included the following analytical procedures: preparation of the water samples; filtering using the “blue tape” filter, as a result of which we isolated soluble and suspended forms of cadmium; decomposition of suspended solids by treatment with concentrated HNO_3 , their evaporation to wet salts and dissolution in a 1% HNO_3 ; selecting an aliquot part of the soluble form, evaporating it to obtain wet salts and dissolving them in a 1% HNO_3 ; extraction with chloroform of organic colloidal particles of $\leq 0.45\text{--}2\ \mu\text{m}$ size from the soluble form; treatment of the organic phase with concentrated HCl ; evaporation to wet salts of an aliquot portion of the analyzed aqueous sample containing colloidal particles of $\leq 0.45\text{--}2\ \mu\text{m}$ size, followed by treatment with a 1% solution of HNO_3 .

The monitoring of two rivers was carried out (the rivers Moskva and Klyazma in the autumn and spring periods of 2015–2017), which made it possible to determine the gross cadmium content in them by atomic-absorption spectroscopy with flameless atomization. The total content of cadmium in the Moskva river varied in the range of 0.16–0.52 mg/L and in the Klyazma river of 0.08–0.26 mg/L.

It is established that cadmium migrates in surface waters in a dissolved form represented by free ions, inorganic and organic compounds. The fraction of soluble forms of cadmium in the Moskva river is 82–92% and the Klyazma river 69–100%. The role of the suspended forms of this element is not so significant in the migration processes: in the Moskva river content was 3.0–31.0%, and in the Klyazma river 2.0–18.0%.

Based on the monitoring, it was noted that the proportion of free cadmium ions is at least 69%. When comparing the concentration levels of inorganic and organic forms for spring periods, the predominance of inorganic form (31–88%) is noted, and for autumn periods the predominance of organic (69–100%) is noted.

Keywords: surface water, cadmium, inorganic forms, organic forms, analytical control, atomic absorption spectroscopy, monitoring.

Известно, что тяжёлые металлы (ТМ) из-за высокой токсичности и канцерогенности входят в круг приоритетных нормируемых загрязнителей поверхностных вод. В эту группу входят такие элементы, как ртуть, свинец, кадмий, хром, висмут, никель, кобальт и др. Среди ТМ особую опасность с позиции негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека представляют ртуть, кадмий и свинец [1–5].

В данной статье в качестве анализируемого элемента выбран кадмий, как элемент чрезвычайно высокой токсичности, поскольку ионы кадмия обладают большой подвижностью, легко транслоцируются в растениях по пищевым цепям и поступают в организм человека и животных [6–10].

Основными источниками антропогенного загрязнения поверхностных вод кадмием являются промышленные сточные воды горно-металлургических комбинатов и химических заводов, в частности, по производству красителей, кадмий-никелевых аккумуляторов, минеральных удобрений, тепловые электростанции, автомобильный транспорт и т. д. К природным источникам загрязнения поверхностных вод кадмием относятся процессы выщелачивания полиметаллических и медных руд [2, 6, 11, 12].

Существующие методы анализа экологического состояния поверхностных вод [12, 13] позволяют оценивать в них валовое содержание кадмия, но наиболее важным, на наш взгляд, является оценка концентрационных уровней содержания химических форм этого элемента и исследование динамики и эффективности его накопления.

Анализ литературных данных [5–14] показывает, что число работ, посвящённых изучению подобных вопросов, а также общих закономерностей миграции кадмия, весьма ограничено. Цель работы: разработка схемы разделения неорганической и органической форм кадмия в поверхностных водах, предусматривающая фильтрование, концентрирование и экстракцию для извлечения из растворимой формы органических и коллоидных частиц размером $\leq 0,45\text{--}2$ мкм.

Мы принимали во внимание следующие основные моменты:

1) высокую эффективность накопления кадмия и ярко выраженную склонность его к биоаккумуляции и биоаккумуляции;

2) возможность существования кадмия в виде сорбированной, неорганической, органической и нерастворённой форм;

3) быстроту протекания процессов сорбции-десорбции кадмия в донных отложениях с участием гуминовых кислот;

4) влияние минерализации и изменения рН водной среды;

5) коэффициенты сорбируемости и распределения кадмия, обусловленные химическим составом воды и осадка;

6) степень десорбции кадмия из взвешенных частиц и донных отложений.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись водные образцы, отобранные из р. Москве и р. Клязьме в различные периоды времени (по сезонам) и в соответствии с требованиями [15–19], законсервированные концентрированной азотной кислотой.

Исходными реактивами для приготовления растворов для проведения количественного химического анализа служили: азотная кислота особой чистоты по ГОСТ 4461-77, соляная кислота химически чистая по ГОСТ 3118-77, хлороформ химически чистый по ТУ 6-09-4263-76 и вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В работе использовали в соответствии с [4]: 1%-ный и 50%-ный растворы азотной кислоты, 2%-ный раствор соляной кислоты, а также ГСО РМ-16 с концентрацией кадмия 0,1 мг/мл, из которого были приготовлены основной стандартный (концентрация кадмия 1 мкг/мл) и рабочие стандартные растворы (содержание Cd – 2,5; 5,0 и 10 нг/мл соответственно) для калибровки приборов и контроля правильности результатов атомно-абсорбционного анализа.

Измерение рН растворов осуществляли с помощью рН-метра, концентрации кадмия в пробах – на атомно-абсорбционном спектрофотометре фирмы «Hitachi» модели 180-70, где атомизатором служила графитовая кювета; в качестве горячей смеси – аргон, а в качестве корректора фона – дейтериевая лампа. Коррекцию фона проводили с использованием эффекта Зеемана. Чувствительность определения кадмия составляла 0,0001 мкг/мл.

Перед проведением анализа с помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии проводили калибровку по трём точкам с проверкой линейности зависимости концентрации кадмия от процента абсорбции. Относительное стандартное отклонение для начальной и последующей калибровок во всех случаях не превышало 5%. На каждые семь

Таблица 1 / Table 1

Программа графитового атомизатора при определении кадмия
The program of graphite atomizer for cadmium determination

Стадия / Stage	Температура, °C / Temperature, °C	Время, с / Time, s
Сушка / Drying	120	30,0
Озоление / Ashing	200	30,0
Атомизация / Atomization	1500	7,0
Чистка / Cleaning	1800	3,0

проб готовилась рабочая «холостая» проба. Воспроизводимость анализа оценивалась по вариации концентрации параллельных проб.

Программа графитового атомизатора при определении кадмия представлена в таблице 1. Исследования проводили в чашке при объёме образца – 10,0 мл, длине волны – 228,8 нм, токе на лампу – 6,0 мА, щели – 1,3 нм, расходе газа-носителя – 200,0 мл/мин.

Для дифференцированного определения взвешенной и растворимой форм кадмия отобранные водные образцы фильтровали в течение 1 ч с момента отбора через фильтр «синяя лента» с диаметром пор ≥ 2 мкм. Фильтрат собирали в чистую посуду и отбирали в объёме 100 мл. Затем в него добавляли 1 мл концентрированной HNO_3 и упаривали до получения «мокрых» солей, которые впоследствии обрабатывали 5 мл 1%-ного раствора HNO_3 для количественной оценки содержания растворимой формы кадмия.

Растворимую форму кадмия извлекали путём экстракции. Для этого в делительную воронку наливали фильтрат объёмом 400 мл и добавляли 30 мл хлороформа (CHCl_3).

Чтобы определить содержание кадмия на коллоидных частицах размером 0,45–2 мкм, из профильтрованных через фильтр «синяя лента» проб отбирали 100 мл поверхностной воды и проводили фильтрацию через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. В аликвоту добавляли 1 мл концентрированной HNO_3 и упаривали до «мокрых» солей с последующей обработкой их 5 мл 1%-ного раствора HNO_3 . Раствор выдерживали в течение 10 мин, чтобы произошло растворение фаз. Выделенный экстракт сливали в коническую колбу вместимостью 50 мл, в которую повторно добавляли 15 мл CHCl_3 . Перемешивали содержимое в течение 15 мин. После того, как фазы расслоились, этот второй экстракт сливали в ту же коническую колбу, в которой находился первый экстракт.

После проведения двух экстракций отбирали 100 мл водной фазы, добавляли в неё 1 мл концентрированной HNO_3 и упаривали

до «мокрых» солей, которые в дальнейшем обрабатывали 5 мл 1%-ного раствора HNO_3 для определения неорганической формы кадмия.

Экстракты в конической колбе обрабатывали 5 мл концентрированной HCl , тщательно перемешивали и оставляли на 30 мин. После того, как в течение этого времени произошло расслоение слоёв, кислоту сливали в колбу.

В экстракты добавляли 10 мл дистиллированной воды, перемешивали в течение 10 мин с помощью магнитной мешалки, после чего дистиллированную воду сливали.

Таким образом, разработанная схема разделения химических форм кадмия в поверхностных водах включала следующие основные этапы:

1) пробоподготовку исследуемых водных образцов;

2) фильтрацию с использованием фильтра «синяя лента» с диаметром пор ≥ 2 мкм, в результате которого нами были выделены растворимая и взвешенная формы кадмия;

3) разложение взвешенных веществ посредством обработки концентрированной HNO_3 , упаривание их до «мокрых» солей и растворение в 1%-ном растворе HNO_3 ;

4) отбор аликвотной части растворимой формы, упаривание её до получения «мокрых» солей и растворение их в 1%-ном растворе HNO_3 ;

5) экстракцию хлороформом для извлечения из растворимой формы органических и коллоидных частиц размером $\leq 0,45$ –2 мкм;

6) обработку органической фазы концентрированной HCl и последующий её анализ атомно-абсорбционным методом;

7) упаривание до «мокрых» солей аликвотной части анализируемого водного образца, содержащего коллоидные частицы размером $\leq 0,45$ –2 мкм с последующей обработкой 1%-ным раствором HNO_3 ;

8) измерение концентрационных уровней содержания растворимой, взвешенной, органической и коллоидной форм кадмия в анализируемых образцах поверхностных вод.

Поскольку химический состав поверхностных вод формируется под влиянием совокупности природных и антропогенных

факторов, а ТМ, в том числе и кадмий, включаются практически в каждый из указанных выше процессов, то для нас представлялось важным исследование сезонной динамики накопления химических форм этого элемента в поверхностных водах и изменения его валового содержания на основе данных проводимого нами мониторинга за период 2015–2017 гг.

Результаты и обсуждение

Разработанная схема была применена для изучения динамики накопления химических форм кадмия в р. Москве и р. Клязьме и определения наиболее вероятного их миграционного механизма.

В таблице 2 представлены результаты определения валового содержания кадмия в исследуемых реках в течение 2015–2017 гг. Анализ внутригодового распределения валового содержания кадмия показал, что оно колебалось в пределах 0,12–0,26 мкг/л (р. Клязьма) и 0,22–0,52 мкг/л (р. Москва), что существенно ниже предельно допустимой концентрации (10 мкг/л).

На основании данных мониторинга, представленных в таблице 2, следует отметить, что

содержание кадмия в р. Клязьме практически в 1,5–2 раза ниже, чем в р. Москве. Наиболее высокие концентрации этого элемента наблюдались в весенние и осенние периоды, поэтому мы решили более детально остановиться на интерпретации наиболее вероятных форм нахождения кадмия в поверхностных водах именно за эти периоды.

Как видно из данных, представленных в таблице 2, в р. Москве отмечаются более высокие уровни валового содержания кадмия, чем в р. Клязьме. Максимальная концентрация приходилась на весенний период, особенно в 2016 г. ($C_{Cd} = 0,52$ мкг/л).

Что же касается аналитического контроля химических форм кадмия в поверхностных водах, то именно для этих целей была применена разработанная нами методика разделения химических форм этого токсиканта, предусматривающая их дифференцированное определение. При интерпретации результатов исследования мы опирались на сравнительный анализ существующих литературных данных по формам нахождения кадмия в водных экосистемах.

В литературе имеются достаточно противоречивые данные относительно лабильных

Таблица 2 / Table 2

Результаты определения валового содержания кадмия в поверхностных водах
Results of determination of total cadmium content in surface waters ($n = 5$; $P = 0,95$)

Анализируемый объект Analyzed object	Содержание Cd, мкг/л / The concentration of Cd, µg/L			
	сезон / season	2015	2016	2017
Река Москва The Moskva river	весна / spring	0,24	0,44	0,30
	осень / autumn	0,22	0,52	0,46
Река Клязьма The Klyazma River	весна / spring	0,15	0,26	0,18
	осень / autumn	0,12	0,22	0,16

Таблица 3 / Table 3

Количественная оценка общего содержания кадмия и его форм в р. Москве / Quantitative assessment of the total content of cadmium and its chemical forms in the Moskva river ($n = 5$; $P = 0,95$)

Год Year	Время года Season	Валовое содержание, мкг/л Gross content, µg/L	Взвешенная форма Weighted form		Растворимая форма Soluble form			
			мкг/л µg/L	% от Σ % of Σ	неорганическая форма inorganic form		органическая форма organic form	
					мкг/л µg/L	% от растворённой части % of the dissolved part	мкг/л µg/L	% от растворённой части % of the dissolved part
2015	весна / spring	0,24	0,050	18,0	0,08	72,0	0,13	28,0
	осень / autumn	0,22	0,038	14,0	0,05	31,0	0,16	69,0
2016	весна / spring	0,44	0,084	14,0	0,08	86,0	0,02	14,0
	осень / autumn	0,52	≤ 0,25	2,0	0,06	18,0	0,26	82,0
2017	весна / spring	0,30	≤ 0,005	2,0	0,06	58,0	0,04	42,0
	осень / autumn	0,46	0,008	4,0	≤ 2,0	≤ 2,0	0,19	98,0

Таблица 4 / Table 4

Количественная оценка общего содержания кадмия и его форм в р. Клязьме
Quantitative assessment of the total content of cadmium and its chemical forms in the Klyazma river
($n = 5; P = 0,95$)

Год Year	Время года Season	Валовое содержание, мкг/л Gross content, µg/L	Взвешенная форма Weighted form		Растворимая форма Soluble form			
			мкг/л µg/L	% от Σ % of Σ	неорганическая форма inorganic form		органическая форма organic form	
					мкг/л µg/L	% от растворённой части % of the dissolved part	мкг/л µg/L	% от растворённой части % of the dissolved part
2015	весна / spring	0,15	0,03	31,0	0,06	65,0	0,11	35,0
	осень / autumn	0,12	0,04	20,0	0,04	26,0	0,14	74,0
2016	весна / spring	0,26	0,06	22,0	0,05	88,0	0,01	12,0
	осень / autumn	0,22	≤ 0,1	0	0,08	18,0	0,22	72,0
2017	весна / spring	0,18	≤ 0,003	0	0,08	74,0	0,05	16,0
	осень / autumn	0,16	0,005	3,0	≤ 0,1	0	0,16	100

(т. е. химически активных) форм нахождения кадмия в природных водах [4–14], участвующих в миграционных процессах и какие из них принято считать растворимыми. В данной работе мы полагали, что растворимые формы исследуемого элемента присутствуют в фильтрате, прошедшем через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Этот фильтрат содержал как истинно растворимую (< 0,001 мкм), так и коллоидную и псевдоколлоидную (0,001–1 мкм) фракции кадмия.

Так, для кадмия отмечается, что он может присутствовать в поверхностных водах в виде:

- 1) свободных ионов, например, Cd^{2+} ;
- 2) подвижных простых неорганических комплексов с основными анионами (хлоридными, сульфатными, карбонатными, гидроксильными);
- 3) подвижных простых органических комплексов с растворёнными органическими веществами;
- 4) подвижных органических и неорганических коллоидов с адсорбированным на них кадмием;
- 5) устойчивых органических коллоидных комплексов с гуминовыми и фульвокислотами.

Для этого элемента характерно как растворённое, так и взвешенное состояние с переходной между ними фазой коллоидов.

В таблицах 3 и 4 представлена количественная оценка общего содержания кадмия и его химических форм в р. Москве и р. Клязьме за весенние и осенние периоды в течение 2015–2017 гг.

Как видно, из представленных данных мониторинга, кадмий мигрирует в основ-

ном в растворённой форме от 82 до 98% (р. Москва) и 69–100% (р. Клязьма) от валового содержания его в воде. Роль взвешенных форм кадмия не столь значительна в миграционных процессах, происходящих в поверхностных водах. В р. Клязьме их содержание составляло 2,0–18,0%, а в р. Москве – 3,0–31,0%, что не противоречит литературным данным и подтверждает, что доминирующей формой является растворимая форма, представленная как свободными ионами, так и неорганическими и органическими соединениями кадмия.

Мониторинг, проведённый нами, показывает, что доля свободных ионов кадмия (незакомплексованных) составляет не менее 69%. Для весенних периодов при сравнении концентрационных уровней неорганических и органических форм отмечается преобладание первой (31–88%), а для осенних периодов – преобладание органической формы (69–100%). Такое высокое содержание органических форм обусловлено тем, что кадмий образует достаточно прочные комплексные соединения с органическими лигандами естественного происхождения.

Разработанная нами схема разделения химических форм кадмия была положена в основу комбинированного метода, позволяющего определять этот элемент с чувствительностью 0,0002 мкг/мл.

Выводы

Таким образом, по итогам проведённой работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработана схема разделения неорганической и органической форм кадмия в поверхностных водах, предусматривающая фильтрацию с использованием фильтра «синяя лента» с диаметром пор ≥ 2 мкм для выделения растворимой и взвешенной форм, концентрирование неорганических форм Cd посредством упаривания до получения «мокрых» солей и экстракцию хлороформом для извлечения из растворимой формы органических и коллоидных частиц размером $\leq 0,45-2$ мкм.

2. Установлено, что в исследуемых объектах доминирующей миграционной формой кадмия является растворимая форма, представленная свободными ионами, неорганическими и органическими соединениями.

3. Для весенних периодов отмечено преобладание неорганических, а для осенних периодов – органических форм кадмия.

References

1. Markelov D.A., Markelov A.A., Mineeva N.I., Grigorieva M.A., Akolzin A.P., Shapovalov D.A., Khutorova A.O. Stability as a mechanism of biosphere protection (biobarrier protection concept) // *Problemy regionalnoy ekologii*. 2016. No. 5. P. 107–115 (in Russian).
2. Davydova S.L., Tarasov V.I. Heavy metals as superpoisonants of the twentieth century. Moskva: Izdatelstvo RUDN, 2002. 140 p. (in Russian).
3. Roeva N.N., Lakoza O.S., Orlovskaya O.A., Chernobrovina A.G., Voronich S.S., Zaitsev D.A., Firsov V.V., Pakhomov D.E. About features of migration of copper, cadmium, and iron in aquatic ecosystems // *Ekologicheskie sistemy i pribory*. 2016. No. 9. P. 3–10 (in Russian).
4. Roeva N.N., Orlovskaya O.A., Zaitsev D.A., Volodkina Y.A., Voronich S.S., Pakhomov D.E. Study of the chemical composition of groundwater and surface water in urbanized areas // *Problemy regionalnoy ekologii*. 2015. No. 3. P. 234–238 (in Russian).
5. Sigel A., Sigel H., Sigel R. Cadmium: from toxicity to essentiality. Springer Science, 2013. 589 p. (Series: Metal Ions in Life Sciences. V. 11).
6. Koren H., Bisesi M.S. Handbook of environmental health, fourth edition. V. II: Pollutant interactions in air, water, and soil. 4th edition. CRC Press, 2002. 804 p.
7. Tutu H. Water quality. In Tech, 2017. 426 p.
8. Roundhill D.M. Extraction of metals from sands and waters. New York: Springer Science + Business Media, 2001. V. XVI. 375 p.
9. Lim B., Jiang M., Yu T., Camargo P.H.C., Xia Y. Nucleation and growth mechanisms for Pd-Pt bimetallic nanodendrites and their electrocatalytic properties // *Nano Res.* 2010. V. 3. No. 2. P. 2272–2275. doi: 10.1007/s12274-010-1010-8
10. Thrift N. Different atmospheres: of Sloterdijk, China, and Site // *Environment and Planning D: Society and Space* 2009. V. 27. No. 1. P. 156–201. doi: 10.1068/d6808
11. Lynden-Bell R.M., Morris S.C., Barrow J.D., Finney J.L. Water and life: the unique properties of H₂O. Taylor and Francis Group, LLC, 2010. 396 p.
12. Younos T., Parece T.E. Sustainable water management in urban environments. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 346 p.
13. Nollet L.M.N. Chromatographic analysis of the environment CRC Press, 2006. 1271 p.
14. Agrawal A., Gopal K. Biomonitoring of water and waste water. Springer, 2013. 178 p.
15. Voronich S.S., Roeva N.N., Baranov A.N., Orlovskaya O.A., Volodkina A.Y., Shadskaya Y.S. About the importance of sampling in quantitative chemical analysis of environmental objects. Part 1. Natural water // *Ekologicheskie sistemy i pribory*. 2014. No. 6. P. 3–12 (in Russian).
16. Fomin G.S. Water. Control of chemical, bacterial and radiation safety according to international standards. Encyclopedic reference book. Moskva: “Protector”, 2000. 848 p. (in Russian).
17. Guidance on sampling for the analysis of wastewater. PND F 12.15.1-08 [Internet resource] <https://techwaterproject.ru/data/documents/pndf-12.15.1-08.pdf> (Accessed: 04.04.2018) (in Russian).
18. State water quality control. Moskva: IPK Izdatelstvo standartov, 2003. 776 p. (in Russian).
19. M 15–2010. General requirements for carrying out quantitative chemical analysis. Recommendations. Ekaterinburg: CJSC “Institut standartnykh obraztsov”, 2010. 10 p. (in Russian).
20. Manual on chemical analysis of surface waters / Ed. A.D. Semenov. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1977. 541 p. (in Russian).

Новые штаммы стрептомицетов как перспективные биофунгициды

© 2021. И. Г. Широких^{1,2}, д. б. н., зав. лабораторией, профессор,
Я. И. Назарова¹, к. б. н., н. с.,
А. В. Бакулина¹, к. б. н., зав. лабораторией,
Р. И. Абубакирова¹, м. н. с.,
¹ФАНЦ Северо-Востока им. Н. В. Рудницкого,
610007, Россия, г. Киров, ул. Ленина, д. 166а,
²Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: irgenal@mail.ru

Исследованы свойства новых штаммов стрептомицетов с высокой антагонистической активностью, изолированных из почвы и ризосферы сельскохозяйственных растений. На основе данных о нуклеотидных последовательностях фрагмента гена 16S рРНК охарактеризовано их филогенетическое положение и потенциал для использования в качестве биофунгицидов: спектр антифунгального действия и фитотоксичность (фиторегуляторное действие). Сделано заключение, что штаммы *Streptomyces antimycoticus* 8A13, *S. castelarensis* A4, *S. alfalfae* 6-IZ-12, *S. anulatus* T-2-20, *S. griseolus* 3-IZ-7, *S. flavogriseus* ТК5 могут рассматриваться как перспективные биоконтрольные агенты против вредоносных грибных инфекций сельскохозяйственных растений, вызываемых грибами из родов *Fusarium*, *Bipolaris* и *Alternaria*. Обоснована необходимость их адресного использования при интродукции в фитоценозы зерновых, бобовых и крестоцветных культур.

Ключевые слова: *Streptomyces*, характеристика штаммов, антифунгальная активность, фитотоксичность, биофунгициды.

New *Streptomyces* strains as promising biofungicides

© 2021. I. G. Shirokikh^{1,2} ORCID: 0000-0002-3319-2729^{*}
Ya. I. Nazarova¹ ORCID: 0000-0002-2945-5282^{*}
A. V. Bakulina¹ ORCID: 0000-0002-5171-2476^{*}
R. I. Abubakirova¹ ORCID: 0000-0002-8526-2733^{*}

¹Federal Scientific Agricultural Center of the North-East named N. V. Rudnitsky,
166a, Lenina St., Kirov, Russia, 610007,
²Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: irgenal@mail.ru

Due to the contamination of crop production and the harmful side effects of chemical fungicides on the environment, the development of biofungicides for plant protection is relevant. Many natural isolates of the genus *Streptomyces* have antagonistic activity against phytopathogenic fungi and bacteria. This indicates the expediency of further searching for antagonistically active representatives among streptomycetes. In this work, the genotypic and phenotypic properties of six new strains of streptomycetes with high antagonistic activity were studied. The strains were isolated from the soils of different natural zones and the rhizosphere of different agricultural plants. Based on the data on the nucleotide sequences of the 16S rRNA gene fragment, the phylogenetic position of natural isolates was determined. Their potential for use as biofungicides is characterized: the spectra of antifungal action and phytotoxicity (phytoregulatory action). It was concluded that the strains of *S. antimycoticus* 8A13, *S. castelarensis* A4, *S. alfalfae* 6-IZ-12, *S. anulatus* T-2-20, *S. griseolus* 3-IZ-7, *S. flavogriseus* ТК5 can be considered as promising biocontrol agents against harmful fungal infections of agricultural plants caused by fungi from the genera *Fusarium*, *Bipolaris*, and *Alternaria*. The necessity of targeted use of biofungicides in the introduction of cereals, legumes and cruciferous crops into the phytocenoses is justified.

Keywords: *Streptomyces*, strain characterization, antifungal activity, phytotoxicity, biofungicides.

Загрязнение растениеводческой продукции, губительные для окружающей среды побочные эффекты химических фунгицидов и быстрое приобретение к ним устойчивости в популяциях фитопатогенов обусловили необходимость разработки биологических препаратов для защиты растений. Ассортимент известных на сегодня биологических средств недостаточен в силу того, что биопрепараты не обладают универсальностью действия, и их эффективность часто зависит от условий среды. В связи с этим актуален поиск эффективных штаммов с новыми антифунгальными свойствами.

Многие представители рода *Streptomyces*, выделенные из почвы, ризосферы и тканей различных видов растений, обладают антагонистической активностью в отношении почвенных грибов и бактерий. Высокая конкурентоспособность стрептомицетов в ризосфере основана на продукции широкого спектра вторичных метаболитов и разнообразии механизмов подавления бактериальных и грибных фитопатогенов. В их числе продукция антибиотиков [1], конкуренция за элементы питания, ингибирование эффектов «quorum sensing» [2, 3], продукция литических ферментов (хитиназы, 1,3-β-глюканазы) [4] и закиси азота [5]. Некоторые штаммы продуцируют сидерофоры, которые хелатируют железо, лишая тем самым другие организмы этого жизненно важного микроэлемента [6]. Часто активный антагонизм стрептомицетов обусловлен синтезом сразу нескольких метаболитов, что затрудняет формирование устойчивости к ним среди фитопатогенов. Некоторые штаммы способны не только избирательно сдерживать развитие и распространение возбудителей

заболеваний, но также стимулировать рост и иммунитет самих растений [7, 8]. В качестве агентов биоконтроля стрептомицеты отличает высокая колонизирующая способность, устойчивость спор к излучениям и высушиванию, временному отсутствию питательных веществ, стрессовым экологическим факторам [9, 10]. Разработаны коммерческие биопрепараты стрептомицетов-антагонистов, такие как «Actinovate» (BioAg Inc., США) на основе *S. lydicus* WYEC108, «Mycostop» (Verdera Oy, Финляндия) на основе *S. griseoviridis* K61, «Actin» (Laboratories India Ltd., Индия) на основе *S. atrovirens*, «Mykocide» (Co. Ltd., Южная Корея) на основе *S. colombiensis* [11]. Всё сказанное свидетельствует о целесообразности дальнейшего поиска среди стрептомицетов антагонистически активных представителей.

Цель работы – определение филогенетического положения и оценка принципиальной возможности применения новых штаммов стрептомицетов с антифунгальной активностью в качестве биофунгицидов.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись штаммы стрептомицетов из почв и ризосферы сельскохозяйственных растений (табл. 1). Филогенетическое положение изолятов определяли на основе анализа фрагментов гена 16S рРНК в НПК «Синтол» (Москва), сопоставляя их с аналогичными фрагментами из базы данных GenBank с использованием пакета программ BLAST (<http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/>). Множественное выравнивание нуклеотидных последовательностей и построение филогенетического дерева осуществляли

Культуры стрептомицетов, использованные в работе
Culture of streptomycetes used in the work

Таблица 1 / Table 1

Вид, штамм Species, strain	Место выделения штамма / Place of strain isolation	
	географический регион geographic region	субстрат substrate
<i>Streptomyces</i> sp. A4	г. Киров (Россия) Kirov (Russia)	ризосфера овса rhizosphere of oats
<i>Streptomyces</i> sp. 8A13		ризосфера табака rhizosphere of tobacco
<i>Streptomyces</i> sp. T-2-20		ризосфера томата rhizosphere of tomato
<i>Streptomyces</i> sp. ТК5		
<i>Streptomyces</i> sp. 6- IZ-12	Эйн-Геди (Израиль) / Ein Gedi (Israel)	почва / soil
<i>Streptomyces</i> sp. 3-IZ-7	берег оз. Кинерет (Израиль) shore of Lake Kinneret (Israel)	

с помощью программы MEGA-X (<http://www.megasoftware.net/>). Для построения филогенетического дерева применяли метод Neighbor-Joining (NJ). Штамм *Rhodococcus rhodochrous* DSM43274T был выбран в качестве outgroup.

Антифунгальную активность определяли методом диффузии в агар. Тест-культурами служили фитопатогенные грибы *Bipolaris sorokiniana* (Sacc.) Shoemaker, *Alternaria alternata* (Fr.) Keissl., *Fusarium* sp. Link, *F. avenaceum* (Fr.) Sacc, *F. oxysporum* Schlechtendahl:Fries, *F. culmorum* (W.G. Sm.) Sacc, *F. proliferatum* (Matsush.) Nirenberg ex Gerlach & Nirenberg и непатогенный микромицет *Trichoderma* sp. Persoon.

Потенциальную фитотоксичность оценивали методом водно-бумажной культуры. Метаболиты получали при выращивании стрептомицетов в жидкой овсяной среде на качалке в течение 6 сут при комнатной температуре. В качестве тест-культур использовали пшеницу яровую (*Triticum aestivum* L.) сорта Приокская, клевер паннонский (*Trifolium pannonicum* L.) Снежок, горчицу сарептскую (*Brassica juncea* L.). Семена замачивали на 20 ч в исходных культуральных жидкостях (КЖ) и при разведении водой 1:10 (КЖ 1:10). В контроле семена замачивали в воде. В рулонных культурах учитывали всхожесть, линейные размеры (высоту побега и длину корня), сухую биомассу проростков. Данные обрабатывали стандартными методами статистики с использованием программы Microsoft Office Excel 2007. В таблицах и на рисунках представлены средние значения из четырёх повторений и их стандартные отклонения.

Результаты и обсуждение

Для разработки новых биопрепаратов большое значение имеет правильная идентификация штаммов стрептомицетов [12]. В связи с развитием филогенетических принципов систематики, порядок Actinomycetales, как и другие бактерии, подвергся существенной таксономической ревизии, в основу которой был положен сравнительный анализ нуклеотидных последовательностей гена 16S рРНК [13]. Однако, в отношении видов рода *Streptomyces* его результаты следует интерпретировать с осторожностью, поскольку сходство генов 16S рРНК не всегда гарантирует достаточно высокий уровень родственности бактериальных геномов [14]. Анализ фрагментов гена 16S рРНК подтвердил, что все исследуемые

культуры являются представителями рода *Streptomyces*, однако только для штаммов А4 и 8А13 в NCBI удалось найти последовательности, принадлежащие культурам с однозначным гено- и фенотипическим соответствием. Ближайшие родственные штаммы, предложенные сервисом BLAST, для этих культур практически совпадали (уровень сходства составил 99,3–99,4%) и являлись представителями видов *S. castelarensis*, *S. hygrosopicus*, *S. rutgersensis*, *S. antimycoticus*. В недавней работе, выполненной с использованием мультилокусного анализа нуклеотидных последовательностей (MLSA) и метода «цифровой» ДНК-ДНК гибридизации (dDDH) полных геномов, предложено объединить виды *S. antimycoticus* и *S. castelarensis* в один с типовым штаммом *S. antimycoticus* – NBRC 12839T [15]. На филогенетическом дереве штаммы А4 и 8А13 вошли в один кластер (рис. 1).

Среди других исследуемых стрептомицетов не удалось выявить штаммы с однозначным гено- и фенотипическим соответствием. Так, среди нуклеотидных фрагментов, выданных BLAST для штамма 6-IZ-12, наиболее близка введённой была последовательность штамма *S. alfalfae* WH70 (MK123445.1) с уровнем сходства 97,88%. Вид *S. alfalfae* описан в качестве нового в 2016 г. [16]. У типового штамма *S. alfalfae* XY25 (NR147713.1) нет полного фенотипического совпадения со штаммом 6-IZ-12, тем не менее, на филогенетическом дереве эти организмы попали в один достоверно выделенный кластер (рис. 1). Для штамма 3-IZ-7 среди 99 предложенных последовательностей с 98,41%-ным сходством была выбрана принадлежащая *S. griseolus* A-249 (LR702045.1), как наиболее соответствующая ему по культурально-морфологическим признакам. На филогенетическом дереве достоверность кластеризации штамма 3-IZ-7 с группой видов, близких к *S. griseolus* A-249 (LR702045.1) составила 93% (рис. 1). Штамм *S. globosus* QT194-9 (MT093344.1), последовательность которого на 99,11% была сходной с Т-2-20, совершенно не соответствовал ему фенотипически. Среди других предложенных последовательностей было два штамма *S. pratensis* INA01182 (MH635266.1) и *S. anulatus* 21405 (JN180225.1) с одинаковым сходством на уровне 99%. Достоверность объединения нуклеотидных последовательностей данных штаммов и Т-2-20 в один кластер составила 71% (рис. 1). Среди них была выбрана последовательность с наименее значимыми фенотипическими отличиями от

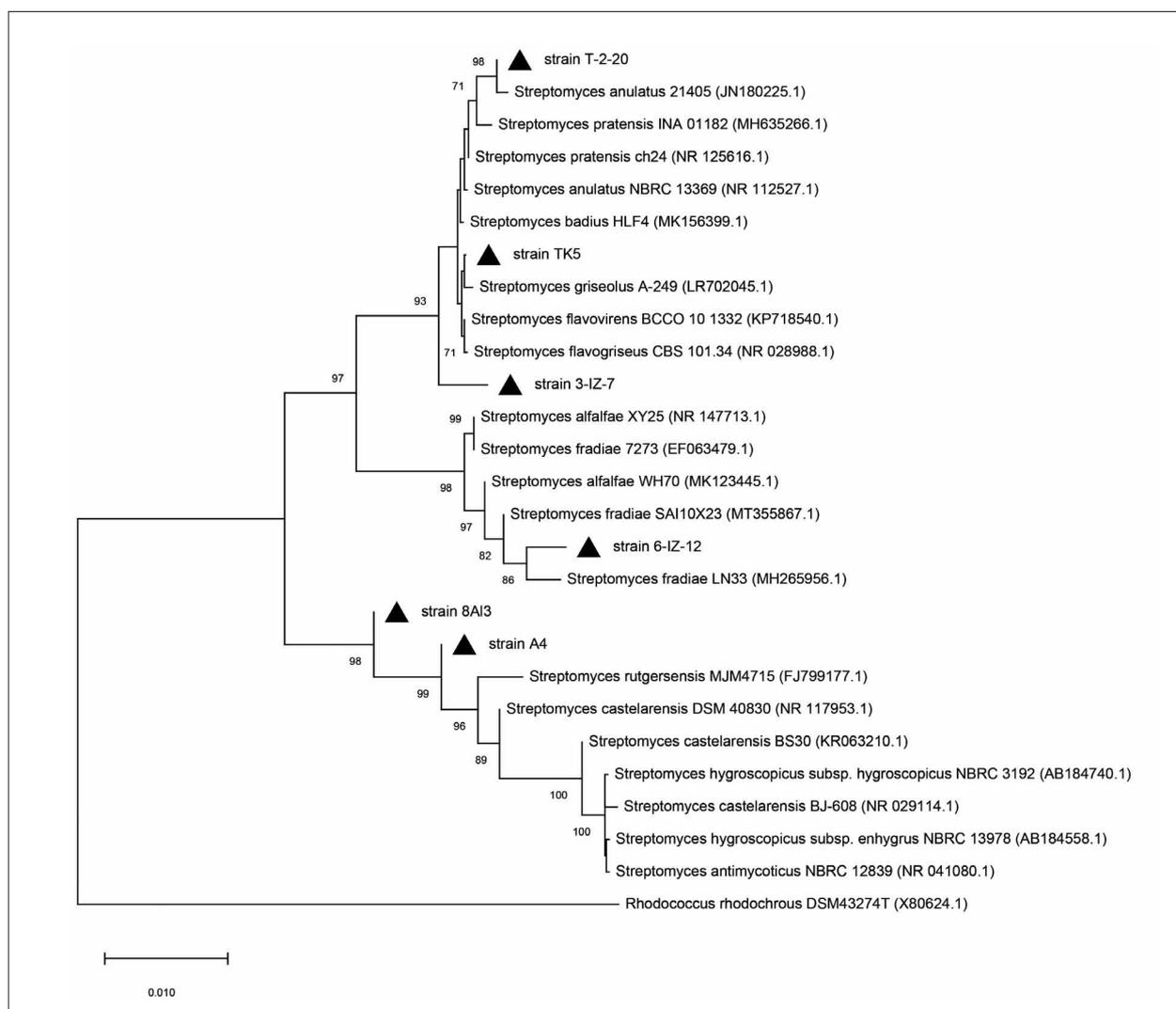


Рис. 1. Филогенетическое дерево на основании последовательностей фрагмента гена 16S рРНК исследуемых штаммов стрептомицетов (отмечены маркером «▲») и их ближайших родственников, найденных сервисом BLAST. В скобках указаны Accession number в Genbank.

Рядом с узлами дерева приведены значения статистической достоверности узлов (выше 60%)

Fig. 1. Phylogenetic tree based on the 16s rRNA gene sequences of the studied streptomycete strains (marked with the “▲” marker) and their closest relatives found by the BLAST service.

The access number in Genbank is shown in parentheses. The values of statistical confidence of nodes (above 60%) are shown next to the tree nodes

T-2-20, принадлежащая штамму *S. anulatus* 21405 (JN180225.1). Для штамма TK5 в NCBI была найдена соответствующая ему на 98,59% последовательность *S. flavogriseus* CBS 101.34 (NR028988.1). Однако фенотипически данные штаммы между собой тоже различались. Филогенетический анализ также не подтвердил тесной близости TK5 с группой видов, близких к *Streptomyces griseolus* A-249 (LR702045.1), куда вошёл штамм *S. flavogriseus* CBS 101.34 (NR028988.1): достоверность кластеризации оказалась ниже порогового значения 60% [14] (рис. 1).

Таким образом, видовая принадлежность культур определена следующим образом: *S. an-*

timycoticus 8A13, *S. castelarensis* A4, *S. alfalfae* 6-IZ-12, *S. anulatus* T-2-20, *S. griseolus* 3-IZ-7, *S. flavogriseus* TK5.

Стрептомицеты различались по ширине антифунгального спектра действия (табл. 2). Наиболее широким спектром отличались *S. castelarensis* A4 и *S. antimycoticus* 8A13, ингибируя рост шести тест-культур, с зонами ингибирования от 23 до 44 мм. Наиболее интенсивно оба штамма подавляли рост грибов *B. sorokiniana*, *A. alternata* и *F. avenaceum* (рис. 2). Обе культуры выделены из ризосферы растений, выращенных на дерново-подзолистой почве умеренной зоны. Изоляты *S. alfalfae* 6-IZ-12 и *S. griseolus* 3-IZ-7 из почвы

Таблица 2 / Table 2

Антифунгальное действие стрептомицетов / Antifungal effect of streptomycetes

Микромицеты Micromycetes	Штаммы стрептомицетов / Streptomyces strains					
	A4	TK5	6-IZ-12	8Al3	3-IZ-7	T-2-20
	диаметр зоны подавления роста, мм/zone of growth inhibition, mm					
<i>Bipolaris sorokiniana</i>	44±0,3	23±0,2	15±0,2	44±0,4	24±0,2	25±0,3
<i>F. proliferatum</i>	23±0,2	0	0	24±0,3	0	0
<i>F. culmorum</i>	32±0,2	24±0,1	0	25±0,3	0	20±0,1
<i>F. avenaceum</i>	35±0,3	0	0	38±0,4	0	18±0,2
<i>Fusarium</i> sp.	0	20±0,1	27±0,3	0	22±0,2	0
<i>F. oxysporum</i>	26±0,1	0	33±0,4	28±0,2	31±0,3	0
<i>Alternaria alternata</i>	40±0,5	25±0,2	21±0,3	40±0,3	21±0,2	0
<i>Trichoderma</i> sp.	28±0,2	12±0	28±0,2	25±0	21±0,1	18±0,1

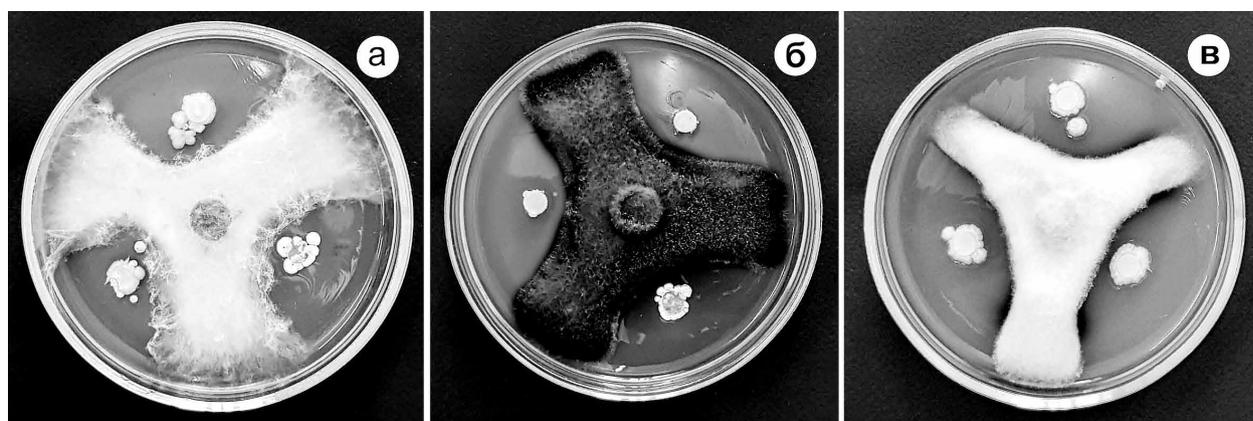


Рис. 2. Антагонистическая активность *S. antimycoticus* 8Al3 в отношении *Fusarium culmorum* (а), *Bipolaris sorokiniana* (б), *Alternaria alternata* (в)
 Fig. 2. Antagonistic activity of *S. antimycoticus* 8Al3 against *Fusarium culmorum* (а), *Bipolaris sorokiniana* (б), *Alternaria alternata* (в)

другой климатической зоны (субтропиков), отличались от них, ингибируя только по четыре тест-культуры, и имели качественно иной набор грибных мишеней: наиболее интенсивно подавляли рост *F. oxysporum*, но не угнетали виды *F. proliferatum*, *F. culmorum* и *F. avenaceum*. Штамм *S. flavogriseus* TK5 был активен в отношении четырёх грибов, но величина зон ингибирования (20–25 мм) значительно уступала аналогичному показателю других стрептомицетов, за исключением *S. anulatus* T-2-20, который подавлял рост *B. sorokiniana*, *F. culmorum* и *F. avenaceum* с диаметром зон ингибирования от 18 до 25 мм. Особо следует отметить действие данных штаммов: каждый из них угнетал рост от двух до четырёх представителей рода *Fusarium*, которые являются одной из важнейших групп продуцентов различных микотоксинов [17]. Накопление фузариозных токсинов (трихотецены, фумонизины и зеараленон) в зерне представляет собой серьёзную проблему для безопасного производства пищевых продуктов. В связи с этим требования к биопрепаратам всё чаще

связывают не только со снижением заболеваемости растений, но и с ограничением накопления микотоксинов в растениеводческой продукции [18].

Наряду с оценкой влияния на организмы-мишени, необходимо учитывать характер воздействия стрептомицетов-антагонистов на нецелевые организмы. Как тест-культуру для этого использовали непатогенный микромицет *Trichoderma* sp. Известно, что грибы этого рода широко используются как коммерческие агенты для контроля фитопатогенов [19]. Тестирование *in vitro* выявило ингибирующее действие стрептомицетов на культуру *Trichoderma* sp., однако величины зон угнетения (от 12 до 28 мм) существенно уступали зонам угнетения фитопатогенных грибов (табл. 2).

Далее изучали эффекты микробных метаболитов на растениях различной таксономической принадлежности – представителях злаковых (*Gramineae*), бобовых (*Fabaceae*) и крестоцветных (*Brassicaceae*) культур. Реакция на обработку семян зависела от вида растения, штамма стрептомицета и разведе-

ния КЖ. *S. alfae* 6-IZ-12 характеризовался слабым, но достоверным стимулирующим действием на прорастание семян пшеницы. В результате обработки исходной КЖ других стрептомицетов всхожесть пшеницы изменилась незначительно, за исключением вариантов с *S. antimycoticus* 8A13 и *S. flavogriseus* ТК5, угнетавших прорастание семян на 17 и 26% соответственно (табл. 3). Ингибирующий эффект этих штаммов при разведении КЖ 1:10 сохранился и появился вновь у *S. griseolus* 3-IZ-7 и *S. alfae* 6-IZ-12, что выразилось в снижении показателей всхожести соответственно на 24 и 18%.

На всхожесть клевера все штаммы, независимо от разведения КЖ, ингибирующего действия не оказали, а обработка семян *S. anulatus* Т-2-20, напротив, увеличила всхожесть на 21% по сравнению с контролем. Всхожесть горчицы сарептской КЖ штаммов *S. anulatus* Т-2-20 и *S. castelarensis* А4 достоверно снизилась. Угнетающее действие нивелировалось при разведении КЖ. *S. castelarensis* 8A13, *S. griseolus* 3-IZ-7 и *S. alfae* 6-IZ-12, напротив, стимулировали прорастание горчицы, а в результате разведения КЖ *S. griseolus* 3-IZ-7 и *S. alfae* 6-IZ-12 всхожесть стала ниже на 28%. Парадоксальный эффект разведения связан, очевидно, с тем, что различные

концентрации некоторых фиторегуляторов по-разному влияют на проницаемость мембран, поступление воды в клетку и активность ферментов [20].

Помимо всхожести, в результате обработки семян КЖ изменялись морфометрические показатели проростков. Растения всех тест-культур в начале онтогенеза существенно снизили показатели линейного роста под влиянием *S. castelarensis* А4 и *S. antimycoticus* 8A13 (рис. 3). При этом биомасса проростков пшеницы и горчицы (под действием штамма *S. castelarensis* А4) также уменьшилась, тогда как биомасса проростков клевера не изменилась (табл. 3). В результате разведения КЖ 1:10 штамм *S. antimycoticus* 8A13 утратил фитотоксичность, а штамм *S. castelarensis* А4 сохранил её только в отношении проростков пшеницы и горчицы. Все штаммы, за исключением *S. alfae* 6-IZ-12, способствовали достоверному увеличению длины корня (рис. 3, в и г) и биомассы проростков клевера при обработке семян КЖ 1:10 (табл. 2). По отдельным морфометрическим показателям проростки пшеницы проявили также чувствительность к КЖ штаммов ТК5, Т-2-20, 3-IZ-7 и 6-IZ-12, а проростки клевера – к 3-IZ-7, которая ослаблялась при КЖ 1:10. В результате обработки семян как исходной, так и разбавленной КЖ

Таблица 3 / Table 3

Влияние стрептомицетов-антагонистов на всхожесть семян и биомассу проростков
Effect of streptomycete strains on seed germination and seedling biomass of taxonomically different plants

Штамм Strain	<i>Triticum aestivum</i> L.		<i>Trifolium pannonicum</i> L.		<i>Brassica juncea</i> L.	
	КЖ CL	КЖ 1:10 CL 1:10	КЖ CL	КЖ 1:10 CL 1:10	КЖ CL	КЖ 1:10 CL 1:10
Всхожесть, % / Germination of seeds, %						
Контроль Control	87±2,0	82±6,9	77±5,2	64±10,3	43±3,8	67±10,4
А4	91±2,0	69±8,2	74±3,8	79±2,5	12±2,0*	54±10,3
8A13	80±5,7*	66±7,7*	82±5,03	80±8,2	61±5,7*	66±8,5
Т-2-20	81±5,0	84±5,7	94±8,2*	74±4,2	36±3,3*	64±2,5
ТК5	71±5,9*	66±8,3*	79±2,0	79±10,3	45±3,8	54±11,1
6-IZ-12	95±5,0	67±6,0*	75±3,8	71±19,3	50±2,3*	49±4,8
3-IZ-7	90±7,6	62±1,5*	81±3,0	74±4,8	70±4,0*	49±4,8
Биомасса проростков, г / Biomass of seedlings, g						
Контроль Control	0,35±0,01	0,24±0,02	0,05±0,01	0,03±0,01	0,05±0,01	0,08±0,01
А4	0,30±0,03	0,18±0,02	0,04±0,01	0,04±0,01	0,02±0	0,05±0,01
8A13	0,22±0,03	0,22±0,02	0,05±0,01	0,05±0,01	0,06±0,01	0,07±0,01
Т-2-20	0,25±0,03	0,23±0,03	0,05±0,01	0,04±0,01	0,03±0,01	0,07±0,01
ТК5	0,22±0,05	0,19±0,01	0,06±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01	0,06±0,01
6-IZ-12	0,32±0,03	0,22±0,03	0,05±0,01	0,03±0,01	0,04±0,1	0,04±0,01
3-IZ-7	0,29±0,03	0,21±0,04	0,04±0,01	0,05±0,01	0,06±0,1	0,04±0,01

Примечание: * – различия с контролем достоверны при $p \leq 0,05$.
Note: * – differences with control are significant at $p \leq 0,05$.

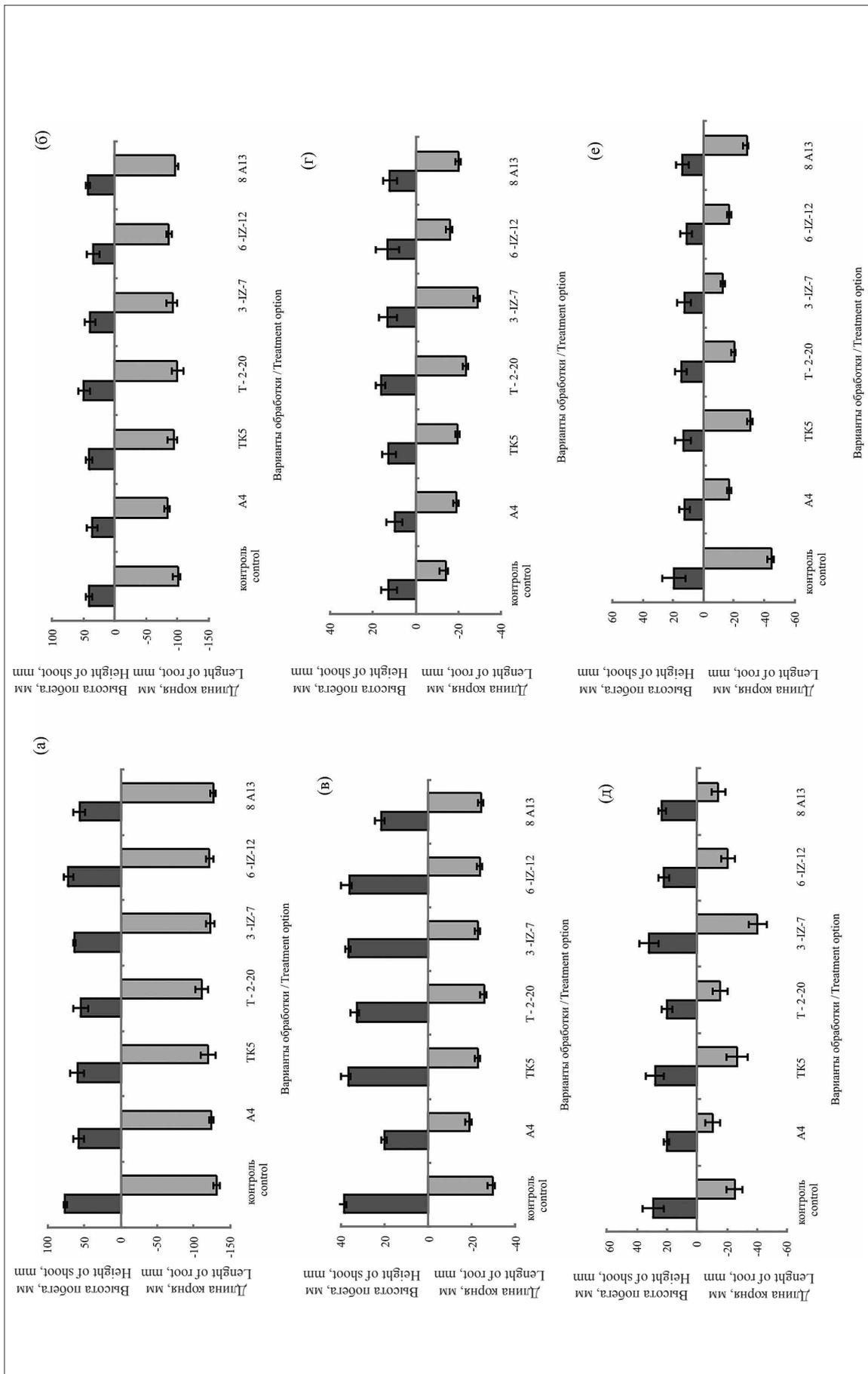


Рис. 3. Показатели линейного роста проростков пшеницы (а, б), клевера паннонского (в, г) и горчицы сарептской (д, е) в зависимости от обработки семян ГЖ стрептомицетов: исходной (а, в, д), в разведении водой 1:10 (б, г, е) / Fig. 3. Indicators of linear growth of wheat (а, б), Pannonian clover (в, г) and Sarepta mustard (д, е) seedlings depending on the treatment of seeds with streptomycetes' cultural liquid: initial (а, в, д), in water dilution 1:10 (б, г, е)

штамма Т-2-20 снизились линейные размеры проростков горчицы (рис. 3). Остальные эффекты попарных взаимодействий стрептомицетов с тест-растениями оценивались как недостоверные ($p \leq 0,05$).

Заключение

В целом штаммы-кандидаты на роль биофунгицидов обладали гораздо более выраженной антифунгальной активностью, чем фитотоксическим действием. Избирательность ингибирующего и стимулирующего действия их метаболитов, а также выявление парадоксальных дозовых эффектов в отношении отдельных культур обуславливают необходимость более детального изучения влияния новых штаммов на протяжении всего периода вегетации растений, с учётом выхода хозяйственной части растительной продукции. Компенсация фитоингибирующего эффекта возможна путём корректировки рабочей дозы, а также адресного использования биофунгицидов в посевах культур, не проявивших чувствительности к данному биоконтрольному агенту.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0767-2019-0090.

References

- Ulloa-Ogaz A.L., Muñoz-Castellanos L.N., Nevárez-Moorillón G.V. Biocontrol of phytopathogens: Antibiotic production as mechanism of control // The battle against microbial pathogens: basic science, technological advances and educational programs / Ed. A. Méndez-Vilas. Formatex, 2015. P. 305–309.
- Kang J.E., Han J.W., Jeon B.J., Kim B.S. Efficacies of quorum sensing inhibitors, piericidin A and glucopiericidin A, produced by *Streptomyces xanthocidicus* KPP01532 for the control of potato soft rot caused by *Erwinia carotovora* subsp. *atroseptica* // Microbiological Research. 2016. V. 184. P. 32–41. doi: 10.1016/j.micres.2015.12.005
- Li Y., Kong L., Shen J., Wang Q., Liu Q., Yang W., You D. Characterization of the positive SARP family regulator PieR for improving piericidin A1 production in *Streptomyces piomogeeus* var. *hangzhouwanensis* // Synthetic and systems biotechnology. 2019. V. 4. No. 1. P. 16–24. doi: 10.1016/j.synbio.2018.12.002
- Chater K.F., Biro S., Lee K.J., Palmer T., Schrempf H. The complex extracellular biology of *Streptomyces* // FEMS microbiology reviews. 2010. V. 34. P. 171–198. doi: 10.1111/j.1574-6976.2009.00206.x
- Cohen M.F., Mazzola M. Resident bacteria, nitric oxide emission and particle size modulate the effect of *Brassica napus* seed meal on disease incited by *Rhizoctonia solani* and *Pythium* spp. // Plant and Soil. 2006. V. 286. No. 1–2. P. 75–86. doi: 10.1007/s11104-006-9027-1
- Getha K., Vikineswary S., Wong W.H., Seki T., Ward A., Goodfellow M. Evaluation of *Streptomyces* sp. strain g10 for suppression of *Fusarium* wilt and rhizosphere colonization in pot-grown banana plantlets // Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. 2005. V. 32. No. 1. P. 24–32. doi: 10.1007/s10295-004-0199-5
- Vatsa-Portugal P., Aziz A., Rondeau M., Villaume S., Morjani H., Clément C., Ait Barka E. How *Streptomyces anulatus* primes grapevine defenses to cope with gray mold: A study of the early responses of cell suspensions // Frontiers in Plant Science. 2017. V. 8. P. 1043. doi: 10.3389/fpls.2017.01043
- Vijayabharathi R., Gopalakrishnan S., Sathya A., Kumar M.V., Srinivas V., Mamta S. *Streptomyces* sp. as plant growth-promoters and host-plant resistance inducers against *Botrytis cinerea* in chickpea // Biocontrol Science and Technology. 2018. V. 28. No. 12. P. 1140–1163. doi: 10.1080/09583157.2018.1515890
- Wink J., Mohammadipanah F. Biology and biotechnology of Actinobacteria // International Publishing / Ed. J. Hamed. Berlin: Springer, 2017. P. 395. doi: 10.1007/978-3-319-60339-1
- Olanrewaju O.S., Babalola O.O. *Streptomyces*: implications and interactions in plant growth promotion // Applied Microbiology and Biotechnology. 2019. V. 103. No. 3. P. 1179–1188. doi: 10.1007/s00253-018-09577-y
- Vurukonda S.S.K.P., Giovanardi D., Stefani E. Plant growth promoting and biocontrol activity of *Streptomyces* spp. as endophytes // International Journal of Molecular Sciences. 2018. V. 19. No. 4. P. 952. doi: 10.3390/ijms19040952
- Chaves J.V., Ojeda C.P.O., da Silva I.R., de Lima Procopio R.E. Identification and phylogeny of *Streptomyces* based on gene sequences // Research Journal of Microbiology. 2018. V. 13. P. 13–20. doi: 10.3923/jm.2018.13.20
- Olsen G.J., Woese C.R. Ribosomal RNA: a key to phylogeny // The FASEB Journal. 1993. V. 7. No. 1. P. 113–123. doi: 10.1096/fasebj.7.1.8422957
- Labeda D.P., Goodfellow M., Brown R., Ward A.C., Lanoot B., Vannanneyt M., Tamura T. Phylogenetic study of the species within the family *Streptomycetaceae* // Antonie Van Leeuwenhoek. 2012. V. 101. No. 1. P. 73–104. doi: 10.1007/s10482-011-9656-0
- Komaki H., Tamura T. Reclassification of *Streptomyces castelarensis* and *Streptomyces sporoclivatus* as later heterotypic synonyms of *Streptomyces antimycoticus* // International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. 2020. V. 70. No. 2. P. 1099–1105. doi: 10.1099/ijsem.0.003882
- She W., Sun Z., Yi L., Zhao S., Liang Y. *Streptomyces alfalfae* sp. nov. and comparisons with its closest taxa *Streptomyces silaceus*, *Streptomyces flavofungini* and *Streptomyces intermedius* // International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. 2016. V. 66. No. 1. P. 44–49. doi: 10.1099/ijsem.0.000671

17. Moretti A., Susca A., Mulé G., Logrieco A.F., Proctor R.H. Molecular biodiversity of mycotoxigenic fungi that threaten food safety // International Journal of Food Microbiology. 2013. V. 167. No. 1. P. 57–66. doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2013.06.033

18. Colombo E.M., Kunova A., Cortesi P., Saracchi M., Pasquali M. Critical assessment of *Streptomyces* spp. Able to control toxigenic *Fusaria* in cereals: a literature and patent review // International Journal of Molecular Sciences. 2019. V. 20. No. 24. P. 6119. doi: 10.3390/ijms20246119

19. Lorito M., Woo S.L. *Trichoderma*: a multi-purpose tool for integrated pest management // Principles of plant-microbe interactions. Springer, Cham, 2015. P. 345–353. doi: 10.1007/978-3-319-08575-3_36

20. Trevisan S., Botton A., Vaccaro S., Vezzaro A., Quaggiott S., Nardi S. Humic substances affect *Arabidopsis* physiology by altering the expression of genes involved in primary metabolism, growth and development // Environmental and Experimental Botany. 2011. V. 74. P. 45–55. doi: 10.1016/j.envexp-bot.2011.04.017

Оценка биодоступности хелатного цинка в различных типах почвы

© 2021. А. В. Сазанов, к. б. н., руководитель Центра компетенций, доцент,
Е. В. Товстик, к. б. н., доцент, с. н. с.,
В. А. Козвонин, к. м. н., с. н. с., А. А. Казакова, студент,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: awsz@mail.ru; tovtstik2006@inbox.ru

Преимущество использования хелатных форм удобрений, по сравнению с неорганическими солями, основано на их фитодоступности. Выбор цинка для биообогащения растительной продукции обусловлен, в первую очередь, его положительным регуляторным действием на иммунную систему человека, что играет значимую роль в сложившихся условиях пандемии SARS-CoV-2 (COVID-19). Получаемое растительное сырье может быть использовано как в пищевой промышленности, так и для производства биологически активных добавок. Опыт по биообогащению (биофортификации) проростков ячменя цинком проводили в лабораторных условиях. Для биообогащения использовали микроудобрение «Хелат цинка» (ЭДТА Zn 15%) в дозе 170 и 1700 мг/кг. Удобрение вносили в виде раствора в дерново-подзолистые и серые лесные почвы, одновременно с высеванием предварительно пророщенных семян ячменя сорта Белгородский 100. В опыте использовали почвы, характеризующиеся разной реакцией среды ($pH_{KCl} = 4,2-5,6$); уровнем содержания органического вещества (1,3–5,6%); обеспеченностью фосфором (21,2–708,1 мг/кг); а также исходным уровнем содержания подвижных соединений цинка (1,9–4,5 мг/кг). Наибольшую численность среди определяемых эколого-трофических групп микроорганизмов в экспериментальных почвах имели олигокарбофилы. Их численность варьировала в пределах десятков млн КОЕ/г. По обогатённости аммонификаторами почвы входили в категорию «богатых» и «очень богатых»; олигокарбофилами – «средних» и «богатых». Использование хелата цинка в дозе 1700 мг/кг, независимо от исходного уровня плодородия почвы, позволило получить проростки ячменя, концентрация цинка в которых составила 26,7–50,2 мг/кг. Доза удобрения 1700 мг/кг привела к превышению ПДК подвижных соединений цинка в почве, однако, в условиях краткосрочного выращивания, угнетения накопления биомассы проростками ячменя не происходило. Концентрация цинка в проростках при внесении хелатного удобрения в дозе 170 мг/кг отличалась от контроля (5,8–9,2 мг/кг) в значительно меньшей степени (5,7–19,5 мг/кг), чем в дозе 1700 мг/кг. Эффективность применения хелатной формы цинка на менее плодородных почвах в большей степени определялась его дозой. На фоне увеличения концентрации цинка в проростках ячменя при внесении удобрения отчётливо прослеживали закономерность в снижении интенсивности аккумуляции цинка в растениях.

Ключевые слова: цинк, хелатные удобрения, биофортификация, ячмень.

Assessment of the bioavailability of chelated zinc in various soil types

© 2021. A. V. Sazanov ORCID: 0000-0002-6934-3330, E. V. Tovstik ORCID: 0000-0003-1861-6076,
V. A. Kozvonin ORCID: 0000-0002-2447-6949, A. A. Kazakova ORCID: 0000-0001-8109-7964
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: awsz@mail.ru; tovtstik2006@inbox.ru

The advantage of using chelated forms of fertilizers over inorganic salts based on their phyto-availability. The choice of zinc for biofortification of plant products is primarily due to its positive regulatory effect on the human immune system, which plays a significant role in the current conditions of the SARS-CoV-2 (COVID-19) pandemic. The obtained plant raw materials can be used both in the food industry and for the production of dietary supplements. The experiment of zinc biofortification of barley seedlings was conducted in vitro. The microfertilizer "Zinc Chelate" (EDTA Zn 15%) at a dose of 170 and 1700 mg/kg was used for biofortification. The fertilizer was applied in the form of a solution in sod-podzolic and gray forest soils, simultaneously with the planting of pre-sprouted barley seeds of the "Belgorodskiy" variety. Soils with different acidity ($pH_{KCl} = 4.2-5.6$), organic matter content (1.3–5.6%), providing phosphorus (21.2–708.1 mg/kg) and the initial level of mobile zinc compounds (1.9–4.5 mg/kg) were used in the experiment. Oligocarbophils were the largest number among the determined ecological-trophic groups of microorganisms in the experimental soils. Their

number varied within tens of million CFU/g. Soils were in the category of “rich” and “very rich” by enrichment with ammonifiers, and “medium” and “rich” with oligocarbo-philes. The use of zinc chelate at a dose of 1700 mg/kg, regardless of the initial level of soil fertility, allowed to obtain barley seedlings with a zinc concentration of 26.7–50.2 mg/kg. The fertilizer dose of 1700 mg/kg led to an excess of the MPC of mobile zinc compounds in the soil, however under conditions of short-term cultivation there was no inhibition of biomass accumulation by barley seedlings. The zinc concentration in seedlings when applying chelated fertilizer at a dose of 170 mg/kg differed from the control (5.8–9.2 mg/kg) much less (5.7–19.5 mg/kg) than at the dose of 1700 mg/kg. The effectiveness of the chelated form of zinc on less fertile soils was largely determined by its dose. Against the background of an increase in the concentration of zinc in barley seedlings upon application of fertilization, a pattern in a decrease in the intensity of zinc accumulation in plants was clearly traced.

Keywords: zinc, chelated fertilizers, biofortification, barley.

Цинк относится к числу эссенциальных микроэлементов, отсутствие которых приводит к тяжёлым нарушениям в состоянии здоровья людей [1]. От адекватного уровня потребления цинка зависит формирование и функционирование центральной нервной системы, так как элемент выполняет нейротрансмиттерную функцию [2, 3]. В настоящее время особо стоит отметить роль цинка для иммунной системы человека. Дефицит данного микроэлемента вызывает расстройство как клеточного, так и гуморального звеньев иммунитета, что связано с нарушением дифференцировки Т- и В-лимфоцитов, снижением продукции иммуноглобулинов, недостаточной активностью системы комплемента. Именно по данной причине цинксодержащие препараты включены в действующие протоколы по профилактике и лечению коронавирусной инфекции [4].

Особенностью метаболизма цинка является отсутствие возможности его депонирования в организме, что обуславливает необходимость ежедневного поступления микроэлемента в организм человека. Усреднённые значения необходимого ежедневного потребления варьируют от 7 до 15 мг/сут., что не всегда достигается существующим рационом питания населения. Данное состояние гипоцинкемии является значимой проблемой не только в развивающихся странах, но и в развитых, в том числе и в России [5].

Для предотвращения развития дефицита цинка рекомендуется употреблять биообогащённые цинком продукты, в том числе зерновые [6]. Кроме этого возможен приём биологически активных добавок (БАД), в которых микроэлемент с запасом перекрывает суточные потребности в нём. Биологически активные добавки могут включать в себя как искусственно синтезированные химическим путём компоненты, так и полученные из натурального сырья, выращенного с применением биофортификационных методов [7–9]. В практике зерновых культур наиболее часто для биообогащения продукции микроэлементами используют удобрения на

основе различных хелатирующих агентов [10–11]. Поскольку уровень поглощения цинка растениями зависит от агрохимических свойств почвы, для определения целесообразности включения в программу агрономической биофортификации того или иного микроудобрения необходимо дать комплексную оценку поведения микроэлемента в разных типах почвы [12–13].

Цель работы – оценка влияния почвенных факторов (рН солевой вытяжки, содержание органического вещества и фосфора) на биодоступность цинка для растений ячменя.

Объекты и методы исследования

Для исследования были взяты образцы двух типов почв, отобранные на агроучастках в различных регионах России. Дерново-подзолистая: 1 – Республика Коми; 2 – Кировская область; 3 – Марий Эл, а также и серая лесная почва: 4 – Нижегородская область; 5 – Чувашская республика. Участки пробобора почв располагались во второй (1), третьей (2), четвертой климатической зоне (3, 4, 5). Согласно территориальному разграничению природных зон России, они относились к зоне тайги (1, 2) и смешанных лесов (3, 4, 5).

Агрохимический анализ проб почвы выполняли по общепринятым методикам согласно ГОСТ 26483-85, 26213-91, Р 54650-2011. Кислотность солевой вытяжки из проб почвы (pH_{KCl}) определяли потенциометрическим методом в почвенной суспензии, полученной при обработке почвы 1М раствором KCl; органическое вещество по Тюрину ($C_{орг.}$); концентрацию подвижных соединений фосфора по Кирсанову (P_2O_5). Степень обогащённости почвы микроорганизмами (МО) определяли путём посева из разведений почвенных суспензий на плотные питательные среды. Бактерии, мобилизующие органические источники азота, учитывали на мясо-пептонном агаре (МПА); бактерии (в том числе актиномицеты), утилизирующие минеральные источники азота – на крахмал-аммиачном

агаре (КАА); олигокарбофильные МО – на «голодном» агаре (ГА) [14].

Эксперимент по оценке биодоступности хелатного цинка проводили в лабораторных условиях ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, естественная освещённость). Продолжительность опыта составила 14 сут.

В качестве тестового растения использовали ячмень (*Hordeum vulgare* L.) сорта Белгородский 100. Для биообогащения ячменя применяли микроудобрение «Хелат цинка» (ЭДТА Zn 15%). Внесение удобрения в почву производили в виде раствора в дозах, соответствующих 170 и 1700 мг/кг. Расчёт минимального количества вносимого удобрения опирался на рекомендации по применению микроудобрений при корневой подкормке и был направлен на восполнение дефицита цинка в почве. Одновременно с внесением удобрения высаживали в почву предварительно пророщенные на дистиллированной воде семена ячменя (100 шт.). Контролем служил вариант без внесения удобрения. Повторность опыта трёхкратная.

По окончании опыта определяли содержание цинка в почве и проростках ячменя методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Спектр-5-4» [15]. Предварительная подготовка проб для исследования заключалась в обработке почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором (рН 4,8), проростки ячменя подвергали сухой минерализации. На основании полученных данных о содержании цинка в почве и растениях рассчитывали индекс аккумуляции цинка (отношение содержания цинка в сухой биомассе растения к содержанию его подвижных форм в почве).

Статистические исследования проводили с помощью программного обеспечения MS Excel. Для определения основных эффектов и взаимодействий различных параметров был произведён расчёт коэффициента корреляции (r).

Результаты и обсуждение

Известно, что эффективность традиционных цинковых удобрений в почве зависит от целого комплекса почвенных факторов. Один из них – реакция почвенной среды. Значения рН солевой вытяжки, полученные для дерново-подзолистых и серых лесных почв, варьировали от 4,2 до 5,6 ед. (табл. 1).

Сильнокислую реакцию солевой вытяжки ($\text{pH}_{\text{KCl}} < 4,5$) зарегистрировали в пробе почвы, отобранной на участке № 1, наименее кислую (близкую к нейтральной; $\text{pH}_{\text{KCl}} > 5,6$) – № 5. Остальные почвенные образцы характеризовались слабокислой реакцией среды (5,1–5,5 ед.).

Наряду с кислотностью, важным фактором, определяющим эффективность удобрений, выступает содержание органического вещества. Считается, что цинк, вступая в обменные реакции с гумусовыми кислотами, способен закрепляться в почве за счёт образования малорастворимых комплексных соединений [16]. По результатам проведённых исследований массовая доля органического вещества в исследованных пробах варьировала от 1,3 до 5,6%. Наименьшим содержанием органического вещества характеризовался образец, имеющий более кислую реакцию солевой вытяжки (дерново-подзолистая почва участка № 1), наибольшим – менее кислую (серая лесная почва участка № 5). Следует отметить, что содержание органического вещества, не менее 2,5%, является благоприятным для развития ячменя [17].

Известно, что растворимость соединений цинка снижается при наличии в почвенном растворе фосфатов. При этом высокие концентрации фосфора в тканях растений снижают физиологическую доступность цинка для растений [18]. Анализ почвы позволил установить, что все исследуемые пробы, за исключением почвы, отобранной на участке

Таблица 1 / Table 1

Основные физико-химические показатели почв
Main physical and chemical indicators of soils

Тип почвы Soil type	№ участка Site No.	Показатель / Indicator		
		pH_{KCl}	$\text{C}_{\text{орг.}}$, % organic carbon, %	P_2O_5 , мг/кг / mg/kg
Дерново-подзолистая почва Sod-podzolic soil	1	4,2±0,1	1,6±0,3	21,2±7,5
	2	5,5±0,1	1,3±0,2	101,5±20,3
	3	5,4±0,1	2,1±0,4	610,3±120,1
Серая лесная почва Gray forest soil	4	5,4±0,1	1,4±0,3	324,8±64,9
	5	5,6±0,1	5,6±0,6	708,1±141,6

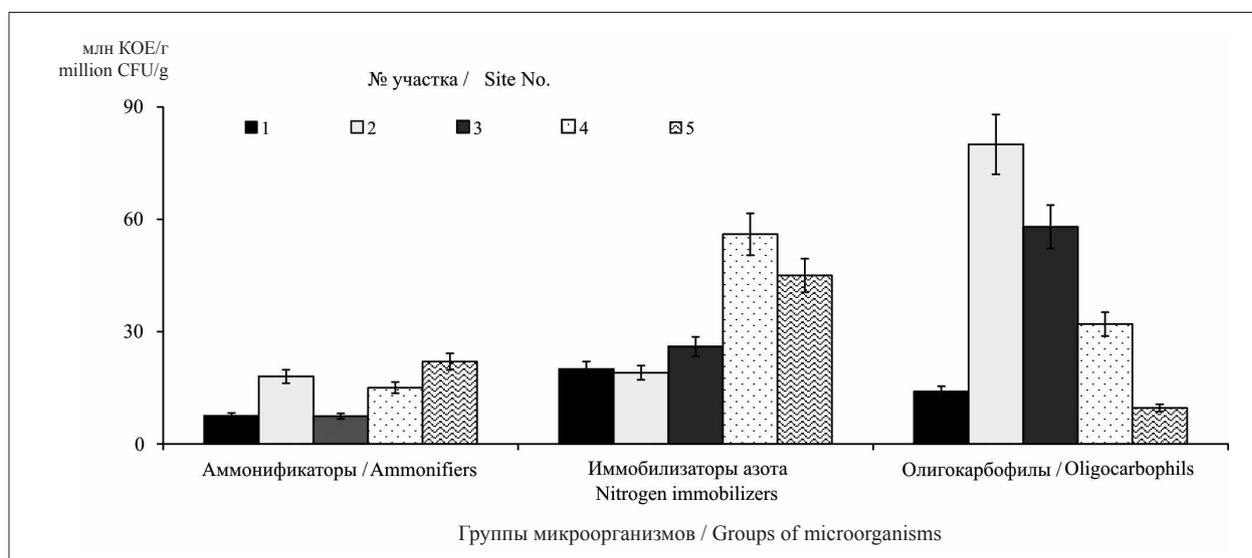


Рис. 1. Численность микроорганизмов различных эколого-трофических групп в почвах, отобранных на разных участках
 Fig. 1. Number of microorganisms of different ecological-trophic groups in soils selected at different sites

Таблица 2 / Table 2

Содержание подвижных соединений цинка в почве, мг/кг
 Content of mobile zinc compounds in soil, mg/kg

Тип почвы Soil type	№ участка Site No.	Хелат цинка, мг/кг / Zinc Chelate, mg/kg		
		0	170	1700
Дерново-подзолистая почва Sod-podzolic soil	1	1,9±0,2	14,2±1,7	172,3±20,7
	2	4,5±0,5	21,9±2,6	155,8±18,7
	3	3,6±0,4	13,9±1,7	149,1±17,9
Серая лесная почва Gray forest soil	4	3,4±0,4	14,7±1,8	189,3±22,7
	5	2,9±0,4	9,9±1,2	115,4±13,9

№ 1 (< 25 мг/кг), характеризуются высоким содержанием фосфора (> 100 мг/кг).

В процессе жизнедеятельности различные группы МО способны выделять в почвенную среду физиологически активные соединения, способствующие переводу одних элементов в подвижную форму, наоборот. В связи с этим, рассматривали структуру микробных сообществ почв. Наибольшую численность среди определяемых эколого-трофических групп МО имели олигокарбофилы (рис. 1).

В разных типах почв численность представителей этой эколого-трофической группы МО варьировала в пределах десятков млн КОЕ/г. Все образцы, за исключением дерново-подзолистой почвы, отобранной на участках №№ 2 и 3, по степени обогащённости МО, усваивающими минеральные источники азота, относились к «очень богатым» (более 21 млн КОЕ/г). Численность аммонификаторов и олигокарбофильных МО, учитываемых соответственно на среде МПА и ГА, варьировало в почвах в пределах двух порядков. По обогащённости аммонификаторами

дерново-подзолистые почвы участков №№ 1 и 3 входили в категорию «богатых». Остальные исследуемые почвы – «очень богатых». Численность олигокарбофилов была наименьшей в серой лесной почве, отобранной на участке № 5 (средняя обогащённость) и в дерново-подзолистой почве – на участке № 1 (богатая).

Исходный уровень содержания подвижных форм цинка в почвах, формирующихся в разных природно-климатических зонах, варьировал в пределах одного порядка (1,9–4,5 мг/кг) (табл. 2).

Для всех исследованных проб почвы уровень обеспеченности подвижными соединениями цинка находился на среднем уровне (2,1–5,0 мг/кг), за исключением пробы почвы, отобранной на участке № 1 (< 2 мг/кг – низкая обеспеченность).

В настоящее время актуальность использования пророщенных семян ячменя в качестве источника пищевых и биологически активных веществ не вызывает сомнения [19]. Обсуждается возможность использования проросшего ячменя для производства пита-

Таблица 3 / Table 3

Содержание цинка в проростках ячменя (мг/кг сырого веса) (в числителе) и индекс аккумуляции элемента (в знаменателе) / Zinc content in barley seedlings (mg/kg wet weight) (in the numerator) and the accumulation index of the element (in the denominator)

Тип почвы Soil type	№ участка Site No.	Хелат цинка, мг/кг / Zinc Chelate, mg/kg		
		0	170	1700
Дерново-подзолистая почва Sod-podzolic soil	1	$\frac{5,9 \pm 0,6}{30}$	$\frac{5,7 \pm 0,6}{4}$	$\frac{26,7 \pm 2,7}{1}$
	2	$\frac{6,3 \pm 0,6}{13}$	$\frac{6,5 \pm 0,7}{3}$	$\frac{27,4 \pm 2,7}{2}$
	3	$\frac{9,2 \pm 0,9}{16}$	$\frac{8,2 \pm 0,2}{6}$	$\frac{40,3 \pm 4,0}{3}$
Серая лесная почва Gray forest soil	4	$\frac{5,8 \pm 0,6}{17}$	$\frac{19,5 \pm 1,9}{10}$	$\frac{50,2 \pm 5,0}{3}$
	5	$\frac{5,9 \pm 0,6}{21}$	$\frac{7,4 \pm 0,7}{8}$	$\frac{50,2 \pm 5,0}{5}$

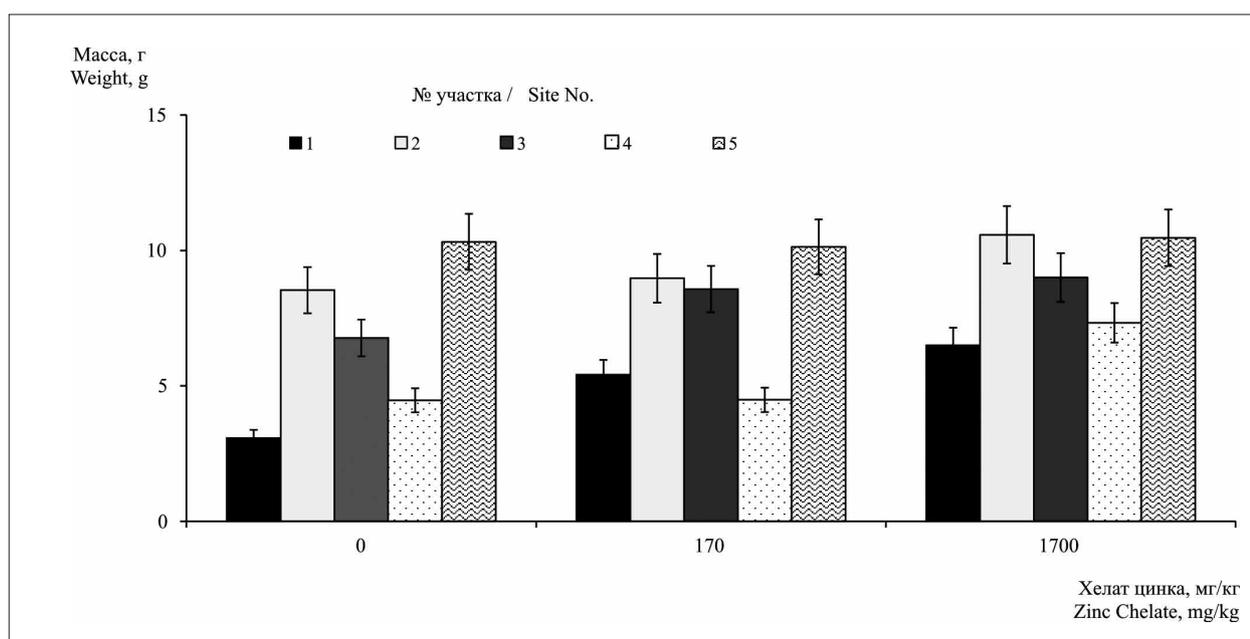


Рис. 2. Биомасса проростков ячменя при выращивании в почвах, отобранных на разных участках
Fig. 2. Biomass of barley seedlings in soils selected at different sites

тельной муки с высокими антиоксидантными свойствами и низким гликемическим индексом [20]. Биообогащение проростков ячменя цинком может повысить усвоение микроэлементов человеком, так как во время обработки зерна часть микроэлементов теряется за счёт удаления оболочек.

Внесение хелатного удобрения в почву позволило повысить содержание доступного для растений цинка. В среднем увеличение содержания подвижных соединений цинка в почве относительно исходного уровня независимо от типа почвы, при норме удобрения 170 мг/кг составило 11,7 мг/кг, при норме 1700 мг/кг – 141,4 мг/кг и превысило ПДК (23 мг/кг). Наименьшее содержание под-

вижных соединений цинка в почве при дозах удобрения 170 и 1700 мг/кг отмечали в менее богатой органическим веществом дерново-подзолистой почве, характеризующейся более кислой реакцией солевой вытяжки.

С увеличением концентрации подвижных соединений цинка в почве отмечали рост содержания цинка в проростках ячменя ($r = 0,99$). Валовое содержание цинка в проростках контрольного варианта варьировало от 5,8 до 9,2 мг/кг (табл. 3).

Согласно действующим методическим указаниям (МУК 4.1.1501-03), ПДК цинка в свежих растительных продуктах составляет 10 мг/кг. При анализе данных по содержанию цинка в проростках ячменя, установлено,

что во всех пробах контрольного варианта и пробах с дозой удобрения 170 мг/кг, уровень цинка не превышал ПДК, за исключением одной пробы (участок № 4). Внесение дозы 1700 мг/кг привело к увеличению концентрации цинка в проростках в 3,9–8,7 раза по сравнению с контролем, превышение ПДК составило 2,6–5,0 раза.

Расчёт индекса аккумуляции позволил установить специфику потенциальной доступности цинка, зависящую от дозы вносимого удобрения и не зависящей от типа почвы. На фоне увеличения концентрации цинка в проростках ячменя при внесении удобрения отчётливо прослеживали закономерность в снижении интенсивности аккумуляции цинка растениями.

В отличие от содержания цинка в проростках, их биомасса не всегда зависела от дозы вносимого удобрения. При этом доза удобрения 1700 мг/кг в условиях краткосрочного выращивания не оказала токсичного действия на ячмень (рис. 2).

Отчётливая зависимость биомассы от дозы удобрения прослеживалась на менее плодородной и наиболее кислой почве. Наибольшая масса проростков получена на более богатой органическим веществом серой лесной почве, характеризующейся менее кислой реакцией солевой вытяжки (участок № 5). Связать различия в накоплении цинка проростками и их биомассой в различных типах почв не удалось.

Заключение

Использование хелатной формы цинка в дозе 170 мг/кг не привело к значительному увеличению концентрации цинка в проростках ячменя (5,7–19,5 мг/кг). Применение удобрения в дозе 1700 мг/кг позволило провести биообогащение проростков ячменя цинком до уровня 26,7–50,2 мг/кг, при этом в почве регистрировали превышение ПДК подвижных соединений цинка. Превышение ПДК цинка в проростках (10 мг/кг) при дозе удобрения 1700 мг/кг не вызвало снижения накопления биомассы проростками ячменя. Уровень аккумуляции цинка в проростках в большей степени определялся дозой удобрения, а биомасса растений – исходным уровнем плодородия почв. В связи с этим наиболее перспективным субстратом для биообогащения проростков ячменя цинком, являются более плодородные почвы Приволжского федерального округа, имеющие менее кислую реакцию солевой вытяжки.

References

1. Salkov V.N., Khudoerkov R.M. Changes in the content of copper and zinc in the brain structures in Parkinson's disease and Alzheimer's disease // *Klinicheskaya eksperimentalnaya morfologiya*. 2020. V. 9 (3). P. 21–26 (in Russian). doi: 10.31088/CEM2020.9.3.21-26
2. Li Y., Hough C.J., Suh S.W., Sarvey J.M., Frederickson C.J. Rapid translocation of Zn²⁺ from presynaptic terminals into postsynaptic hippocampal neurons after physiological stimulation // *J. Neurophysiol.* 2001. V. 86. No. 5. P. 2597–2604. doi: 10.1152/jn.2001.86.5.2597
3. Tamano H., Koike Y., Nakada H., Shakushi Y., Takeda A. Significance of synaptic Zn²⁺ signaling in zincergic and non zincergic synapses in the hippocampus in cognition // *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2016. V. 38. P. 93–98. doi: 10.1016/j.jtemb.2016.03.003
4. COVID Care Protocol [Internet resource] <https://www.evms.edu/> (Accessed: 19.01.2021).
5. Wessells K.R., Brown K.H. Estimating the global prevalence of zinc deficiency: results based on zinc availability in national food supplies and the prevalence of stunting // *PLoS One*. 2012. V. 7. No. 11. Article No. e50568. doi: 10.1371/journal.pone.0050568
6. Shah D., Sachdev H.S., Gera T., De-Regil L.M., Peña-Rosas J.P. Fortification of staple foods with zinc for improving zinc status and other health outcomes in the general population // *Cochrane Database of Systematic Reviews*. 2016. V. 6. Article No. CD010697. doi: 10.1002/14651858.CD010697.pub2
7. Freire B.M., Pereira R.M., Lange C.N., Batista B.L. Biofortification of crop plants: a practical solution to tackle elemental deficiency // *Sustainable Solutions for Elemental Deficiency and Excess in Crop Plants*. Singapore: Springer, 2020. P. 135–182. doi: 10.1007/978-981-15-8636-1_7
8. Chattha M.U., Hassan M.U., Khan I., Chattha M.B., Mahmood A., Chattha M.U., Nawaz M., Subhani M.N., Kharal M., Khan S. Biofortification of wheat cultivars to combat zinc deficiency // *Front. Plant Sci.* 2017. V. 8. No. 281. P. 1–8. doi: 10.3389/fpls.2017.00281
9. Liu D., Liu Y., Zhang W., Chen X., Zou C. Agro-nomic approach of zinc biofortification can increase zinc bioavailability in wheat flour and thereby reduce zinc deficiency in humans // *Nutrients*. 2017. V. 9. No. 5. P. 465. doi: 10.3390/nu9050465
10. Almendros P., Obrador A., Alvarez J.M., Gonzalez D. Zn-DTPA-HEDTA-EDTA application: a strategy to improve the yield and plant quality of a barley crop while reducing the n application rate // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 2019. V. 19. P. 920–934.
11. Alloway B.J. Zinc in soils and crop nutrition // Second edition, published by IZA and IFA. Brussels, Belgium and Paris, France: International Zinc Association (IZA), IFA, Second Edition, 2008. 135 p.
12. Manzeke M.G., Mtambanengwe F., Nezomba H., Watts M.J., Broadley M.R., Mapfumo P. Zinc fertilization increases productivity and grain nutritional quality of

cowpea (*Vigna unguiculata* [L.] Walp.) under integrated soil fertility management // *Field Crops Research*. 2017. V. 213. P. 231–244. doi: 10.1016/j.fcr.2017.08.010

13. Skugoreva S.G., Ashikhmina T.Ya., Esaulova A.K., Fokina A.I. Effect of zeolite and sodium hydrogenphosphate on the bioaccumulation of zinc and cobalt(II) by barley plants // *Theoretical and Applied Ecology*. 2017. No. 2. P. 105–113. (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-2-105-113

14. Tepper E.Z., Shilnikova V.K., Pereverzeva G.I. *Workshop on microbiology*. Moskva: Drofa, 2005. 256 p. (in Russian).

15. Guidelines for determining the content of heavy metals in the soils of agricultural land and crop production. Moskva: TsINAO, 2010. 42 p. (in Russian).

16. Boguta P., Sokołowska Z. Interactions of Zn(II) ions with humic acids isolated from various type of soils. Effect of pH, Zn concentrations and humic acids chemical properties // *PLoS ONE*. 2016. V. 11. No. 4. Article No. e0153626. doi: 10.1371/journal.pone.0153626

17. Bezler N.V., Shcheglov D.I., Kulikova E.V., Dvoryankin E.A. The microbial community of black soil and

phytotoxicity of soils of sugar beet rotations // *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*. 2006. No. 1. P. 96–103 (in Russian).

18. Cakmak I., Marschner H. Mechanism of phosphorus-induced zinc deficiency in cotton. III. Changes in physiological availability of zinc in plants *in vivo* // *Physiologia Plantarum*. 2016. V. 70. No. 1. P. 13–20. doi: 10.1111/j.1399-3054.1987.tb08690.x

19. Aborus N.E., Čanadanović-Brunet J., Četković G., Šaponjac V.T., Vulić J., Ilić N. Powdered barley sprouts: composition, functionality and polyphenol digestibility // *International Journal of Food Science & Technology*. 2016. V. 52. No. 1. P. 231–238. doi: 10.1111/ijfs.13274

20. Rico D., Peñas E., García M.D.C., Martínez-Villaluenga C., Rai D.K., Birsan R.I., Frias J., Martín-Diana A.B. Sprouted barley flour as a nutritious and functional ingredient // *Foods*. 2020. V. 9. No. 3. Article No. 296. doi: 10.3390/foods9030296

Моделируемое на мышах изменение токсичности ионов марганца(II) при использовании активированных углей

© 2021. О. М. Плотникова, д. б. н., профессор,
А. В. Шаров, к. х. н., директор института,
Курганский государственный университет,
640020, Россия, г. Курган, ул. Советская, д. 63, стр. 4,
e-mail: plotnikom@yandex.ru, sharow84@gmail.com

Содержание ионов марганца (Mn^{2+}) в реках и озёрах Зауралья составляет в среднем 0,3–0,6 мг/л, достигая в зимнее время 1 мг/л и более, что значительно больше допустимых концентраций. Изучено влияние ионов Mn^{2+} на биохимические показатели крови трёх поколений лабораторных мышей после выпаивания им растворов с концентрацией Mn^{2+} 20 мг/л. У мышей 1 поколения наблюдалось повышение продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) в 1,4 раза при снижении активности аминотрансфераз на 20–30% и карбонильных продуктов окисления белков на 15–30%; в 3 поколении возрастало Mn^{2+} -индуцированное окисление белков – рост альдегидо- и кетопроизводных в 1,4 и 1,7 раза, активировались аэробные процессы гликолиза, что сопровождалось снижением лактата и глюкозы и ростом мочевины. Таким образом, при длительном влиянии ионов марганца отмечены изменения энергетического баланса у мышей в сторону аэробных процессов и волнообразность влияния ионов Mn^{2+} при хроническом воздействии – в первом и третьем поколениях оно более интенсивно.

Для очистки воды от избыточных ионов Mn^{2+} проведена оценка возможности использования активированных углей (АУ) из отходов древесины берёзы повислой, широко распространённой в Зауралье. Эти угли характеризуются высокой адсорбционной активностью с количеством Mn^{2+} на поверхности АУ 0,60 ммоль/г. Изучены показатели крови после перорального введения мышам фильтратов водных экстрактов из АУ с адсорбированными ионами Mn^{2+} (АУ-Мн). Водные фильтраты из АУ-Мн повышали активность аминотрансфераз и активировали у мышей окислительную модификацию белков и в большей степени ПОЛ. Таким образом, полученные АУ, благодаря высокой адсорбционной активности к ионам марганца (II), могут быть рекомендованы в качестве сорбентов марганца, однако из-за возрастающей аэробной активности за счёт сорбции на них кислорода могут быть использованы для очистки вод культурно-бытового назначения и технического использования.

Ключевые слова: марганец(II), активированный уголь, биохимические показатели крови, лабораторные мыши.

Mouse-modeled change in the toxicity of manganese(II) ions when using activated carbons

© 2021. O. M. Plotnikova ORCID: 0000-0002-4010-685X, A. V. Sharov ORCID: 0000-0001-9120-8314,
Kurgan State University,
p. 4, 63, Sovetskaya St., Kurgan, Russia,
e-mail: plotnikom@yandex.ru, sharow84@gmail.com

The content of manganese ions (Mn^{2+}) in the rivers and lakes of the Kurgan region (Russia) is 3–6 mg/L in average, reaching 10 mg/L and more in winter, which is significantly higher than the permissible concentrations. The article presents the results of studying the effect of Mn^{2+} ions on the blood biochemical parameters of three generations of laboratory mice after drinking solutions containing Mn^{2+} ions (20 mg/L). In mice of the first generation, an increase in the products of lipid peroxidation (LPO) by 1.4 times was observed while the activity of aminotransferases decreased by 20–30% and carbonyl protein products by 15–25%; in the 3rd generation, Mn^{2+} -induced protein oxidation increased, as the aldehyde and keto derivatives increased 1.4 and 1.7 times respectively, aerobic processes of glycolysis were activated, which was accompanied by a decrease in lactate and glucose and an increase in urea. Thus, with the long-term influence of manganese ions, a change in the energy balance in mice towards aerobic processes was noted, and the wave-like effect of Mn^{2+} ions with chronic exposure was observed – the effect in the first and third generations is more intense than in second.

To purify water from excess Mn^{2+} ions in order to use it for drinking purposes, the possibility of using activated carbons (AC) from waste wood of weeping birch, widely distributed in the Kurgan region, was evaluated. These coals are characterized by high adsorption activity with the amount of Mn^{2+} on the surface of the AU 0.60 mmol/g. Blood parameters were studied after oral introduction of filtrates of aqueous extracts from AC with adsorbed Mn^{2+} (AC-Mn) ions to mice. Water filtrates from AU-Mn increased in mice the activity of aminotransferases and activated the oxidative modification of proteins and, to a greater extent, LPO. Thus, the resulting activated carbons, due to their high adsorption activity to manganese(II) ions, but due to the increasing aerobic activity due to oxygen sorption on them, they can be recommended for the purification of water for cultural and household purposes and for technical use.

Keywords: manganese(II), activated carbon, biochemical blood parameters, laboratory mice.

Зауралье имеет скальный фундамент, перекрытый горизонтально залегающими осадочными породами, образовавшимися в результате длительной морской трансгрессии [1]. По этой причине почвы и вода рек и озёр Курганской области характеризуется высоким содержанием железа, цинка, меди и особенно марганца. Содержание марганца в реках и озёрах по данным ежегодных докладов «Природные ресурсы и охрана окружающей среды Курганской области» колеблется от 5–8 ПДК до 30–40 ПДК (ПДК марганца для воды рыбохозяйственных водоёмов составляет 0,1 мг/л). Так, в пунктах постоянных наблюдений р. Тобол, основной водной артерии области, минимальное содержание марганца было ниже по течению (с. Костоусово) в 2013 г. – 19 ПДК, а максимальное – в черте города (п. Смолино) в 2011 г. – 60 ПДК. Среднее содержание марганца за 10 лет в пункте отбора «Арбинка» (1,5 км выше города) составило 28 ПДК, в черте города (п. Смолино) – 33 ПДК и в 16 км ниже по течению (с. Костоусово) – 26 ПДК. Особенно высокие концентрации марганца характерны для зимне-весеннего периода. Так, в марте 2008 г. в Курганском водохранилище зафиксировано экстремально высокое загрязнение ионами марганца – 116 ПДК, а в феврале 2014 г. в р. Чумляк – 156 ПДК.

Высокие концентрации соединений марганца опасны для человека и животных по причине кумулятивных эффектов и неспецифичности симптомов [2, 3]. С другой стороны, ионы марганца, благодаря поливалентности и небольшому размеру, участвуют в составе ферментов во многих окислительно-восстановительных реакциях углеводного, липидного, белкового обмена и антиоксидантной системы [4].

Таким образом, исходя из практического интереса к выше изложенным проблемам, целью исследования стало изучение биохимических показателей крови лабораторных мышей при употреблении питьевой воды с концентрацией Mn^{2+} аналогичной природной воде Курганской области и фильтратов после использования активированных углей для очистки природных вод от ионов марганца.

Модели и методы исследования

В работе было проведено две серии экспериментов. При работе с мышами использовали опытные и контрольные группы нелинейных белых лабораторных мышей массой 24–28 г в возрасте трёх месяцев, которые содержались

в стандартных условиях. Исследовали плазму и эритроцитарную массу крови мышей после декапитации. Все работы с лабораторными мышами проводили согласно международным принципам гуманного отношения к животным [5] при свободном доступе к воде и пище.

В первой серии эксперимента для оценки хронического влияния марганца исследованы биохимические показатели крови трёх поколений белых лабораторных мышей при выпаивании растворов хлорида марганца (II) с концентрацией Mn^{2+} 20 мг/л: первое поколение мышей поили 2 месяца (М-1пк); родившихся мышат (2 поколение, М-2пк) отсаживали и поили ещё 2 месяца, и далее аналогично – 3 поколение (М-3пк); мышей контрольных групп каждого поколения поили очищенной питьевой водой. Объём выпиваемой животными воды составлял в среднем 10 мл на одну особь в сутки.

Во второй серии экспериментов для оценки изменения токсичности марганца при использовании активированного угля (АУ) сначала получали АУ, затем из него – фильтрат водного экстракта марганца (II) (далее фильтрат АУ-Mn) для введения мышам (группа М-АУ-Mn). Активированные угли получали общепринятыми методами [6–8] из отходов древесины берёзы повислой (*Betula pendula* Roth.). После 2-х часового пиролиза древесины при 600 °С в токе гелия угли кипятили в концентрированной азотной кислоте и после промывания дистиллированной водой выдерживали при 105 °С; радиусы пор рассчитывали по методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН); удельная площадь поверхности – по уравнению Брунаура-Эммета-Теллера (БЕТ) по адсорбции азота; количество карбоксильных и гидроксильных групп – по результатам ВОЕМ титрования; содержание ионов Mn^{2+} определяли атомно-абсорбционным методом. Для получения фильтратов АУ с сорбированным марганцем заливали минимальным количеством воды, выдерживали при перемешивании трое суток и фильтровали. Водные фильтраты двукратно перорально вводили мышам (группа М-АУ-Mn) в объёме по 0,5 мл на особь с перерывом в 2 сут, мышам контрольной группы аналогично вводили физраствор. Для выявления или исключения влияния АУ на гомеостаз животных была взята группа мышей, которым аналогично вводили раствор Mn (II) в концентрации, соответствующей полной десорбции ионов марганца из АУ (М-Mn). Далее определяли биохимические показатели крови

мышей, аналогичные хроническому эксперименту. Данные при пероральном введении сравнивали с контрольной группой, которой вводили физраствор и группой М-Мп.

По общепринятым в клинической диагностике методикам [9], адаптированным к мелким животным, наборными методами («Вектор-Бест», г. Новосибирск) в плазме крови определяли концентрацию общего белка, альбумина, мочевины, лактата, глюкозы, триглицеридов, холестерина; активность аланин- и аспаратаминотрансфераз (АЛТ и АСТ), холинэстеразы, лактатдегидрогеназы (ЛДГ); аналитическими методами определяли молекулы средней массы (МСМ) в эритроцитах и плазме, продукт перекисного окисления липидов (ПОЛ) – малоновый диальдегид (МДА) и окислительной модификации белков (ОМБ) по концентрации альдегидо- и кето-2,4-динитрофенилгидразонов (АФГ и КФГ).

Статистическую обработку результатов экспериментов проводили методом вариационной статистики для малых выборок с принятием уровня значимости 0,05. Данные представлены в виде средних значений и стандартного отклонения (σ); на основании средних рассчитывали различия в процентах (%) опытных и контрольных групп; достоверность различий между выборками оценивали с использованием *W*-критерия Вилкоксона для независимых выборок [10]. При статистической обработке результатов исследования был использован модуль AtteStat 1.0 для программы Microsoft Excel.

Результаты и обсуждение

Результаты токсикологического эксперимента для опытных и контрольных групп лабораторных мышей (табл.) показали, что при хроническом влиянии марганца уровень белковых показателей – протеинов и альбумина – изменялся незначительно (не более 10%) во всех группах, кроме 1 поколения (М-1пк). У животных группы М-1пк в крови достоверно возросло количество альбумина (в 1,18 раза) и МДА (в 1,44 раза) при одновременном снижении уровня практически всех показателей, особенно активности аминотрансфераз (в 1,25–1,47 раза) и карбонильных производных белков (в 1,12–1,30 раза). Это сопровождалось закономерным уменьшением МСМ (в 1,35–1,43 раза) при соотношении пула МСМ в эритроцитах к плазме (5,9). Воздействие марганца в 1 поколении вызвало и активацию процессов ПОЛ (увеличение МДА

в 1,42–1,44 раза) за счёт Мп-генерированных активными формами кислорода, что приводило к нарушению наиболее доступных для окисления веществ клеточных мембран.

Минимальное хроническое влияние марганца(II) на показатели метаболизма мышей зафиксировано в группе 2 поколения (М-2пк) – более чем на 20% от контроля изменялись только 4 показателя. При этом максимально (на 32%) увеличился только уровень мочевины, что привело к росту СММ в плазме на 22%, что, однако, не вызвало хроническую интоксикацию, и соотношение пула СММ в эритроцитах к плазме осталось высоким (3,7).

При длительном воздействии ионов марганца в группе 3 поколения (М-3пк) зафиксирован рост альбумина и активности аминотрансфераз при небольшом снижении протеина в плазме и значительное увеличение продуктов окисления белков, особенно глубокого окисления, фиксируемых в виде альдегидо- и кетопроизводных (в 1,37 и 1,70 раза), при этом не изменялось содержание продуктов ПОЛ. Таким образом, длительное воздействие ионов марганца(II) привело к активации окислительных процессов белков, особенно глубокого окисления, что указывает на снижение ресурсов антиоксидантной системы. Поливалентный марганец может активировать свободно-радикальные процессы, приводя к развитию Мп-индуцированного окисления. Отсутствие же роста продуктов ПОЛ указывает, что атаку свободных радикалов принимают на себя белковые молекулы, своеобразным образом защищая клеточные мембраны. Такой эффект, связанный со значительным увеличением продуктов окислительной модификации белков при снижении ПОЛ отмечался и в ранее проведённых работах [11]. При хроническом поступлении в организм животных ионов марганца можно отметить и волнообразную динамику интенсивности – влияние во втором поколении менее выражено, чем в первом, но в третьем поколении более интенсивное.

Об активации аэробных процессов при длительном влиянии ионов марганца свидетельствует уменьшение концентрации лактата (на 15–29%). При этом у особей второго и третьего поколения (М-2пк, М-3пк) одновременно снижался уровень глюкозы (на 15–19%) при росте мочевины на 12–32%, что указывает на активацию гликолиза с последующим образованием из пирувата аланина, избыточное количество которого вынуждено перенаправляться в орнитинный цикл на образование

Таблица / Table

Показатели крови лабораторных мышей в опытных и контрольных группах хронического эксперимента (средние значения $\pm \sigma$) / The blood parameters of laboratory mice in the experimental and control groups (average value $\pm \sigma$)

Показатели крови Blood counts	Группы мышей': опыт (контроль) Groups of mice': experiment (control group)		
	М-1ПК, n = 7	М-2ПК, n = 9	М-3ПК, n = 13
Общий белок, г/л Protein, g/L	55,3 \pm 1,5* (51,0 \pm 3,5)	48,1 \pm 5,1 (46,0 \pm 2,6)	46,4 \pm 1,3** (51,0 \pm 3,2)
Альбумин, г/л Albumen, g/L	42,5 \pm 0,5** (36,1 \pm 4,8)	33,4 \pm 2,2 (32,1 \pm 2,0)	35,7 \pm 1,7** (33,5 \pm 1,0)
Мочевина, ммоль/л Urea, mmol/L	4,66 \pm 0,14* (5,03 \pm 0,18)	6,66 \pm 0,79* (5,05 \pm 0,48)	5,45 \pm 0,79 (4,87 \pm 0,49)
Лактат, ммоль/л Lactate, mmol/L	7,4 \pm 0,57** (10,2 \pm 1,3)	9,03 \pm 0,55* (10,7 \pm 1,0)	7,93 \pm 0,37* (11,1 \pm 0,9)
Глюкоза, ммоль/л Glucose, mmol/L	9,2 \pm 0,85 (9,9 \pm 0,96)	11,5 \pm 0,9** (13,5 \pm 1,0)	7,6 \pm 0,32* (9,4 \pm 0,39)
Триглицериды, ммоль/л Triglycerides, mmol/L	1,27 \pm 0,06* (1,37 \pm 0,06)	0,82 \pm 0,08** (1,0 \pm 0,20)	1,30 \pm 0,41 (1,2 \pm 0,09)
Холестерин, ммоль/л Cholesterol, mmol/L	2,82 \pm 0,15 (2,92 \pm 0,17)	2,60 \pm 0,29 (2,61 \pm 0,08)	2,21 \pm 0,25 (2,26 \pm 0,23)
АЛТ, Е/л ALT, E/L	19,7 \pm 0,8** (28,9 \pm 2,4)	23,8 \pm 1,6 (22,3 \pm 2,3)	44,7 \pm 5,3 (39,6 \pm 5,4)
АСТ, Е/л AST, E/L	135 \pm 7** (168 \pm 15)	141 \pm 12* (129 \pm 9)	144 \pm 9** (128 \pm 11)
Холинэстераза, Е/л Cholinesterase, E/L	4184 \pm 369* (4813 \pm 245)	3283 \pm 285 (3455 \pm 317)	3738 \pm 283 (4022 \pm 586)
ЛДГ, Е/л LDH, E/L	905 \pm 31 (860 \pm 92)	662 \pm 88 (688 \pm 78)	2049 \pm 194 (2133 \pm 200)
МДА, мкмоль/л MDA, μ mol/L	9,56 \pm 1,35* (6,66 \pm 1,53)	7,11 \pm 0,58 (7,32 \pm 0,41)	5,99 \pm 1,04 (6,15 \pm 0,55)
АФГ, е.о.п./г ОБ APH, o.d.u./g Pr	239 \pm 60* (312 \pm 40)	256 \pm 27 (274 \pm 20)	168 \pm 15** (123 \pm 13)
КФГ, е.о.п./г ОБ CPH, o.d.u./g Pr	108 \pm 20 (122 \pm 18)	67 \pm 6** (105 \pm 9)	93 \pm 15** (55 \pm 11)
MCM _{ap} , е.о.п. MSM _{er} , o.d.u.	6,57 \pm 1,21* (8,94 \pm 2,43)	7,50 \pm 0,50 (7,63 \pm 0,42)	5,73 \pm 0,31* (6,20 \pm 0,33)
MCM _{pl} , е.о.п. MSM _{pl} , o.d.u.	1,09 \pm 0,25* (1,55 \pm 0,40)	2,11 \pm 0,44* (1,73 \pm 0,24)	2,75 \pm 1,0 (2,86 \pm 0,1)

Примечание: ' – группы мышей: опыт (1), контроль (2); АЛТ и АСТ – аминотрансферазы; ЛДГ – лактатдегидрогеназа; МДА – малоновый диальдегид; АФГ и КФГ – альдегидо- и кето- производные белков; е.о.п. – единицы оптической плотности; ОБ – общий белок; MCM_{ap}, MSM_{er} – молекулы средней массы в эритроцитах, плазме; n – число особей в группе; * – достоверные отличия от контроля при $p < 0,05$; ** – достоверные отличия от контроля при $p < 0,01$.

Note: ' – groups of mice: experiment (1), control group (2); ALT and AST – aminotransferases; LDH – lactate dehydrogenase; MDA – malonic dialdehyde; APH and CPH – aldehyde and keto derivatives of proteins; o.d.u. – optical density units; Pr – protein; MS_{Mer}, MSM_{pl} – medium mass molecules in erythrocytes, plasma; n – is the number of individuals in the group; * – significant differences from the control at $p < 0.05$; ** – significant differences from the control at $p < 0.01$.

мочевины. Эти данные свидетельствуют об изменении энергетического баланса у мышей в сторону аэробных процессов.

Возможным решением для очистки воды от ионов марганца является использование АУ, полученных из отходов древесины широко произрастающей в Зауралье берёзы повислой. Эти АУ характеризуются высо-

кой адсорбционной активностью: имеют поры радиусом 2–7 нм, удельную площадь поверхности 560 м²/г, количество карбоксильных и гидроксильных групп 0,90 \pm 0,05 и 0,80 \pm 0,05 ммоль/г соответственно; содержание ионов Mn²⁺ на насыщаемой ими поверхности составило 0,60 \pm 0,06 ммоль/г (АУ-Mn), что позволило использовать АУ в качестве

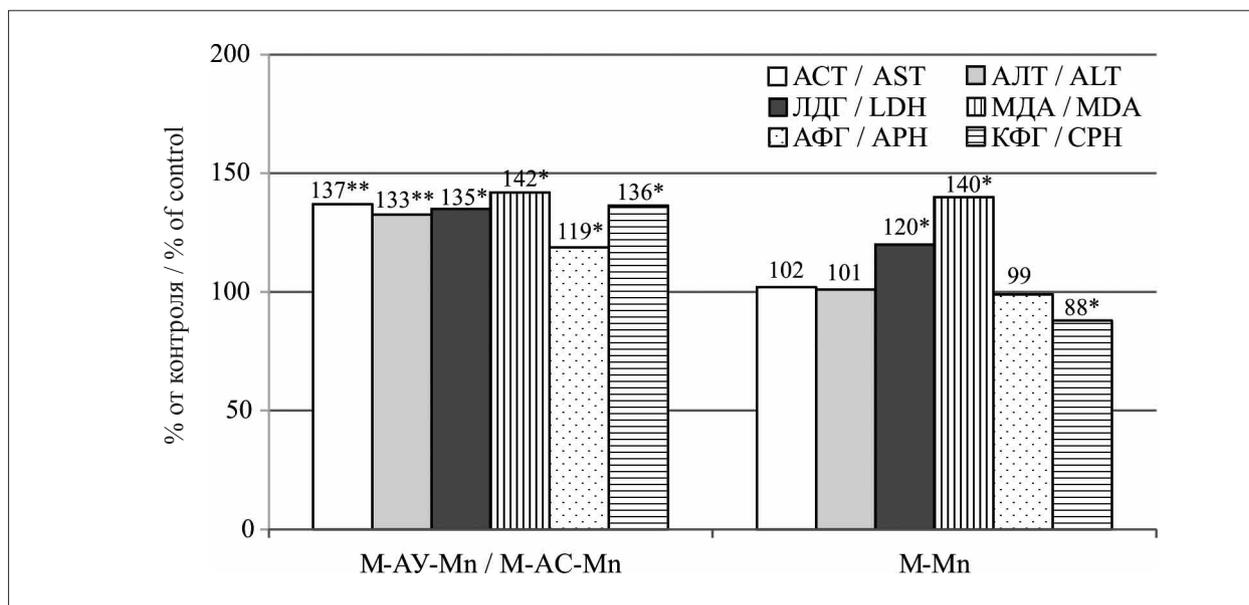


Рис. Изменения показателей крови мышей (в процентах от контроля) в остром эксперименте в группах после перорального введения фильтрата из АУ после сорбции марганца (M-AU-Mn) и раствора Mn(II) в концентрации, соответствующей полной десорбции ионов марганца из АУ (M-Mn).

Примечание: см. обозначения к таблице

Fig. Changes in the blood parameters of mice (as a percentage of the control) in the acute experiment in the groups after oral administration of filtrate from the AC after sorption of manganese (M-AC-Mn) and Mn(II) solution at a concentration corresponding to the complete desorption of manganese ions from the AC (M-Mn).

Note: see the notation in Table

сорбента ионов марганца. Водные фильтраты из АУ-Mn после двукратного перорального введения не вызвали значимых изменений активности холинэстеразы, концентрации альбумина, лактата, холестерина, молекул низкой и средней молекулярной массы в эритроцитах, однако повышали продукты окисления липидов и белков и активность аминотрансфераз и ЛДГ (рис.).

Повышение активности аминотрансфераз и ЛДГ (на 33–37%), рост МДА (на 42%), а также мочевины (на 66%) и триглицеридов (на 21%) при снижении глюкозы (на 29%) под влиянием фильтрата АУ-Mn происходит, скорее всего, за счёт сорбции на АУ кислорода, молекулы которого могут быть активированы на поверхности АУ путём превращения в супероксид-радикал. Это вызывает рост продуктов окисления, активацию аэробных процессов и окислительного дезаминирования с последующим синтезом мочевины.

Заключение

При хроническом воздействии ионов марганца(II) у мышей развивалось Mn-индуцированное окисление белков и активация аэробных процессов, сопровождающееся значительным ростом продуктов глубокого окисления белков и изменением процессов

гликолиза со снижением лактата и ростом мочевины. При этом отмечена волнообразная динамика интенсивности изменения содержания в крови веществ, связанных с энергообеспечением организма – белков, продуктов их окислительной модификации, лактата и мочевины – влияние ионов марганца в первом и в третьем поколении более интенсивно по сравнению со вторым поколением.

Водные фильтраты из активированных углей с сорбированными ионами марганца(II) за счёт возможной сорбции кислорода на микрочастицах угля при пероральном введении активировали у мышей ПОЛ и окислительную модификацию белков, а также повышали активность аминотрансфераз. Эти данные показали, что АУ, полученные из берёзы, благодаря высокой адсорбционной активности к ионам марганца(II), **могут быть использованы в качестве сорбентов ионов марганца**, однако из-за возрастающей аэробной активности за счёт сорбции на них кислорода могут быть рекомендованы для очистки вод культурно-бытового назначения и технического использования.

References

1. Egorov V.P., Krivonos L.V. Soils of the Kurgan region. Kurgan: Zaural'e, 1995. 174 p. (in Russian).

2. Williams M., Todd G.D., Roney N., Roney N., Crawford J., Coles C. Toxicological profile for manganese. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US), 2012. 506 p.
3. Ellenhorn M.J., Barceloux D.G. Medical toxicology: diagnosis and treatment of human poisoning. New York: Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1988. 1043 p.
4. Shestova G.V., Ivanova T.M., Livanov G.A., Sizova K.V. Toxic effects of manganese as a risk factor for public health // *Medsina ekstremal'nykh situatsiy*. 2014. No. 4 (50). P. 59–65 (in Russian).
5. International recommendations for conducting biomedical research using animals. Basic principles // *Lanimalogiya*. 1993. No. 1. 29 p. (in Russian).
6. Cheung W.H., Lau S.S.Y., Leung S.Y., Ip A.W.M., McKay G. Characteristics of chemical modified activated carbons from bamboo scaffolding // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2012. V. 20. No. 3. P. 515–523. doi: 10.1016/S1004-9541(11)60213-9
7. Duman G., Onal Y., Okutucu C., Onenc S., Yanik J. Production of activated carbon from pine cone and evaluation of its physical, chemical, and adsorption properties // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. P. 2197–2204. doi: 10.1021/ef800510m
8. Shafeeyan M.S., Wan Daud W.M.A., Houshmand A., Shamiri A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010. No. 89. P. 143–151. doi: 10.1016/j.jaap.2010.07.006
9. Reference to laboratory research methods / Ed. L.A. Danilova. Moskva: Piter, 2003. 733 p. (in Russian).
10. Glants S. Biomedical statistics. Moskva: Praktika, 1998. 459 p. (in Russian)
11. Plotnikova O.M., Korepin A.M., Duplyakina I.V., Matveev N.N. Evaluation of the ecotoxicity of specific pollutants to change the biochemical parameters of living organisms // *Theoretical and Applied Ecology*. 2008. No. 4. P. 42–47 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2008-4-042-47

Оптимизация условий иммобилизации микробных клеток при создании биопрепаратов для биodeградации углеводов

© 2021. А. А. Самков, к. б. н., доцент, Н. Н. Волченко, к. б. н., доцент, А. А. Худокормов, к. б. н., доцент, С. М. Самкова, м. н. с., Э. В. Карасева, к. б. н., профессор, Кубанский государственный университет, 350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, e-mail: andreysamkov@mail.ru

Для нефтеокисляющей актинобактерии *Rhodococcus erythropolis* F1 (ВКМ Ас-2271) методом полного факторного эксперимента исследована эффективность адсорбционной иммобилизации на поверхности сорбента нефтепродуктов в зависимости от рН среды иммобилизации, концентрации Al^{3+} , продолжительности контакта суспензии клеток и носителя. Экспериментально доказана толерантность ростовой и углеводородокисляющей активности родококков к выбранным факторам в используемых диапазонах значений. Определены условия иммобилизации, обеспечивающие прирост доли адсорбционно иммобилизованных клеток *R. erythropolis* F1 с 34,0 до 69,7%. Условия обеспечивали прирост адгезии пяти штаммов актинобактерий с варьированием показателя гидрофобности от 10 (*Rhodococcus* sp. J12) до 88% (*Rhodococcus* sp. J8). Моделирование биodeградации нефти в морской и пресной воде с использованием иммобилизованных клеток *R. erythropolis* F1 показало большую эффективность снижения концентрации углеводов по сравнению с клетками и носителем (сорбентом нефтепродуктов), вносимыми по отдельности.

Ключевые слова: актинобактерии, адсорбция, нефтеокисляющие бактерии, *Rhodococcus*, биodeградация, иммобилизация, биопрепарат.

Optimization of the conditions of microbial cells immobilization for the creation of hydrocarbons-degrading biopreparations

© 2021. А. А. Samkov ORCID: 0000-0002-9347-8470, N. N. Volchenko ORCID: 0000-0002-8012-6644, A. A. Khudokormov ORCID: 0000-0001-8212-3941, S. M. Samkova ORCID: 0000-0002-3565-3728, E. V. Karaseva ORCID: 0000-0002-9079-1007, Kuban State University, 149, Stavropolskaya St., Krasnodar, Russia, 350040, e-mail: andreysamkov@mail.ru

The dependence of the efficiency of adsorption on the oil sorbent surface on the pH of the immobilization medium, Al^{3+} concentration and the duration of contact of the suspension of cells with carrier, was investigated for oil-oxidizing actinobacteria *Rhodococcus erythropolis* F1 (BKM Ac-2271) by the full factorial experiment method. Tolerance of growth and hydrocarbon-oxidizing activity of rhodococci to selected experimental factors in the used ranges of values was experimentally proved. The optimized conditions of immobilization providing the increase of *R. erythropolis* F1 immobilized cells proportion from 34.0 to 69.7% are obtained. A similar increase was also found for five different strains of genera *Rhodococcus* and *Gordonia*, significantly distinguishing in terms of cell surface hydrophobicity (hydrophobicity index vary from 10% in the case of *Rhodococcus* sp. J12 up to 88% in case of *Rhodococcus* sp. J8). Modeling of biodegradation of crude oil in sea and freshwater conditions using immobilized *R. erythropolis* F1 cells has shown greater hydrocarbon concentration reduction efficiency in comparison with free non-immobilised cells and empty carrier, applied separately.

Keywords: actinobacteria, adsorption, oil-oxidizing bacteria, *Rhodococcus*, biodegradation, immobilization, biological preparation.

Образующиеся в ходе обращения с нефтепродуктами (НП) отходы относятся, как правило, к III либо IV классам опасности. В зависимости от состава углеводородов, используют разные подходы к обезвреживанию. Значительная часть отходов, отличающихся относительно невысоким содержанием НП, обезвреживается биологическим способом, одним из преимуществ которого является оптимизированная логистика обращения с опасными отходами, минимизирующая объёмы транспортировки как самих отходов (возможность работы *in situ*), так и средств работы с ними [1, 2]. Используемые препараты обеспечивают реализацию катаболического потенциала микроорганизмов-деструкторов [3, 4]. Актинобактерии, в том числе родококки, активно используются в экологической биотехнологии [5–7]. Первое поколение биопрепаратов представляло собой жидкие микробные культуры – водный раствор, содержащий клетки и остатки среды культивирования. Данная форма наиболее дешёва в производстве, однако характеризуется относительно малым сроком хранения и увеличенными транспортными издержками из-за большого содержания воды. Частично эти недостатки решаются сгущением биомассы в препаратах в форме пасты. Наибольшая концентрация биологического агента с наибольшим сроком хранения достигается в сухих биопрепаратах. Однако они представляют собой свободные клетки, подверженные конвективному переносу из зоны биоремедиации, как было экспериментально доказано ранее [8], а также имеющие другие недостатки, снижающие их эффективность. Известно, что иммобилизованные на различных поверхностях микробные клетки формируют биоплёнки и являются важнейшей формой существования бактерий как в природных, так и в искусственных микробиоценозах [9], аналогично микромицетам, рост распространением гиф позволяет им проникать в почвенные поры и расти, пока есть доступные источники питания [10]. Клетки микроорганизмов-биодеструкторов могут быть иммобилизованы на специально подготовленном носителе, обеспечивающем пространственное закрепление в зоне биоремедиации, оптимальное минеральное питание и сорбцию НП из окружающих отходов. Эти факторы обеспечивают преимущество в эффективности иммобилизованных клеток по сравнению со свободными, в особенности на песчаных грунтах [8]. Внесение иммобилизованных клеток упрощено по сравнению со вне-

сением клеточных суспензий и возможно без привлечения сложных технических средств.

При создании иммобилизованных биопрепаратов эффективность адгезии клеток на поверхности носителя обеспечивает значительную часть преимуществ. Оптимизация процесса основывается на использовании общих принципов адсорбционной иммобилизации микробных клеток [11, 12]. Использование актинобактерий, в частности, родококков, продиктовано их большой деструкционной эффективностью в различных условиях, в том числе, в морской среде [13, 14].

Целью работы является оптимизация условий адсорбционной иммобилизации нефтеокисляющих бактерий из клеточной суспензии на сорбент, для получения иммобилизованного биопрепарата. Оптимизация необходима для исключения стадии сгущения клеточной биомассы после глубинного культивирования. В качестве факторов были выбраны время экспонирования, как ключевой технологический параметр, определяющий себестоимость, а также легко обеспечиваемое в производственных условиях изменение pH в кислую сторону и внесение катионов алюминия, для которых известно положительное влияние на адгезию микроорганизмов [11].

Объекты и методы исследования

В работе использовали актинобактерии родов *Rhodococcus* и *Gordonia* из коллекции кафедры генетики, микробиологии и биотехнологии Кубанского государственного университета, способные с разной степенью эффективности утилизировать различные НП, а также ряд индивидуальных углеводородов. В качестве носителя клеток был взят сорбент НП «Эколан», представляющий собой термически обработанные древесные опилки.

Для определения адгезии клеток носитель «Эколан» экспонировали в суспензии отмытых фосфатным буфером (pH 4,8–8,0) микробных клеток на протяжении от 1 до 47 ч, после чего носитель с иммобилизованными клетками отделяли фильтрованием через мелкую сетку с диаметром ячеек около 0,1 мм, и гравиметрически определяли процентную долю убыли концентрации биомассы в фильтрате по сравнению с концентрацией до контакта с носителем.

Для измерения показателя гидрофобности использовали модифицированную методику [15]: суспензию отмытых клеток с известной оптической плотностью смешивали в течение

15 мин с хлороформом в соотношении 4:1 в пробирке объёмом 10 мл при 150 об./мин в горизонтальном положении, после часового экспонирования в неподвижном состоянии в вертикальном положении измеряли оптическую плотность водной фазы. Показатель гидрофобности определяли по формуле (1):

$$ПГ = 100 - [ОП_1 \cdot 100 / ОП_0], \quad (1)$$

где ПГ – показатель гидрофобности (%), ОП₀ – исходная оптическая плотность суспензии клеток, ОП₁ – оптическая плотность суспензии после смешивания с хлороформом.

Для определения пределов толерантности родококков к пониженным значениям pH и высоким концентрациям Al³⁺ отмытые клетки ресуспендировали в фосфатных буферах с заданными значениями pH и концентрациями Al³⁺. После двухсуточного экспонирования при комнатной температуре в статических условиях, высевам по Коху проверяли количество жизнеспособных клеток. Выживаемость определяли как процентную долю от количества клеток в контроле, где клетки инкубировали в буфере при pH 7,2.

Для проверки влияния повышенных концентраций Al³⁺ и пониженных значений pH на углеводородокисляющую активность, клетки, инкубированные в минеральной среде следующего состава (г/л) [16]: KNO₃ – 4; Na₂HPO₄ · 12H₂O – 1,4; KH₂PO₄ – 0,6; MgSO₄ · 7H₂O – 0,8 в присутствии различных концентраций Al³⁺, либо клетки, инкубированные в фосфатных буферах, с различными значениями pH отмывали дважды минеральной основой среды. После внесения гексадекана и трёх суток культивирования в колбах на качалках измеряли количество остаточных углеводов, определяли степень их деструкции.

Для оптимизации условий адгезии клеток использовали полный факторный эксперимент (ПФЭ) по схеме 2³ [17], где в качестве факторов, варьирующих в двух уровнях, были выбраны pH среды, концентрация Al³⁺ и время контакта суспензии клеток с носителем. На основании значений функции отклика – относительной адгезии клеток, методом [17] вычисляли коэффициенты регрессии, на основании которых, при линейных членах уравнения, проводили эксперимент по крутому восхождению.

Моделирование биodeградации нефти в морской и пресной природной воде осу-

ществляли в течение 2 месяцев в статических условиях в объёме 400 мл. Нефть вносили в количестве 10,0 г, обеспечивающем формирование плёнки толщиной не менее 1 мм на поверхности воды в используемом сосуде. Клетки использовали в виде суспензии, либо иммобилизованные на сорбенте НП. В качестве контроля вносили сорбент без клеток, либо дистиллированную воду. По окончании эксперимента в сосудах определяли убыль остаточных углеводов.

Концентрацию НП определяли гравиметрическим методом. Экстракцию проводили гексаном. Деструкцию выражали как процентную убыль углеводов. Для визуализации иммобилизованных на поверхности носителя клеток использовали растровый электронный микроскоп РЭМ JSM-7500 F JEOL.

Эксперименты проводили в трёхкратной повторности, статистическую обработку проводили с использованием программного обеспечения Microsoft Office Excel 2010 и Statistica 2007. Рассчитывали показатели: среднее ± ошибка среднего ($M \pm m$) и проводили оценку достоверности различий по *t*-критерию Стьюдента.

Результаты и обсуждение

Для оптимизации условий адсорбционной иммобилизации микробных клеток использовали штамм *R. erythropolis* F1 (ВКМ Ас-2271), который в исходных условиях иммобилизации обладал показателем адгезии к используемому носителю – 34,7%.

Факторами, влияние которых учитывали в ходе ПФЭ по схеме 2³, служили: pH среды (x_1) [18], концентрация катионов Al³⁺ (x_2), связываемых микробной биомассой [19], и продолжительность инкубирования носителя в суспензии клеток (x_3). Нулевые значения факторов, шаги варьирования, а также верхние и нижние значения признаков приведены в таблице 1.

Интервал варьирования значений pH был выбран с учётом предварительно экспериментально определённых пределов толерантности данного штамма (табл. 2).

Выбор рабочей концентрации катионов алюминия вели с учётом возможного негативного действия высоких концентраций (270 мг/л и более) данных ионов. При этом, учитывали экспериментальные данные по влиянию концентрации катионов алюминия на жизнеспособность и деструкцию гексадекана штаммом *R. erythropolis* F1 (табл. 3). Известно, что

Таблица 1 / Table 1

Уровни факторов и шаги варьирования ПФЭ 2³ для оптимизации условий адгезии клеток
Levels of factors and steps of variation of FFE 2³ for optimization of cell adhesion conditions

Фактор Factor	Уровни факторов / Levels of factors			Шаги варьирования λ Steps of variation λ
	-	0	+	
x_1 – pH (-lg[H ⁺])	5,40	6,70	8,00	1,30
x_2 – [Al ³⁺], мг/л / mg/L	2,7	14,85	27,00	12,15
x_3 – время, ч / time, h	1,00	24,00	47,00	23,00

Таблица 2 / Table 2

Влияние pH на выживаемость и деструкционную активность *R. erythropolis* F1
Effect of pH on the survival and destruction activity of *R. erythropolis* F1

pH	Выживаемость клеток, % Cell survival, %	Деструкционная активность, % Destructive activity, %
4,8	67,3±2,9	57,9±2,9
5,4	81,8±3,2	68,0±1,7
6,0	83,1±2,9	72,7±2,0
6,6	90,4±4,1	77,6±1,5
7,2	99,1±2,0	86,8±3,1
8,0	89,5±3,7	74,3±4,5
6,7 (контроль / control)	100,0	92,2±3,8

Таблица 3 / Table 3

Влияние концентрации Al³⁺ на выживаемость и деструкционную активность *R. erythropolis* F1
Effect of Al³⁺ concentration on survival and destruction activity of *R. erythropolis* F1

[Al ³⁺], мг/л [Al ³⁺], mg/L	Выживаемость клеток, % Cell survival, %	Деструкционная активность, % Destructive activity, %
2	98,7±4,1	83,5±3,5
4	98,1±5,4	84,4±3,4
8	96,5±5,8	80,1±2,3
16	95,9±5,1	83,8±3,4
32	93,1±4,1	79,9±2,6
64	92,9±4,9	81,4±1,5
128	91,9±2,3	76,2±2,9
0 (контроль / control)	100,0	92,2±3,8

микробная биомасса, в том числе микромицетов, является эффективным биосорбентом катионов металлов [20], при этом Al³⁺ наименее токсичен.

Минимальная продолжительность иммобилизации, при которой происходило полное смачивание носителя, составляла 1 ч при работе шейкера 60 об./мин. Результаты ПФЭ 2³ – средние значения адгезии клеток, в зависимости от сочетания факторов (табл. 1) и соответствующих уровней их варьирования (верхний/нижний), приведены на рисунке 1.

Коэффициенты регрессии вычисляли по стандартному алгоритму [17]. Получено уравнение регрессии (2):

$$y = 26,37 - 8,64x_1 - 7,08x_2x_3 + 4,10x_1x_2x_3 + 4,03x_2 + 2,95x_1x_2 - 1,73x_3. \quad (2)$$

Анализ коэффициентов регрессии при линейных членах уравнения позволяет судить о положительном влиянии увеличения концентрации протонов и ионов Al³⁺ на показатель адгезии клеток, а в случае увеличения продолжительности экспонирования – об отрицательном. При оптимальном в рамках данного факторного эксперимента сочетании факторов удалось достоверно увеличить процентную долю адгезировавшихся клеток с 34,8 до 49,2% (рис. 1).

Вторая часть алгоритма оптимизации методом ПФЭ – эксперимент по крутому восхождению [17] был сведён до варьирования одного фактора – концентрации Al³⁺ по причине невозможности дальнейшего понижения pH ввиду снижения выживаемости и деструкционной активности клеток *R. erythropolis* F1 (табл. 2), а также по причи-

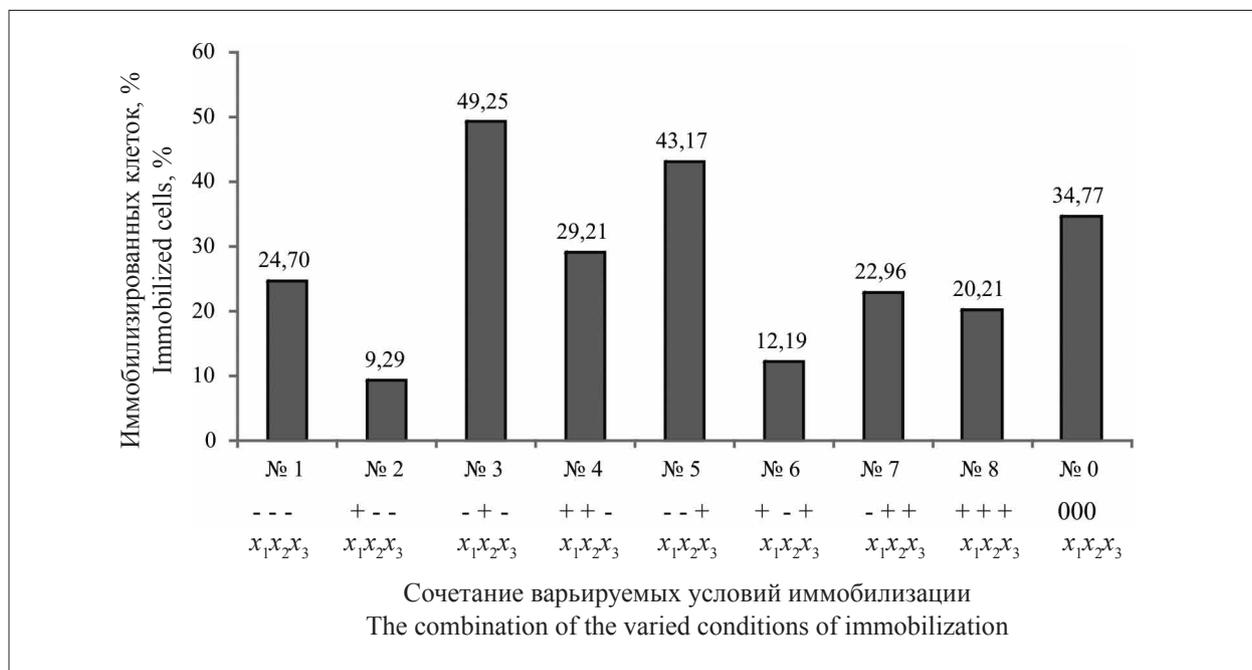


Рис. 1. Влияние сочетаний условий иммобилизации на адгезию клеток
 Fig. 1. Effect of combinations of immobilization conditions on cell adhesion

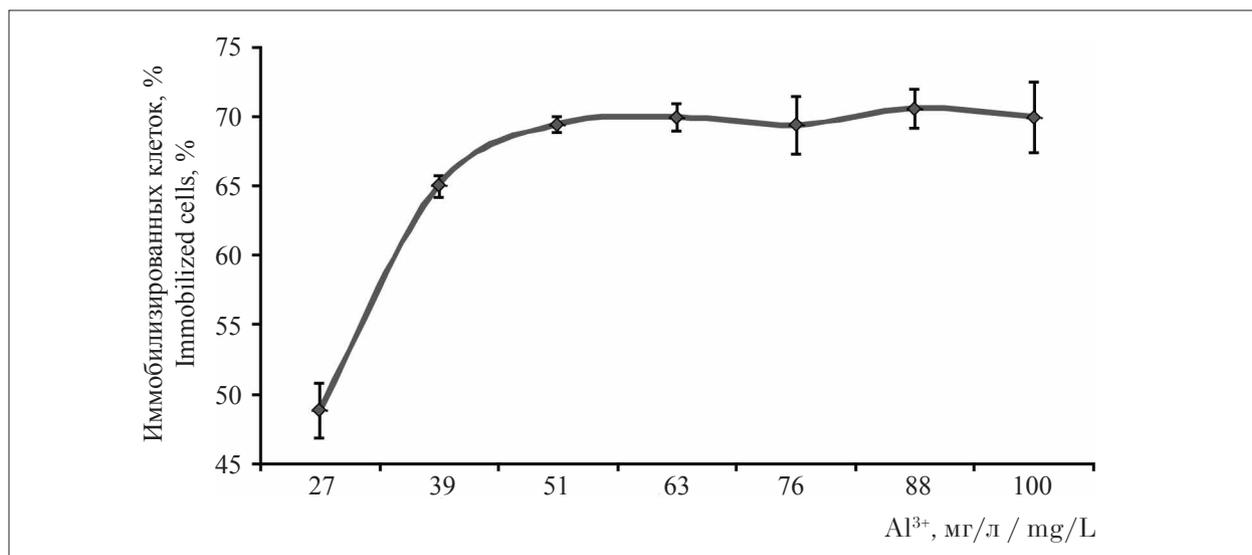


Рис. 2. Доля адгезированных клеток в зависимости от концентрации Al³⁺ в среде
 Fig. 2. Percentage of adherent cells depending on Al³⁺ concentration in media

не отсутствия полного смачивания используемого гидрофобного сорбента суспензией клеток при экспонировании в жидкости менее одного часа. Начальной точкой был выбран вариант сочетания условий № 3 (рН – 5,4; [Al³⁺] – 27 мг/л, время экспонирования – 1 ч) из схемы ПФЭ 2³ (рис. 1, табл. 1), показавший максимальный прирост показателя адгезии. Единица варьирования λ для фактора [Al³⁺] была оставлена равной 12,15 мг/л. Увеличивали концентрацию [Al³⁺] до значения 100 мг/л.

Зависимость адгезии клеток *R. erythropolis* F1 от концентрации Al³⁺ показана на рисунке 2. Положительное влияние увеличения содержания катионов алюминия отмечается до значения 51,3 мг/л, после чего адгезия стабилизируется, оставаясь на уровне 70% при дальнейшем нарастании содержания Al³⁺ до 99,9 мг/л. Достоверные различия показателя адгезии для концентраций 39,15 и 51,30 мг/л позволяют считать значение фактора, равное 51,3 мг/л, оптимальным в данных условиях.

Таким образом, оптимальными условиями для адсорбционной иммобилизации клеток *R. erythropolis* F1 на носитель «Эколан» являются pH 5,4, концентрация Al^{3+} , равная 51,3 мг/л, и продолжительность экспонирования 1 ч. В случае оптимизированных условий имеет место адсорбция 69,7% клеток из 50 мл суспензии с оптической плотностью 0,6 условных единиц на 2 г носителя. Для исходных неоптимизированных условий адсорбция составляла 34,7%.

Эффективность применения оптимизированных для *R. erythropolis* F1 условий адсорбционной иммобилизации проверяли на выборке штаммов нефтеокисляющих актинобактерий с разными показателями гидрофобности клеток. Это было связано с известной ключевой ролью первичного гидрофобного взаимодействия в системе «поверхность носителя – поверхность клетки» [11, 21, 22]. Штамм *R. erythropolis* F1 обладал показателем гидрофобности (ПГ) 24%. Известно, что ПГ родококков сильно влияет на их адгезию [23]. Были взяты следующие штаммы с разными показателями гидрофобности: *Rhodococcus*

sp. J12 – 10%, *Gordonia* sp. Z4 – 29%, *Rhodococcus* sp. B4 – 43%, *Gordonia* sp. Z3 – 71%, *Rhodococcus* sp. J8 – 88%.

Для всех пяти штаммов было обнаружено увеличение адгезии клеток в оптимизированных условиях по сравнению с контролем (рис. 3).

Оптимизированные условия – пониженное значение pH (5,4), а также присутствие ионов Al^{3+} (в форме хелатообразующих соединений) достоверно увеличивали адгезию клеток всех исследованных штаммов к используемому носителю «Эколан». При этом, величина адгезии исследованных культур, варьируя в зависимости от штамма, была связана с показателем гидрофобности.

Оптимизированные условия адгезии обеспечивают формирование однослойной биоплёнки родококков на поверхности сорбента – термически обработанных древесных опилок (рис. 4). Таким образом, обеспечивается достаточно полное заполнение имеющихся сайтов адгезии на данном носителе. Видно, что распределение иммобилизованных клеток носит очаговый характер, что говорит о роли,

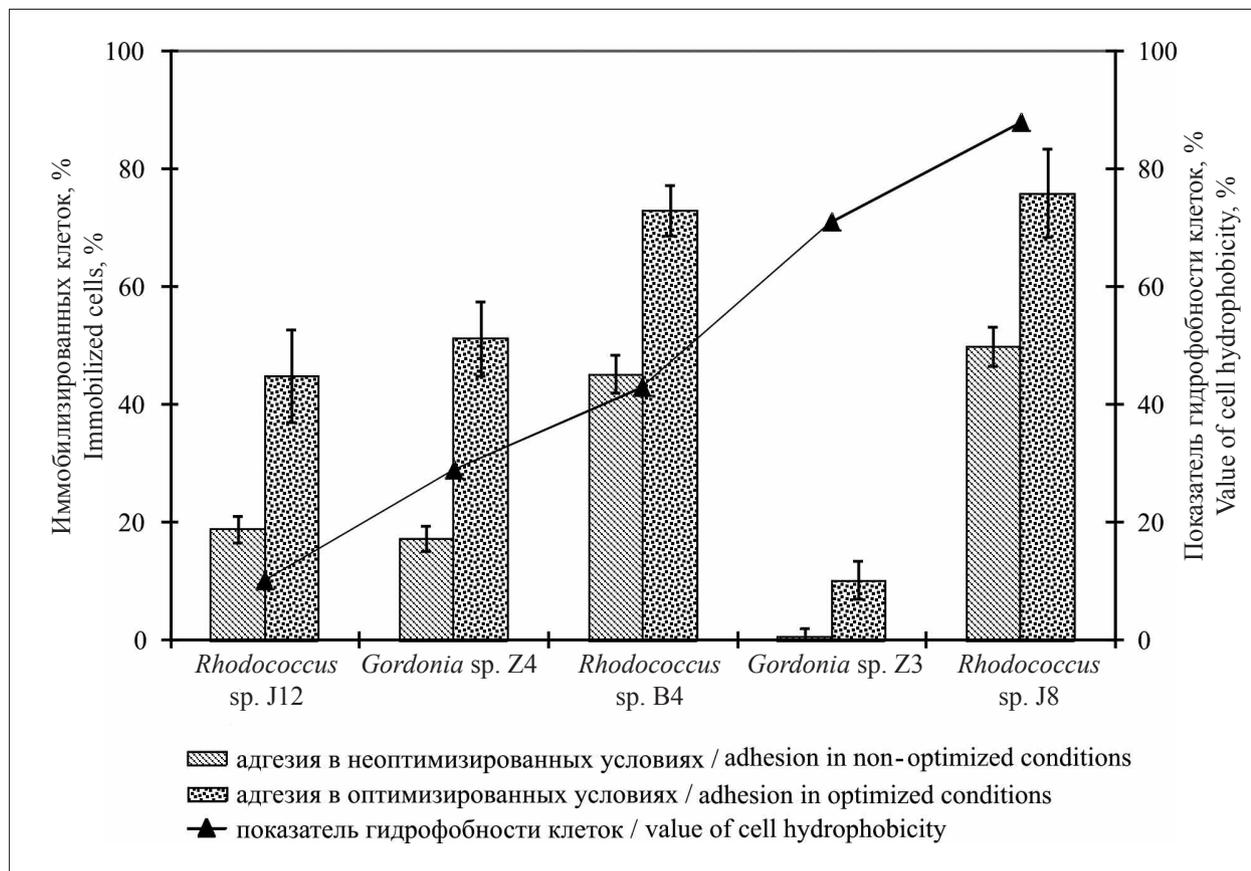


Рис. 3. Адгезия нефтеокисляющих актинобактерий с различными показателями гидрофобности клеток в зависимости от условий иммобилизации
 Fig. 3. Adhesion of oil-oxidizing actinobacteria with different cell hydrophobicity levels depending on immobilization conditions

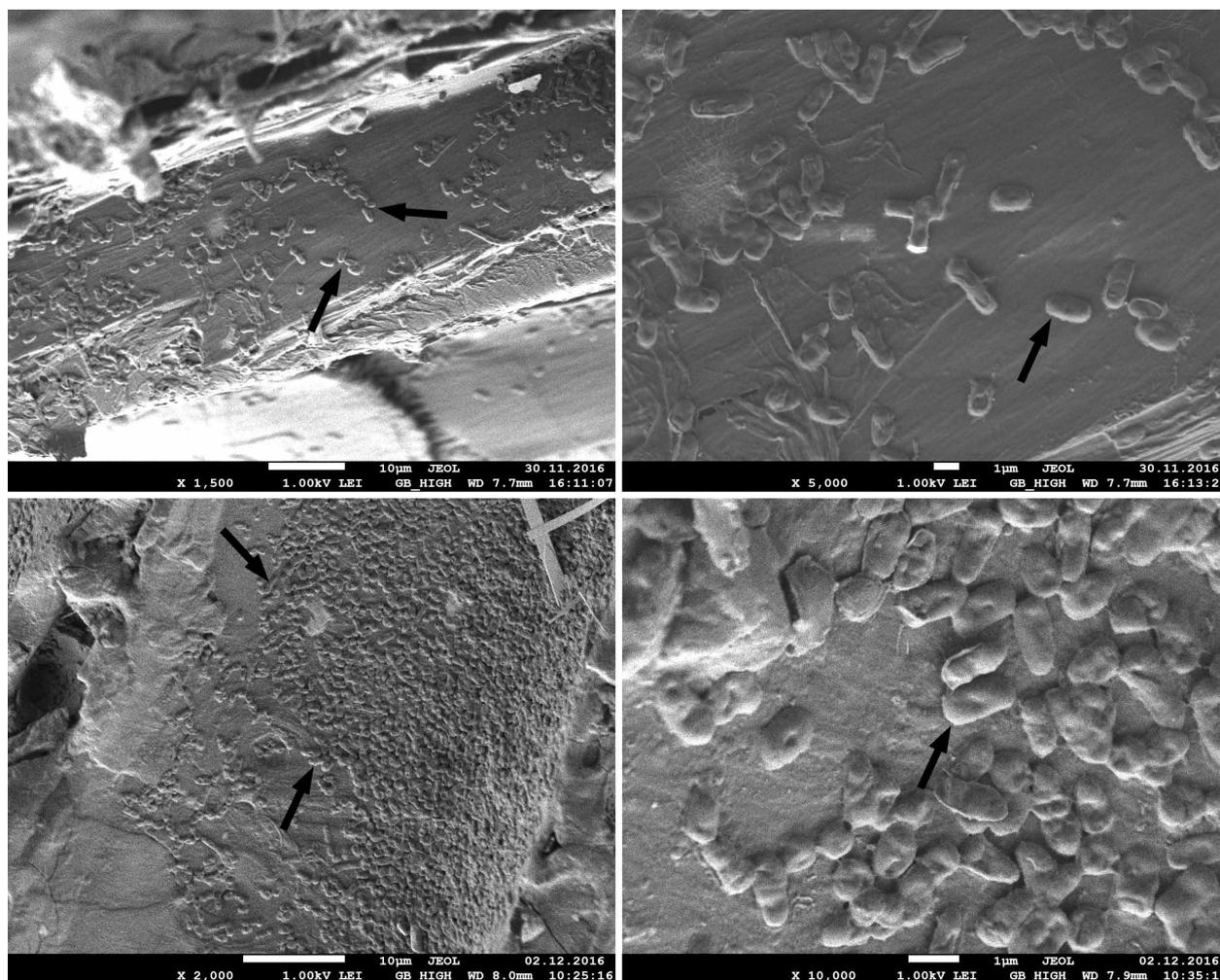


Рис. 4. Клетки *R. erythropolis* F1 (указаны стрелками), иммобилизованные на поверхности сорбента нефтепродуктов в исходных (верхний ряд) и оптимизированных (нижний ряд) условиях
Fig. 4. *R. erythropolis* F1 cells (indicated by arrows), immobilized on the surface of the oil sorbent under initial (upper row) and optimized (lower row) conditions

по-видимому, гидрофобного взаимодействия между клетками, а также между клетками и носителем.

Для сравнения эффективности иммобилизованных оптимизированным способом клеток, свободных клеток и чистого сорбента, в лабораторных условиях моделировали биодеградацию нефтяного загрязнения морской и пресной воды.

Внесение сорбента как с клетками, так и без них, обеспечило частичное разрушение нефтяной плёнки на поверхности морской воды сразу после её обработки. Однако в случае сорбента без клеток после двух месяцев инкубации в статических условиях, достоверно отличающейся от контроля, убыли НП отмечено не было (рис. 5).

В случае морской воды, иммобилизованные клетки обеспечили деструкцию 38,8% нефти, что достоверно ($p < 0,05$) превышало показатель деструкции для свободных клеток –

24,1%. Аналогичная картина имела место в случае пресной воды, процент убыли углеводов достигал 42,3%. Солёность воды достоверно не влияла на повышенную эффективность использования иммобилизованных клеток по сравнению со свободными.

Таким образом, для иммобилизованных в оптимизированных условиях и свободных клеток *R. erythropolis* F1 показана способность утилизировать плавающую на поверхности воды нефть. Отмечено преимущество иммобилизованных клеток перед неиммобилизованными при биоремедиации нефтезагрязнённой водной среды, отличающейся дефицитом биогенных элементов, прежде всего азота и фосфора, который лимитирует биодеградацию [24].

Заключение

Экспериментально подтверждена возможность использования катионов алюминия,

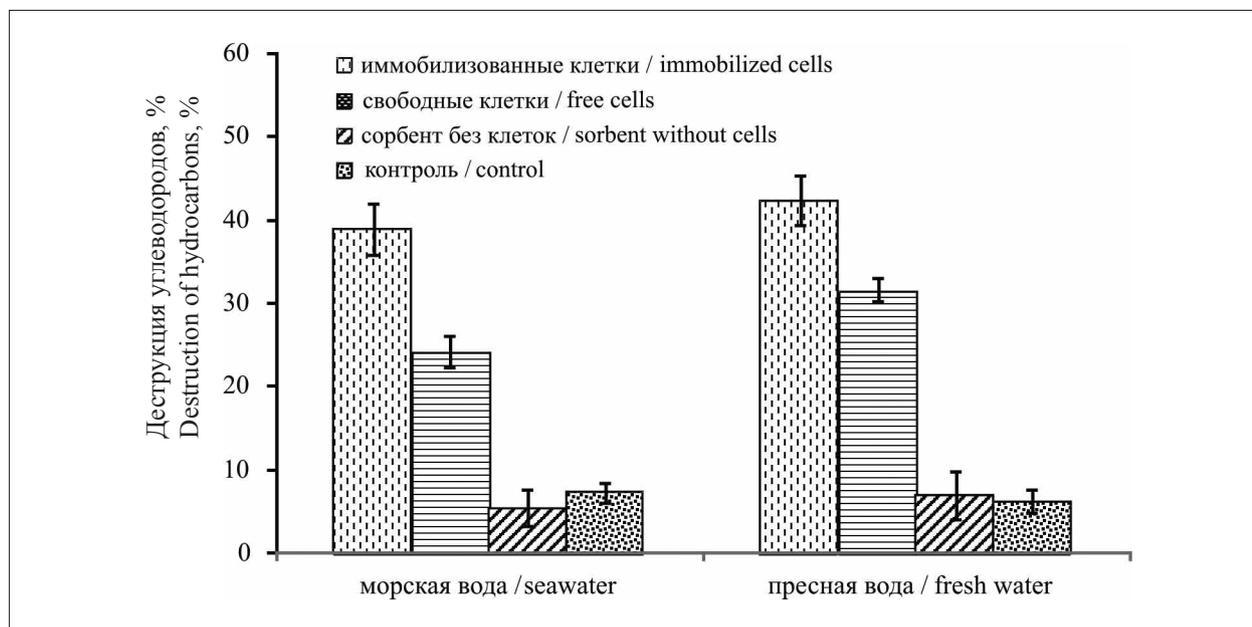


Рис. 5. Дегградация углеводородов нефти штаммом *R. erythropolis* F1 в водной среде
 Fig. 5. Degradation of black oil hydrocarbons by *R. erythropolis* F1 strain in aqueous conditions

а также снижения рН для усиления адсорбционной иммобилизации прокариотических микроорганизмов на твёрдом носителе. Для актинобактерий родов *Rhodococcus* и *Gordonia*, адсорбируемых на сорбенте «Эколан», взятом в качестве носителя, определена оптимальная концентрация Al^{3+} в среде иммобилизации – 51,3 мг/л, а также пониженное значение рН – 5,4, обеспечивающие повышение адгезии в использованных экспериментальных условиях при отсутствии ингибирования жизнеспособности клеток, а также их деструкционной активности в отношении углеводородов.

Прирост адгезии в оптимизированных условиях зависит от показателя адгезии микроорганизмов, формирующих монослой на поверхности носителя «Эколан» и варьирует от 52 (*Rhodococcus* sp. B4) до 200% (*Rhodococcus* sp. J8).

При утилизации сырой нефти в условиях морской и пресной водной среды иммобилизованные клетки *R. erythropolis* F1 имеют большую эффективность, деструкция составила 33,8 и 42,3% соответственно по сравнению со свободными клетками, для которых деструкция составила 24,1 и 31,9%, а также сорбентом без клеток (5,3 и 6,8% соответственно). Таким образом, пространственное объединение углеводородного субстрата, клеток биодеструкторов, адсорбированных на поверхности «Эколана», содержащего остаточные количества биогенных элементов из среды иммобилизации, обеспечивает преимущество иммобилизованной системы.

References

1. Karaseva E.V., Girich I.E., Khudokormov A.A., Aleshina N.Yu., Karasev S.G. Bioremediation of oil-polluted chernozem soil // *Biotechnology in Russia*. 2005. No. 2. P. 88–96.
2. Danilets V.M., Karaseva E.V., Samkov A.A., Samkova S.M., Khudokormov A.A., Aleshina N.Yu., Kalitka S.A., Karpov V.G. Complex biotechnology for danger wastes storages liquidation and recultivation in oil and gas industry infrastructure // *Zashchita okruzhayushchey sredy v neftegazovom komplekse*. 2011. No. 8. P. 13–20 (in Russian).
3. Koronelli T.V. Principles and methods of intensification of biological destruction of hydrocarbons in the environment (review) // *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*. 1996. No. 6. P. 579–585 (in Russian).
4. Karaseva E.V., Samkov A.A., Karasev S.G., Sychev V.Yu. Preparation for microbiological cleaning of oil sludge and oil contaminated soil // Patent RU 2317162 C1. Application: 2006115032/13, 02.05.2006. Date of publication: 20.02.2008. Bull. No. 5 (in Russian).
5. Quek E., Ting Y.P., Tan H.M. *Rhodococcus* sp. F92 immobilized on polyurethane foam shows ability to degrade various petroleum products // *Bioresource Technology*. 2006. V. 97. No. 1. P. 32–38. doi: 10.1016/j.biortech.2005.02.031
6. Otroshko D.N., Volchenko N.N., Samkov A.A., Khudokormov A.A. Selection of plants and microorganisms for further application in rhizoremediation // *Theoretical and Applied Ecology*. 2016. No. 2. P. 86–92 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-2-086-092
7. Kuyukina M.S., Ivshina I.B., Serebrennikova M.K., Krivoruchko A.V., Korshunova I.O., Peshkur T.A., Cun-

- ningham C.J. Oilfield wastewater biotreatment in a fluidized-bed bioreactor using co-immobilized *Rhodococcus* cultures // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017. V. 5. No. 1. P. 1252–1260. doi: 10.1016/j.jece.2017.01.043
8. Samkov A.A., Karaseva E.V. Interrelation of convective transport of oil-oxidizing microorganisms with cell hydrophobicity and bioremediation efficiency // *Biotechnology in Russia*. 2007. No. 4. P. 97–107.
9. Maksimova Y.G., Maksimov A.Y., Demakov V.A. Biofilms of nitrile-hydrolyzing bacteria: dynamics of growth, resistance to toxic substances, and biotechnological potential // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2016. V. 52. No. 8. P. 739–749. doi: 10.1134/S0003683816080068
10. Pozdnyakova N.N., Balandina S.A., Turkovskaya O.V. Degradative activity of fungi towards oil hydrocarbons under high temperature // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 4. P. 69–75 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-4-069-075
11. Sinitsyn A.P., Raynina E.I., Lozinskiy V.I., Stasov S.D. Immobilized microbial cells. Moskva: Izdatelstvo MGU, 1994. 288 p. (in Russian).
12. Maksimova Y.G., Gorbunova A.N., Zorina A.S., Maksimov A.Y., Ovechkin G.V., Demakov V.A. Transformation of amides by adhered rhodococcus cells possessing amidase activity // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2015. V. 51. No. 1. P. 64–69. doi: 10.1134/S0003683814060106
13. Chen C.H., Whang L.M., Pan C.L., Yang C.L., Grace Liu P.W. Immobilization of diesel-degrading consortia for bioremediation of diesel-contaminated groundwater and seawater // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2017. V. 124. P. 62–72. doi: 10.1016/j.ibiod.2017.07.001
14. Vergeynst L., Wegeberg S., Aamand J., Lassenc P., Gosewinkel U., Fritt-Rasmussen J., Gustavson K., Mosbech A. Biodegradation of marine oil spills in the Arctic with a Greenland perspective // *Science of the Total Environment*. 2018. V. 626. P. 1243–1258. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.173
15. Serebryakova E.V., Darmov I.V., Medvedev N.P., Alekseev S.A., Rybak S.I. Evaluation of the hydrophobicity of bacterial cells by measuring their adherence to chloroform drops // *Microbiologiya*. 2002. V. 71. No. 2. P. 237–239.
16. Netrusov A.I., Egorova M.A., Zakharchuk L.M., Kolotilova N.N. Workshop on microbiology. Moskva: Izdatelskiy tsentr “Akademiya”, 2005. 608 p. (in Russian).
17. Maksimov V.N. A multifactor experiment in biology. Moskva: Izdatelstvo MGU, 1980. 280 p. (in Russian).
18. Busalmen J.P., De Sanchez S.R. Influence of pH and ionic strength on adhesion of a wild strain of *Pseudomonas* sp. to titanium // *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2001. V. 26. No. 5. P. 303–308. doi: 10.1038/sj.jim.7000133
19. Gutnick D.L., Bach H. Engineering bacterial biopolymers for the biosorption of heavy metals; new products and novel formulations // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2000. V. 54. No. 4. P. 451–460. doi: 10.1007/s002530000438
20. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domrachev L.I. Biosorption of heavy metals by micromycetes: Specificity of the process, mechanisms, kinetics // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 2. P. 14–31 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-2-014-031
21. Kim Y.H., Cho J.H., Lee Y.W., Lee W.K. Development of a carrier for adhesion of nitrifying bacteria using a thermodynamic approach // *Biotechnology Techniques*. 1997. V. 11. No. 11. P. 773–776.
22. Podorozhko E.A., Lozinsky V.I., Ivshina I.B., Kuyukina M.S., Krivorutchko A.B., Philp J.C., Cunningham C.J. Hydrophobised sawdust as a carrier for immobilisation of the hydrocarbon-oxidizing bacterium *Rhodococcus ruber* // *Bioresource Technology*. 2008. V. 99. No. 6. P. 2001–2008. doi: 10.1016/j.biortech.2007.03.024
23. Iwabuchi N., Sunairi M., Anzai H., Morisaki H., Nakajima M. Relationships among colony morphotypes, cell-surface properties and bacterial adhesion to substrata in *Rhodococcus* // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2003. V. 30. No. 1–2. P. 51–60. doi: 10.1016/S0927-7765(03)00036-5
24. Sharma S.L., Pant A. Biodegradation and conversion of alkanes and crude oil by a marine *Rhodococcus* sp. // *Biodegradation*. 2000. V. 11. No. 5. P. 289–294. doi: 10.1023/a:1011185806974

Повышение эффективности аэробной биологической очистки нефтесодержащих сточных вод

© 2021. И. Ю. Шлёкова, к. б. н., доцент,
А. И. Кныш, к. с.-х. н., доцент, зав. кафедрой,
Омский государственный аграрный университет им. П. А. Столыпина,
644008, Россия, г. Омск, Институтская площадь, д. 1,
e-mail: iyu.shljokova@omgau.org

В статье проанализированы основные проблемы и особенности аэробной биологической очистки сточных вод нефтеперерабатывающего завода. Рекомендован биосорбционный способ интенсификации биологической очистки. Предложен контактно-проточный метод лабораторных исследований эффективности биосорбционной очистки сточных вод и представлены полученные результаты. Установлена возможность применения отходов производства в качестве альтернативных сорбентов для внесения их в систему биологической очистки как постоянно, так и периодически при ухудшении качества стоков. При добавлении в качестве адсорбента пылевидной коксовой фракции эффективность биологической очистки увеличилась по показателю «химическое потребление кислорода» в среднем на 21% и составила 80%, по содержанию нефтепродуктов – увеличилась в среднем на 15% и составила 96%. Представленные данные доказывают целесообразность внесения сорбентов, в том числе отходов производства, в аэротенки в периоды поступления сильнозагрязнённых сточных вод для создания эффективной и устойчивой системы очистки без дополнительных капитальных вложений. Добавление адсорбента в аэротенки позволит сохранить видовое разнообразие активного ила и избежать дестабилизации системы биологической очистки.

Ключевые слова: аэробная биологическая очистка, биосорбционная очистка, адсорбент, биосорбент, нефтесодержащие сточные воды, аэротенки.

Improving the efficiency of aerobic biological treatment of oily wastewater

© 2021. I. Yu. Shlekova ORCID: 0000-0002-0257-7976
A. I. Knysh ORCID: 0000-0003-1050-4504
Omsk State Agrarian University named after P. A. Stolypin,
1, Institutskaya Ploshchad, Omsk, Russia, 644008,
e-mail: iyu.shljokova@omgau.org

The main problems and features of aerobic biological wastewater treatment at the oil refinery are analyzed. For industrial sewage treatment plants, the flow of sewage with insufficient content of easily oxidizable organic matter and the periodic flow of highly polluted and toxic effluent are typical. The biosorption method of intensification, implemented on the basis of existing aerotanks is recommended. A contact-flow method of laboratory studies of the efficiency of biosorption wastewater treatment is proposed and the results obtained are presented. The possibility of using waste products as alternative sorbents for introducing them into the system of biological treatment both permanently and periodically in case of deterioration of wastewater quality is established. After adding a pulverized coke fraction as an adsorbent the efficiency of biological purification increased in terms of the “chemical oxygen consumption” by an average of 21% and amounted to 80%, and in terms of the content of oil products it increased by an average of 15% to 96%. The presented data prove the expediency of introducing sorbents, including industrial wastes, into aerotanks during periods of receipt of highly contaminated wastewater in order to create an effective and sustainable treatment system without additional capital investments. Adding the adsorbent to aerotanks will allow preserving the species diversity of activated sludge and avoiding destabilization of the biological treatment system.

Keywords: aerobic biological treatment, biosorption treatment, adsorbent, biosorbent, oily waste water, aerotanks.

Производственные сточные воды (СВ) представляют собой сложную многокомпонентную смесь переменного состава. Проблема организации эффективной очистки СВ объектов нефтехимии и нефтепереработки не утрачивает своей актуальности на протяжении многих десятилетий. Это обусловлено развитием промышленности, внедрением новых технологических процессов, активным применением современных реагентов, увеличением производственных мощностей, объёмов и номенклатуры выпускаемой продукции и, как следствие, усложнением состава СВ [1, 2].

В СВ нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) содержатся нефтепродукты (НП) различного строения и состава. При выборе методов очистки СВ НПЗ следует учитывать все особенности производства, наличие токсичных компонентов, а также возможность интенсификации выбранных методов [3].

В последнее время всё большее внимание учёных и специалистов привлекают способы очистки СВ, аналогичные процессам, протекающим в естественных природных условиях. К таким способам, безусловно, относится анаэробная и аэробная биологическая очистка, реализуемая в различных по конструкции и типу сооружениях. Наибольшее распространение для очистки как хозяйственно-бытовых, так и производственных СВ получила аэробная биологическая очистка. Данный способ имеет ряд преимуществ и достоинств, позволяет обеспечить очистку больших объёмов СВ с деструкцией сложных загрязнений до безопасных для окружающей среды соединений. Классическая аэробная биологическая очистка нефтесодержащих СВ в аэротенках много лет применяется на большинстве российских и зарубежных НПЗ на завершающем этапе, но фактически уже не позволяет достичь требуемой степени очистки [2, 4].

На сооружения биологической очистки исследуемого НПЗ поступает объединённый поток производственных СВ. Хозяйственно-бытовые стоки предприятия на сооружения биологической очистки не направляются. Характерной чертой очистных сооружений НПЗ является непостоянство состава стоков, обусловленное «залповыми» сбросами загрязняющих и токсичных веществ в промышленную канализацию в периоды ремонтов, изменений режима, нештатных и аварийных ситуаций на технологических установках. В такие моменты эффективность очистки на предшествующих стадиях значительно снижается, и в систему биоочистки попадают высокозагрязнённые

СВ с содержанием токсичных для активного ила (АИ) компонентов. Основная проблема в эти периоды состоит не в ухудшении качества очистки в данный момент, а в нарушении работы сложной биосистемы в целом. Ряд химических соединений, присутствующих в стоках НПЗ, может оказать негативное воздействие на микроорганизмы (МО) АИ и тем самым снизить эффективность биоочистки в целом. Ионы тяжёлых металлов (ТМ), синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), трудноокисляемые углеводороды и другие соединения могут подавлять активность МО. При остром токсическом воздействии возможна даже гибель всего биоценоза [5–8].

В настоящее время существует множество методов интенсификации аэробной биологической очистки СВ: непрерывный процесс в аэротенках без рециркуляции АИ с целью направленной селекции биоценоза АИ, биоаугментация в смешанных культурах (биоценозах ила и биоплёнках), биосорбционная очистка СВ, применение систем с биоплёнкой и высокоэффективной биофильтрации с биорегенерацией сорбента, использование перспективных технологий аэрации, культивирование МО АИ и биоплёнок в отъёмно-доливном режиме [4].

Для химических и нефтехимических предприятий, в СВ которых содержатся различные органические и неорганические загрязнители, ТМ, СПАВ и другие токсичные вещества, рекомендован биосорбционный способ интенсификации биологической очистки в аэротенках [1, 9].

Для повышения экономической эффективности биосорбционной очистки СВ в качестве адсорбентов рационально использовать отходы, обладающие сорбционными свойствами. Так, например, исследована эффективность применения в качестве биосорбента золы теплоэлектростанций, карбонатного шлама химической водоочистки, недожога производства целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности [6, 10–14].

Цель данной работы – исследование эффективности биосорбционного способа интенсификации аэробной биологической очистки СВ НПЗ с применением в качестве альтернативного адсорбента пылевидной коксовой фракции – отхода комплекса получения нефтяного кокса данного НПЗ.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являются нефте-содержащие СВ, поступающие на сооружения

биологической очистки НПЗ после предварительной механической и физико-химической очистки. В СВ НПЗ содержатся НП, фенолы, различные соли, СПАВ, соединения серы и азота.

Степень загрязнения воды органическими соединениями играет определяющую роль при анализе работы сооружений биологической очистки. Для комплексной оценки эффективности биологической и биосорбционной очистки СВ были проведены аналитические исследования проб сточной жидкости.

Определение НП проводилось по ПНД Ф 14.1:2.116-97. Содержание НП как профильного загрязнителя позволяет оценить эффективность работы очистных сооружений в целом. Также определяли косвенные показатели содержания органических загрязнений: биохимическое потребление кислорода (БПК) и химическое потребление кислорода (ХПК). Полное БПК определяли методом разбавления пробы по ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97, а ХПК – методом окисления сильным окислителем по ПНД Ф 14.1:2:3.100-97.

Для оценки эффективности применения биологической очистки нефтесодержащих СВ в различные периоды времени было отобрано 24 пробы сточной жидкости, поступающей в аэротенки (анализируемые образцы). Пробы отбирали в периоды повышенной нагрузки на очистные сооружения (преимущественно в периоды «залповых» сбросов): при проведении ремонтных работ на установках предприятия, остановках и пусках технологических объектов. Именно в данные моменты, как правило, резко снижается эффективность механической и физико-химической очистки.

Эффективность применения биологической очистки стоков НПЗ оценивали с помощью сопоставления двух основных показателей: БПК и ХПК. По соотношению $\text{БПК}_{\text{полное}}/\text{ХПК}$ можно оценить целесообразность и эффективность применения метода биологической очистки. Установлено, что отношение $\text{БПК}_{\text{полное}}$ к ХПК СВ, направляемых на биоочистку, должно быть более 0,5 [3]. Соотношение менее 0,5 говорит о наличии в сточной жидкости высокого содержания труднокисляемых и биологически неокисляемых веществ [5].

В рамках 1 этапа исследования были определены $\text{БПК}_{\text{полное}}$ и ХПК для проб сточной жидкости, отобранных в разные периоды на действующих очистных сооружениях, рассчитано отношение $\text{БПК}_{\text{полное}}/\text{ХПК}$, проанализированы полученные результаты и подо-

бран оптимальный способ интенсификации биологической очистки – биосорбционный.

На 2 этапе исследований изучали эффективность биосорбционной очистки СВ в лабораторных условиях. Для экспериментов была разработана лабораторная установка и методика исследований биосорбционного метода очистки. В качестве оптимального метода исследования определена контактная стабилизация, позволяющая значительно снизить трудоёмкость испытаний и получить репрезентативные результаты [2, 3].

Для лабораторных экспериментов было отобрано 8 проб СВ на действующих очистных сооружениях (место отбора – верхний канал аэротенков). Пробы отбирали в периоды «залповых» сбросов на сооружения. Они имели высокую степень загрязнения, которую оценивали по содержанию НП и значениям ХПК.

Для одного эксперимента отбирали 15 л сточной жидкости. Очистку осуществляли в двух параллельно работающих лабораторных установках. В одной проводили классическую биоочистку (в качестве контрольного опыта), во второй – биосорбционную. В рамках исследований в качестве альтернативного адсорбента в систему биосорбции вводили отход производства кокса НПЗ – пылевидную коксовую фракцию в концентрации 0,4 г/л. Эффективная концентрация адсорбента установлена опытным путём [4]. Сточные воды смешивали с АИ в режиме аэрации, затем стоки отделяли от ила отстаиванием, а отработанный ил подвергали регенерации.

В лабораторных условиях было осуществлено 8 экспериментов по биологической и 8 – по биосорбционной очистке нефтесодержащих СВ. В рамках каждого эксперимента было исследовано 3 пробы сточной жидкости: 1 проба – исходная сточная жидкость с очистных сооружений, 2 проба – стоки после очистки из лабораторного реактора биологической очистки и 3 проба – стоки после очистки из лабораторного реактора биосорбционной очистки. В пробах определяли содержание НП и значения ХПК.

Результаты и обсуждение

Результаты расчётов соотношения $\text{БПК}_{\text{полное}}/\text{ХПК}$ для анализируемых образцов СВ представлены на рисунке 1. В среднем, более чем в 70% случаев в очищаемом стоке не хватает биологически окисляемых веществ при достаточно высоком содержании трудноокисляемых и биологически неокис-

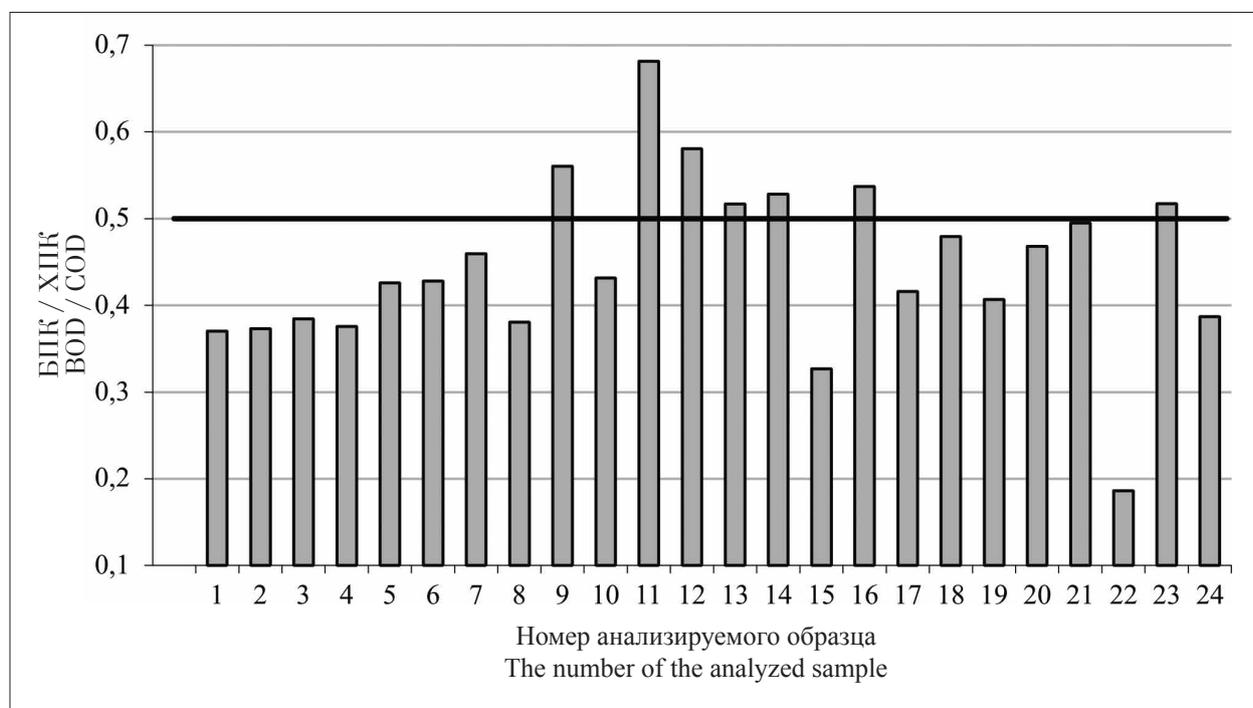


Рис. 1. Соотношение БПК и ХПК для сточных вод НПЗ
Fig. 1. The ratio of biological and chemical oxygen demand for wastewater refineries

ляемых веществ и, именно в эти моменты биологическая очистка значительно ухудшается и ингибируется.

В связи с периодичностью поступления стоков сложного состава интенсификация физико-химической очистки нецелесообразна, так как гарантировано не обеспечит в должной степени защиту системы биоочистки. Оптимальным решением представляется периодическая поддержка системы биологической очистки с помощью внесения адсорбентов.

Биосорбционный способ позволит повысить эффективность биологической очистки в аэротенках при минимальных капитальных вложениях, достигнуть стабилизации системы очистки и высоких показателей качества очищенных СВ. При этом биологическая очистка может осуществляться с добавлением активированного угля или других тонкодисперсных адсорбционных материалов: природных сорбентов (цеолит, глина, силикагель) и отходов производства (шлак, шлам, зола, пыль).

Отказаться от регенерации сорбентов и, тем самым, избежать затрат, связанных со стадией регенерации, позволяет замена дорогих угольных адсорбентов различными отходами производства, такими как зола теплоэлектростанций, карбонатный шлам химической водоочистки, недожог производства целлюлозно-бумажной промышленности. На каждом предприятии образуются отходы в

результате различных технологических процессов. На НПЗ при производстве и прокатке кокса образуется фракция, непригодная для отгрузки потребителю – пылевидная коксовая фракция.

Структура кокса, как соединения, обладающего сорбционными свойствами, характеризуется пористостью, величиной удельной поверхности, распределением объема пор по их эффективным радиусам. Установлено, что коксы обладают самыми разнообразными порами, начиная от самых мелких, диаметр которых сравним с размерами молекул адсорбируемых паров, и заканчивая очень крупными, видимыми в микроскоп. В связи с этим, коксы можно считать сорбентами с пористой структурой [15].

Содержание НП в СВ до и после биологической и биосорбционной очистки с коксовой фракцией представлено на рисунке 2.

Значения ХПК в сточных водах до и после биологической и биосорбционной очистки приведены на рисунке 3.

По результатам математической обработки полученных экспериментальных данных установлено, что на очистку поступали СВ с содержанием НП 34 ± 14 мг/л, ХПК – 531 ± 87 мгО₂/л. После биологической очистки в лабораторных условиях в СВ содержание НП составило $5,9 \pm 1,5$ мг/л, ХПК – 214 ± 31 мгО₂/л. После биосорбционной очистки

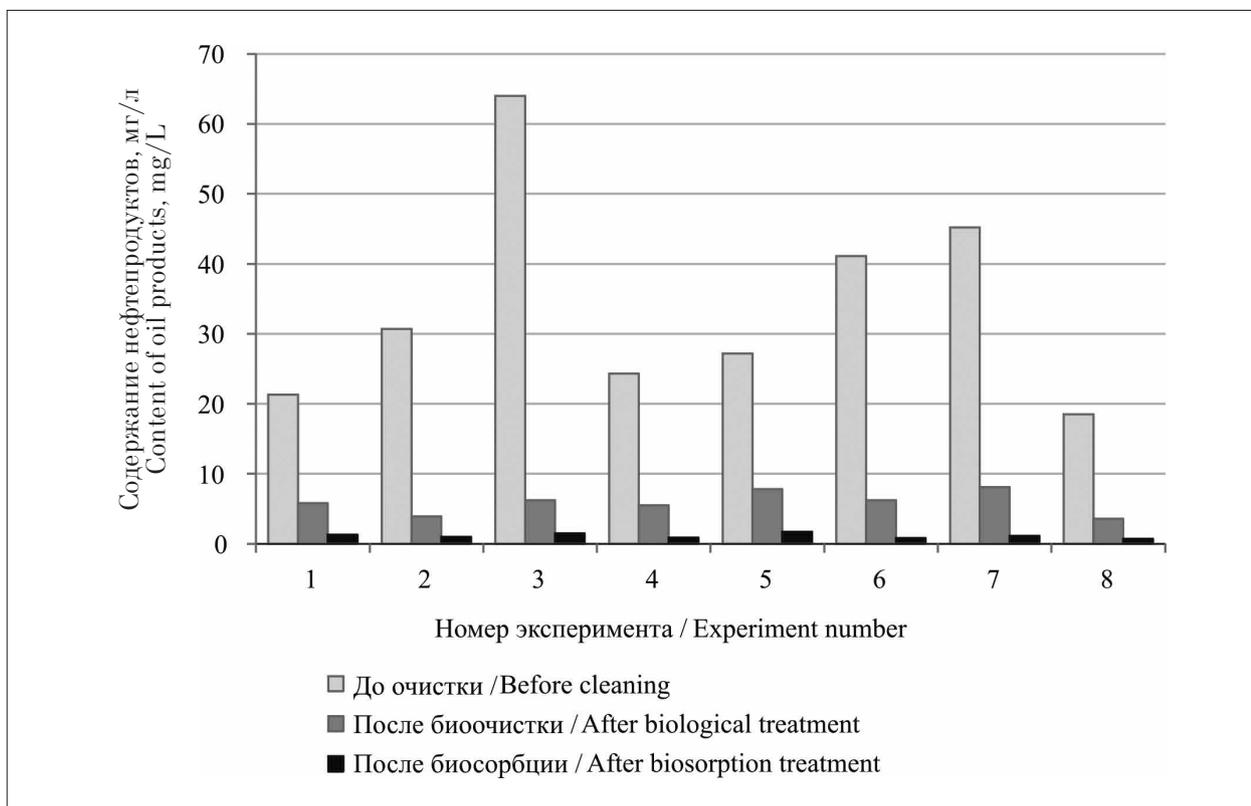


Рис. 2. Содержание нефтепродуктов в сточных водах до и после очистки
Fig. 2. The content of oil products in the wastewater before and after treatment

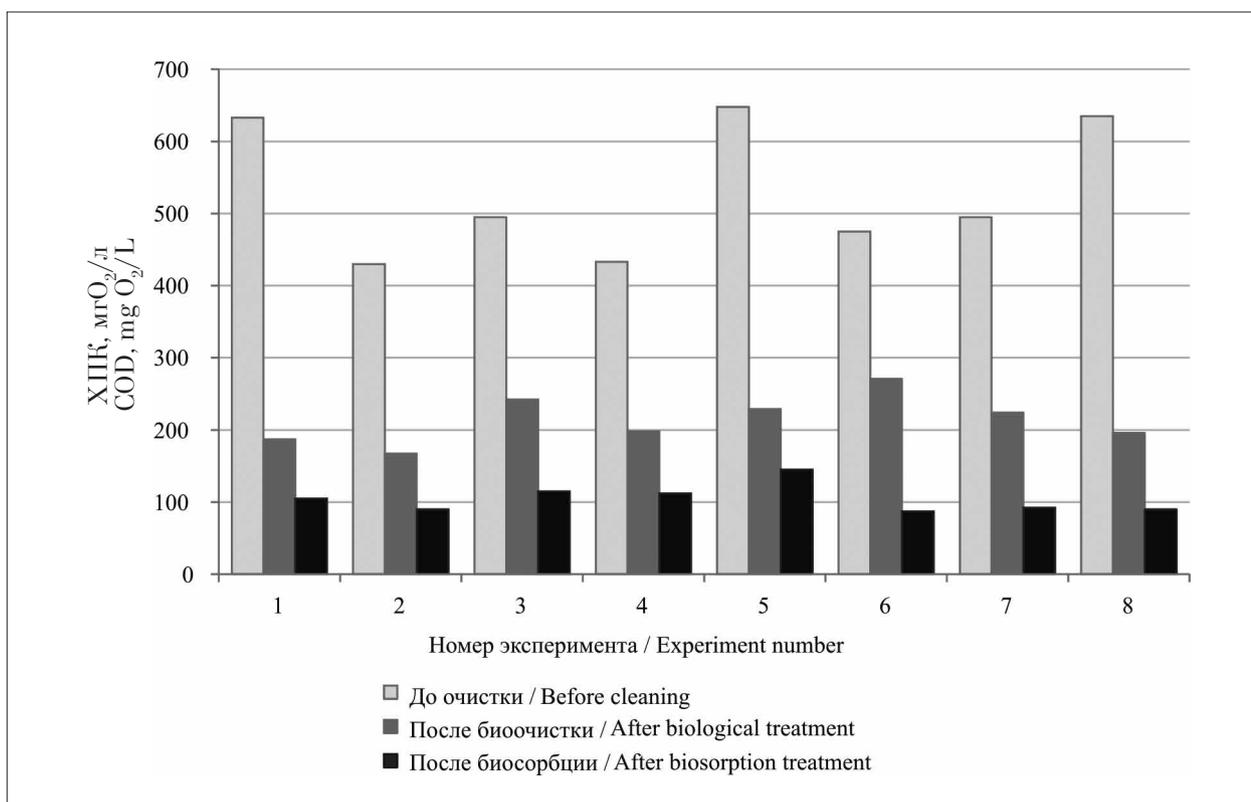


Рис. 3. Значения ХПК сточных вод до и после очистки, мг O₂/л
Fig. 3. COD values for wastewater before and after treatment, mg O₂/L

Эффективность очистки сточных вод / The efficiency of wastewater treatment

Показатель Parameter	Эффективность биоочистки, % Efficiency of biological treatment, %	Эффективность биосорбции, % Efficiency of biosorption treatment, %
ХПК / COD	43–70	71–90
Нефтепродукты Oil products	74–86	94–98

в СВ содержание НП составило $1,1 \pm 0,3$ мг/л, ХПК – 105 ± 18 мгО₂/л.

Результаты расчёта эффективности очистки по показателю ХПК и содержанию НП приведены в таблице.

Эффективность биологической очистки по показателю ХПК в среднем составляла 59%. При внесении в систему биоочистки сорбента эффективность достигала в среднем 80%. Микробиологическая деструкция НП в реакторе биологической очистки протекала недостаточно эффективно из-за дестабилизации системы и угнетения АИ высокими концентрациями загрязнителей и не превышала в среднем 81%. При добавлении адсорбента в биореактор эффективность очистки достигала в среднем 96%, при этом по сравнению с классической биоочисткой показатели эффективности были достаточно стабильными.

Очевидно, что внесение сорбента в систему биологической очистки значительно повышает эффективность последней. В данном случае адсорбент сорбирует молекулы органических загрязнений средних размеров, а действие МО направляется на короткие молекулы, которые адсорбируются и легко метаболизируются; большие же молекулы закрепляются на хлопьях ила и впоследствии медленно метаболизируются. Так адсорбент становится по сути биосорбентом и защищает биоценоз АИ от лимитирующих количеств загрязняющих и токсичных веществ [11, 16].

По данным исследований [17], при внесении в аэротенк, работающий в «залповом» режиме, порошкообразного активированного угля в количестве 0,5 г/л степень очистки по значениям ХПК составила 66–92% (для промышленных стоков нефтепромышленного предприятия). В проведённых нами исследованиях, с применением в качестве адсорбента отхода производства кокса, степень очистки по значениям ХПК составила 74–86% при дозе сорбента 0,4 г/л. Безусловно, сорбционная активность коксовой фракции меньше, чем активность активированных углей, но, учитывая высокую стоимость товарных адсорбентов и затраты на их транспортировку, отход произ-

водства кокса можно считать альтернативным сорбентом.

Заключение

В рамках исследования выявлена основная проблема сооружений биологической очистки СВ НПЗ – периодическое поступление сильнозагрязнённых СВ с недостаточным содержанием биоокисляемой органики. Впервые проведены исследования биосорбционного метода очистки на реальных СВ нефтеперерабатывающего предприятия. В качестве альтернативного сорбента предложено использование отхода производства кокса – пылевидной коксовой фракции.

Выполненные исследования позволили обосновать эффективность и целесообразность биосорбционного способа интенсификации биологической очистки нефтесодержащих СВ в аэротенках. Установлена возможность применения отхода производства нефтяного кокса в качестве альтернативного биосорбента для внесения в систему биологической очистки. При использовании в качестве сорбента пылевидной коксовой фракции эффективность очистки по НП увеличивается в среднем на 15%, по ХПК – на 21% по сравнению с классической биологической очисткой. Высокий эффект очистки достигается за счёт сочетания адсорбции биорезистентных примесей и биохимического окисления органических веществ МО АИ.

Для нефтеперерабатывающих предприятий при «залповых» сбросах на сооружениях биологической очистки СВ целесообразно внесение в аэротенки адсорбента в концентрации 0,4 г/л. Добавление адсорбента позволит сохранить видовое разнообразие АИ и избежать дестабилизации системы биологической очистки в периоды поступления стоков сложного состава.

Применение порошкообразных адсорбентов для повышения эффективности действующих сооружений аэробной биологической очистки позволит создать высокоэффективную и устойчивую систему биосорбционной очистки без дополнительных капитальных вложений.

References

1. Sirotkin A.S., Ponkratova S.A., Shulaev M.V. Modern technological concepts of aerobic sewage treatment. Kazan: KGTU, 2002. 164 p. (in Russian).
2. Zhmur N.S. Technological and biochemical processes of wastewater treatment at facilities with aeration tanks. Moskva: AKVAROS, 2003. 512 p. (in Russian).
3. Flynn D.J. The Nalco water handbook, third edition. New York: McGraw-Hill Education, 2009. 1280 p.
4. Shlekova I.Yu., Knysh A.I. Intensification of biological treatment of industrial wastewater in aerotanks using adsorbents // Ecology and industry of Russia. 2018. V. 22. No. 6. P. 20–25 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2018-6-20-25
5. Taube P.R., Baranova A.G. Chemistry and microbiology of water. Moskva: Vysshaya shkola, 1983. 280 p. (in Russian).
6. Nurullina E.N., Sirotkin A.S., Ponkratova S.V., Shaginurova G.I., Emelyanov V.M. Intensification of biological oxidation of contaminants in the biosorption systems for wastewater purification // Biotechnology in Russia. 2002. No. 1. P. 45–51.
7. Shvetsov V.N. The development of biological methods of industrial wastewater treatment // Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika. 2004. No. 2. P. 30–33 (in Russian).
8. Al-Qodah Z. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge // Desalination. 2006. V. 196. No. 1–3. P. 164–176. doi: 10.1016/j.desal.2005.12.012
9. Degremont company editors. Water treatment handbook. New York: Wiley & Sons, Incorporated, John, 1979. 1186 p.
10. Sirotkin A.S., Koshkina L.Yu., Axyanova A.V. About the mechanism of biological regeneration of adsorbents by wastewater treatment // ISEB'99 Meeting Biopolymer's: Abstracts. Leipzig, 1999. P. 51–52.
11. Nikolaeva L.A., Laptev A.G., Golubchikov M.A. Purification of industrial enterprises wastewater from petroleum products using new granular hydrophobic sorbents // Nature, Environment and Pollution Technology. 2015. V. 14. No. 3. P. 685–690.
12. Nikolaeva L.A., Laptev A.G., Iskhakova R.Ya. Improving the efficiency of wastewater biological treatment at chemical plants // Water Resources. 2018. V. 45. No. 2. P. 231–237. doi: 10.7868/S0321059618020098
13. Rudakova L.V., Glushankova I.S., Anfimova Yu.V. Intensification of biochemical purification of oily wastewater // Ecological management. Ways to reduce environmental stress and optimal use of natural resources: materialy mezhd. konf. Moskva: NTI-KOMPAKT, 2003. P. 72–79 (in Russian).
14. Nikolaeva L.A., Laptev A.G., Iskhakova R.Ya. Wastewater treatment of industrial enterprises using carbonate sludge // Nature, Environment and Pollution Technology. 2015. V. 14. No. 4. P. 947–950.
15. Shlekova I.Yu., Knysh A.I. Reducing emissions to the environment in the production of petroleum coke on delayed coking units // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 96–102 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-096-102
16. Nagaev V.V., Sirotkin A.S., Shulaev M.V. Implementation of the biosorption method of industrial wastewater treatment // Khimicheskaya promyshlennost. 1998. No. 10. P. 29–30 (in Russian).
17. Nagaev V.V., Sirotkin A.S., Shulaev M.V. Implementation of the biosorption method of industrial wastewater treatment // Khimicheskaya promyshlennost. 1998. No. 10. P. 29–30 (in Russian).

Особенности распространения эпифитной лишайнобиоты в условиях города

© 2021. Г. В. Кондакова, к. б. н., доцент,

Д. А. Ступин, магистр,

Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова,

150000, Россия, г. Ярославль, ул. Советская, д. 14,

e-mail: gvkondakova@mail.ru

Представлены данные по влиянию кислотности корки тополя (*Populus* sp.) и липы сердцевидной (*Tilia cordata* Mill.) на биоразнообразие и распространение эпифитных лишайников в черте г. Ярославля и его окрестностях. На тополях выявлено 26 видов лишайников из 14 родов и 7 семейств, на липах – 28 видов из 15 родов и 8 семейств. Преобладающие семейства Physciaceae, Lecanoraceae, Parmeliaceae. Наиболее распространёнными на тополях являлись *Phaeophyscia orbicularis* и *Xanthoria parietina*, на липах – *Parmelia sulcata*, *Hypogymnia physodes*, *Lecanora symmicta*. Анализ флористической общности показал низкое сходство видового состава лишайников в городских и фоновых условиях на обеих породах, что можно связать с изменением кислотности корки форофитов при загрязнении воздушной среды. Кислотность корки *Populus* sp. изменялась от 5,50 до 9,67 ед., *T. cordata* – от 4,11 до 6,55 в зависимости от условий обитания. В широком диапазоне pH субстрата встречались *Phaeophyscia orbicularis*, *Physcia aipolia*, *P. stellaris*, *X. parietina*. При подщелачивании субстрата происходило статистически достоверное уменьшение видового разнообразия лишайнобиоты за счёт исчезновения видов, предпочитающих низкие значения pH. Эти виды могут быть использованы в качестве индикаторных для выявления территорий, загрязнённых поллютантами щелочной природы.

Ключевые слова: эпифитные лишайники, форофит, кислотность корки, загрязнение воздушной среды, лишайноиндикация.

Features of the distribution of epiphytic lichens in the urban conditions

© 2021. G. V. Kondakova ^{ORCID: 0000-0002-2739-0980}

D. A. Stupin ^{ORCID: 0000-0002-2735-1877}

Demidov Yaroslavl' State University,

14, Sovetskaya St., Yaroslavl, Russia, 150000,

e-mail: gvkondakova@mail.ru

The present study investigates the effect of the acidity of poplar (*Populus* sp.) and linden (*Tilia cordata* Mill.) bark on the diversity and distribution of epiphytic lichens in the city of Yaroslavl and its surroundings. According to the obtained data, on *Populus* sp. 26 species from 14 genera and 7 families were identified; on *T. cordata*, 28 species from 15 genera and 8 families were revealed. The predominant families are Physciaceae, Lecanoraceae, Parmeliaceae. The most common species on *Populus* sp. were species resistant to pollution, such as *Phaeophyscia orbicularis* and *Xanthoria parietina*. *Parmelia sulcata*, *Hypogymnia physodes*, *Lecanora symmicta* were more common on *T. cordata*. The floristic commonality (K) of the species composition of lichens in urban and background conditions turned out to be low for both wood species (0.37 for poplar and 0.18 for linden). This can be attributed to the acidity change of the bark of forophytes under air pollution. The acidity of *Populus* sp. bark varied from 5.50 to 9.67, in case of *T. cordata* bark – from 4.11 to 6.55 depending on living conditions. *Phaeophyscia orbicularis*, *Physcia aipolia*, *P. stellaris*, *X. parietina* were found in a wide range of pH. With a pH change of the substrate to an alkaline state, a statistically significant decrease in the number of lichen species was noted for both wood species. The lichen species with low pH preferences disappeared. The data suggest that these species can be used as indicators of air pollution in cities with high levels of alkaline contamination.

Keywords: epiphytic lichens, forophyte, bark acidity, air pollution, lichen-indication.

Город Ярославль является крупным промышленным и транспортным центром, в связи с чем характеризуется высокой техногенной нагрузкой на окружающую среду [4]. Основными источниками загрязнения атмосферы являются выбросы предприятий топливной, химической, нефтехимической промышленности, энергетики, машиностроения, а также автотранспорта, количество которого в городе постоянно увеличивается. Поллютанты, поступающие в воздушную среду, воздействуют на лишайники как непосредственно, вызывая изменение их биохимических и физиологических характеристик, так и опосредованно, через изменение кислотно-щелочных свойств корки форофитов [2–8]. Происходящие в результате этого изменения качественных и количественных показателей эпифитной лишайнобиоты можно использовать при лишайноиндикации городской среды.

Целью данной работы было изучить распространение эпифитных лишайников в черте г. Ярославля и его окрестностях и выявить особенности их распределения по древесным породам в зависимости от кислотно-щелочных свойств корки субстрата.

Объекты и методы исследования

Изучали эпифитные лишайники на двух породах деревьев, преобладающих в составе зелёных насаждений города: на тополе (*Populus* sp.) и липе сердцевидной (*Tilia cordata* Mill.). Материал отбирали в 2014–2017 гг. на участках, отличающихся по степени антропогенного воздействия: 1 группа – участки, располо-

женные вдоль четырёхполосных автотрасс; 2 – участки, отделённые от автотрасс многоэтажной жилой застройкой и расположенные внутри жилых кварталов (зелёные зоны); 3 – участки, находящиеся в лесопарках и вдали от города (фон). Всего было обследовано 15 участков. На каждом участке учитывали по 10 деревьев, не имеющих каких-либо внешних признаков повреждений. На каждом дереве закладывали пробные площадки размером 10 × 10 см на основании стволов и высоте 1,2–1,5 м со стороны максимального развития лишайникового покрова. Частоту встречаемости рассчитывали как долю площадок, на которых встретился вид, от общего числа исследованных площадок. Отбор проб и определение pH корки форофитов проводили по [9]. Для оценки флористической общности лишайнобиоты использовали коэффициент Жакара (K_j) [10]. Названия видов лишайников приведены согласно [11]. Значения частоты встречаемости указаны по [12]: I – единично, II – редко (2–20%), III – обычно (21–60%), IV – часто (> 61%). Статистическую обработку результатов проводили с использованием пакетов программ Microsoft Excel и Statistica 7.0.

Результаты и обсуждение

На тополях было выявлено 26 видов лишайников из 14 родов и 7 семейств, на липах – 28 видов из 15 родов и 8 семейств. На обеих породах преобладали семейства Physciaceae, Lecanoraceae, Parmeliaceae (рис. 1, 2).

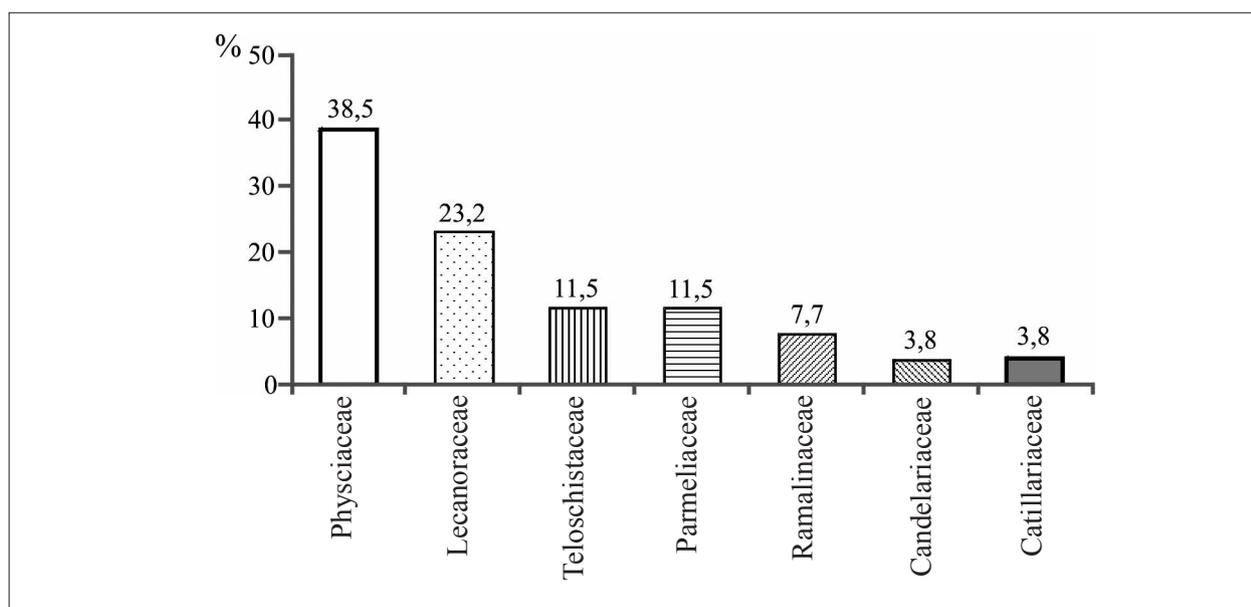


Рис. 1. Семейственный спектр лишайников, выявленных на *Populus* sp.
Fig. 1. Lichen families identified on *Populus* sp.

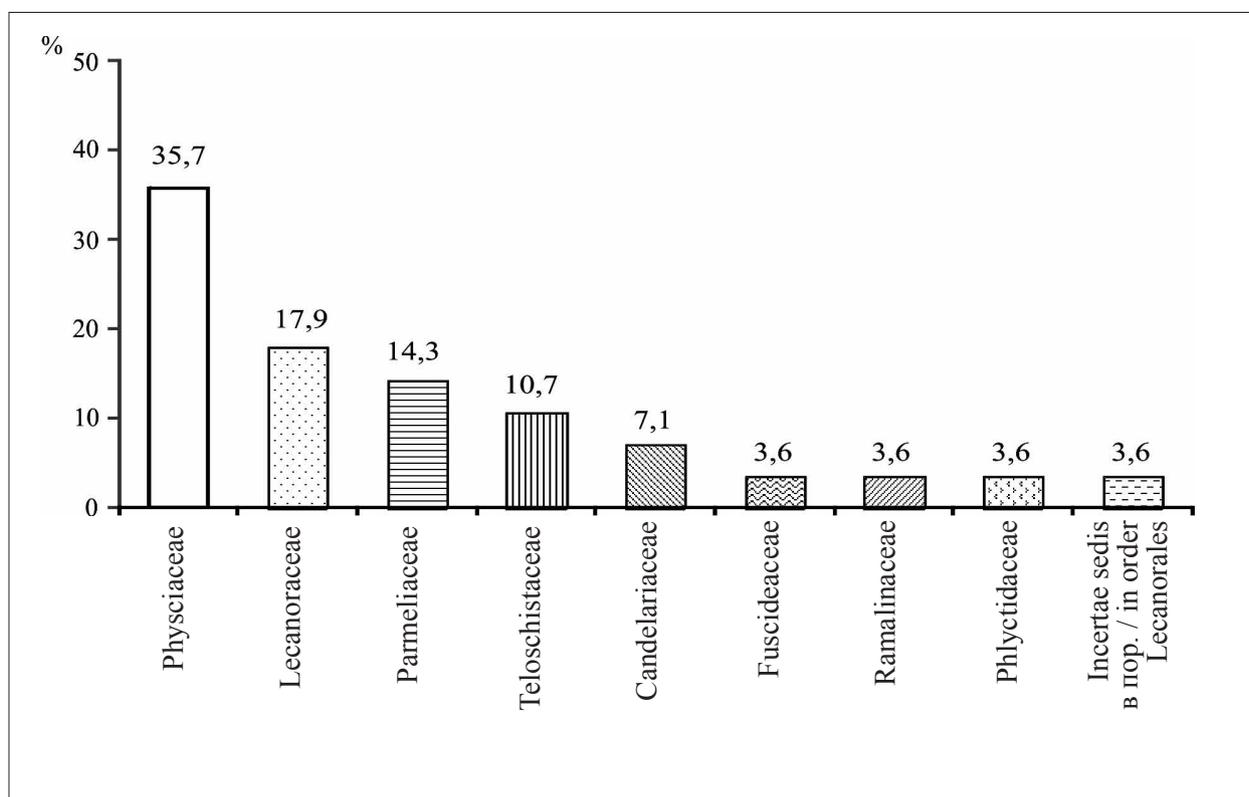


Рис. 2. Семейственный спектр лишайников, выявленных на *Tilia cordata*
 Fig. 2. Lichen families identified on *Tilia cordata*

Наибольшее видовое разнообразие лишайнобиоты отмечено в фоновых участках: на тополях 22 вида, на липах – 14. Вдоль автотрасс и в зелёных зонах жилых кварталов число видов уменьшалось в 2 и более раза. Список видов и частота встречаемости представлены в таблице 1.

Анализ флористической общности лишайнобиоты показал низкое сходство видового состава лишайников в городских и фоновых условиях на обеих породах (для тополя $K_j = 0,37$, для липы – 0,18). На всех участках, независимо от их расположения, были встречены *Phaeophyscia orbicularis* и *Xanthoria parietina*, которые считаются достаточно устойчивыми к загрязнению воздушной среды [4]. При сравнении видового разнообразия двух пород отмечено, что такие виды, как *Lecanora allophana*, *Physcia adscendens*, *P. aipolia*, *P. stellaris*, *Physconia distorta* были обычными на тополях, однако на липах встречались единично, редко, либо отсутствовали. На липах чаще, чем на тополях, встречались *Hypogymnia physodes*, *Lecanora symmicta*, *Parmelia sulcata*. Коэффициент флористической общности двух пород составил $K_j = 0,42$.

При исследовании кислотно-щелочных свойств корки форофитов нами было уста-

новлено, что у тополя на городских участках рН корки составлял 6,01–9,67, а в фоновых условиях 5,50–6,29; у липы – от 4,14 до 6,55 ед. с наиболее высокими значениями на участках, прилегающих к источникам загрязнения. Кислотность корки носит преимущественно видоспецифичный характер, однако может изменяться под влиянием различного рода факторов [2–7]. На примере тополя была проанализирована зависимость рН корки от возраста дерева (диаметра). Для зелёных зон установлено увеличение рН с возрастом (рис. 3; $r = 0,58$), для участков вдоль автотрасс такая зависимость оказалась слабой (рис. 4; $r = 0,32$).

В фоновых условиях изменение кислотности корки тополя происходит в большей степени под влиянием естественных факторов, а при загрязнении воздушной среды наибольший вклад в этот процесс вносит присутствие в воздухе различного рода поллютантов.

Анализируя видовой состав лишайников обеих пород можно отметить, что на тополях в городских условиях чаще встречались виды, способные развиваться в широком диапазоне кислотности субстрата, либо виды-нитрофиты, приуроченные к эвтрофицированному субстрату. На липах присутствовали виды, предпочитающие кислый

Таблица 1 / Table 1

Видовое разнообразие и экологическая характеристика эпифитных лишайников, произрастающих на *Populus* sp. и *Tilia cordata* в обследованных точках / Species diversity and ecological characterization of epiphytic lichens growing on *Populus* sp. and *Tilia cordata* at the studied points

Вид лишайника Lichen species	<i>Populus</i> sp.		<i>Tilia cordata</i>	
	диапазон pH pH range	встречаемость occurrence*	диапазон pH pH range	встречаемость occurrence*
<i>Athallia pyracea</i> (Ach.) Arup, Frödén et Søchting	5,50–9,03	II	4,14	I
<i>Caloplaca cerina</i> (Ehrh. ex Hedw.) Th. Fr.	5,50–6,29	II	–	–
<i>Candelariella efflorescens</i> R.C. Harris et W.R. Buck	–	–	4,14	I
<i>Candelariella vitellina</i> (Hoffm) Mull. Arg.	–	–	4,14	I
<i>Candelariella xanthostigma</i> (Ach.) Lettau	5,55–6,29	II	–	–
<i>Catillaria nigroclavata</i> (Nyl.) Schuler	5,85–6,29	II	–	–
<i>Fuscidea arboricola</i> Coppins et Tønsberg	–	–	4,71–4,75	II
<i>Hypogymnia physodes</i> (L.) Nyl.	6,01–7,65	II	4,49–4,75	III
<i>Lecania cyrtella</i> (Ach.) Th. Fr.	5,50–6,29	II	–	–
<i>Lecania fuscella</i> (Schaer.) A. Massal.	6,66	I	5,31	I
<i>Lecanora albellula</i> (Nyl.) Th. Fr.	–	–	4,71–5,57	III
<i>Lecanora allophana</i> Nyl.	5,50–9,20	III	–	–
<i>Lecanora cf. conizaeoides</i> Nyl. ex Cromb.	–	–	4,72	I
<i>Lecanora intumescens</i> (Rebent.) Rabenh.	–	–	4,49	I
<i>Lecanora leptyroides</i> (Nyl.) Degel.	5,61	I	4,49	I
<i>Lecanora populicola</i> (DC.) Duby	5,55–6,29	II	–	–
<i>Lecanora pulicaris</i> (Pers.) Ach.	5,79–6,28	II	–	–
<i>Lecanora symmicta</i> (Ach.) Ach.	5,50–8,12	II	4,49–4,75	III
<i>Lecidella euphorea</i> (Flörke) Hertel	5,50–6,29	II	–	–
<i>Melanohalea olivacea</i> (L.) O. Blanco et al.	5,79	I	4,49	I
<i>Melanohalea exasperata</i> (De Not.) O. Blanco et al.	–	–	4,14	I
<i>Parmelia sulcata</i> Taylor	5,55–8,19	III	4,11–5,57	IV
<i>Phaeophyscia ciliata</i> (Hoffm.) Moberg	5,55–5,61	II	6,55	I
<i>Phaeophyscia nigricans</i> (Flörke) Moberg	6,93–7,64	II	4,11–4,16	I
<i>Phaeophyscia orbicularis</i> (Neck.) Moberg	5,50–9,67	IV	4,11–5,57	III
<i>Phlyctis argena</i> (Spreng.) Flot.	–	–	4,11–4,52	III
<i>Physcia adscendens</i> (Fr.) H. Olivier	5,50–9,63	III	4,11–5,34	II
<i>Physcia aipolia</i> (Ehrh. ex Humb.) Fürnr.	5,55–9,63	III	–	–
<i>Physcia stellaris</i> (L.) Nyl.	5,61–9,62	III	4,11–4,16	II
<i>Physcia tenella</i> (Scop.) DC.	5,50–8,73	II	5,31–5,34	II
<i>Physcia tribacia</i> (Ach.) Nyl.	6,14–8,11	II	4,11–5,57	III
<i>Physconia detersa</i> (Nyl.) Poelt	5,5	I	–	–
<i>Physconia distorta</i> (With.) J.R. Laundon	5,55–9,63	III	4,49	I
<i>Physconia enteroxantha</i> (Nyl.) Poelt	–	–	4,11–4,52	III
<i>Rinodina pyrina</i> (Ach.) Arnold	–	–	4,11–4,16	I
<i>Scoliciosporum sarothamni</i> (Vain.) Vězda	–	–	4,71–4,75	II
<i>Xanthoria parietina</i> (L.) Th. Fr.	5,50–9,67	IV	5,31–6,55	III
<i>Xanthoria polycarpa</i> (Hoffm.) Th. Fr.	–	–	4,14	I

Примечание: * I – единично, II – редко (2–20%), III – обычно (21–60%), IV – часто (> 61%); прочерк означает отсутствие вида.

Note: * I – once, II – rarely (2–20%), III – usually (21–60%), IV – often (> 61%); a dash means absence of the species.

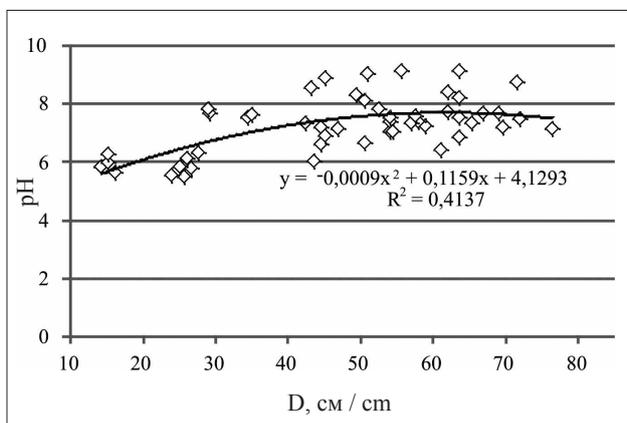


Рис. 3. Зависимость pH корки *Populus* sp. от диаметра ствола в зелёных зонах
Fig. 3. The dependence of pH of *Populus* sp. bark on the trunk diameter in green zones

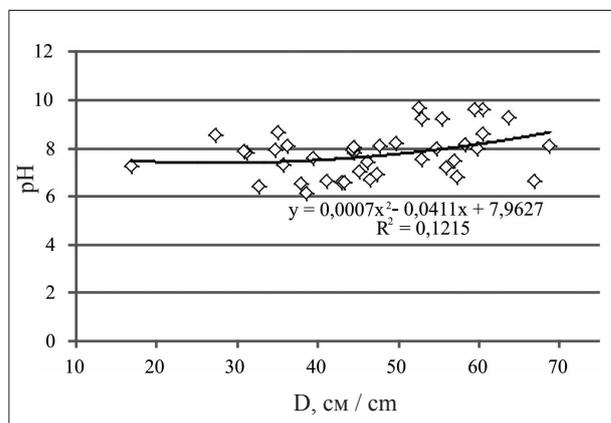


Рис. 4. Зависимость pH корки *Populus* sp. от диаметра ствола на участках вблизи автомобильных трасс
Fig. 4. The dependence of pH of *Populus* sp. bark on the trunk diameter in areas close to highways

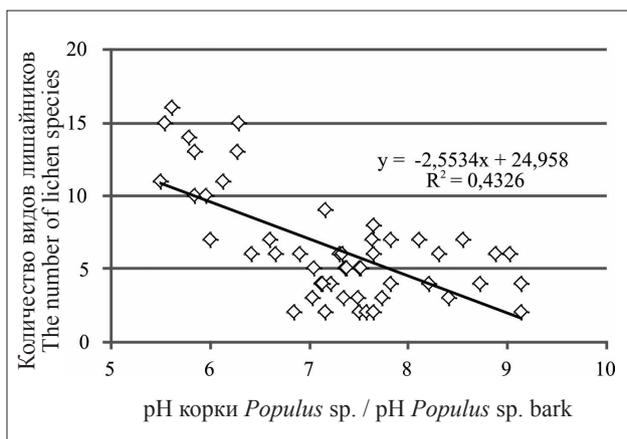


Рис. 5. Зависимость числа видов лишайников от pH корки *Populus* sp. в зелёных зонах
Fig. 5. The dependence of the lichen species number on pH of *Populus* sp. bark in green zones

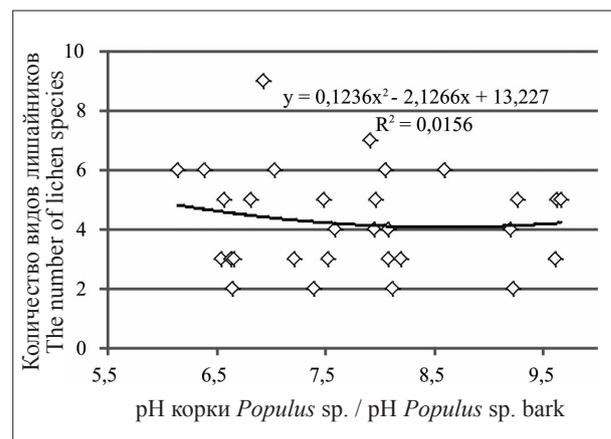


Рис. 6. Зависимость числа видов лишайников от pH корки *Populus* sp. на участках вблизи автомобильных трасс
Fig. 6. The dependence of the lichen species number on pH of *Populus* sp. bark in areas close to highways

и субнейтральный субстрат. При увеличении pH корки происходило статистически достоверное уменьшение видового разнообразия лишайников. Для лип коэффициент корреляции между количеством видов и кислотностью корки показал сильную обратную пропорциональную зависимость ($r = 0,95$). Для тополей умеренная отрицательная связь между этими показателями выявлена в зелёных зонах ($r = 0,66$; рис. 5), на участках вдоль автотрасс зависимость числа видов от pH корки не обнаружена ($r = 0,02$; рис. 6).

Защелачивание корки тополей в большей степени отмечено на участках, расположенных вдоль автотрасс. Здесь на тополях чаще встречались нитрофитные виды *Phaeophyscia orbicularis*, *Physcia adscendens*, *Physconia distorta* [13, 14] и в то же время уменьшалась встречаемость таких видов, как *Hypogymnia*

physodes, *Lecanora symmicta*, *Parmelia sulcata*, относимых к ацидофитам [15].

Заклучение

Установлено, что распространение лишайников на территории г. Ярославля и его окрестностях зависит от породы дерева и изменяется в зависимости от кислотности корки форофита. Наибольший диапазон pH корки отмечен для тополей. В фоновых условиях изменение кислотности корки тополей происходит в большей степени под влиянием естественных факторов, а при загрязнении воздуха – под влиянием различного рода поллютантов. На тополях чаще встречаются виды, способные развиваться в широком диапазоне кислотности субстрата, либо нитрофиты, на липах – виды, предпочитающие кислый и суб-

нейтральный субстрат. При повышении рН корки видовое разнообразие лишенобиоты снижается на обеих породах за счёт исчезновения ацидофитных видов. Полученные данные можно использовать в целях лишеноиндикации для выявления территорий, загрязнённых поллютантами щелочной природы.

References

1. State report "On the state of the sanitary-epidemiological well-being of the population in the Yaroslavl region in 2017". Yaroslavl: Upravlenie Rospotrebnadzora по Yaroslavskoy oblasti, 2018. 188 p. (in Russian).
2. Gilbert O. An alkaline dust effect on epiphytic lichens // *Lichenologist*. 1976. V. 8. No. 2. P. 173–178. doi: 10.1017/S0024282976000248
3. Otnyukova T.N., Sekretenko O.P. Spatial distribution of lichens on twigs in remote Siberian silver fir forests indicates changing atmospheric conditions // *Lichenologist*. 1999. V. 40. No. 3. P. 243–256. doi: 10.1017/S0024282908006828
4. Byazrov L.G. Lichens in the ecological monitoring. Moskva: Nauchnyy mir, 2002. 336 p. (in Russian).
5. Mežaka A., Brūmelis G., Piterans A. The distribution of epiphytic bryophyte and lichen species in relation to phorophyte characters in Latvian natural old-growth broad leaved forests // *Folia Cryptogamica Estonica*. 2008. V. 44. P. 89–99.
6. Öztürk S., Seyhan O., Üniversitesi U., Fakülesi F.-E., Biyoloji B. Investigations on the bark pH and epiphytic lichen diversity of *Quercus* taxa found in Marmara Region // *Journal of Applied Biological Sciences*. 2011. No. 5 (13). P. 27–33.
7. Insarov G.E., Moutchnik E.E., Insarova I.D. Epiphytic lichens under air pollution stress in Moscow: methodology for long-term monitoring // *Problemy ekologicheskogo monitoringa i modelirovaniya ekosistem*. Moskva: IGCE, 2010. V. 23. P. 276–295 (in Russian).
8. Farkhutdinov R.G., Saitova Z.R., Kuluev B.R., Grigoriadi A.S., Fedyaev V.V., Garipova M.I., Novoselova E.I., Yamaleeva A.A. Physiological, biochemical, and genetic parameters of the lichen *Physcia stellaris* Nyl. populations depending on the level of pollution // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 1. P. 77–83 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-077-083
9. Irzhigitova D.M., Korchikov E.S. Some chemical characteristics of bark as a substrate for lichen's developing (Krasnosamarsky forest as an example) // *Vestnik SamGU. Estestvennonauchnaya seriya*. 2011. No. 5 (86). P. 144–152 (in Russian).
10. Schmidt V.M. Mathematical methods in botany. Leningrad: Izd-vo Leningradskogo universiteta, 1984. 228 p. (in Russian).
11. A checklist of the lichen flora of Russia / Comp. G.P. Urbanavichus. Sankt-Peterburg: Nauka, 2010. 194 p. (in Russian).
12. Malysheva N.V. Lichens of St. Petersburg. Sankt-Peterburg: Izdatelstvo Sankt-Peterburgskogo universiteta, 2003. 95 p. (in Russian).
13. Van Herk C.M. Bark pH and susceptibility to toxic air pollutants as independent causes of changes in epiphytic lichen composition in space and time // *Lichenologist*. 2001. V. 33. No. 5. P. 419–441. doi: 10.1006/lich.2001.0337
14. Wolseley P.A., James P.W., Theobald M.R., Sutton M.A. Detecting changes in epiphytic lichen communities at sites affected by atmospheric ammonia from agricultural sources // *Lichenologist*. 2006. V. 38. No. 2. P. 161–176. doi: 10.1017/S0024282905005487
15. Wolseley P.A., Pryor K.V. The potential of epiphytic twig communities on *Quercus petraea* in a Welsh woodland site (Tycanol) for evaluating environmental Changes // *Lichenologist*. 1999. V. 31. No. 1. P. 41–61. doi: 10.1006/lich.1998.0182

Сравнительная оценка биохимического состава биомассы микроводорослей *Chlorella vulgaris* и *Scenedesmus obliquus*

© 2021. В. А. Лукьянов¹, к. б. н., н. с.,
С. Ю. Горбунова², к. б. н., с. н. с., И. В. Грибовская³, к. б. н., с. н. с.,
¹Курский федеральный аграрный научный центр,
305021, Россия, г. Курск, ул. Карла Маркса, д. 70Б,
²Федеральный исследовательский центр
«Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского» РАН,
299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, д. 2,
³Институт биофизики Сибирского отделения РАН,
660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 50,
e-mail: lukyanov27@mail.ru, svetlana_8423@mail.ru, gribov@ibp.ru

Проведена сравнительная оценка продуктивности, биохимического, минерального и жирнокислотного состава сухой биомассы двух зелёных микроводорослей *Chlorella vulgaris* и *Scenedesmus obliquus*. Достоверных отличий между значениями максимальной продуктивности микроводорослей не обнаружено, при этом отмечено превосходство качества биомассы *S. obliquus* по следующим биохимическим показателям: содержание белка – 68,7%, липидов – 27,6%, каротиноидов – 0,096 мг/г. Показано, что при выращивании исследуемых видов микроводорослей в заданных одинаковых условиях, их биомасса имеет достаточно различимый минеральный состав. Экспериментально установлено, что содержание N в клетках *S. obliquus* на 2,5% выше, чем в клетках *C. vulgaris*, при этом концентрации P практически равны. Содержание Na в клетках *C. vulgaris* в 2 раза меньше по сравнению с его количеством в *S. obliquus*; K – в 3 раза. Концентрация Ca, S, Mg, Fe выше в биомассе *C. vulgaris*; Cr и Pb – в биомассе *S. obliquus*. Установлено различие по количественному составу жирных кислот исследуемых объектов. В биомассе *C. vulgaris* основное количество (более 5%) занимали кислоты: пальмитиновая – 23,63%, стеариновая – 18,57%, линолевая – 16,73%, 4-гексадекадиеновая – 6,37%, α -линоленовая – 5,46% и лигноцериновая – 5,46%; в биомассе *S. obliquus*: линолевая – 21,54%, пальмитиновая – 18,82%, олеиновая – 10,81%, α -линоленовая – 10,74%, 3-гексатетраеновая – 9,82%.

Ключевые слова: микроводоросли, *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus*, биохимический состав, жирные кислоты, продуктивность, биотехнология.

Comparative evaluation of biochemical composition of microalgae biomass *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus obliquus*

© 2021. V. A. Lukyanov¹ ORCID: 0000-0003-1764-4083,
S. Yu. Gorbunova² ORCID: 0000-0003-2770-1221, I. V. Gribovskaya³ ORCID: 0000-0002-3505-4629,
¹Federal Agricultural Kursk Research Center,
70B, Karla Marxa St., Kursk, Russia, 305021,
²The A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS,
2, Nakhimova Prospekt, Sevastopol, Russia, 299011,
³Institute of Biophysics, Siberian Branch of the RAS,
50/50, Akademgorodok, Krasnoyarsk, Russia, 660036,
e-mail: lukyanov27@mail.ru, svetlana_8423@mail.ru, gribov@ibp.ru

A comparative evaluation of the productivity, biochemical, mineral and fatty acid composition of dry biomass of two green microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus obliquus* was carried out. Under similar conditions of cultivation, no significant differences between the values of the maximum productivity of microalgae were found. The superiority of *S. obliquus* biomass quality in the following biochemical parameters was established: 68.7% protein, 27.6% lipids, 0.096 mg/g carotenoids. It has been shown that when growing the studied species of microalgae on the same Tamiya nutrient medium, their biomass had a sufficiently distinct mineral composition. It has been experimentally established that the nitrogen content in *S. obliquus* cells was by 2.5% higher than in *C. vulgaris* cells, herewith the concentration of phosphorus was almost the same. The sodium content in *C. vulgaris* biomass was twice as little as its quantity in *S. obliquus*; potassium was 3 times less. Ca, S, Mg, Fe had a higher content in *C. vulgaris* microalgae. The concentra-

tions of Cr и Pb were higher in *S. obliquus* biomass. The difference in the quantitative composition of fatty acids of the studied objects has been established. In *C. vulgaris* biomass the following acids predominated (their content was more than 5%): 23.63% palmitic, 18.57% stearic, 16.73% linoleic, 6.37% 4-hexadecadiene, 5.46% α -linolenic, 5.46% lignoceric acid; in the biomass of *S. obliquus*: 21.54% linoleic, 18.82% palmitic, 10.81% , oleic, 10.74% α -linolenic, and 9.82% 3-hexatetraenic acid.

Keywords: microalgae, *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus*, biochemical composition, fatty acids, productivity, biotechnology.

Микроводоросли (МВ) обладают высокой фотосинтетической активностью. Клетки отдельных видов способны при самых благоприятных условиях за 1 цикл развития (12 ч) поделиться на 32 автоспоры и, по сути, увеличить количество биомассы в 32 раза [1]. Удивительно пластичный и быстрый метаболизм МВ зависит от многих условий – свойств штамма, состава питательной среды, температуры, pH, концентрации CO₂, источника и мощности освещения, типа фотобиореактора, слоя освещения суспензии, режима культивирования, контаминации и обсеменённости культуры посторонними микроорганизмами и др. [2, 3].

Одноклеточные МВ являются уникальными объектами для исследований, а отдельные виды могут быть использованы в биотехнологии для решения определённых проблем современных наукоёмких предприятий. Например, приводятся данные [4–6], свидетельствующие о способности различных МВ использовать животноводческие отходы в качестве источника питательных веществ, что позволяет утилизировать сточные воды производств, которые накапливаются в огромных количествах и наносят вред экосистемам.

Отдельно стоит отметить стабильный рост исследований и разработок новой продукции из МВ для индустрии аквакультуры. Результаты многих исследований, а также перечень продукции некоторых компаний-производителей позволяют судить о востребованности и эффективности такой продукции. С другой стороны, мировое производство МВ в сравнении с производством другой продукции имеет экспоненциальный рост и всё ещё остаётся в стадии развития. Например, в глобальном масштабе по сухой массе ежегодно осуществляется производство морских водорослей около 25 млн т/год, рыбьего жира 1 млн т, в то время как МВ производят всего 30 тыс. т [7].

Наука и производство в области биотехнологии МВ успешно развиваются, изучаются новые штаммы, проводится их селекция, разрабатываются новые технологии выращивания. Наиболее выгодной продукцией по-прежнему считаются биологически активные добавки к пище, натуральная

косметика, экстракты с антиоксидантными свойствами [8, 9].

Высокая биотехнологическая ценность МВ обусловлена содержанием в их биомассе белков, углеводов, липидов, макро- и микроэлементов, витаминов, аминокислот, пигментов, антиоксидантов. Зная биохимический состав МВ, можно судить о перспективности того или иного вида в биотехнологическом отношении. В работах [10–12] показано, что биохимический состав МВ, особенно их липидов и жирных кислот, меняется в зависимости от физических и химических факторов, таких как свет, температура, аэрация, концентрации питательных веществ. Например, при выращивании при различной температуре *Chlorella vulgaris* (20, 25 и 30 °C) и *Botryococcus brauni* (18, 25 и 32 °C) при более высокой температуре происходило снижение содержания ненасыщенных жирных кислот [13]. Азотное голодание и высокая облучённость индуцировали накопление арахидоновой кислоты в зелёной водоросли *Parietochloris incisa* [14]. Таким образом, наши исследования мы стремились провести в строго аналогичных условиях.

Цель работы – сравнительная оценка ростовых характеристик, биохимического, минерального и жирнокислотного состава представителей двух разных видов микроводорослей при одинаковых условиях выращивания.

Объекты и методы исследования

В работе использовали штаммы МВ *Chlorella vulgaris* (Beijerinck) и *Scenedesmus obliquus* (Turpin) Krüger из коллекции Научно-образовательного центра коллективного пользования ФГБУН ИМБИ «Коллекция гидробионтов Мирового океана». Микроводоросли культивировали в накопительном режиме в течение 72 ч. Для выращивания использовали лабораторные стеклянные фотобиореакторы закрытого типа объёмом 5 л с постоянным перемешиванием 5 л/мин. Система подачи углекислого газа была настроена таким образом, чтобы обеспечивался уровень pH от 7,0 до 7,2 [15]. Круглосуточная освещённость приёмной поверхности фотобиореактора составляла

12000 люменов, температура в фотобиореакторах – 28–30 °С. Продуктивность биомассы определяли объёмно-весовым методом путём промывки биомассы с последующей сушкой. Содержание калия и натрия определяли на пламенном фотометре Flapho-4 Carl Zeiss, кальций и магний – методом атомной абсорбции на спектрофотометре ААС-1N. Железо, марганец, медь, цинк – методом атомной абсорбции на спектрометре Квант-2А. Фосфор определяли фотометрическим способом на фотоколориметре КФК-2, серу – объёмным методом с индикатором нитрохромазо. Липиды экстрагировали из свежесобранной биомассы смесью изопропанол-хлороформ в отношении 1:1 (по объёму). Жирные кислоты анализировали в виде метиловых эфиров на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором GCD Plus, Hewlett Packard. Углеводы определяли антроновым методом, белок – по методу Лоури [16]. Рассчитывали средние арифметические (\bar{x}), стандартные отклонения (S), основные ошибки средних, доверительные интервалы для средних ($\Delta\bar{x}$). Все расчёты проводили для уровня значимости $p = 0,05$. В таблицах представлены усреднённые значения и рассчитанные доверительные интервалы ($\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$).

Результаты и обсуждение

Начальная плотность культур была искусственно выровнена до значения 0,2 г/л по

сухой биомассе. Исследования проводили в строго одинаковых условиях. В ходе сравнительной оценки динамики роста *C. vulgaris* и *S. obliquus* было установлено, что при указанных условиях культивирования значения максимальной продуктивности МВ практически одинаковы. Через 72 ч максимальная плотность культуры *C. vulgaris* (B_m) достигла 1,95 г/л с ежесуточной продуктивностью (P) 0,65 г/л, а плотность культуры *S. obliquus* составила 2,05 г/л с ежесуточной продуктивностью 0,68 г/л.

Следует отметить, что биохимические показатели биомассы исследуемых культур МВ *C. vulgaris* и *S. obliquus* достоверно различались, что обусловлено видоспецифичностью каждой из культур (табл. 1).

Количество белка в биомассе *C. vulgaris* составило 52,8%, что характерно для штаммов *Chlorella* [17], при этом количество белка у *S. obliquus* оказалось значительно выше – 68,7%, что не характерно для типичных представителей зелёных одноклеточных МВ [18]. Количество липидов и каротиноидов в биомассе *S. obliquus* также было выше, чем в биомассе *C. vulgaris*, причём по каротиноидам значения отличались в 2 раза. Обратная ситуация наблюдалась только с углеводами – в биомассе *C. vulgaris* их количество было выше и составило 7,0%, в биомассе *S. obliquus* – 5,8%.

Учитывая, что оба вида МВ выращивали на одной и той же питательной среде Тамия,

Таблица 1 / Table 1

Биохимические показатели микроводорослей
Biochemical indicators of microalgae

Микроводоросли Microalgae	Белок Protein	Углеводы общие Total carbohydrates	Липиды общие Total lipids	Каротиноиды Carotenoids
	% сухого вещества / % dry matter			мг/г / mg/g
<i>C. vulgaris</i>	52,80±0,13	7,000±0,018	20,00±0,05	0,0460±0,0001
<i>S. obliquus</i>	68,70±0,17	5,800±0,015	27,60±0,07	0,0970±0,0002

Таблица 2 / Table 2

Минеральный состав биомассы микроводорослей, включая тяжёлые металлы (г/кг)
Mineral composition of microalgae biomass, including heavy metals (g/kg)

Элемент The element	<i>C. vulgaris</i>	<i>S. obliquus</i>	Элемент The element	<i>C. vulgaris</i>	<i>S. obliquus</i>
N	85,00±0,26	110,00±0,33	Zn	0,210±0,001	0,230±0,001
Na	47,85±0,14	23,49±0,07	Mn	0,0900±0,0005	0,0800±0,0004
P	20,36±0,06	21,51±0,06	Cu	0,0440±0,0002	0,01600±0,00008
K	19,72±0,06	7,75±0,02	B	0,0190±0,0001	0,01500±0,00008
Ca	18,91±0,06	13,57±0,04	Se	0,00500±0,00003	0,00200±0,00001
S	16,79±0,05	8,82±0,03	Cr	0,01100±0,00006	0,01400±0,00007
Mg	12,01±0,04	10,56±0,03	Pb	0,00200±0,00001	0,00400±0,00002
Fe	0,57±0,003	0,31±0,001	Co	0,001000±0,000005	0,001000±0,000005

Таблица 3 / Table 3

Состав жирных кислот (ЖК) микроводорослей (% от суммы ЖК)
The composition of microalgae fatty acids (FA) (% of FA amounts)

Жирные кислоты / Fatty acids	<i>C. vulgaris</i>	<i>S. obliquus</i>
Каприновая / Capric	0,02	0,01
Лауриновая / Lauric	0,10	0,06
Миристиновая / Myristic	1,29	0,60
Пентадециловая / Pentadecylic	2,06	0,24
13-метил-тетрадекановая / 13-methyl-Tetradecanoic	0,17	0,26
12-метилтетрадекановая / 12-methyl-Tetradecanoic	0,28	–
Пальмитиновая / Palmitic	23,63	18,82
Изопальмитиновая / Isopalmitic	0,16	–
7-Гексадеценивая / 7-Hexadecenoic	0,50	1,08
Пальмитолеиновая / Palmitoleic	0,84	3,37
3-Гексадеценивая / 3-Hexadecenoic	1,85	1,20
Гексадекадиеновая / Hexadecadienoic	0,03	0,24
4-Гексадекадиеновая / 4-Hexadecadienoic	6,37	3,60
3-Гексадекатриеновая / 3-Hexadecatrienoic	2,23	3,50
3-Гексадекатетраеновая / 3-Hexadecatetraenoic	–	9,82
Маргариновая / Margaric	2,55	0,35
Гептадеценивая / Heptadecenoic	0,20	–
Стеариновая / Stearic	18,57	1,98
7-Октадеценивая / 7-Octadecenoic	0,70	1,75
Олеиновая / Oleic	1,63	10,81
Гидроксиоктадеценивая / Hydroxyoctadecenoic	–	0,66
Линолевая / Linoleic	16,73	21,54
α-Линоленовая / α-Linolenic	5,46	10,74
γ-Линоленовая / γ-Linolenic	–	1,96
3-Октадекатетраеновая / 3-Octadecatetraenoic	–	2,20
Арахидовая / Arachidic	1,08	0,08
Эйкозеновая / Eicosenoic	–	1,55
Эйкозодиеновая / Eicosadienoic	–	0,16
Геникосиловая / Heneicosylic	0,29	–
Бегеновая / Behenic	1,00	0,64
Трикозиловая / Tricosylic	1,31	0,14
Лигноцериновая / Lignoceric	5,46	1,20
Церотиновая / Cerotic	2,68	0,69
Карбоцериновая / Carboceric	0,30	–
Монтановая / Montanic	2,51	0,80

Примечание: «–» – жирная кислота не была обнаружена.
Note: “–” – no fatty acid was detected.

а также были созданы одинаковые условия по температуре и освещённости, *C. vulgaris* и *S. obliquus* имели разное количество минеральных веществ, что можно объяснить их разной видовой принадлежностью. Содержание азота в сухой биомассе *C. vulgaris* составило 8,5%, что на 2,5% ниже, чем в биомассе *S. obliquus* (11,0%). Среда Тамия была модифицирована и KNO_3 был заменён на $NaNO_3$, в связи с чем содержание Na в клетках МВ оказалось выше, чем K. Натрий

преобладал в культуре *C. vulgaris* и составил 47,85 г/кг, при этом в клетках *S. obliquus* его концентрация была в 2 раза ниже. Количество P в биомассе обоих видов МВ было практически одинаковым и составило 20,36 и 21,51 г/кг соответственно. По содержанию K разница оказалась ещё значительнее – в 3 раза или 19,72 и 7,75 г/кг соответственно. Ca, S, Mg, Fe имели более высокое содержание в МВ *C. vulgaris*. Концентрация Cr и Pb была выше в биомассе *S. obliquus*, при этом

количественные показатели Zn, Mn, В и Со были практически одинаковыми.

Полученные результаты по анализу жирных кислот исследуемых видов МВ свидетельствуют об их разном качественном и количественном содержании в сухой биомассе.

В биомассе *C. vulgaris* основное количество (более 5%) занимали следующие жирные кислоты (в %): пальмитиновая – 23,63; стеариновая – 18,57; линолевая – 16,73; 4-гексадекадиеновая – 6,37; α -линоленовая и лигноцериновая – по 5,46. Менее 1% от суммы жирных кислот в клетках *C. vulgaris* занимали: каприновая, лауриновая, 13-метил-тетрадекановая, 12-метилтетрадекановая, изопальмитиновая, 7-гексадеценовая, пальмитолеиновая, гексадекадиеновая, гептадеценовая, 7-октадеценовая, геникосиловая, карбоцериновая жирные кислоты. По сравнению с *S. obliquus* не были обнаружены: 3-гексадекатетраеновая, гидроксооктадеценовая, γ -линоленовая, 3-октадекатетраеновая, эйкозеновая, эйкозодиеновая жирные кислоты.

В биомассе *S. obliquus* преобладали (более 5%): пальмитиновая – 18,82; 3-гексатетраеновая – 9,82; олеиновая – 10,81; линолевая – 21,54 и α -линоленовая – 10,74. Менее 1% от суммы жирных кислот занимали каприновая, лауриновая, миристиновая, пентадециловая, 13-метилмиристиновая, гексадекадиеновая, маргариновая, гидроксооктадеценовая, арахидовая, эйкозодиеновая, бегеновая, трикозановая, церотиновая и монтановая жирные кислоты. По сравнению с *C. vulgaris* не были обнаружены 12-метилтетрадекановая, изопальмитиновая, гептадеценовая, геникосиловая и карбоцериновая жирные кислоты.

Заключение

Изучены кинетические характеристики роста, биохимический, минеральный и жирнокислотный состав двух видов МВ *C. vulgaris* и *S. obliquus*. Статистически значимых отличий по продуктивности обеих культур в одинаковых заданных условиях выращивания не выявлено. Биомасса *C. vulgaris* содержит 52,8% белка, 7,0% углеводов, 20% липидов, 0,046 мг/г каротиноидов, а биомасса *S. obliquus* имеет не типичный для зелёных МВ состав – 68,7% белка, 5,8% углеводов, 27,6% липидов, 0,096 мг/г каротиноидов. Экспериментально установлено, что содержание N в сухой биомассе *S. obliquus* на 2,5% выше, чем в клетках *C. vulgaris*. Обратная ситуация отмечена с элементами Na

и K, в биомассе *C. vulgaris* они обнаружены в больших концентрациях (в 2 и 3 раза, соответственно). Количество P в биомассе обоих видов МВ было практически одинаковым. Ca, S, Mg, Fe имели более высокое содержание в клетках *C. vulgaris*. Cu, B, Se, Cr, Pb, Co и Cd присутствовали в небольших количествах в биомассе обоих МВ.

Установлено различие по количественному составу жирных кислот исследуемых МВ. Яркой отличительной особенностью *S. obliquus* стало наличие 3-гексадекатетраеновой кислоты, а также высокое содержание олеиновой, линолевой и α -линоленовой жирных кислот. В биомассе *C. vulgaris* отмечено более высокое содержание пальмитиновой, 4-гексадекадиеновой, стеариновой и лигноцериновой жирных кислот.

Полученные результаты по содержанию белка, углеводов, липидов, минеральных элементов, жирнокислотному составу имеют важное практическое значение, поскольку являются необходимой информацией при выборе наиболее биотехнологически ценных и подходящих видов МВ для определённых технологических производств. Данные о продуктивности МВ можно использовать и скорректировать для проведения расчётов выхода биомассы при коммерческой организации производства МВ.

Работа подготовлена по теме государственного задания ФИЦ ИнБЮМ, номер государственной регистрации АААА-А18-118021350003-6.

References

1. Yamamoto M., Kurihara I., Kawano S. Late type of daughter cell wall synthesis in one of the Chlorophyceae, *Parachlorella kessleri* (Chlorophyta, Trebouxiophyceae) // J. Planta. 2005. V. 221. No. 6. P. 766–775. doi: 10.1007/s00425-005-1486-8
2. Liang Y., Beardall J., Heraud P. Effect of UV radiation on growth, chlorophyll fluorescence and fatty acid composition of *Phaeodactylum tricorutum* and *Chaetoceros muelleri* (Bacillariophyceae) // J. Phycologia. 2006. V. 45. No. 6. P. 605–615. doi: 10.2216/04-61.1
3. Solovchenko A.E., Khozin-Goldberg I., Didi-Cohen S., Cohen Z., Merzlyak M.N. Effects of light intensity and nitrogen starvation on growth, total fatty acids and arachidonic acid in the green microalga *Parietochloris incisa* // Journal of Applied Phycology. 2008. V. 20. P. 245–251. doi: 10.1007/s10811-007-9233-0
4. Lysenko V.P. Ecological problems of poultry farms in Russia and the role of biotechnology in the processing of organic waste // Otrasley portal o promyshlennom ptcevodstve v Rossii. 2016. [Internet resource]

<http://webpticeprom.ru/ru/articles-processing-waste.html?pageID=1229453737> (Accessed: 25.04.2016) (in Russian).

5. Zhondareva Ya.D., Gorbunova S.Yu. Utilization of poultry farm wastewater to increase productivity of *Arthrospira platensis* (Nordst.) Geitler. // Vestnik Sankt-Peterburgskogo Universiteta. Seriya 3: Biologiya. 2015. No. 1. P. 64–70 (in Russian).

6. Markou G. Fed-batch cultivation of *Arthrospira* and *Chlorellain* ammonia-rich wastewater: optimization of nutrient removal and biomass production // Biores. Technol. 2015. V. 193. P. 35–41. doi: 10.1016/j.biortech.2015.06.071

7. Slocombe S.P., Benemann J.R. Microalgal production for biomass and high-value products. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2016. 334 p.

8. Stadnichuk I.N., Tropin I.V. Phycobiliproteins: structure, function and use in biotechnology // Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya. 2017. V. 53. No. 1. P. 5–15 (in Russian). doi: 10.7868/S0555109917010184

9. Demmig-Adams B., Adams W. Antioxidants in photosynthesis and human nutrition // J. Science. 2002. V. 298. No. 5601. P. 2149–2153. doi: 10.1126/science.1078002

10. Liang Y., Beardall J., Heraud P. Effect of UV radiation on growth, chlorophyll fluorescence and fatty acid composition of *Phaeodactylum tricorutum* and *Chaetoceros muelleri* (Bacillariophyceae) // Phycologia. 2006. V. 45. No. 6. P. 605–615. doi: 10.2216/04-61.1

11. Solovchenko A.E., Khozin-Goldberg I., Didi-Cohen S., Cohen Z., Merzlyak M.N. Effects of light intensity and nitrogen starvation on growth, total fatty acids and arachidonic acid in the green microalga *Parietochloris incisa* // Journal of Applied Phycology. 2008. V. 20. No. 3. P. 245–251. doi: 10.1007/s10811-007-9233-0

12. Trenkenshu R.P., Lelekov A.S., Borovkov A.B., Novikova T.M. Unified installation for laboratory research

of microalgae // Voprosy sovremennoy al'gologii. 2017. No. 1 (13) [Internet resource] <http://algology.ru/1097> (Accessed: 11.01.2019) (in Russian).

13. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr S.L., Randall R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent // J. Biol. Chem. 1951. V. 193. P. 265–275.

14. Gribovskaya I.V., Kalacheva G.S., Tirranen L.S., Kolmakova A.A., Bayanova Yu.I. Use of urine in the nutrition of *Chlorella vulgaris* // Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta. Seriya: Biologiya. 2011. V. 4. No. 3. P. 243–256 (in Russian). doi: 10.17516/1997-1389-0168

15. Renuka N., Guldhe S., Singh P., Ansari F.S., Rawat I., Bux F. Evaluating the potential of cytokinins for biomass and lipid enhancement in microalga *Acutodesmus obliquus* under nitrogen stress // Energy Conversion and Management. 2017. V. 140. P. 14–23. doi: 10.1016/j.enconman.2017.02.065

16. De la Peca MR. Cell growth and nutritive value of the tropical benthic diatom, *Amphora* sp., at varying levels of nutrients and light intensity, and different culture locations // Journal of Applied Phycology. 2007. V. 19. No. 6. P. 647–655. doi: 10.1007/s10811-007-9189-0

17. Sushchik N.N., Kalacheva G.S., Zhila N.O., Gladyshev M.I., Volova T.G. A temperature dependence of the intra- and extracellular fatty-acid composition of green algae and cyanobacterium // Russian Journal of Plant Physiology. 2003. V. 50. No. 3. P. 374–380. doi: 10.1023/A:1023830405898

18. Khozin-Goldberg I., Bigogno C., Shrestha P., Cohen Z. Nitrogen starvation induces the accumulation of arachidonic acid in the freshwater green alga *Parietochloris incisa* (Trebuxiophyceae) // Journal of Phycology. 2002. V. 38. No. 5. P. 991–994. doi: 10.1046/j.1529-8817.2002.01160.x

Динамика дисгенной стерильности потомства из экспериментальных хронически облучаемых в малых дозах популяций дрозофилы

© 2021. И. Н. Юранёва¹, к. б. н., директор,

В. Г. Зайнуллин², д. б. н., профессор, зав. лабораторией,

¹Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,
167001, Россия, г. Сыктывкар, Октябрьский проспект, д. 55,

²Институт агробиотехнологии Коми научного центра
Уральского отделения РАН,

167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Ручейная, д. 27,

e-mail: yuraneva@mail.ru, zainullin.v.g@yandex.ru

Изучена реакция на хроническое облучение в малых дозах экспериментальных (перекрывающихся) популяций дрозофилы, полученных от линий дикого типа, различающихся по содержанию мобильных генетических элементов (МГЭ). Показано, что хроническое облучение (0,25 мГр/ч) на протяжении 30 поколений приводит к разным эффектам дестабилизации генома, проявляющейся в изменении показателей приспособленности. На фоне хронического облучения происходит изменение транспозиционной активности МГЭ. Показано, что у потомков дисгенных скрещиваний с самцами из испытуемых популяций уровень доминантных леталей выше, чем при недисгенных скрещиваниях. Эффективность формирования радиоустойчивости, оценённая по реакции на острое облучение в дозе 30 Гр, во многом зависит от цитотипа – эффект радиоадаптации не очевиден для популяции с *H-E* цитотипом. Феномен радиоадаптации был показан для популяции *Canton-S*, характеризующейся *I-R* системой гибридного дисгенеза.

Ключевые слова: дрозофила, экспериментальные популяции, хроническое облучение, гибридный дисгенез.

Dynamics of disgenic sterility of the offspring from the *Drosophila* populations chronically exposed to low doses irradiation

© 2021. I. N. Yuraneva¹ ORCID: 0000-0001-8287-8105¹

V. G. Zainullin² ORCID: 0000-0003-3343-9012²

¹Pitirim Sorokin Syktyvkar State University,
55, Oktyabrsky Prospekt, Syktyvkar, Russia, 167001,

²Institute of Agrobiotechnology Komi Science Centre
of the Ural Branch of RAS,

27, Rucheynaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

e-mail: yuraneva@mail.ru, zainullin.v.g@yandex.ru

One of the factors influencing the genome stability is mobile genetic elements. The scale of genotypic variability resulting from transpositions of mobile genetic elements is quite large, so it can be assumed that they make a significant contribution to the evolutionary processes. For example, in natural populations of *Drosophila melanogaster*, sharp changes in mutability level and fitness indices were found due to the introduction of mobile genetic elements into genes. The reaction to chronic irradiation in small doses of experimental (overlapping) populations of *Drosophila* obtained from wild-type lines *Canton-S* and *Oregon-R*, differing in mobile genetic elements of the hybrid dysgenesis system, was studied. Laboratory line *CyL/Pm* was used as a maternal line with *E*-cytotype in *H-E* dysgenic crosses, as well as the maternal line with an *R*-cytotype in the *I-R* dysgenic crosses. It is shown that chronic irradiation (0.25 mGy/h) for 30 generations leads to different effects of genome destabilization, manifested in the change of fitness indicators. The transposition activity of mobile genetic elements characterizing genotypes of the studied populations is changing against the background of chronic irradiation. It is shown that the progeny of disgenic crosses with males from the tested populations have higher levels of dominant letals than in non-disgenic crosses. The efficiency of formation of radiation stability evaluated on the response to acute irradiation at a dose of 30 Gy, depends largely on the cytotype – effect of radioadaptation is not obvious to the population with *H-E* cytotype. The phenomenon of radioadaptation was shown for the population of *Canton-S*, characterized by *I-R* system of hybrid dysgenesis.

Keywords: *Drosophila*, experimental populations, chronic irradiation, hybrid dysgenesis.

Одними из факторов, влияющих на величину стабильности генома, являются мобильные генетические элементы [1]. Так, например, в природных популяциях *Drosophila melanogaster* обнаружены резкие изменения уровня мутабельности и показателей приспособленности, обусловленные внедрением в гены мобильных генетических элементов (МГЭ) [2]. Активация процессов перемещения МГЭ может происходить спонтанно [3, 4], при проведении определённых типов скрещиваний, которые ведут к гибриднему дисгенезу [5, 6], а также при действии экстремальных факторов биологической [7] и физической природы [8, 9].

Мобильные генетические элементы различных типов рассматриваются ныне как непреходящий атрибут геномов про- и эукариот, а также как важнейший фактор их нестабильности и изменчивости [10, 11]. При обработке самцов дрозофилы γ -облучением в дозе 30 Гр в первом поколении потомков, полученных от облучённых самцов, транспозиции были обнаружены только в 3 сайтах, однако в 12-м поколении число сайтов, в которых зафиксирована метка, увеличилось до 17, т. е. можно заключить, что однократное облучение приводит к увеличению скорости перемещения МГЭ, и в последующих поколениях эффект облучения не только сохраняется, но и усиливается [9].

Показано, что хроническое облучение экспериментальных популяций *D. melanogaster* приводит к дестабилизации генома, проявляющейся в изменении показателей жизнеспособности и приспособленности [12–14]. Такая реакция может быть обусловлена изменением транспозиционной активности мобильных элементов.

Цель настоящей работы заключалась в оценке реакции генотипа дрозофил, различающихся содержанием в геноме мобильных генетических элементов систем гибридного дисгенеза на хроническое облучение ионизирующей радиации в малых дозах.

Объекты и методы исследования

В эксперименте использовали перекрывающиеся популяции линий дикого типа *D. melanogaster*, различающихся по цитотипу: *Canton-S* и *Oregon-R* [6, 15]. В дисгенных скрещиваниях на атрофию гонад и SF-стерильность (эмбриональная смертность) использовали в качестве H-линии; линия *CyL/Pm* не имеет *I* и *hobo*-элементы, её

использовали в качестве материнской линии с *E*-цитотипом в *H-E* дисгенных скрещиваниях, а также в качестве материнской линии с *R*-цитотипом в *I-R* дисгенных скрещиваниях.

Контрольные и опытные популяции дрозофилы поддерживали в одинаковых условиях при температуре $25,0 \pm 0,1$ °C и 12-часовом режиме освещения на полной среде.

Опытные популяции подвергались хроническому γ -излучению от источника ^{226}Ra (5,6 сГр/ч) при мощности экспозиционной дозы 0,25 мГр/ч на протяжении всего эксперимента. Поглощённая доза за одно поколение (14 дней) составляла 8 сГр. При остром облучении использовали γ -установку Рокус-М (^{60}Co) при мощности экспозиционной дозы 30 Гр/ч. Поглощённая доза острого γ -облучения составила 30 Гр.

Результаты и обсуждение

Атрофия гонад – одно из характернейших и интенсивно изучаемых следствий *H-E* системы гибридного дисгенеза [16]. Первые признаки гонадной атрофии появляются уже у 5–6 часовых эмбрионов. Следствием этого является отсутствие половых клеток в яичниках и семенниках и общее недоразвитие их у взрослых гибридных самок и самцов.

Степень выраженности гонадной атрофии сильно зависит от температуры, при которой идёт развитие гибридов. Для *H-E* системы характерна наиболее сильная атрофия гонад при 25 °C и наименьшая – при 29 °C [17]. При более низких температурах атрофия гонад наблюдается в меньшей степени. Таким образом, на дисгенную стерильность мух могут влиять даже температурные изменения в окружающей среде [18]. Поэтому, определяя воздействие ионизирующей радиации в малых дозах на дисгенную стерильность у лабораторных линий *D. melanogaster*, необходимо поддерживать определённую постоянную температуру.

SF-стерильность наблюдается в *H-E* и *I-R*-системах гибридного дисгенеза. Она проявляется в виде смертности на ранних и поздних стадиях эмбриогенеза, в зависимости от принадлежности к той или иной системе гибридного дисгенеза. Так, в *H-E*-системе пик гибели эмбрионов приходится на более позднюю стадию – органогенез, а система *I-R* наиболее чувствительна на стадии бластулы [19].

Синдром гибридного дисгенеза проявляется в недоразвитии гонад и дефекте яиц. Это уменьшает жизнеспособность и плодовитость, что, в свою очередь, приводит к уменьшению

Таблица 1 / Table 1

Динамика частоты атрофии гонад дисгенных самок (%), полученных от самцов из контрольной и хронически облучаемой (0,25 мГр/ч) популяций *Canton-S* (CS) и *Oregon-R* (OR)
 Dynamics of atrophy frequency of gonads of disgenic females (%) obtained from males from control and chronically irradiated (0.25 mGy/h) populations of *Canton-S* (CS) and *Oregon-R* (OR)

Поколение Gene-rations	<i>Cy,L/Pm x CS (k)</i>		<i>Cy,L/Pm x CS (o)</i>		<i>Cy,L/Pm x OR (k)</i>		<i>Cy,L/Pm x OR (o)</i>	
	N_c	$X \pm At$	N_c	$x \pm m$	N_c	$x \pm m$	N_c	$x \pm m$
3	90	3,9±2,0	55	18,2±5,2*	125	6,0±2,1	38	7,9±4,4
4	101	2,0±1,4	72	3,5±2,2	61	4,1±2,5	78	7,1±2,9
6	320	3,8±1,1	313	4,8±1,2	195	3,1±1,2	217	5,5±1,6
7	38	34,2±7,7	43	22,1±6,3	61	4,1±2,5	31	25,8±7,9*
9	52	6,7±3,5	66	6,8±3,1	155	21,0±3,3	77	24,0±4,9
10	156	3,9±1,5	181	4,4±1,5	252	3,4±1,1	177	2,0±1,1
28	93	18,3±2,8	98	14,3±2,5	34	8,8±3,4	77	22,1±3,3

Примечание: * $p < 0,05$, N_c – количество самок, k – контроль, o – хроническое облучение.
 Note: * $p < 0,05$, N_c – number of females, k – control, o – chronic irradiation.

приспособительности организмов [20]. При активации мобильных элементов в ответ на действие облучения возможна как индукция генетических повреждений, так и активация репаративных систем, которая направлена на устранение повреждений ДНК клеток, вызванных данными мутагенными факторами [21].

Хроническое облучение самцов *D. melanogaster* в малых дозах в течение первых десяти поколений приводило к достоверному ($p < 0,05$) повышению частоты атрофии гонад самок популяций *Oregon-R* (табл. 1). У линии *Oregon-R* повышение уровня атрофии гонад самок в дисгенных скрещиваниях вызвано индукцией *hobo*-элементов в *H-E*-системе гибридного дисгенеза. Увеличение уровня атрофии гонад в облучаемой линии может быть обусловлено индукцией облучением транспозиционной активности МГЭ систем гибридного дисгенеза [20].

Линия *Canton-S* в данном эксперименте использована в качестве контрольной, так как несёт *I*-элементы, индукция которых при постановке дисгенных скрещиваний не приводит к атрофии гонад. Некоторое повышение уровня атрофии гонад у линии *Canton-S* (тенденция к повышению) может быть связано с наличием нескольких функциональных копий, которые не могут синтезировать транспозазу, однако играют роль регуляторных факторов в определении статуса линии в дисгенных скрещиваниях.

На основании полученных результатов можно предположить, что хроническое облучение в малых дозах вызывает повышение уровня атрофии гонад в обеих линиях, а транспозиции МГЭ систем гибридного дисгенеза,

индуцированные облучением, способны усиливать действие радиации.

Уровень SF-стерильности в контрольных популяциях *Canton-S* и *Oregon-R* на протяжении 30-ти поколений варьирует в пределах 20,8–42,4% и 21,5–40,6% и в облучаемых популяциях от 18,9 до 50,5 и от 16,8 до 32,5 (*Canton-S* и *Oregon-R* соответственно) (табл. 2). Высокий уровень SF-стерильности самцов контрольных популяций *Canton-S* и *Oregon-R* обусловлен активацией транспозиций МГЭ (*I*- и *hobo*-элементов соответственно) в дисгенных скрещиваниях. Облучение в течение 28-ми поколений популяций *Oregon-R* достоверно ($p < 0,05$) понижает уровень SF-стерильности. Известно, что SF-стерильность обусловлена транспозиционной активностью *hobo*-элементов в дисгенных скрещиваниях, которая проявляется, кроме того, в форме атрофии гонад. Очевидно, понижение уровня SF-стерильности линии *Oregon-R* в дисгенных скрещиваниях вызвано тем, что повреждённые половые клетки гибридных самок F_1 элиминируются, тем самым снижая количество дефектных яиц в кладках.

В облучаемой популяции *Canton-S* происходит достоверное ($p < 0,05$) превышение уровня SF-стерильности до десятого поколения. Затем уровень SF-стерильности восстанавливается до контрольных значений.

«SF-стерильность» и «доминантные летали» – это показатели, выявляющие гибель потомства на эмбриональной стадии развития. Различие их состоит лишь в том, что частота SF-стерильности, в отличие от уровня доминантных леталей, в большей степени обусловлена транспозиционной активностью МГЭ систем гибридного дисгенеза.

Сравнивая уровни доминантных летальных мутаций (ДЛМ) дисгенных гибридов с уровнем ДЛМ недисгенных гибридов контрольных популяций линий *Canton-S* и *Oregon-R* за 20 поколений, можно отметить, что частота доминантных леталей у дисгенных гибридов выше, чем у недисгенных, следовательно, можно предположить, что активация МГЭ систем гибридного дисгенеза в дисгенных скрещиваниях приводит к увеличению частоты нарушений эмбриогенеза дрозофилы. Увеличение уровня ДЛМ дисгенных гибридов по сравнению с ДЛМ недисгенных гибридов, полученных от самцов контрольной популяции линии *Canton-S*, обусловлено достоверным повышением ранних леталей. Это связано с тем, что более чувствительной к перемещению I-элемента является стадия бластулы [19]. Увеличение ДЛМ дисгенных гибридов по сравнению с ДЛМ недисгенных гибридов, полученных от самцов контрольной популяции линии *Oregon-R*, вызвано достоверным повышением как ранних леталей, так и поздних. Повышение поздних леталей может быть обусловлено преимущественной чувствительностью к активации *hobo*-элемента стадии органогенеза [19].

После провокационного γ -облучения в дозе 30 Гр самцов из необлучаемых популяций

линий *Canton-S* и *Oregon-R* на 20-м поколении уровень ДЛМ дисгенных гибридов достоверно ($p < 0,05$) выше ($61,0 \pm 2,3$ и $20,1 \pm 2,0\%$ соответственно) по сравнению с уровнем ДЛМ дисгенных гибридов, полученных от самцов облучаемых популяций ($6,6 \pm 1,3$ и $8,7 \pm 1,5\%$ соответственно).

Заключение

Отмечено, что на острое облучение в дозе 30 Гр изучаемые генотипы реагируют по-разному. Острое облучение самцов контрольной популяции *Canton-S* приводит к значимому увеличению частоты доминантных леталей в сравнении с «интактными» самцами 20 поколения (табл. 2) и не изменяет уровень нарушений у генотипа *Oregon-R* ($24,8 \pm 2,1$ и $18,9 \pm 1,5$ соответственно). Уровень ДЛМ у самцов первого поколения после острого облучения у *Canton-S* не изменился, тогда как у генотипа *Oregon-R* увеличился ($p < 0,05$), что может свидетельствовать в пользу того, что системы защиты генотипа у линии *Canton-S* более эффективны, чем *Oregon-R*.

Наши исследования показывают, что в изменении генотипической нестабильности

Таблица 2 / Table 2

Динамика уровня SF-стерильности гибридов дисгенных самок (%), полученных от самцов из контрольной и облучаемой (0,25 мГр/ч) популяций *Canton-S* (CS) и *Oregon-R* (OR)
Dynamics of SF-sterility level of disgenic female hybrids (%) obtained from males from control and chronically irradiated (0.25 mGy/h) populations of *Canton-S* (CS) and *Oregon-R* (OR)

Поколение Generations	<i>Cy,L/Pm x CS</i> (к)		<i>Cy,L/Pm x CS</i> (о)		<i>Cy,L/Pm x OR</i> (к)		<i>Cy,L/Pm x OR</i> (о)	
	N	$x \pm m$	N	$x \pm m$	N	$x \pm m$	N	$x \pm m$
1	475	35,2±2,2	418	50,5±2,45*	524	38,7±2,1	447	26,6±2,1*
2	324	28,7±2,5	310	45,5±2,83*	443	40,6±2,3	289	32,5±2,8*
3	494	21,5±1,9	350	30,3±2,46*	303	29,0±2,6	322	20,8±2,3*
4	467	42,4±2,3	492	48,6±2,3	543	36,5±2,1	450	27,8±2,1*
5	395	22,8±2,1	333	30,0±2,5*	371	28,8±2,4	274	21,2±2,5*
6	360	24,4±2,3	544	27,9±1,9	415	25,1±2,1	450	18,2±1,8*
7	299	26,8±2,6	258	41,5±3,1*	293	32,1±2,7	375	20,8±2,1*
8	327	20,8±2,2	386	28,5±2,3*	317	28,1±2,5	364	19,0±2,1*
9	211	24,6±3,0	298	34,9±2,8*	338	33,1±2,6	228	26,8±2,9
10	308	22,7±2,4	319	33,9±2,7*	316	38,9±2,7	496	16,9±1,7*
15	343	27,1±2,4	361	29,9±2,4	405	35,6±2,4	194	25,8±3,1*
20	440	24,8±2,1	684	18,9±1,5*	534	27,0±1,9	583	20,1±1,7*
21	694	23,6±1,6	640	24,1±1,7	553	23,3±1,8	535	16,8±1,6*
23	656	22,1±1,6	592	22,5±1,7	615	23,4±1,7	527	18,0±1,7*
25	693	23,7±1,6	647	22,1±1,6	646	21,5±1,6	561	16,8±1,6*
28	674	22,6±1,6	683	25,9±1,7	673	26,3±1,7	723	20,3±1,5*

Примечание: * $p < 0,05$, N – количество яиц, к – контроль, о – хроническое облучение.
Note: * $p < 0,05$, N – number of eggs, к – control, о – chronic irradiation.

популяций *Canton-S* и *Oregon-R* важную роль играют мобильные генетические элементы. Кроме того, мобильные генетические элементы являются одним из основных факторов, обуславливающих адаптацию к различным стрессовым факторам, в том числе и к радиации.

References

1. Watti K.V., Tikhomirova M.M. Adaptation and mutagenesis // Radiation mutagenesis and its role in evolution and selection. Moskva: Nauka, 1987. P. 127–142 (in Russian).
2. Zakharov I.K., Ivannikov A.V., Yurchenko N.N. Dynamics of mutational process and gene pool of natural populations of *Drosophila melanogaster* // Modern concepts of evolutionary genetics. Novosibirsk: Institute of Cytology and Genetics SB RAS, 2000. P. 151–159 (in Russian).
3. Golubovsky M.D., Zakharov I.K., Sokolova O.A. Analysis of instability of yellow alleles isolated from natural populations of *Drosophila* in the process of outbreaks of mutability // Genetics. 1987. V. 23. No. 9. P. 1595–1604 (in Russian).
4. Crow J.F. The high spontaneous mutation rate: a health risk? // Proc. Natl. Sci. USA. 1997. V. 94. No. 8. P. 8380–8386. doi: 10.1073/pnas.94.16.8380
5. Kidwell M.G., Kidwell J.F., Sved J.A. Hybrid dysgenesis in *Drosophila melanogaster*: a syndrome of aberrant traits including mutations, sterility and male recombinations // Genetics. 1977. V. 86. No. 4. P. 813–833.
6. Ivashchenko N.I. Molecular genetic mechanisms of variability in HD systems in *Drosophila melanogaster* // Advances in Modern Biology. 1991. V. 111. 4. P. 547–559 (in Russian).
7. Peschke V.M., Phillips R.L., Gengenbach B.G. Discovery of transposable element activity among progeny of tissue culture-derived maize plants // Science. 1987. V. 238. P. 804–807. doi: 10.1126/science.238.4828.804
8. Vasilyeva L.A., Ratner V.A. Temperature exposure as a factor of rapid reorganization of the chromosomal pattern of localization of mobile elements in the *Drosophila population* // Developmental biology. Evolution. The biosphere / Ed. A.V. Yablokov. Moskva: Nauka, 1989. P. 90–113 (in Russian).
9. Vasilyeva L.A., Antonenko O.V., Zakharov I.K. The role of mobile genetic elements in the *Drosophila melanogaster* genome // Vavilovskii zhurnal genetiki i selektsii 2011. V. 15. No. 2. P. 225–260 (in Russian).
10. Khesin R.B. The inconstancy of the genome. Moskva: Nauka, 1984. 472 p. (in Russian).
11. Woodruff R.C., Slatko B.E. Factor affecting mutation rates in natural populations // Genetics and Biology of *Drosophila* / Eds. M. Ashburner, H.L. Carson, J.N.L. Thompson. N.Y.: Acad. Press, 1983. V. 3. P. 37–61.
12. Yushkova E.A., Zainullin V.G. Features of the formation of radiation effects in inbred *Drosophila melanogaster* individuals differing in cytotype // Radioecology. 2014. V. 54. No. 1. P. 27–34 (in Russian). doi: 10.7868/s0869803114010196
13. Yuraneva I.N., Zainullin V.G. Aftereffects in chronically irradiated experimental populations of *Drosophila melanogaster* // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 83–88 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-083-088
14. Yuraneva I.N., Zainullin V.G. Dynamics of fitness elements of experimental *Drosophila* populations under conditions of chronic low-intensity irradiation // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 1. P. 60–64 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-1-060-064
15. Pimpinelli S., Berloco L., Fanti L., Dimitri P., Bonnacorsi S., Marchetti E., Caizzi R., Caggese C., Gatti M. Transposable elements are stable structural components of *Drosophila melanogaster* heterochromatin // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1995. V. 92. No. 9. P. 3804–3808. doi: 10.1073/pnas.92.9.3804
16. Mitrofanov V.G., Sidorova N.B. Genetics of gender disorders in hybrids *Drosophila* group *virilis* // Genetics. 1980. V. 16. No. 7. P. 1204–1209 (in Russian).
17. Stamatis N., Monastirioti M., Yannopoluos G., Louis Ch. The P-M and the 23.5 MRF (hobo) systems of hybrid dysgenesis in *Drosophila melanogaster* are independent of each other // Genetics. 1989. V. 123. No. 2. P. 379–387.
18. Vasilyeva L.A., Ratner V.A., Shabanov S.A. Expression quantitative trait Radius incompletus, temperature effects and localization of mobile elements in *Drosophila*. Message II. Mobile genetic elements of *D. m.* 412 // Genetics. 1987. V. 23. No. 1. P. 81 (in Russian).
19. Grishaeva T.M., Ivashchenko N.I. Features of ontogenetic development of *Drosophila melanogaster* in the system of dysgenetic crosses // Genetics. 1995. V. 31. No. 9. P. 1233–1242 (in Russian).
20. Ivashchenko N.I., Grishaeva T.M., Bogdanov Yu.F. Influence of γ -irradiation on the ingenious cells of *Drosophila melanogaster* under different conditions of hybrid dysgenesis // Genetics. 1990. V. 26. No. 11. P. 1969–1978 (in Russian).
21. Grishaeva T.M., Ivashchenko N.I. Problems of structural and functional interaction in systems of hybrid dysgenesis // USP. Modern. Biol. 1997. V. 117. No. 1. P. 52–65 (in Russian).

Коррекция адаптивных реакций сердечно-сосудистой системы с помощью экидистероидсодержащего средства Адастен во время интенсивной физической работы на Севере

© 2021. В. В. Володин¹, д. б. н., профессор, зав. лабораторией,
В. И. Ветошева^{1,2}, к. б. н., доцент, с. н. с.,
С. О. Володина¹, к. б. н., с. н. с.,

¹Институт биологии ФИЦ «Коми НЦ УрО РАН»,

167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

²Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,

167000, Россия, г. Сыктывкар, Октябрьский проспект, д. 55,

e-mail: svetlana20664@yandex.ru

На Севере и Арктике широко внедряется вахтово-экспедиционный режим работы, который в сочетании с неблагоприятными экологическими факторами осложняет адаптацию человека в высоких широтах и, в конечном счёте, приводит к снижению работоспособности и развитию стресс-индуцированных заболеваний. Среди имеющихся способов повышения функциональных резервов организма и оптимизации физической работоспособности весьма перспективным является фитотерапевтическая коррекция с помощью адаптогенов. В работе исследовано влияние биологически активной добавки (БАД) Адастен, содержащей сумму фитостероидов 20-гидроксиэкидизона и инокостерона из листьев растения серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.), на сердечно-сосудистую систему у мужчин двух возрастных групп (до 30 лет и старше), получавших на велоэргометре возрастающую по интенсивности физическую нагрузку (100, 175, 200 Вт). Показано, что курсовой приём Адастена на фоне физической нагрузки приводит к повышению концентрации кортизола в периферической крови у большинства испытуемых (в среднем 637 нмоль/л), причём у лиц с более высокой физической подготовкой подъём уровня кортизола был выше, однако не выходил за пределы нормы. Установлено, что курсовой приём Адастена приводит к уменьшению прироста частоты пульса, сокращению времени его восстановления, снижению хронотропного резерва, росту пульсового давления, сердечного выброса и минутного объёма крови после нагрузки. Наблюдаемые адаптационные сдвиги, которые оказались более выражены в группе мужчин до 30 лет, свидетельствуют об эффективной мобилизации энергетических ресурсов в организме и более экономной работе сердца под действием БАД Адастен, которая может быть рекомендована в качестве адаптогенного средства для лиц, выполняющих интенсивную физическую работу в условиях Севера.

Ключевые слова: Адастен, адаптогены, сердечно-сосудистая система, физическая нагрузка, Север.

Correction of adaptive reactions of the cardiovascular system using the ecdysteroid-containing remedy Adasten during intensive physical work in the North

© 2021. V. V. Volodin¹ ORCID: 0000-0002-4329-821X²

V. I. Vetosheva^{1,2} ORCID: 0000-0001-8266-8108³, S. O. Volodina¹ ORCID: 0000-0001-7033-4370⁴

¹Institute of Biology of the Federal Research Center

“Komi Scientific Center of the Ural Branch of the RAS”,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

²Pitirim Sorokin Syktyvkar State University,

55, Oktyabrsky Prospekt, Syktyvkar, Russia, 167000,

e-mail: svetlana20664@yandex.ru

Field rotational work is widely implemented now in northern and arctic regions, which, combined with adverse environmental factors, complicates human adaptation in high latitudes and, ultimately, leads to a decrease in performance and the emergence of stress-induced diseases. Using adaptogens to increase the body's functional reserves and optimize physical performance is promising direction of modern ecological physiology and restorative medicine. The effect of nutritional supplement Adasten containing purified phytoecdysteroids 20-hydroxyecdysone and inokosterone extracted from leaves of *Serratula coronata* L., on the cardiovascular system of two groups of men (under thirty and older) received

an increasing load (100, 175, 200 W) by means of bicycle ergometer was investigated. Adasten intake on the background of physical activity leads to increased concentrations of cortisol in peripheral blood of most of men surveyed (average of 637 nmol/L). The rise in cortisol concentration was higher in physically more trained individuals but it's level did not exceed the normal range. It was found that Adasten intake for 3 weeks (the daily dose was 20 mg of phytoecdysteroids) leads to reducing the increment in heart rate, reduction of time of its recovery, reduced chronotropic reserve, increase pulse pressure, cardiac output and minute blood volume after physical load. The observed adaptive shifts, which were more pronounced in the group of men under 30 years old, indicate an effective mobilization of energy resources in the body and more economical heart work under the influence of nutritional supplement Adasten, which can be recommended as an adaptogenic agent for people who perform intensive physical work in the North.

Keywords: Adasten, adaptogens, physical performance, cardiorespiratory system, intensive physical load, North.

С принятием новой Стратегии развития Арктики до 2035 г. проблемы экологической физиологии человека на Севере приобретают особую актуальность. В настоящее время в российской Арктике постоянно, длительно или временно проживает более двух миллионов людей. А в связи с необходимостью разработки расположенных здесь богатейших месторождений газа, нефти и других полезных ископаемых в ближайшие годы в арктический макрорегион приток рабочей силы значительно возрастет. По имеющемуся прогнозу основные социальные показатели здесь превысят среднероссийские, а темпы роста промышленного производства и производительности труда должны оказаться выше в 1,5 раза.

На Севере и в Арктике в нефтегадобывающей промышленности, строительстве, геологоразведке и на транспорте всё шире внедряется вахтово-экспедиционный режим работы, который в сочетании с неблагоприятными экологическими факторами предъявляет повышенные требования к организму, вызывает перестройку целого ряда обменных процессов, осложняет адаптацию человека в высоких широтах и приводит к возникновению «синдрома полярного напряжения» [1, 2]. Одним из проявлений синдрома является снижение работоспособности человека, которое на Севере с возрастом идёт быстрее, чем у лиц, проживающих в более комфортных климатических условиях [3, 4].

Важным фактором роста производительности труда и повышения профессионального долголетия людей, чья трудовая деятельность связана с выполнением значительных физических нагрузок в условиях Севера, является повышение и эффективное использование функциональных резервов организма. Среди имеющихся способов оптимизации физической работоспособности, таких как профотбор, улучшение условий и характера труда работающих, рациональное питание, весьма перспективным является фитотерапевтическая коррекция с помощью адаптогенов,

которые способны повышать физиологическую эффективность организма, приводя его в состояние неспецифически повышенной сопротивляемости, что весьма актуально при действии неблагоприятных условий Севера [5, 6]. Адаптогены повышают работоспособность организма, мобилизуют энергетические процессы, усиливают синтез нуклеиновых кислот и белков в клетках, активизируют ферментные системы, в результате чего процессы восстановления в организме происходят быстрее [7]. Основным механизмом стимулирующего действия адаптогенов является оптимизация энергетического обеспечения процесса внутриклеточного образования аминокислот и их транспорта извне, что создаёт благоприятные условия для энергетических и пластических процессов [6].

Среди адаптогенов весьма перспективными являются фитоэктоиды (ФЭС). Они усиливают синтез белка, повышают работоспособность и сопротивляемость организма к различным повреждающим факторам, что доказано в опытах на различных биологических моделях [8–13]. Важно, что под влиянием ФЭС работоспособность животных не сопровождается нарушением терморегуляции и не имеет пирогенного осложнения, что указывает на экономизацию энергопотребления при выполнении физической работы [14]. Поэтому было логично предположить перспективу использования разработанных в Институте биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН биологически активных добавок к пище, содержащих ФЭС, в качестве адаптогенных средств для лиц, чья трудовая деятельность связана с выполнением интенсивной физической работы в условиях Севера и Арктики.

Цель работы – оценить реакцию сердечно-сосудистой системы (ССС) при выполнении возрастающей физической нагрузки до и после курсового приёма эктоидсодержащей биологически активной добавки Адастен в двух возрастных группах мужчин в условиях Севера.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили в г. Сыктывкаре, который расположен на европейском северо-востоке России (61°40' с. ш., 50°51' в. д.) и по суровости природно-климатических и социальных факторов относится к территории дискомфортной зоны проживания.

Для моделирования трудовой деятельности, связанной с выполнением физической работы, использовали стандартный велоэргометрический тест, который осуществляли с помощью диагностической системы «Валента». Использовали возрастающую физическую нагрузку: 100, 175 и 200 Вт до и после фармакологической поддержки. Суммарная работа составляла 8550 Вт. Выбор данного вида деятельности обусловлен тем, что во время проведения исследования испытуемым предъявляются различные нагрузки, в ходе которых расходуется много энергии и работа выполняется с весьма высокой интенсивностью, поэтому может служить адекватной моделью тяжёлой физической работы.

Исследование проводили на группе (20 человек) спортсменов высшей квалификации в возрасте $27 \pm 1,6$ года (17–38), занимающихся спортом в течение $19 \pm 1,4$ года (10–29). Все испытуемые были заранее проинформированы об условиях исследования и дали добровольное письменное согласие на участие в нём.

Так как физическая работоспособность в значительной степени зависит от функционального состояния системы кровообращения [2], которая обеспечивает адаптацию человека к тяжёлому физическому труду, лимитируя приспособительные реакции организма, в настоящем исследовании оценивали параметры ССС. Анализировали следующие показатели: физическое состояние (по данным пробы PVC_{170}), частота пульса (ЧСС), систолическое (СД) и диастолическое (ДД) давление, хронотропный резерв, пульсовое давление (ПД), ударный объём сердца (УО), который рассчитывали по формуле Старра, минутный объём крови (МОК), вегетативный индекс Кердо (ВИК). Содержание кортизола (нмоль/л) в сыворотке крови определяли методом твёрдофазного иммуноферментного анализа с использованием набора реагентов «СтероидИФА-кортизол».

С целью фитотерапевтической поддержки обследуемых лиц использовали биологически активную добавку Адастен (RU. 77.99.88.003.Е.000439.02.17. от 01.02.2017), содержащую 20-гидроксиэкдизон и ино-

костерон, выделяемые из растения серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.) [15]. Суточная доза препарата составляла 20 мг в расчёте на сумму ФЭС. Препарат принимали *per os* в течение трёх недель дважды в день по 10 мг утром и днём. Изучаемые параметры сравнивали до и после курсового приёма препарата. Анализировали данные в зависимости от квалификации и профессионального стажа, а также возраста: до 30 лет, когда организм достигает полной зрелости, и старше 30 лет, когда наблюдаются изменения в различных звеньях энергетических процессов и сдвиги в нейрогуморальной регуляции, которые на Севере под влиянием неблагоприятных условий проявляются раньше [16]. Полученные данные обработаны с применением *T*-критерия Вилкоксона и *U*-критерия Манна-Уитни. Связь между показателями оценивали методом ранговой корреляции Спирмена.

Результаты и обсуждение

Условия Севера приводят к многогранным перестройкам организма человека, при этом ведущую роль занимают изменения в ССС, резервные возможности которой определяют переносимость организмом неблагоприятных факторов среды [2, 17]. Деятельность сердца является характеристикой адаптивных возможностей организма в ответ на всякое изменение условий, требующих повышения его работоспособности. В результате возникает серия стереотипных приспособительных реакций, направленных на обеспечение его адаптации.

Известно также, что длительно действующие интенсивные физические нагрузки приводят к активизации коры надпочечников, стимулирующей выделение в периферическую кровь гормона стресса кортизола, обладающего защитным и метаболическим действием. Он, вслед за адреналином, приводит к мобилизации всех внутренних энергетических резервов организма человека. За счёт пополнения энергетического резерва и усиления процессов ресинтеза АТФ, кортизол активизирует деятельность кардиогемодинамики, улучшая доставку кислорода и энергетических субстратов к работающим мышцам, а также удаление из них продуктов распада, создавая оптимальные условия для эффективного выполнения интенсивной мышечной деятельности в неблагоприятных условиях [6].

В представленном исследовании показано, что при выполнении испытуемыми физических нагрузок до фитотерапевтической

коррекции уровень кортизола в среднем по группе составил 578 нмоль/л, при этом у 21% обследованных лиц он оказался выше нормы. После курсового приёма Адастена концентрация кортизола в периферической крови у большинства испытуемых (72%) возросла, составив 637 нмоль/л, и у 39% испытуемых превысила норму. Причём у более квалифицированных и имеющих больший стаж активной деятельности лиц рост кортизола был выражен сильнее и концентрация его увеличивалась на 20% ($p < 0,05$), что позволяло им быстрее мобилизовать свои энергетические возможности при выполнении интенсивной мышечной нагрузки [18]. Эти перестройки могут быть обусловлены как влиянием выполняемой физической нагрузки в неблагоприятных условиях Севера, так и активизирующим действием ФЭС на симпато-адреналовую и гипоталамо-гипофизарно-надпочечниковую системы. В результате происходят суммарные адаптивные изменения, позволяющие мобилизовать внутренние энергетические резервы организма человека [19–21].

До приёма Адастена в обеих возрастных группах преобладали лица с уравновешенными симпатическими и парасимпатическими влияниями. После курсового приёма Адастена произошёл сдвиг в сторону возбудимости симпатического отдела вегетативной нервной системы (табл.), что нашло своё отражение в исходном уровне пульса.

Частота сердечного сокращения (ЧСС) в положении сидя до приёма препарата и выполнения физической нагрузки в группе лиц до 30 лет характеризовалась умеренной тахикардией (87 уд./мин), а в группе старше 30 лет – нормокардией (80 уд./мин). Корреляция между ЧСС и ВИК у лиц до 30 лет составила $\rho = 0,7781$ ($p < 0,01$), старше 30 лет – $\rho = 0,8682$ ($p < 0,01$).

После приёма препарата ЧСС увеличивалась: у лиц моложе 30 лет – на 12%, а старше 30 лет на 19%, показатели пульса в обеих группах достигли 98 уд./мин, но при этом связь с ВИК нарушалась, так как существенный вклад в рост ЧСС, по-видимому, стала вносить активизация гипоталамо-гипофизарно-надпочечниковой системы.

Возрастающая физическая нагрузка привела к линейному росту ЧСС в обеих возрастных группах испытуемых как до, так и после фитотерапевтической поддержки. Данные представлены в таблице.

При предъявлении нагрузки 100 Вт у лиц моложе 30 лет наблюдалась тенденция

к снижению ЧСС на 5% после приёма Адастена ($p > 0,05$), соответственно корреляционная связь между ВИК и ЧСС составила $\rho = 0,7073$ ($p < 0,05$), усиливаясь после коррекции: $\rho = 0,9119$ ($p < 0,01$). На фоне приёма препарата нагрузка в 100 Вт у лиц старше 30 лет не приводила к изменению частоты пульса. Корреляционная связь между ВИК и ЧСС до приёма препарата составила $\rho = 0,9500$ ($p < 0,001$), которая снижалась после коррекции: $\rho = 0,7101$ ($p < 0,05$). После приёма Адастена при предъявлении нагрузки в 175 и 200 Вт группе лиц до 30 лет ЧСС снижалась на 13 и 10% соответственно ($p < 0,05$), что позволяет сделать предположение о более экономной работе ССС в условиях выполнения интенсивной физической нагрузки (табл.). Данное предположение подтверждается тем, что хронотропный резерв также снижался у подавляющего большинства испытуемых ($p < 0,05$). Корреляционная связь между ВИК и ЧСС при нагрузке в 175 Вт зарегистрирована только после курсового приёма препарата ($\rho = 0,8835$, $p < 0,001$); при нагрузке в 200 Вт корреляционная связь зарегистрирована до приёма Адастена ($\rho = 0,6646$, $p < 0,05$), усиливающаяся после поддержки ($\rho = 0,8660$, $p < 0,01$). У лиц старше 30 лет при обеих нагрузках наблюдалось незначительное урежение пульса на фоне снижения ВИК, которое составило всего 3% ($p > 0,05$), но было характерно для подавляющего большинства лиц. Корреляционные связи между ВИК и ЧСС зарегистрированы на нагрузку в 175 Вт как до ($\rho = 0,8201$, $p < 0,01$), так и после коррекции ($\rho = 0,6950$, $p < 0,05$). При нагрузке в 200 Вт корреляционная связь сохранялась только после приёма Адастена и составила $\rho = 0,8682$ ($p < 0,01$).

Прирост ЧСС при возрастающей нагрузке (100, 175 и 200 Вт) снизился после курсового приёма Адастена в обеих группах ($p < 0,01$), что позволяет предполагать, что работоспособность ССС у исследуемых мужчин стала более эффективной (табл.). При предъявлении нагрузки в 100 Вт лицам до 30 лет снижение прироста пульса составило 49%, в старшей группе испытуемых – 40%. При нагрузке в 175 Вт прирост пульса снизился на 45 и 33% соответственно. При нагрузке в 200 Вт прирост пульса после коррекции снизился на 28 и 32% соответственно. Снижение ЧСС и показатели прироста пульса позволяют предположить, что при предъявлении возрастающей нагрузки группе лиц моложе 30 лет эффект действия препарата выражен

Таблица / Table

Изменение параметров ССС при возрастающей нагрузке до (А) и после (В) фитотерапевтической поддержки средством «Адастен» / Cardiovascular system parameter change at increasing load before (A) and after (B) phytopharmacological support with the preparation “Adasten”

Параметры ССС Cardiovascular system parameters	Возрастные группы Age groups		Нагрузка, Вт / Physical load, W			
			до нагрузки	100	175	200
Вегетативный индекс Кердо Vegetative Kerdo index	до 30 лет before 30 years	A	-13,6***	31,0	62,9	73,9***
		B	-17,2***	25,9*	48,3	63,6
	после 30 лет after 30 years old	A	17,4***	38,9*	52,7	60,8
		B	15,7***	36,2	50,4	57,1***
ЧСС (уд./мин) Number of heartbeats (beat/min)	до 30 лет before 30 years	A	87	122	159*	173**
		B	98	116	138*	156**
	после 30 лет after 30 years old	A	80	122	150	165
		B	98	124	146	160
Прирост ЧСС Heartbeats gross rate	до 30 лет before 30 years	A	–	35**	72**	85**
		B	–	18**	40**	61**
	после 30 лет after 30 years old	A	–	42**	70***	84**
		B	–	25**	47***	57**
Артериальное давление, СД–ДД Blood pressure, SP–DP	до 30 лет before 30 years	A	122–90**	145*–83*	175*–58	192*–45**
		B	121–71**	159*–71*	189*–66	209*–66**
	после 30 лет after 30 years old	A	126–91	149*–88*	192–77*	208–59
		B	126–83	167*–75*	189–68*	214–62
Изменение артериального давления, СД–ДД Change in blood pressure, SP–DP	до 30 лет before 30 years	A	–	24**–(-7)	54*–(-32)	64*–(-45)
		B	–	39**–0	68*–(-5)	88*–(-5)
	после 30 лет after 30 years old	A	–	23**–(-3)	66–(-14)	82–(-32)
		B	–	41**–(-8)	63–(-15)	86–(-21)
Пульсовое давление Pulse pressure	до 30 лет before 30 years	A	32**	62**	117	147
		B	50**	87**	123	143
	после 30 лет after 30 years old	A	35	61**	116	149
		B	43	93**	121	152
Ударный объём сердца Stroke volume of the heart	до 30 лет before 30 years	A	48,9***	68,4**	110,9	133,7
		B	65,5***	88,6**	109,8	118,8
	после 30 лет after 30 years old	A	43,2*	58,3**	92,2 **	119,5
		B	51,8*	81,8**	99,7**	118,5
Минутный объём крови Minute volume of blood	до 30 лет before 30 years	A	4296**	8418*	17720	23224*
		B	6212**	10376*	15387	18589*
	после 30 лет after 30 years old	A	3480**	7158*	13898	19810
		B	5097**	10126*	14560	18955

Примечание: * – $p < 0,05$; ** – $p < 0,01$; *** – $p < 0,001$.

Note: * – $p < 0.05$; ** – $p < 0.01$; *** – $p < 0.001$.

сильнее. Сходные данные были получены в исследованиях на биологических моделях. У неполовозрелых животных эффективная доза аналогичного препарата Серпистен, оказалась меньше, чем у взрослых животных; выносливость к динамической нагрузке у неполовозрелых особей возрастала в большей степени, чем у взрослых [14].

Восстановление пульса после нагрузки практически у всех мужчин до фитотерапевтической поддержки происходило через

6–8 мин., после – время восстановления пульса сокращалось до 3–6 мин., что согласуется с ранее опубликованными данными, согласно которым под действием адаптогенов процессы восстановления в организме происходят быстрее [6].

Исходные величины СД и ДД до нагрузки практически не отличались в обеих сравниваемых возрастных группах (табл.). У более молодых лиц после приёма Адастена исходные значения СД сохранялись, а ДД снижалось на

21% ($p < 0,01$). Аналогичные результаты, но выраженные в меньшей степени, получены в старшей возрастной группе (табл.).

При предъявлении нагрузки в 100 Вт фитотермофизиологическая поддержка приводила к росту СД на 9% у лиц до 30 лет и на 11% у лиц старшей возрастной группы при одновременном снижении ДД на 15% в обеих возрастных группах. Нагрузка в 175 Вт после коррекции приводила к дальнейшему росту СД (на 7,5%; $p < 0,05$) и ДД (на 12%; $p > 0,05$), несмотря на снижение ВИК в группе лиц до 30 лет. В старшей возрастной группе СД практически не изменялось ($p > 0,05$), а ДД снижалось на 12% ($p < 0,05$) при незначительном росте ВИК. Приём Адастена при нагрузке в 200 Вт приводил к достоверному росту СД на 8,2% и ДД на 32% в группе лиц до 30 лет, несмотря на снижение ВИК, в то время как в старшей возрастной группе ДД не изменялось ($p > 0,05$).

Прирост СД на нагрузку в 100 Вт после курсового приёма препарата достоверно увеличивался в обеих сравниваемых группах на 39% и 44%. Дальнейшее увеличение нагрузки приводило к достоверному росту СД (на 21% и 17%) только в группе лиц моложе 30 лет ($p < 0,05$). В группе старше 30 лет сохранялась лишь аналогичная тенденция ($p > 0,05$). ДД в группе лиц до 30 лет после фитотермофизиологической поддержки практически не менялось, хотя до приёма Адастена снижалось пропорционально увеличению нагрузки. В старшей возрастной группе ДД снижалось пропорционально мощности нагрузки как до, так и после приёма Адастена (табл.). У лиц моложе 30 лет связи между СД и ЧСС обнаружены при фитотермофизиологической поддержке до нагрузки ($r = 0,6565$; $p < 0,05$), после предъявления нагрузки в 100 ($r = 0,8308$; $p < 0,01$) и 175 Вт ($r = 0,6319$; $p < 0,05$); до приёма препарата СД и ЧСС не коррелировали. У лиц старше 30 лет связи между СД и ЧСС не выявлены.

Приём препарата до нагрузки приводил к значимому увеличению ПД в группе более молодых испытуемых. У лиц старшей возрастной группы тенденция роста сохранялась. При нагрузке в 100 Вт в обеих возрастных группах ПД увеличивалось после приёма Адастена. Дальнейший рост нагрузки на фоне приёма препарата в обеих группах не приводил к значимому изменению ПД (табл.), что возможно связано с ограничением резервных возможностей испытуемых [22].

Полученные результаты можно объяснить тем, что при выполнении мышечной деятельности требуется большее количество

энергии по сравнению с покоем, в результате чего энергообеспечение сердечной мышцы повышается в основном за счёт аэробного ресинтеза АТФ. При этом значимый рост ПД после фитотермофизиологической поддержки более выражен у лиц до 30 лет. А с возрастом, предположительно, происходит перестройка процессов, обеспечивающих энергоснабжение организма. Поэтому физическая работоспособность оказалась выше у испытуемых лиц до 30-летнего возраста по сравнению со старшей возрастной группой.

Наряду с ЧСС и АД для интегральной оценки функционального состояния и приспособительных реакций кровообращения учитывали такие параметры гемодинамики, как УО и МОК, представленные в таблице.

В группе лиц до 30 лет как до, так и при нагрузке 100 Вт сердечный выброс (УО) увеличивался на 25% после приёма Адастена ($p < 0,05$). Аналогичная закономерность, но выраженная в меньшей степени (16,6%), характерна для лиц старше 30 лет. При нагрузке в 175 и 200 Вт, в группе более молодых лиц после приёма Адастена УО практически не изменялся ($p > 0,05$) и даже наблюдалась тенденция к незначительному снижению (11,2%) сердечного выброса на нагрузку 200 Вт ($p > 0,05$). У лиц старше 30 лет рост УО на нагрузку в 175 Вт выражен в меньшей степени (7,6%). При нагрузке 200 Вт как до, так и после фитокоррекции объём сердечного выброса не менялся (табл.). Возможно, дальнейший рост УО при максимальной нагрузке ограничивается резервными возможностями организма.

Регуляция МОК определяется сократительной способностью сердца и тонусом сосудов, т. е. периферическим сопротивлением. Повышение энергетических затрат, увеличение потребления кислорода вызывает пропорциональное нарастание МОК, который возрастал до и после предъявления нагрузки 100 Вт на фоне фитотермофизиологической поддержки в обеих возрастных группах. Нагрузка 175 и 200 Вт после фитотермофизиологической поддержки в старшей возрастной группе не приводила к росту МОК. У лиц до 30 лет нагрузка в 200 Вт приводила к снижению МОК после приёма Адастена.

До нагрузки в обеих возрастных группах мужчин исходные значения величины МОК возрастают в большей степени, чем УО, как до, так и после фитотермофизиологической поддержки. Наблюдаемое усиление гемодинамики обусловлено возрастанием ЧСС при активизации гипоталамо-гипофизарно-надпочечниковой

и симпато-адреналовой систем. При нагрузке в 100 Вт рост УО превышает рост МОК, т. е. усиление гемодинамики осуществляется за счёт увеличения выброса объёма крови при систоле на фоне снижения ЧСС после фитотерапевтической поддержки. При нагрузке в 175 Вт УО сохраняется, а МОК имеет тенденцию к снижению, которая становится достоверной при росте нагрузки до 200 Вт. При этом УО имеет только тенденцию к снижению. То есть усиление гемодинамики осуществляется в основном за счёт увеличения объёма крови при систоле, что энергетически более выгодно для организма.

У лиц старше 30 лет при нагрузке в 100 Вт наблюдался рост УО и МОК после фитотерапевтической поддержки; возрастание нагрузки до 175 Вт приводило к дальнейшему росту УО ($p < 0,05$), в то время как МОК изменялся незначительно ($p > 0,05$). При максимальной нагрузке в 200 Вт значения УО и МОК не изменялись после приёма Адастена (табл.), что, по-видимому, связано с ограничением резервных возможностей организма. Значительное увеличение ЧСС не выгодно для коронарного кровоснабжения, так как, с одной стороны, укорачивается период диастолического кровотока, а, с другой стороны, изгнание МОК при определённом аортальном давлении метаболически обходится тем дороже, чем выше ЧСС. Это можно связать и с тем, что число периодов изометрического напряжения в минуту, не проявляющихся в виде внешней работы, но требующих значительного потребления кислорода, возрастает при увеличении ЧСС, поэтому увеличивается потребление кислорода миокардом в минуту [22].

Заключение

Работа на Севере сопряжена с действием целого ряда неблагоприятных климатических и социальных факторов, которые предъявляют повышенные требования к организму человека. Поэтому разработка способов коррекции и реабилитации функционального состояния организма, основанных на активизации адаптационных резервов с помощью адаптогенов, является одной из важнейших задач не только фундаментальной физиологии и медицины, но и имеет важное прикладное значение, связанное с оптимизацией трудовой деятельности человека.

В проведённых исследованиях было показано, что приём адаптогена Адастен, содержащего ФЭС, приводит к уменьшению прироста пульса, снижению хронотропного резерва, урежению ЧСС в ответ на нагрузку и сокращению

времени восстановления пульса, что позволяет говорить о том, что функционирование ССС у исследуемых лиц стало более оптимальным. Происходит возрастание прироста давления, ПД, стабилизация ДД, увеличение сердечного выброса и МОК. Причём усиление гемодинамики осуществляется за счёт увеличения выброса объёма крови при систоле на фоне снижения ЧСС после фитотерапевтической поддержки, что энергетически более выгодно для организма.

Сравнительный анализ показателей гемодинамики позволяет предположить, что при предъявлении возрастающей нагрузки группе лиц моложе 30 лет эффект действия препарата выражен сильнее, особенно у более квалифицированных лиц.

Корреляционные связи между изучаемыми параметрами после фитотерапевтической поддержки указывают на синхронизацию в деятельности параметров ССС. По-видимому, под влиянием фитотерапевтической коррекции происходят перестройки в деятельности организма, выражающиеся в мобилизации внутренних энергетических резервов, в результате физиологическая стоимость работы снижается.

Приём Адастена, особенно у более тренированных лиц, приводит к выраженному росту концентрации кортизола в крови, увеличению ЧСС и нарушению связи между ВИК и ЧСС, что свидетельствует об активизации гипоталамо-гипофизарно-надпочечниковой системы, что, в свою очередь, даёт возможность организму быстрее и эффективнее мобилизовать энергетические ресурсы для выполнения трудовой деятельности человека на Севере.

Таким образом, экистероидсодержащее средство Адастен активизирует адаптационные резервы, оптимизирует и регулирует природно-детерминированные защитные механизмы организма человека, выполняющего интенсивный физический труд в неблагоприятных условиях Севера, не вызывая отрицательного последствия.

Исследования выполнены по теме НИР Института биологии ФИЦ Коми научного центра УрО РАН № гос. регистрации АААА-А17-117121270025-1.

References

1. Panin A.E., Sokolov V.P. Psychosomatic relationships under chronic emotional stress. Novosibirsk: Nauka, 1981. 177 p. (in Russian).

2. Agadzhanyan N.A., Xrushhev V.L. Dynamics of some physiological parameters of an organism in the shift-expedition method of labor in the Arctic // *Byulleten SO AMN SSSR*. 1984. No. 2. P. 79–83 (in Russian).
3. Kaznacheev V.P. Modern aspects of adaptation. Novosibirsk: Nauka, 1980. 192 p. (in Russian).
4. Tkachev A.V., Bojko E.R., Gubkina Z.D., Ramenskaya E.B., Suxanov C.G. Endocrine system and metabolism in humans in the North. Syktyvkar: Komi nauchnyy centr UrO RAN, 1992. 156 p. (in Russian).
5. Yaremenko K.V. Optimal state of the organism and adaptogens. Sankt-Peterburg: ELBI-SPb, 2007. 131 p. (in Russian).
6. Panossian A., Wikman G., Wagner H. Plant adaptogens III. Earlier and more recent aspects and concepts on their mode of action // *Phytomed*. 1999. V. 6. No. 4. P. 287–300. doi: 10.1016/S0944-7113(99)80023-3
7. Brekhman I.I. The root of the Eleuthero a new stimulating and tonic remedies. Leningrad, 1960. 98 p. (in Russian).
8. Phytoecdysteroids / Ed. V.V. Volodina. Sankt-Peterburg: Nauka, 2003. 293 p. (in Russian).
9. Lafont R., Dinan L. Practical uses for ecdysteroids in mammals including humans: an update // *J. Insect Sci*. 2003. V. 3. No. 7. P. 1–30. doi: 10.1093/jis/3.1.7
10. Gorelick-Feldman J., MacLean D., Ilic N., Poulev A., Lila M.A., Raskin I. Phytoecdysteroids increase protein synthesis in skeletal muscle cells // *J. Agric. Food Chem*. 2008. V. 56. P. 3532–3537. doi: 10.1021/jf073059z
11. Tóth N., Szabó A., Kacsala P., Héger J., Zádor E. 20-Hydroxy-ecdysone increases fiber size in a muscle-specific fashion in rat // *Phytomedicine*. 2008. V. 15. No. 9. P. 691–698. doi: 10.1016/j.phymed.2008.04.015
12. Lafont R. Recent progress in ecdysteroid pharmacology // *Theoretical and Applied Ecology*. 2012. No. 1. P. 6–12. doi: 10.25750/1995-4301-2012-1-006-012
13. Syrov V.N., Shaxmurova G.A., Khushbaktova Z.A., Egamova F., Osipova S.O. Comparative study of regulating influence of ecdysterone and retabolil on protein-synthesizing processes in higher animals // *Theoretical and Applied Ecology*. 2012. No. 1. P. 13–17 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2012-1-013-017
14. Pchelenko L.D. Adaptogenic effect of ecdysteroids of *Serratula coronata* // *Radioecological and biological consequences of low-intensity impacts: Trudy Komi nauchnogo centra UrO RAN*. No. 172. Syktyvkar, 2003. 324 p. (in Russian).
15. Volodin V.V., Volodina S.O. The phytoecdysteroids and adaptogens. New ecdysteroid-containing substance Serpisten // *Farmaceuticheskiy byulleten. Nauchno-prakticheskiy zhurnal*. 2015. No. 3–4. P. 69–83 (in Russian).
16. Chebotarev D.F. Geriatric aspects of cardiovascular diseases // *Diseases of the heart and blood vessels / Ed. E.I. Chazov*. Moskva: Medicina, 1982. V. 4. P. 395–416 (in Russian).
17. Agadzhanyan N.A., Zhvavyj N.F., Ananov V.N. Human adaptation to the conditions of the Far North. Ecological and physiological mechanisms. Moskva: KRUK, 1998. 178 p. (in Russian).
18. Vetosheva V.I., Volodina S.O., Volodin V.V. Phagocytic activity of leukocytes and blood cortisol ratings in athletes prior to and after phytopharmacological correction // *Teoriya i praktika fizicheskoy kultury*. 2019. No. 11. P. 26–28 (in Russian).
19. Dilman V.M. Bol big biological clock (Introduction to integral medicine). Moskva: Znanie, 1981. 208 p. (in Russian).
20. Andreeva L.I., Boykova A.A., Bykova A.A., Volodin V.V. Effect of the new ecdysteroid-containing preparation Serpisten on behavioral activity and the formation of cellular adaptation in rats under heat stress // *Theoretical and Applied Ecology*. 2012. No. 1. P. 36–43 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2012-1-036-043
21. Dardymov I.V. Effect of ginseng and eleutherococcus preparations on metabolism during physical load // *Protein synthesis and cell resistance*. Leningrad: Nauka, 1971. P. 76–81 (in Russian).
22. Vanyushin Yu.S., Xayrulin R.R., Raximov M.I. Threshold of adequate hemodynamic response in athletes with increasing physical activity // *Teoriya i praktika fizicheskoy kultury*. 2016. No. 9. P. 53–55 (in Russian).

ЗАПИСКИ ФОТООХОТНИКА

Заповедник «Нургуш» – природная жемчужина Кировской области, территория которого включает часть поймы реки Вятки и многочисленных водоёмов, представляющих собой старичные озёра, как результат многолетнего блуждания русла реки. Заповедник имеет типично пойменный рельеф с абсолютными высотами не более 90 м над у. м. Это приводит к почти полному затоплению территории во время весеннего половодья. Территория участка «Нургуш» превращается в водный мир с небольшими островками суши. В это время все крупные животные: лоси, кабаны, медведи, зайцы и лисы уходят на боровую террасу в охранную зону. Огромные водные пространства заповедника становятся царством водных и околоводных птиц – крякв, чирков, куликов, речных крачек, а в зеленеющих кронах деревьев, стоящих в воде, можно наблюдать дроздов, зябликов, пёстрых дятлов, пеночек и славков. В весеннее время заповедник становится раем для фотографов-анималистов.

И вот, после долгой зимы, соскучившись по фотосъёмке животных и весенних пейзажей, заручившись разрешением на нахождение на территории заповедника от его директора Тарасовой Елены Михайловны, мы с товарищем отправляемся на фотоохоту. Добраться до базы научного стационара, где мы останавливаемся, можно только на моторной лодке со стороны реки Вятки, потому что сама база в половодье оказывается на острове. Путешествовать по заповеднику весной можно только на байдарке или вёсельной лодке, что значительно медленнее. В 2018 г. разлив Вятки был настолько большим, что на байдарке мы подходили прямо к порогу здания стационара, а по лесу передвигались тропами, залитыми полыми водами.

По прибытии на базу, сразу собрали привезённую с собой байдарку и стали готовиться к съёмке. Несколько слов надо сказать о фотоаппаратуре. Снимаем мы профессиональными камерами и для каждого вида съёмки используем свою оптику – птиц и других животных снимаем телеобъективом, пейзажи – широкоугольной оптикой, макросъёмку производим специальным макрообъективом и иногда используем фотовспышки. Всё это оборудование весит 4–5 кг. Иногда приходится использовать

фотоштатив, который тоже весит не менее 3 кг. Для чего вы таскаете такую тяжесть? – спросите вы. А для того, чтобы получить качественные красивые снимки, которые не стыдно показать на международных фотовыставках и использовать в качественной полиграфии.

Встаём с рассветом, завтракаем и выходим на фотоохоту. На байдарке идём вдвоём, задний гребец управляет, а передний занимается фотосъёмкой. Осторожно продвигаясь вдоль кустов, на байдарке можно подойти на «фотовыстрел» к куликам, кряквам, гоголям и прочим птицам, обитающим около берега. Вот я замечаю двух куликов мородунок на полузатонувшем плавнике, они подбирают место для будущего гнезда. Делаю знак товарищу, чтобы он опустил весло, и медленно, по инерции приближаемся к куликам. Делаю серию снимков, а затем меняюсь с товарищем ролями. Теперь он фотограф, а я управляю байдаркой. Идём искать следующие интересные сюжеты с птицами.

Несмотря на качественную длиннофокусную оптику, подойти к объекту съёмки надо как можно ближе. Так уж устроены все телеобъективы, что при фокусном расстоянии 400–500 мм, качественный снимок птицы средних размеров можно получить при съёмке с расстояния в 10 м, а лучше ещё ближе. При обычной охоте стрелять по водоплавающей птице можно с 25–30 м. Вот в этом и заключается вся сложность и прелесть фотоохоты. Фотограф-анималист должен быть более осторожным и приближаться к объекту охоты на более близкое расстояние, чем обычный охотник.

Выходим на берег на одном из островов. На участке леса, не залитого водой, можно наблюдать и фотографировать мелких птиц, занятых брачным ухаживанием и строительством гнёзд. Снимают птиц и других животных на суше с подхода или из особых укрытий – скрадков. Затаившись за деревом, наблюдаю семейную пару малых пёстрых дятлов, занятых поиском подходящего места для гнезда. Вдруг слышу шорох старой листвы, медленно поворачиваю голову и вижу совсем рядом горностаю, занятого охотой. Очень медленно поднимаю фотокамеру и делаю пару снимков. Горностаю не обращает на меня никакого внимания и продолжает обследовать ближайšie

пни и коряги, вероятно, в поисках мышей. Мне удаётся сделать ещё десяток снимков этого животного.

Сквозь сухую прошлогоднюю листву, покрывающую почву, пробиваются ростки папоротников, «ёлочки» хвощей, желтеют цветки ветреницы лютиковой, селезёночника, калужницы. На первых цветках можно увидеть уже проснувшихся от зимней спячки насекомых. Иногда среди проростков растений можно встретить весенние грибы – сморчковую шапочку, пецицу пузырчатую, дисцину щитовидную. Весенние растения, грибы и насекомые являются прекрасными объектами для макрофотографа. Ставлю камеру на штатив и снимаю всё это великолепие в режиме макро. Вот ползёт божья коровка по листу ветреницы, а вот проснувшиеся муравьи исследуют ещё не развернувшийся лист папоротника. В режиме макро получаются удивительные по своему ракурсу и красоте снимки мелких объектов крупным планом.

На следующий день в пять утра выхожу на берег озера Нургуш, чтобы снять пейзажи

с восходящим солнцем на фоне весеннего леса. Вдруг слышу рядом с берегом какие-то всплески, оказывается – это выдра занимается утренней рыбалкой. Срочно меняю широкоугольник на телеобъектив и успеваю сделать три снимка плывущей выдры. Замираю на берегу, прячась за стволом старого дуба, но больше выдра не показалась. Снова переключаюсь на съёмку весенних пейзажей заповедного леса.

Заповедник «Нургуш» – это территория, созданная в первую очередь для сохранения животных, растений и грибов в их естественном состоянии, но это ещё и природная лаборатория для изучения его флоры и фауны. Фотографии, сделанные в естественных условиях обитания представителей биоты, имеют не только эстетическую ценность, но могут нести и научную информацию о биологии редких видов, обитающих в заповеднике.

*А. А. Широких, д. б. н., в. н. с.
ФАНЦ Северо-Востока
им. Н. В. Рудницкого*

А. А. ШИРОКИХ «ЗАПИСКИ ФОТООХОТНИКА»



Фотоохотник
Александр Анатольевич Широких



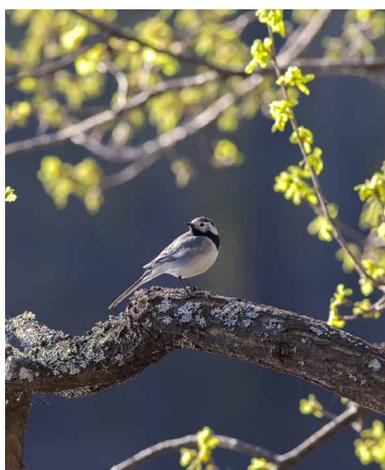
Небо «Нургуша»



Научный стационар
(вид с высоты)



Кулик-сорока
Haematorus ostralegus



Белая трясогузка
Motacilla alba



Мордунка
Xenus cinereus



Лимонница крушинная
Gonepteryx rhamni



Горностай
Mustela erminea



Усачик зелёный
Lepturobosca virens

Индекс 82027, 48482



ISSN 1995-4301



9 771995 430004