



2022

*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**

ЭКОЛОГИЯ И КЛИМАТ

**СОЦИАЛЬНАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

**ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА**

АГРОЭКОЛОГИЯ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

<http://envjournal.ru>

«ПРИОРИТЕТ-2030» - ПРОГРАММА ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПОДДЕРЖКИ И РАЗВИТИЯ УНИВЕРСИТЕТОВ



По результатам отбора Минобрнауки России участниками программы «Приоритет 2030» стали 106 вузов, из них свыше 60% региональные. Цель программы – сформировать большую группу вузов по всей России, которые станут лидерами в создании разработок и технологий для внедрения в экономику и социальную сферу, направленных на повышение привлекательности жизни и работы в регионах.

– Программа беспрецедентна по многим показателям. По каждому вузу решение принималось самым тщательным образом, комиссией были отобраны вузы, которые готовы к трансформации. Именно они представили проекты, наиболее интересные и реально востребованные обществом, регионами, страной – заявил министр науки и высшего образования РФ Валерий Фальков.

Среди конкурсантов-победителей – Вятский государственный университет, крупнейший вуз Кировской области. В своей программе развития ВятГУ сделал ставку на создание «роднополюса» как оптимальной модели развития региона, идеального места для самореализации гармоничной личности, преобразующей мир.

В основу развития ВятГУ до 2030 г. заложено формирование **Экосистемы Счастливого Человека** с комплексом направлений: мировоззренческая картина мира, саморазвитие и долголетие человека; его отношения с самим собой и обществом, природой, техносферой и окружающей средой. Наши цели и стратегия отражены в Программе развития ВятГУ до 2030 г.

ЯДРО ПРОГРАММЫ СОСТАВЛЯЮТ ТРИ СТРАТЕГИЧЕСКИХ ПРОЕКТА

Стратегический проект № 1 «Среда обитания»



Данный проект нацелен на снижение негативного антропогенного воздействия на окружающую среду. Ключевым вектором проекта является снижение эмиссии парниковых газов (прежде всего диоксида углерода), приводящих к изменению климата. Наиболее значимым источником парниковых газов является энергетический сектор, чуть менее существенное воздействие оказывают добыча ископаемых ресурсов, промышленность и строительство.

Стратегический проект № 2 «Технологии здоровья»



Университет концентрируется на решении двух проблем, влияющих на здоровье человека: первой – современной медико-социальной проблеме – «Здоровое питание» и второй – отсутствие технологий и специалистов для масштабирования производства современных биофармацевтических препаратов – «Лекарства будущего»

Стратегический проект № 3 «Гармоничная личность»



Стратегический проект состоит из трёх равнозначных блоков: «Миропонимание», «Потенциал личности» и «Коммуникации». Реализация проекта совершенствует взаимодействие между обучающимися, работниками и партнёрами ВятГУ, развивает их личностные и профессиональные характеристики при помощи сервисов, образовательных платформ, технологий и ресурсов университета.

Реализация трёх стратегических проектов обеспечит создание **Экосистемы Счастливого Человека**. Удлинившаяся жизнь людей и сам характер глобальных задач сформирует культуру осознанности, саморазвития, жизненной гармонии и активного долголетия.

ВятГУ уверенно занимает позицию ведущего вуза в регионе благодаря имеющимся ресурсам: коллективу сотрудников по широкому спектру научных отраслей; значительному контингенту обучающихся по уровням и направлениям образования и с разными устремлениями; партнёрам университета на территории России; экспертному сообществу, вовлекаемому в процессы улучшения деятельности университета через научные и личные партнёрства.

Ректор ВятГУ В.Н. Пугач



**Теоретическая
и прикладная
ЭКОЛОГИЯ**
№ 1, 2022
<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 (№ 2247 по состоянию на 01.02.2022).

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».

Главный редактор Т.Я. Ашихмина,
д.т.н., профессор, главный научный сотрудник
Вятского государственного университета,
зав. лабораторией ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Зам. главного редактора С.В. Дёгтева,
д.б.н., директор ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Зам. главного редактора Л.И. Домрачева,
д.б.н., профессор Вятского государственного
агротехнологического университета

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
ИБ ФИЦ 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.
Подписной индекс 82027 в объединённом каталоге «Пресса России»
и в интернет-каталоге Агентства «Книга-Сервис».

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, ул. Свободы, 67.
Оригинал-макет – Татьяна Коршунова, фото на 1-й и 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: 25.03.2022.
Тираж 250 экз. Заказ № 6383. Цена свободная.

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

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

- А.М. Асхабов** д.г.-м.н., академик РАН, научный руководитель
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- Т.К. Головкин** д.б.н., профессор, главный научный сотрудник
ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- А. Гросс** д.х.н., профессор Орхусского университета (Дания)
- Е.В. Дабах** к.б.н., старший научный сотрудник
ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- М.В. Доронников** 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 ИБ ФИЦ 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
- А.В. Кучин** д.х.н., член-корр. РАН, профессор, зав. отделом и зав.
лабораторией Института химии ФИЦ 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 Цзилинь-
ского 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
- В.П. Мешалкин** д.т.н., академик РАН, профессор, директор
Международного института логистики
ресурсосбережения и технологической инноватики
(НОЦ) РХТУ им. Д.И. Менделеева
- А.А. Москалёв** д.б.н., член-корр. РАН, зав. лабораторией
ИБ ФИЦ 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 ФИЦ 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. Юнгблюд** д.и.н., профессор Вятского государственного
университета



*Theoretical
and Applied
ECOLOGY*
No. 1, 2022

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.

Editor-in-Chief T.Ya. Ashikhmina,

Doctor in Technical Sciences, Professor,
Chief Researcher of Vyatka State University,
Head of Laboratory of IB FRC Komi SC UB RAS

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

Doctor in Biology, Director of IB FRC Komi SC UB RAS

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

Doctor in Biology, Professor
of Vyatka State Agrotechnological University

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 IB FRC Komi SC UB RAS

Technical Secretaries:

T.I. Kutyavina, 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 in the joint catalog "Press of Russia" and in the Internet catalog of the Agency "Book-Service".

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

Designer – Tatiana Korshunova. Photo on 1st and 4th pages of the cover – 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: 25 March 2022.

Circulation 250 copies. Order No. 6383. Free price.

"Kirov digital printing house" LTD

Printing Address: 57a 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 FRC Komi SC UB RAS
- T.K. Golovko** Doctor in Biology, Professor, Chief Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS
- A. Gross** Doctor in Chemistry, Professor of Aarhus University (Denmark)
- EV. Dabakh** PhD in Biology, Senior Researcher of IB FRC Komi SC UB 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 IB FRC Komi SC UB 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
- A.V. Kuchin** Doctor in Chemistry, Corresponding Member of RAS, Professor, Head of Department and Head of Laboratory of Institute of Chemistry FRC Komi SC UB 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
- V.P. Meshalkin** Doctor in Technical Sciences, Academician of RAS, Professor, Director of International Institute of Logistics Resource saving and technological Innovations of Mendeleev University of Chemical Technology
- AA. Moskalev** Doctor in Biology, Corresponding Member of RAS, Chief of the Laboratory of IB FRC Komi SC UB 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 FRC Komi SC UB 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

- Д. Б. Петренко, К. Г. Ерофеева, О. И. Окина* Редкоземельные элементы в окружающей среде: концентрации, особенности геохимической миграции и методы определения (обзор)6
- Т. К. Головки, Е. В. Силина, Е. А. Лапманова, А. В. Козловская* Активные формы кислорода и антиоксиданты в живых системах: интегрирующий обзор 17

СТАТЬИ

- Т. Г. Крупнова, А. В. Буланова, Т. А. Макаровских, А. В. Геррейнштейн* Urban air pollution modeling: a critical review 27
- Е. В. Морачевская, Л. Р. Воронина* Bioassay as a method of integral assessment for remediation of oil-contaminated ecosystems 34
- П. А. Стариков, Л. И. Домрачева, С. Г. Скугорева* Сравнительная оценка питательных сред для культивирования микромицетов рода *Trichoderma* .. 44
- К. А. Савина, Д. Е. Иванов, А. В. Косарев, А. В. Шорина, Ю. А. Панкратова* Гигиеническая оценка качества родниковой воды на основе риск-ориентированного подхода 50
- Е. В. Лелекова, И. А. Коновалова* Состояние лесного фитоценоза после рубки ухода с нарушением технологии 56
- А. О. Даниленко, А. Г. Георгиади* Влияние современного потепления на водный и ионный сток Северной Двины 64
- Г. В. Нестерук, Т. М. Минкина, Ю. А. Фёдоров, О. С. Безуглова, Л. Ю. Гончарова, Д. Г. Невидомская, Ю. А. Литвинов* Особенности макро-, микроэлементного состава и свойств бурых лесных почв равнинных и горных ландшафтов России 70
- Н. В. Салтан, Е. А. Святковская, Н. Н. Тростенюк* Оценка загрязнения снегового покрова урбоэкосистем Кольского Севера в зоне влияния железнодорожных отводов 78
- Л. В. Кондакова, Е. В. Дабах* Мониторинг альго-цианобактериальных сообществ на техногенной территории 84
- Н. А. Кононова* Структура и продуктивность травянистых растительных сообществ в условиях Красноярской лесостепи 91
- А. С. Почтовалова, А. Ю. Кожевников, Д. С. Косяков* Совершенствование методики определения растворённого органического углерода в морской воде 97
- Р. Х. Хузиахметов, Н. В. Сырчина, Т. Я. Ашихмина, Н. Н. Иванова* Комплексная переработка природных фосфоритов с использованием щелочных отходов нефтехимического синтеза и газовой серы 102
- Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова* Оценка возможности использования карбонатного шлама для очистки карстового озера Большое Голубое 109
- С. Г. Литвинцев, Е. А. Мартинсон, С. М. Кузнецов, Е. О. Задорина, О. А. Новикова, В. Г. Комоско, А. В. Николаева, М. А. Трошин, М. Т. Гайсин* Сравнительная оценка эффективности твёрдых и жидких диспергентов в условиях моделирования разливов нефти и нефтепродуктов 115
- С. В. Степанова, А. А. Алексеева* Очистка модельных вод от ионов алюминия сточными водами натронной варки целлюлозы из плодовых оболочек злаковых культур 124
- Е. С. Ушакова, Л. В. Соловьёва, А. Г. Ушаков* Упрочнение углеродных сорбентов введением минеральных присадок 129
- А. Е. Жуланова, И. С. Глушанкова* Утилизация лигносульфонатов с получением композиционных строительных материалов 134

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ЭКОЛОГИИ

МЕТОДОЛОГИЯ
И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ.
МОДЕЛИ
И ПРОГНОЗЫ

МОНИТОРИНГ
ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННО
НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ
СРЕД И ОБЪЕКТОВ

ПРОБЛЕМЫ ОХРАНЫ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА

**ПОПУЛЯЦИОННАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

- В. Ф. Зайков, А. В. Ваганов, А. И. Шмаков* Климатическое моделирование потенциального ареала *Pulsatilla turczaninowii* Kryl. et Serg. (Ranunculaceae) на территории Евразии 140
- А. А. Калинина, Н. В. Гурский, Т. Н. Соколова, О. В. Кузина, В. Ф. Смирнов* Влияние видовых различий бактерий родов *Bacillus* и *Pseudomonas*, суспендированных в физиологическом растворе, на скорость восстановления иоднитротетразолия хлорида 145
- В. В. Ануфриев, В. Н. Мамонтов, Е. А. Пунаццев* Определение весенней численности бурого медведя (*Ursus arctos*) в тундровой зоне методом авиаучёта его следов 153

**РЕМЕДИАЦИЯ
И РЕКУЛЬТИ-
ВАЦИЯ**

- Т. Б. Зайцева, В. И. Сафронова, Н. Г. Медведева* *Streptomyces geldanamycininus* Z374 – новый штамм с биоцидной активностью в отношении цианобактерий 159

АГРОЭКОЛОГИЯ

- Д. В. Петухов, Е. С. Измestьев, А. В. Сазанов, М. А. Зайцев, Е. В. Товстик* Применение аминокислот и их хелатных комплексов с микроэлементами в питании растений (обзор) 167
- Е. В. Калюта, М. И. Мальцев, Н. Г. Базарнова* Анализ пестицидной нагрузки при возделывании зерновых культур в Алтайском крае 175
- Е. В. Товстик, С. Г. Скугорева, Т. А. Адамович, Т. Я. Ашихмина* Подходы к испытанию удобрений контролируемого действия 182

**ЭКОЛОГИЯ
И КЛИМАТ**

- Д. Г. Домрачев, А. А. Кирилловых* Правовой режим ограничения выбросов парниковых газов как инструмент защиты климата 191
- Г. Я. Кантор, Н. В. Сырчина, Т. Я. Ашихмина* Моделирование углеродного баланса полигонов твёрдых коммунальных отходов 198

**СОЦИАЛЬНАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

- Л. М. Максишко* Экобезопасная технология переработки навозных отходов животноводства с абсорбцией парниковых газов 205
- А. А. Василевская, Л. В. Маловичко, Б. И. Кочуров* Новый подход к оценке эстетической привлекательности песен птиц 210
- А. А. Тишков, Л. М. Баскин* Гибель животных на автодорогах староосвоенных регионов Европейской России: оценки и рекомендации к снижению 217
- И. Н. Лыков, С. А. Кусачева, В. К. Ильин* Экологические аспекты загрязнения рекреационных территорий экскрементами животных 227
- М. Л. Сазанова, Н. И. Кадочникова* К вопросу о взаимосвязи алиментарных предпочтений и репродуктивного здоровья девушек 235

CONTENTS

REVIEWS

- D. B. Petrenko, K. G. Erofeeva, O. I. Okina* Rare earth elements in the environment: concentrations, migration characteristics and methods of determination (review) 6
- T. K. Golovko, E. V. Silina, E. A. Lashmanova, A. V. Kozlovskaya* Reactive oxygen species and antioxidants in living systems: an integrated overview 17

ARTICLES

- T. G. Krupnova, A. V. Bulanova, T. A. Makarovskikh, A. V. Herreinstein* Urban air pollution modeling: a critical review 27
- E. V. Morachevskaya, L. P. Voronina* Bioassay as a method of integral assessment for remediation of oil-contaminated ecosystems 34
- P. A. Starikov, L. I. Domracheva, S. G. Skugoreva* Comparative evaluation of nutrient media for the cultivation of micromycetes of the genus *Trichoderma* 44
- K. A. Savina, D. E. Ivanov, A. V. Kosarev, A. V. Shorina, Yu. A. Pankratova* Hygiene assessment of the spring water quality based on a risk-oriented approach 50
- E. V. Lelekova, I. A. Konovalova* The state of forest phytocenosis after thinning in violation of technology 56
- A. O. Danilenko, A. G. Georgiadi* The influence of modern climate warming on the water flow and major ion flux of the Northern Dvina 64
- G. V. Nesteruk, T. M. Minkina, Yu. A. Fedorov, O. S. Bezuglova, L. Yu. Goncharova, D. G. Nevidomskaya, Yu. A. Litvinov* Macro- and microelemental composition and properties specificity of Cambisols of plain and mountain landscapes of Russia 70

**THEORETICAL
PROBLEMS
OF ECOLOGY**

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

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

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

**CHEMISTRY
OF NATURAL
ENVIRONMENTS
AND OBJECTS**

**ENVIRONMENTAL
PROBLEMS**

**ECOLOGIZATION
OF PRODUCTION**

**POPULATION
ECOLOGY**

**REMEDICATION
AND RECULTIVATION**

AGROECOLOGY

**ECOLOGY AND
CLIMATE CHANGE**

SOCIAL ECOLOGY

<i>N. V. Saltan, E. A. Sviatkovskaya, N. N. Trostenyuk</i> Assessment of snow cover pollution in urban ecosystems of the Kola North in the zone of influence of railway branches	78
<i>L. V. Kondakova, E. V. Dabakh</i> Monitoring of algocyanobacterial communities on the technogenic territory	84
<i>N. A. Kononova</i> Structure and productivity of herbaceous plant communities of the Krasnoyarsk forest-steppe	91
<i>A. S. Pochtovalova, A. Yu. Kozhevnikov, D. S. Kosyakov</i> The development of total organic carbon determination method in the sea water	97
<i>R. H. Khuziakhetov, N. V. Syrchina, T. Ya. Ashikhmina, N. N. Ivanova</i> Complex processing of natural phosphorites using alkaline wastes of petrochemical synthesis and gas sulfur	102
<i>L. A. Nikolaeva, R. Ya. Iskhakova</i> The use of carbonate sludge for cleaning karst Lake Bol'shoye Goluboye	109
<i>S. G. Litvinets, E. A. Martinson, S. M. Kuznetsov, E. O. Zadorina, O. A. Novikova, V. G. Komosko, A. V. Nikolaeva, M. A. Troshin, M. T. Gaysin</i> Comparative evaluation of the efficiency of solid and liquid dispersants in simulation of oil and oil product spills	115
<i>S. V. Stepanova, A. A. Alekseeva</i> Purification of model waters from aluminum ions by wastewater from the soda pulping of cellulose from the shells of cereals	124
<i>E. S. Ushakova, L. V. Solovyova, A. G. Ushakov</i> Strengthening of carbon sorbents by the introduction of mineral additives	129
<i>A. E. Zhulanova, I. S. Glushankova</i> Utilization of lignosulfonates to obtain composite construction materials	134
<i>V. F. Zaykov, A. V. Vaganov, A. I. Shmakov</i> Climate modeling of the potential distribution area of <i>Pulsatilla turczaninovi</i> Kryl. et Serg. (Ranunculaceae) in Eurasia	140
<i>A. A. Kalinina, N. V. Gurskiy, T. N. Sokolova, O. V. Kuzina, V. F. Smirnov</i> The effect of species differences in bacteria of the genera <i>Bacillus</i> and <i>Pseudomonas</i> , suspended in saline, on the rate of recovery iodinitrotetrazolium chloride	145
<i>V. V. Anufriev, V. N. Mamontov, E. A. Punantsev</i> Estimate of brown bear (<i>Ursus arctos</i>) spring population size using an aerial census method of bear tracks in tundra	153
<i>T. B. Zaytseva, V. I. Safronova, N. G. Medvedeva</i> <i>Streptomyces geldanamycininus</i> Z374 – a novel strain with biocidal activity against cyanobacteria	159
<i>D. V. Petukhov, E. S. Izmeshev, A. V. Sazanov, M. A. Zaitsev, E. V. Tovstik</i> The use of amino acids and their chelate complexes with trace elements in plant nutrition (review)	167
<i>Y. V. Kalyuta, M. I. Maltsev, N. G. Bazarnova</i> Analysis of pesticide load in the Altai Region's cereal cropping	175
<i>E. V. Tovstik, S. G. Skugoreva, T. A. Adamovich, T. Ya. Ashikhmina</i> Approaches to testing controlled fertilizers	182
<i>D. G. Domrachev, A. A. Kirillovych</i> The legal regime for limiting greenhouse gas emissions as a climate protection tool	191
<i>G. Ya. Kantor, N. V. Syrchina, T. Ya. Ashikhmina</i> Modeling carbon balance of municipal solid waste landfills	198
<i>L. M. Maksishko</i> Eco-friendly technology for the processing of livestock manure waste with greenhouse gas absorption	205
<i>A. A. Vasilevskaya, L. V. Malovichko, B. I. Kochurov</i> Novel approach to the aesthetical evaluation of bird songs	210
<i>A. A. Tishkov, L. M. Baskin</i> Animal deaths on the roads of old-developed regions of European Russia: assessment and recommendations for reduction	217
<i>I. N. Lykov, S. A. Kusacheva, V. K. Ilyin</i> Ecological aspects of contamination of recreational areas with animal excrement	227
<i>M. L. Sazanova, N. I. Kadochnikova</i> On the relationship between alimentary preferences and the female reproductive health	235

Редкоземельные элементы в окружающей среде: концентрации, особенности геохимической миграции и методы определения (обзор)

© 2022. Д. Б. Петренко^{1,2}, к. х. н., н. с.,
К. Г. Ерофеева¹, к. г.-м. н., н. с.,
О. И. Окина¹, к. т. н., в. н. с.,

¹Геологический институт Российской академии наук,
119017, Россия, г. Москва, Пыжевский пер., д. 7, стр. 1,

²Московский государственный областной университет,
141014, Россия, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 24,
e-mail: DBPetrenko@yandex.ru

Постоянно растущие масштабы использования редкоземельных элементов (РЗЭ) в металлургии, производстве стекла, автомобильных каталитических нейтрализаторов, в наукоёмких отраслях промышленности и многих других областях приводят к росту их концентраций в осадках, природных водах, почвах, растениях, атмосферном воздухе, живых организмах. В этой связи концентрации РЗЭ в природных объектах становятся важным экологическим индикатором антропогенных изменений окружающей среды. В настоящей работе обобщены данные по концентрациям, геохимическим особенностям и методам определения РЗЭ. Поведение РЗЭ в природных процессах контролируется растворимостью их соединений, способностью к комплексообразованию, тетрадным эффектом фракционирования и др. Обсуждены природные и антропогенные факторы, определяющие миграцию РЗЭ в окружающей среде. К ним относятся окислительно-восстановительные условия, концентрации комплексообразующих лигандов, микроорганизмы, способные к поглощению РЗЭ, видовые особенности растений, внесение минеральных удобрений, кормовые добавки, промышленные выбросы и т. д. Определение содержания РЗЭ в природных средах осложнено их низкими концентрациями и требует использования высокочувствительных методов химического анализа, важнейшими из которых являются методы атомной спектроскопии. Помимо традиционных методов анализа на сегодняшний день широко и успешно применяются методы локального определения концентраций РЗЭ, такие как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с лазерным испарением и масс-спектрометрия вторичных ионов.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, геохимический цикл, методы определения, вода, почва, атмосферный воздух, растения.

Rare earth elements in the environment: concentrations, migration characteristics and methods of determination (review)

© 2022. D. B. Petrenko^{1,2} ORCID: 0000-0003-0640-5159^{*}
K. G. Erofeeva¹ ORCID: 0000-0002-0785-6026^{*} O. I. Okina¹ ORCID: 0000-0002-1947-4551^{*}

¹Geological Institute, Russian Academy of Sciences,
bld. 1, 7, Pyzhevsky Lane, Moscow, Russia, 119017,

²Moscow Region State University,
24, Very Voloshinoy St., Mytischki, Russia, 141014,
e-mail: DBPetrenko@yandex.ru

The growing use of rare earth elements (REEs) in metallurgy, glass production, automotive catalytic converters and high-tech industries, and many other areas leads to increased concentrations in soils, water, plants, and other environmental objects. Thus, the REE abundances in sediments, sedimentary rocks, soil, water, and organic residues are becoming critical ecological indicators of anthropogenic environmental change. This work summarizes the data on the concentrations, geochemical features, and methods for REE determination. The primary attention is paid to the analysis of the last 15 years' publications.

The features of REEs that control their distribution in various natural environments are solubility of lanthanide compounds, ability to complex formation, tetrad double-double effect chemical composition, and environmental conditions (pH, Eh, concentrations of inorganic and organic ligands). The oxidation state of +3 is most typical for REEs; Ce and Eu can change their oxidation states by +4 and +2 under oxidizing and reducing conditions, respectively, and are separated

from the other REEs. The geochemical cycle of REEs is considered, natural and anthropogenic factors determining the migration of elements between environmental components are discussed. Their low concentrations complicate the determination of REE concentrations in natural environments. It requires the use of sensitive methods of chemical analysis, the most important of which are atomic spectroscopy. In addition to traditional methods of analysis, local methods for determining the concentrations of REEs, such as inductively coupled plasma mass spectrometry with laser ablation and mass spectrometry of secondary ions, are widely and successfully used today.

Keywords: rare earth elements, geochemical cycle, methods of determination, water, soil, atmospheric air, plants.

В последние десятилетия объёмы добычи, переработки и потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) неуклонно растут, что связано с увеличением их использования в производстве наукоёмкого оборудования, катализаторов, стекла, медицинских препаратов и в других отраслях промышленности. Постоянно растущие масштабы использования РЗЭ, в свою очередь, приводят к росту их концентраций в почвах, водах, растениях и других объектах окружающей среды (ОС). Объём информации в области экологической геохимии РЗЭ в природных средах возрастает чрезвычайно быстро. Появляющиеся новые данные существенно изменяют представления о роли антропогенного вмешательства в миграционные потоки РЗЭ и об их влиянии на компоненты биосферы. Несмотря на то, что в последние годы было опубликовано множество обзорных работ, посвящённых исследованию геохимического поведения РЗЭ в почвах и растениях [1–3], их концентраций в водах и атмосферных осадках [4–8], следует отметить практически полное отсутствие работ обобщающего характера по геохимическому циклу РЗЭ в системе литосфера–биосфера–атмосфера–ноосфера. Имеющиеся работы касаются, как правило, одного-двух компонентов экосистем – только почвы, системы почва–растение и т. д., тогда как для выполнения экологических исследований современного уровня требуется рассмотрение широкого спектра объектов – воды, почвы, продуктов питания, атмосферного воздуха. В этой связи целью настоящего обзора является обобщение данных за последние 15 лет по концентрациям, особенностям геохимического поведения и методам определения редкоземельных элементов в объектах окружающей среды, в том числе, в биологических объектах.

Объекты и методы исследования

Фактическим материалом для настоящего обзора явилась подборка из 80 публикаций, посвящённых геохимической миграции и поведению РЗЭ в объектах ОС и индексированных в системах РИНЦ, Web of Science и

Scopus. Для поиска статей использовали перекрёстные ссылки, а также поисковые сервисы сайтов ResearchGate.net и Elsevier.com по ключевым словам и словосочетаниям: «rare earth elements», «geochemical cycle», «methods of determination REE», «water», «soil», «atmospheric air», «plants». Основное внимание было уделено работам, вышедшим за последние 15 лет. Работы, опубликованные ранее указанного срока, обсуждаются в тех случаях, когда они имеют основополагающий характер. На основе систематизации полученной информации составлена схема геохимического цикла РЗЭ, обсуждение которой стало предметом настоящего обзора.

Общая характеристика редкоземельных элементов

По номенклатуре IUPAC к РЗЭ относят скандий, иттрий и лантаноиды [9]. Лантаноиды – элементы с зарядом ядра от +57 до +71, которые находятся в побочной подгруппе 3 группы 6-го периода периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Поведение скандия в природных и антропогенных процессах существенно отличается от поведения других РЗЭ, поэтому в геохимических и экологических работах его, как правило, не рассматривают совместно с другими РЗЭ. В данной работе термины «лантаноиды» и «редкоземельные элементы» будут использоваться как синонимы. Для РЗЭ наиболее характерна степень окисления +3. Кроме того, в природных условиях церий способен иметь степень окисления +4, а европий – +2, поэтому в окислительных и восстановительных условиях их геохимическое поведение может отличаться от других РЗЭ.

Ионные радиусы лантаноидов постепенно уменьшаются по мере увеличения атомного номера (лантаноидное сжатие) от лантана (1,04 Å) к лютецию (0,86 Å), что приводит к медленному изменению их свойств, например, растворимости солей и гидроксидов, устойчивости комплексных соединений. Близкие радиусы и одинаковые степени окисления РЗЭ позволяют им свободно замещать друг

друга в разных соединениях, что объясняет присутствие всей группы РЗЭ во всех компонентах природной среды.

По атомной массе лантаноиды разделяются на лёгкие (от лантана до европия), средние (от самария до гольмия) и тяжёлые (от гадолиния до лютеция). Вследствие лантаноидного сжатия последние элементы ряда приближаются по размеру атомов и трёхзарядных ионов к иттрию, который рассматривается как ближайший аналог лантаноидов [10]. Таким образом, иттрий, будучи более распространённым в природе, часто замещается тяжёлыми РЗЭ.

Чётные лантаноиды имеют большее количество изотопов, чем нечётные (табл. 1), что обуславливает их более высокие кларковые содержания в геологических объектах (табл. 2), поэтому при изучении природных процессов для исключения влияния разной распространённости РЗЭ полученные концентрации лантаноидов часто нормируют на средние содержания РЗЭ в хондрите (протопланетном веществе) или сланце (рис. 1, табл. 2). Хондрит С1 [12, 13] обычно используют для нормирования концентраций РЗЭ в горных породах,

сформированных в результате эндогенных процессов, а сланец (РААС, НАСC [14–16]) – для объектов экзогенного происхождения.

Редкоземельные элементы являются легкогидролизуемыми элементами, концентрации их ионов в водных растворах очень чувствительны к изменению физических и химических условий ОС, таких как pH, Eh, вследствие сорбционных процессов на минеральных фазах, таких как, например, оксиды (гидроксиды) Fe и/или Mn [17].

Учитывая низкое содержание РЗЭ в породах и природных водах, подвижность РЗЭ в природных процессах контролируется растворимостью их соединений, и, в большей степени, способностью к комплексообразованию с неорганическими и/или органическими лигандами [10], концентрациями анионов-лигандов (например, гидроксила, хлорида, фторида, карбоната, сульфата) и стабильностью комплексов РЗЭ с этими лигандами [21]. В настоящее время фракционирование РЗЭ изучено для разных геохимических сред [22–25].

Ещё одной характерной особенностью лантаноидов, контролирующей их поведение в различных геохимических процессах и рас-

Таблица 1 / Table 1

Изотопы РЗЭ и их распространённость на Земле по [11]
Isotopes of REE and their abundance on Earth by [11]

Элемент Element	Изотоп Isotope	Распростра- нённость, % Abundance, %	Элемент Element	Изотоп Isotope	Распростра- нённость, % Abundance, %	Элемент Element	Изотоп Isotope	Распростра- нённость, % Abundance, %
²¹ Sc	45	100,00	⁶² Sm	149	13,80	⁶⁶ Dy	163	24,90
³⁹ Y	89	100,00		150	7,40		164	28,20
⁵⁷ La	139	99,91		152	26,60	⁶⁷ Ho	165	100,00
	138	0,09		154	22,60		162	0,14
⁵⁸ Ce	136	0,19	⁶³ Eu	153	52,20	⁶⁸ Er	164	1,61
	138	0,25		151	47,80		166	33,6
	140	88,48		152	0,20		167	22,95
	142	11,08		154	2,18		168	26,80
⁵⁹ Pr	141	100,00	155	14,80	170		14,90	
⁶⁰ Nd	142	27,13	⁶⁴ Gd	156	20,47	⁶⁹ Tm	169	100,00
	143	12,18		157	15,65		168	0,13
	144	23,80		158	24,84	170	3,05	
	145	8,30		160	21,86	171	14,30	
	146	17,19	⁶⁵ Tb	159	100,00	⁷⁰ Yb	172	21,90
	148	5,76		156	0,06		173	16,12
	150	5,64		158	0,10		174	31,80
⁶² Sm	144	3,10	⁶⁶ Dy	160	2,34		176	12,70
	147	15,00		161	18,90		175	97,41
	148	11,30		162	25,50	⁷¹ Lu	176	2,59

Таблица 2 / Table 2

Средние содержания РЗЭ в геологических объектах, мкг/г
Average content of REE in natural objects, µg/g

Элемент Element	C1	ACC	UCC	NASC	PAAS
Sc	5,81	14	7	15	16
Y	1,46	21	20,7	35	27
La	0,24	20	32,3	32	38,2
Ce	0,62	43	65,7	73	79,6
Pr	0,09	4,9	6,3	7,9	8,83
Nd	0,47	20	25,9	33	33,9
Sm	0,15	3,9	4,7	5,7	5,55
Eu	0,06	1,1	0,95	1,24	1,08
Gd	0,21	3,7	2,8	5,2	4,66
Tb	0,04	0,6	0,5	0,85	0,774
Dy	0,26	3,6	2,9	5,2	4,68
Ho	0,06	0,77	0,62	1,04	0,991
Er	0,17	2,1	–	3,4	2,85
Tm	0,03	0,28	–	0,5	0,405
Yb	0,17	1,9	1,5	3,1	2,82
Lu	0,03	0,3	0,27	0,48	0,433

Примечание: C1 – хондрит [20]; ACC – средний состав континентальной коры [26]; UCC – средний состав верхней континентальной коры [27]; NASC – североамериканский сланец [14]; PAAS – австралийский постархейский сланец [15]; прочерк – нет данных.

Note: C1 – chondrite [20]; ACC – average composition of the continental crust [26]; UCC – average composition of the upper continental crust [27]; NASC – North American shale composite [14]; PAAS – Post-Archean average Australian shale [15]; dash – no data.

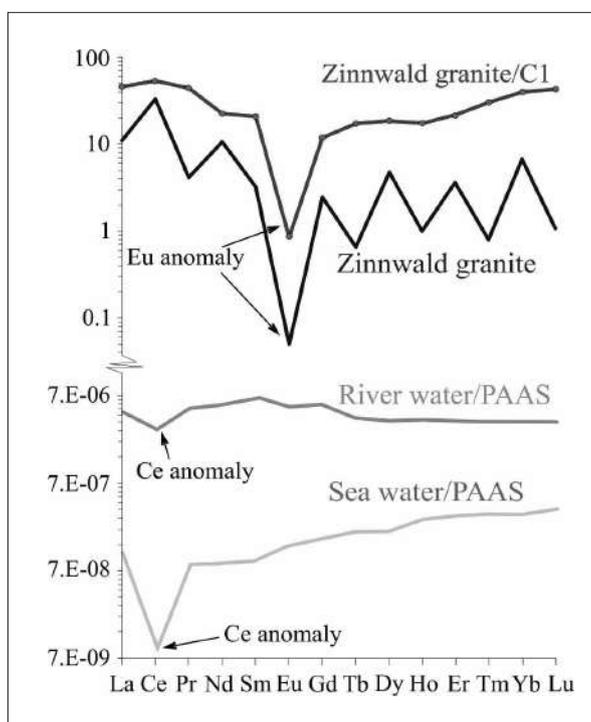


Рис. 1. Спектры распределения РЗЭ в морской и речной водах, нормированных по отношению к сланцу PAAS [18] и альбитовому граниту месторождения Zinnwald (Германия) [19], нормированных на хондрит C1 [20] и ненормированных исходных концентраций
Fig. 1. REE distribution spectra in sea and river waters, normalized to PAAS [18] shale and albite granite from the Zinnwald deposit (Germany) [19], normalized to C1 [20] chondrite and unnormalized initial concentrations

пределение в геологических средах, является «тетрадный эффект» фракционирования. «Тетрадный эффект» (в англоязычной литературе – «double-double effect», «kinked effect», «zigzag effect») – это отклонения от плавного изменения химических свойств в ряду лантаноидов в зависимости от атомного номера. Эффект проявляется в нарушении формы спектра нормированных содержаний РЗЭ, выраженном в его разделении на 4 тетрады (группы) с образованием зигзагообразной кривой: La–Nd, Sm–Gd, Gd–Ho и Er–Lu (рис. 1). В настоящее время эффект «тетрады» является хорошо изученным, его проявления можно увидеть в характере зависимостей от атомного номера лантаноидов коэффициентов распределения в системах жидкость/жидкость и констант устойчивости комплексов с органическими лигандами [28]. Этим эффектом объясняют аномалии спектров распределения РЗЭ в природных средах – морской воде, пегматитах и лейкогранитах поздней стадии кристаллизации расплавов, в некоторых осадочных породах и минералах (уранинит (UO₂) и кимуранит (Ca(Y,Nd)₂(CO₃)₄ · 6H₂O)) [28]. Возникновение этого эффекта связывают с периодичностью изменения констант устойчивости комплексных соединений РЗЭ при заполнении электронами на четверть электронной f-оболочки [28–30].

Редкоземельные элементы являются литофильными, поэтому они заменяют другие

катионы с сопоставимым радиусом и зарядом в минеральных структурах силикатов (около 43% всех минералов РЗЭ), карбонатов (23%), оксидов (14%), фосфатов и родственных гидроксосолей (14%). Низкая подвижность РЗЭ в минералах обуславливает их широкое распространение в горных породах, что, в свою очередь, приводит к их высоким концентрациям в земной коре (табл. 2). Естественные процессы (например, разрушение горных пород), происходившие на Земле в течение миллиардов лет, привели к появлению и распространению РЗЭ во всех природных системах – морских и речных водах, почве, атмосфере и органическом веществе.

Применение редкоземельных элементов

После открытия РЗЭ в 1790-х гг. спрос на них медленно возрастал. На сегодняшний день РЗЭ и Y применяются во многих отраслях промышленности: в производстве металлургических добавок и сплавов, добавок для стекла, постоянных магнитов, керамики, сверхпроводников, пигментов, автомобильных каталитических нейтрализаторов, аккумуляторных батарей, электронных термометров, цветных телевизоров, плоских дисплеев, мобильных телефонов, систем вооружения, ветряных турбин, восстанавливаемых тормозов в гибридных автомобилях, оптоволокна, энер-

Таблица 3 / Table 3
Применение РЗЭ в различных областях промышленности и производства [32]
The use of REE in different areas of industry and in the manufacture [32]

Область применения Application	Элементы / Elements															
	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Аэрокосмическая индустрия Aerospace	+	+			+	+				+						
Автомобили / Automobile		+	+	+	+	+			+	+	+					
Батарейки / Battery		+	+	+	+	+	+		+	+		+	+			+
Производство стекла Glass production	+		+	+	+	+		+	+	+		+	+	+	+	
Лампы / Lamp	+	+	+	+	+			+		+	+	+		+	+	+
Магниты / Magnet		+	+	+	+	+	+		+		+	+				
Медицина / Medical	+	+	+	+		+	+	+	+	+		+		+	+	
Атомная промышленность Nuclear industry		+					+	+	+		+		+			
Переработка нефти / Oil refining	+		+	+	+	+										+
Полупроводники / Semiconductors	+		+	+	+	+			+			+	+			+
Цифровые экраны / Flat display		+	+	+				+		+						
Лазеры / Laser		+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+

Примечание: + – применение данного элемента в указанной области производства.
Note: + – applications for element in the specified area of production.

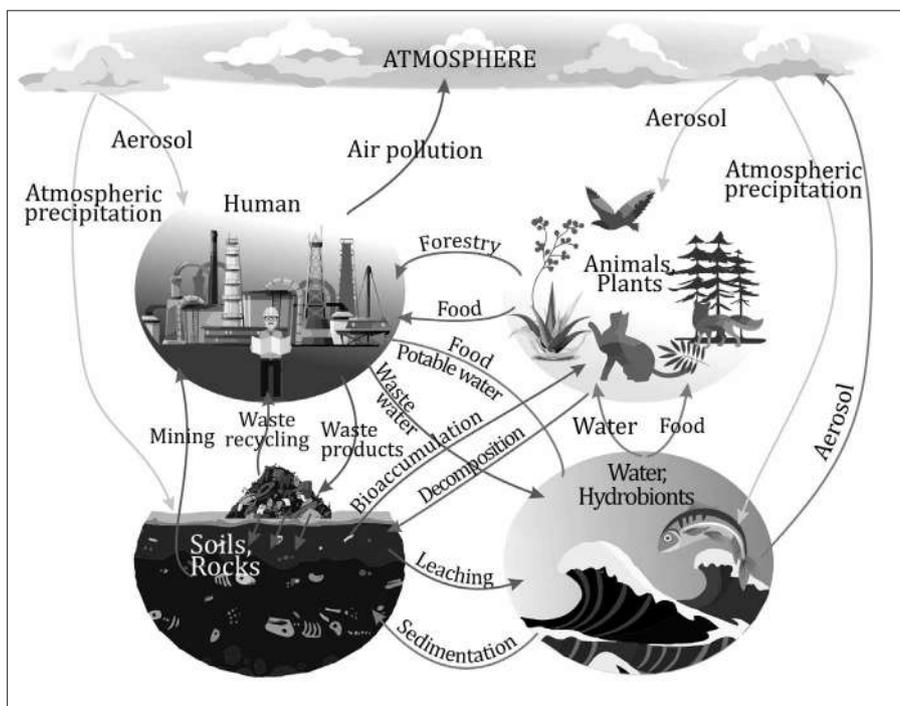


Рис. 2. Схема геохимического цикла РЗЭ / Fig. 2. The geochemical cycle of REE

госберегающих компактных люминесцентных ламп и во многих других областях [31] (табл. 3). Для удовлетворения возрастающего спроса с каждым годом увеличивается объём добычи, переработки и производства, что приводит к сдвигу содержаний РЗЭ в глобальном балансе экосистем. Таким образом, концентрации РЗЭ в осадках, осадочных горных породах, почве, воде и органических остатках становятся важными экологическими индикаторами изменений ОС с течением времени.

Геохимический цикл редкоземельных элементов

Схема геохимического цикла, включающего природные и антропогенные факторы миграции РЗЭ, приведена на рисунке 2. Ввиду низкой подвижности РЗЭ в земной коре в породах разных геологических периодов вариации их концентраций незначительны [16]. Осадочные горные породы и осадки, образовавшиеся в результате химического и физического выветривания горных пород, покрывают большую часть океанического дна. Концентрации РЗЭ в них существенно ниже, чем в их материнских породах. Высокие концентрации РЗЭ в сланцах, песчаниках и граувакках отражают присутствие вулканокластического/вулканогенного материала (магматические минералы) в их составе, в то время как низкие концентрации РЗЭ

в хемогенных породах (например, карбонатах) являются результатом низкого содержания РЗЭ в морской воде.

Концентрации РЗЭ в почвах зависят от состава почвообразующих пород, степени выветрелости почвы, содержания органических веществ и глинистых минералов и т. д. [33]. Выветривание и постепенное вымывание РЗЭ частично контролируются почвенными микроорганизмами, а также образованием соединений РЗЭ с органическими веществами почвы, их растворением, миграцией и осаждением. Различные микроорганизмы обладают высокой способностью к биопоглощению ионов РЗЭ, например, Gd^{3+} [34]. Аномально высокие содержания РЗЭ в почвах являются результатом аэральных выбросов тепловых станций, сжигающих уголь, и заводов чёрной металлургии. Повышенные концентрации РЗЭ отмечены в аллювиальных почвах, подверженных гидрогенному загрязнению при сбросе сточных вод промышленных предприятий [1, 2, 35].

Способность растений поглощать РЗЭ из почвы определяется концентрациями почвенных хелатов и внесением минеральных удобрений (например, фосфорных, содержащих повышенные концентрации РЗЭ), а также видовыми особенностями растений. Некоторые папоротники, произрастающие на территориях с большим содержанием РЗЭ, накапливают до 3000 мг/кг лантана, в то время как в хвое

ели обнаруживается менее 0,01 мг/кг этого элемента. Среди сельскохозяйственных видов наиболее высокая накопительная способность отмечается у пшеницы [36].

Максимально допустимые концентрации РЗЭ в пресных поверхностных водах и в озёрных отложениях оценены на уровне от 1,8 до 22 мкг/л и от 1,8 до 18,8 мг/кг соответственно [37]. Основными процессами, влияющими на содержание РЗЭ в природных водах, являются химическое выветривание горных пород и выщелачивание почв. Оба этих процесса могут в значительной степени контролироваться биологическими и микробиологическими факторами [38]. Доминирующими факторами, определяющими распространение РЗЭ в открытом океане, являются боковая адвекция глубоководными массами [39, 40], влияние биогеохимических процессов на вертикальные профили РЗЭ (реминерализация и/или сорбция/десорбция частиц) [41], атмосферное осаждение пыли и аэрозолей, магматические и гидротермальные процессы. Существенное значение имеют процессы, протекающие на границе континент – океан, благодаря которым в морскую воду поступают вещества, влияющие на реакционную способность и, следовательно, фракционирование РЗЭ, например, органические вещества [42, 43]. Антропогенное влияние на содержание РЗЭ в природных водах связано в основном с добычей минеральных руд, а также с промышленными и бытовыми сточными водами [38].

Биофосфаты (кости и зубы ископаемых и современных гидробионтов) являются индикаторами содержания РЗЭ в среде осадконакопления в водной толще, отражающего окислительно-восстановительные, изотопно-геохимические и гидротермальные условия. Это обусловлено тем, что спектры распределения РЗЭ в современных морских биофосфатах и морской воде аналогичны, однако в биофосфатах концентрации РЗЭ в 10^6 – 10^7 раз выше, чем в морской воде [44, 45]. В то же время для ископаемых биофосфатов особую роль в содержании РЗЭ играют геохимические процессы, происходящие во время накопления отмерших остатков и диагенеза [46–49].

В настоящее время происходит активное накопление данных об аккумуляции РЗЭ в организмах животных, что связано с введением в ветеринарную практику новых кормовых добавок на основе лантана, церия и других лантаноидов для улучшения продуктивности и состояния здоровья животных. Кормовые добавки, содержащие

РЗЭ, способствуют увеличению производства молока, яиц и мяса [50].

Сравнительно недавно исследователи начали уделять внимание содержанию РЗЭ в атмосферных аэрозолях. Минеральная пыль может оказывать воздействие на ОС, например, на химический состав морской воды и снега, в результате атмосферного переноса на большие расстояния [8, 51–57]. В настоящее время содержание РЗЭ в различных объектах используют как индикатор антропогенного загрязнения, вызванного широким развитием промышленности и человеческой жизнедеятельностью: выхлопами от автомобилей (внедрение автомобильных каталитических нейтрализаторов [58]), выбросами при сжигании нефти и нефтепереработке [55, 56, 59, 60] и при работе угольных и дизельных электростанций [59, 61], производством и применением удобрений [62] и др.

Методы определения редкоземельных элементов

Для определения концентраций РЗЭ в природных объектах используют различные физико-химические методы: атомная спектроскопия, инструментальный нейтронно-активационный (INAA) и рентгенофлуоресцентный (XRF) анализы. Благодаря широкому развитию методов масс-спектрометрии удалось существенно повысить чувствительность определения РЗЭ во многих природных объектах, которые характеризуются их низкими концентрациями (нг/л, нг/кг). В связи с этим за последние 15 лет значительно возросло количество определений РЗЭ в объектах ОС [4, 8, 63–67]. Обзор публикаций по определению РЗЭ различными методами в разных природных объектах приведён в [68–70].

Помимо традиционных аналитических методов, широко и успешно используются локальные методы определения концентраций РЗЭ. К ним относятся масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с лазерным испарением (LA-ICP-MS) и масс-спектрометрия вторичных ионов (ионно-зондовый анализ, SIMS), позволяющие определить содержание РЗЭ на уровне мкг/г в геологических, биологических и других твёрдых образцах [71–80].

Заключение

Содержание РЗЭ и соотношения между их концентрациями в природных объектах

являются индикаторами геохимических процессов и позволяют реконструировать окислительно-восстановительные условия, рН среды, изменение фазового состава веществ и другие характеристики природных систем. Растущие масштабы использования РЗЭ в различных областях промышленности приводят к росту их концентраций в объектах ОС и изменениям их природных соотношений, характер которых позволяет делать выводы об источниках воздействия. Несмотря на значительный объём исследований, выполненных в последние годы, ряд задач в области поведения РЗЭ в ОС ещё очень далёк от решения. В частности, не вполне понятны особенности фракционирования РЗЭ растениями и влияние биологических факторов на миграцию РЗЭ между компонентами их биогеохимического цикла.

Работа выполнена в рамках выполнения госзадания ГИИ РАН.

References

- Vodyanitskii Yu.N. Lanthanides in the soil and their effect on plants // *Agrohimiya*. 2012. No. 4. P. 84–96 (in Russian).
- Vodyanitskii Yu.N. Geochemical fractionation of lanthanides in soils and rocks: a review of publications // *Eurasian Soil Science*. 2012. No. 1. P. 56–67 (in Russian).
- Mihajlovic J., Rinklebe J. Rare earth elements in German soils – a review // *Chemosphere*. 2018. V. 205. P. 514–523. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.059
- Pourmand A., Prospero J.M., Sharifi A. Geochemical fingerprinting of trans-Atlantic African dust based on radiogenic Sr-Nd-Hf isotopes and rare earth element anomalies // *Geology*. 2014. V. 42. No. 8. P. 675–678. doi: 10.1130/G35624.1
- Osborne A.H., Hathorne E.C., Schijf J., Plancherel Y., Boning P., Frank M. The potential of sedimentary foraminiferal rare earth element patterns to trace water masses in the past // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2017. V. 18. P. 1–19. doi: 10.1002/2016GC006782
- Crocket K.C., Hill E.J., Abell R., Johnson C., Gary S.F., Brand T., Hathorne E.C. Rare earth element distribution in the NE Atlantic: Evidence for benthic sources, longevity of the seawater signal, and biogeochemical cycling // *Frontiers in Marine Science*. 2018. V. 5. P. 1–22. doi: 10.3389/fmars.2018.00147
- Louis P., Messaoudene A., Jrad H., Abdoul-Hamid B.A., Vignati D.A.L., Pons M.-N. Understanding rare earth elements concentrations, anomalies and fluxes at the river basin scale: The Moselle River (France) as a case study // *Sci. Tot. Env.* 2020. V. 742. Article No. 140619. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140619
- Morera-Gómez Y., Alonso-Hernández C.M., Widory D., Lasheras E., Santamaría J.M., Elustondo D. Contents, distribution and sources of lanthanoid elements in rural and urban atmospheric particles in Cienfuegos (Cuba) // *Atmospheric Pollution Research*. 2020. V. 11. No. 7. P. 1091–1098. doi: 10.1016/j.apr.2020.04.004
- Nomenclature of inorganic chemistry – IUPAC recommendations / Eds. N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn, A.T. Hutton. Cambridge, U.K: RSC Publishing, 2005. 366 p.
- Dubin A.V. Geochemistry of rare earth elements in the ocean // *Lithology and Mineral Resources*. 2004. V. 39. No. 4. P. 289–307.
- Emslie J. *Elements*. Moskva: Mir, 1993. 256 p. (in Russian).
- Sun S.-S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // *Magmatism in the ocean basins*. Geological Society Special Publication / Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry. 1989. No. 42. P. 313–345. doi: 10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19
- McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // *Chemical Geology*. 1995. V. 67. No. 5. P. 1050–1056. doi: 10.1016/0009-2541(94)00140-4
- Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The “North American shale composite”: its compilation, major and trace element characteristics // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984. V. 48. P. 2469–2482. doi: 10.1016/0016-7037(84)90298-9
- McLennan S.M. Chapter 7. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements* / Eds. B.R. Lipin, G.A. McKay. Berlin, Boston, 1989. P. 169–200. doi: 10.1515/9781501509032-010
- Condie K.C. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales // *Chem. Geol.* 1993. V. 104. No. 1–4. P. 1–37. doi: 10.1016/0009-2541(93)90140-E
- Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A., Coz-Bouhnik M.L. Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO₂: experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. V. 69. P. 4825–4835. doi: 10.1016/j.gca.2005.06.005
- Tostevin R., Shields G.A., Tarbuck G.M., He T., Clarkso M.O., Wood R.A. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings // *Chemical Geology*. 2016. V. 438. P. 146–162. doi: 10.1016/j.chemgeo.2016.06.027
- Monecke T., Kempe U., Monecke J., Sala M., Wolf D. Tetrad effect in REE distribution patterns: A method quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. P. 1185–1196. doi: 10.1016/S0016-7037(01)00849-3

20. Palme H., O'Neill H.S.C. Cosmochemical estimates of mantle composition // *Treatise on Geochemistry*. V. 2 / Ed. R.W. Carlson. The Mantle and Core, Elsevier-Pergamon, Oxford, 2003. P. 1–38. doi: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00201-1
21. Migdisov A., Williams-Jones A.E., Brugger J., Caporuscio F.A. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations // *Chemical Geology*. 2016. V. 439. P. 13–42. doi: 10.1016/j.chemgeo.2016.06.005
22. Lee S.G., Asahara Y., Tanaka T., Lee S.R., Lee T. Geochemical significance of the Rb-Sr, La-Ce and Sm-Nd isotope systems in A-type rocks with REE tetrad patterns and negative Eu and Ce anomalies: The cretaceous Muamsa and Weolaksan granites, South Korea // *Chemie der Erde*. 2013. V. 73. P. 75–88. doi: 10.1016/j.chemer.2012.11.008
23. Abedini A., Rezaei Azizi M., Calagari A.A., Cheshmehsari M. Rare earth element geochemistry and tetrad effects of the Dalirphosphatic shales, northern Iran // *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*. 2017. V. 286. P. 169–188. doi: 10.1127/njgpa/2017/0693
24. Abedini A., Rezaei Azizi M., Calagari A.A. The lanthanide tetrad effect in argillic alteration: An example from the Jizvan district, northern Iran // *Acta Geologica Sinica (English Edition)*. 2018. V. 92. No. 5. P. 1468–1485. doi: 10.1111/1755-6724.13638
25. Rezaei Azizi M., Abedini A., Alipour S., Niroomand S., Sasmaz A., Talaei B. Rare earth element geochemistry and tetrad effects in fluorites: A case study from the Qahr-Abad deposit, Iran // *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*. 2017. V. 383. P. 255–273. doi: 10.1127/njgpa/2017/0639
26. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // *Treatise on Geochemistry* / Eds. H.D. Holland, K.K. Turek. Amsterdam: Elsevier, 2004. V. 3. P. 1–64. doi: 10.1016/B0-08-043751-6/03016-4
27. Wedepohl H.K. The composition of the continental crust // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 1217–1232. doi: 10.1016/0016-7037(95)00038-2
28. McLennan S.M. Rare earth element geochemistry and the “tetrad effect” // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. V. 58. P. 2025–2033. doi: 10.1016/0016-7037(94)90282-8
29. Kawabe I., Ohta A., Ishii S., Tokumura M., Miyauchi K. REE partitioning between Fe-Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions: convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides // *Geochemical Journal*. 1999. V. 33. No. 3. P. 167–180. doi: 10.2343/geochemj.33.167
30. Ohta A., Kawabe I. REE (III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂ // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. V. 65. No 5. P. 695–703. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00578-0
31. Migaszewski Z.M., Galuszka A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2015. V. 45. P. 429–471. doi: 10.1080/10643389.2013.866622
32. Tian L., Chang H., Tang P., Li T., Zhang X., Liu S., He Q., Wang T., Yang J., Bai Y., Vidic R.D., Crittenden J.C., Liu B. Rare earth elements occurrence and economical recovery strategy from shale gas wastewater in the Sichuan basin, China // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. V. 8. No. 32. P. 11914–11920. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c04971
33. Tyler G. Rare earth elements in soil and plant systems – A review // *Plant Soil*. 2004. V. 267. P. 191–206. doi: 10.1007/s11104-005-4888-2
34. Andres Y., Thouand G., Boualam M., Mergeay M. Factors influencing the biosorption of gadolinium by micro-organisms and its mobilisation from sand // *Appl. Microbiol. Biot.* 2000. V. 54. P. 262–267. doi: 10.1007/s002530000368
35. Dabakh E.V. Rare earth elements in soil of natural and technogenic landscapes of Kirov region // *Theoretical and Applied Ecology*. 2016. No. 3. P. 56–67 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-3-056-067
36. Kotelnikova A.D., Rogova O.B., Stolbova V.V. Lanthanides in the soil: entrance, content, influence on plants, genotoxicity (review) // *Pochvovedenie*. 2021. No. 1. P. 100–119 (in Russian). doi: 10.31857/S0032180X21010056
37. Sneller F.E.C., Kalf D.F., Weltje L., Van Wezel A.P. Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for rare earth elements (REEs) // RIVM National Institute of Public Health and the Environment. The Netherlands, 2000. 60 p.
38. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2010. 548 p. doi: 10.1201/b10158
39. Hathorne E.C., Stichel T., Brück B., Frank M. Rare earth element distribution in the Atlantic sector of the Southern Ocean: the balance between particle scavenging and vertical supply // *Mar. Chem.* 2015. V. 177. P. 157–171. doi: 10.1016/j.marchem.2015.03.011
40. Zheng X.-Y., Plancherel Y., Saito M.A., Scott P., Henderson G.M. Rare earth elements (REEs) in the tropical South Atlantic and quantitative deconvolution of their non-conservative behaviour // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2016. V. 177. P. 217–237. doi: 10.1016/j.gca.2016.01.018
41. Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L. Ocean particle chemistry – the fractionation of rare-earth elements between suspended particles and seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58. P. 1567–1579. doi: 10.1016/0016-7037(94)90559-2
42. Jeandel C., Peucker-Ehrenbrink B., Jones M.T., Pearce C.R., Oelkers E.H., Arsouze T. Ocean margins: the missing term in oceanic element budgets? // *Eos Trans. Am. Geophys. Union*. 2011. V. 92. P. 217–218. doi: 10.1029/2011EO260001
43. Schijf J., Christenson E.A., Byrne R.H. YREE scavenging in seawater: a new look at an old model //

Mar. Chem. 2015. V. 177. P. 460–471. doi: 10.1016/j.marchem.2015.06.010

44. Elderfield H., Pagett R. Rare earth elements in ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environment // *Science of the Total Environment* / Ed. J.P. Riley. Amsterdam: Elsevier, 1986. P. 175–197.

45. Grandjean P., Cappetta H., Michard A., Albarède F. The assessment of REE patterns and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in fish remains // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1987. V. 84. P. 181–196. doi: 10.1016/0012-821X(87)90084-7

46. Reynard B., Balter V. Trace elements and their isotopes in bones and teeth: Diet, environments, diagenesis, and dating of archeological and paleontological samples // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2014. V. 416. P. 4–16. doi: 10.1016/j.palaeo.2014.07.038

47. Žigaitė Ž., Qvarnström M., Bancroft A., Pérez-Huerta A., Blom H., Ahlberg P.E. Trace and rare earth element compositions of silurian conodonts from the Vesiku Bone Bed: Histological and palaeoenvironmental implications // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* 2020. V. 549. Article No. 109449. doi: 10.1016/j.palaeo.2019.109449

48. Bosio G., Gioncada A., Gariboldi K., Bonaccorsi E., Collareta A., Pasero M., Di Celma C., Malinverno E., Urbina M., Bianucci G. Mineralogical and geochemical characterization of fossil bones from a Miocene marine Konservat-Lagerstätte // *Journal of South American Earth Sciences.* 2021. V. 105. Article No. 102924. doi: 10.1016/j.jsames.2020.102924

49. Medici L., Savioli M., Ferretti A., Malferrari D. Zooming in REE and other trace elements on conodonts: does taxonomy guide diagenesis? // *J. Earth Sci.* 2021. V. 32. P. 501–511. doi: 10.1007/s12583-020-1094-3

50. Abdelnour S.A., El-Hack M.E.A., Khafaga A.F., Noreldin A.E., Arif M., Chaudhry M.T., Losacco C., Abdeen A., Abdel-Daim M.M. Impacts of rare earth elements on animal health and production: Highlights of cerium and lanthanum // *Science of the Total Environment.* 2019. V. 672. P. 1021–1032. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.270

51. Jacobson A.D. Has the atmospheric supply of dissolved calcite dust to seawater influenced the evolution of marine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios over the past 2.5 million years? // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2004. V. 5. No. 12. Article No. Q12002. doi: 10.1029/2004GC000750

52. Ling H.F., Jiang S.Y., Frank M., Zhou H.Y., Zhou F., Lu Z.L., Chen X.M., Jiang Y.H., Ge C.D. Differing controls over the Cenozoic Pb and Nd isotope evolution of deepwater in the central north Pacific Ocean // *Earth and Planetary Science Letters.* 2005. V. 232. No. 3–4. P. 345–361. doi: 10.1016/j.epsl.2004.12.009

53. Wang N.L., Yao T.D., Thompson L.G. Strong negative correlation between dust event frequency and air temperature over the northern Tibetan Plateau reflected by the Malan ice core record // *Ann. Glaciol.* 2006. V. 43. P. 29–33. doi: 10.3189/172756406781812339

54. Vinokurov S.F., Petrenko D.B., Sychkova V.A., Tarasova N.P. REE distribution of snow samples: a sensitive indicator of environment pollution // *Doklady Earth Sciences.* 2014. V. 456. No. 1. P. 602–606.

55. Kulkarni P., Chellam S., Fraser M.P. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX // *Atmospheric Environment.* 2006. V. 40. P. 508–520.

56. Kulkarni P., Chellam S., Fraser M.P. Tracking petroleum refinery emission events using lanthanum and lanthanides as elemental markers for PM_{2.5} // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 6748–6754. doi: 10.1021/es062888i

57. Bozlaker A., Buzcu-Güven B., Fraser M.P., Chellam S. Insights into PM₁₀ sources in Houston, Texas: role of petroleum refineries in enriching lanthanoid metals during episodic emission events // *Atmos. Environ.* 2013. V. 69. P. 109–117. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.11.068

58. Huang X., Olmez I., Aras N.K., Gordon G.E. Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile // *Atmos. Environ.* 1994. V. 28. P. 1385–1391. doi: 10.1016/1352-2310(94)90201-1

59. Olmez I., Gordon G.E. Rare earths: atmospheric signatures for oil-fired power plants and refineries // *Science.* 1985. V. 229. No. 4717. P. 966–968.

60. Moreno T., Querol X., Alastuey A., Gibbons W. Identification of FCC refinery atmospheric pollution events using lanthanoid- and vanadium-bearing aerosols // *Atmos. Environ.* 2008. V. 42. P. 7851–7861. doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.07.013

61. Kitto M.E., Anderson D.L., Gordon G.E., Olmez I. Rare earth distributions in catalysts and airborne particles // *Environ. Sci. Technol.* 1992. V. 26. P. 1368–1375. doi: 10.1021/es00031a014

62. Wen B., Yuan D., Shan X., Li F., Zhang S. The influence of rare earth element fertilizer application on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plants under field conditions // *Chem. Speciat. Bioavailab.* 2001. V. 13. P. 39–48. doi: 10.3184/095422901783726825

63. Pourmand A., Dauphas N., Ireland T.J. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances // *Chemical Geology.* 2012. V. 291. P. 38–54. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.08.011

64. Sindern S. Analysis of rare Earth elements in rock and mineral samples by ICP-MS and LA-ICP-MS // *Physical Sciences Reviews.* 2017. V. 2. No. 2. doi: 10.1515/psr-2016-0066

65. Zybinsky A.M., Kordyukov S.V., Kolotov V.P., Karandashev V.K. Determination of rare-earth and accompanying elements in niobium rare-earth ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using model calibration and a mathematical approach for resolving

spectral interferences // *Journal of Analytical Chemistry*. 2019. V. 74. No 3. P. 213–225.

66. Hower J.C., Groppo J.G., Jewell R.B., Wiseman J.D., Duvallet T.Y., Oberlink A.E., Hopps S.D., Morgan T.D., Henke K.R., Joshi P., Preda D.V., Gamliel D.P., Beers T., Schrock M., Distribution of rare earth elements in the pilot-scale processing of fly ashes derived from eastern Kentucky coals: Comparisons of the feed and processed ashes // *Fuel*. 2021. V. 295. Article No. 120562. doi: 10.1016/j.fuel.2021.120562

67. Jally B., Laubie B., Chour Z., Muhr L., Qiu R., Morel J.L., Tang Y., Simonnot M.-O. A new method for recovering rare earth elements from the hyperaccumulating fern *Dicranopteris linearis* from China // *Minerals Engineering*. 2021. V. 166. Article No. 106879. doi: 10.1016/j.mineng.2021.106879

68. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., Polowniak M., Kita A., Sitko R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review // *J. Analyt. Atomic Spectrometry*. 2011. V. 26. P. 2373–2390. doi: 10.1039/C1JA10140D

69. Karandashev V.K., Tyutyunnik O.A., Kubrakova I.V. Determination of rare earth elements in geological samples by mass spectrometry and atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma // *Mass-spektrometriya*. 2011. V. 8. No. 4. P. 242–258 (in Russian).

70. Gorbatenko A.A., Revina E.I. A review of instrumental methods for determination of rare earth elements // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. P. 1375–1388. doi: 10.1134/S0020168515140058

71. Pozebon D., Dressler V., Scheffler G.L. Recent applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for biological sample analysis: a follow-up review // *J. Anal. At. Spectrom.* 2017. V. 32. P. 890–919. doi: 10.1039/C7JA00026J

72. Blackburn T., Siman-Tov S., Coble M.A., Stock G.M., Brodsky E.E., Hallet B. Composition and formation age of amorphous silica coating glacially polished surfaces // *Geology*. 2019. V. 47. No. 4. P. 347–350. doi: 10.1130/G45737.1

73. Audétat A., Lowenstern J.B. Melt Inclusions // *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. Elsevier, 2014. P. 143–173. doi: 10.1016/b978-0-08-095975-7.01106-2

74. Tanzi M.C., Farè S., Candiani G. Techniques of analysis // *Foundations of Biomaterials Engineering* / Eds. M.C. Tanzi, S. Farè, G. Candiani. Academic Press, 2019. P. 393–469. doi: 10.1016/B978-0-08-101034-1.00007-4

75. Koch J., Günther D. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. Academic Press, 2017. P. 526–532. doi: 10.1016/B978-0-12-803224-4.00024-8

76. Muramoto S., Brison J., Castner D.G. Exploring the surface sensitivity of TOF-secondary ion mass spectrometry by measuring the implantation and sampling depths of Bi_n and C₆₀ ions in organic films // *Anal. Chem.* 2012. V. 84. P. 365–372. doi: 10.1021/ac202713k

77. Schaepe K., Jungnickel H., Heinrich T., Tentschert J., Luch A., Unger W.E.S. Secondary ion mass spectrometry // *Micro and nano technologies, characterization of nanoparticles* / Eds. V.-D. Hodoroaba, W.E.S. Unger, A.G. Shard. Elsevier, 2020. P. 481–509. doi: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00025-0

78. Ratner B.D., Castner D.G. Surface properties and surface characterization of biomaterials // *Biomaterials science (Fourth Edition)* / Eds. W.R. Wagner, S.E. Sakiyama-Elbert, G. Zhang, M.J. Yaszemski. Academic Press, 2020. P. 53–75. doi: 10.1016/B978-0-12-816137-1.00006-4

79. Sano Y., Terada K., Fukuoka T. High mass resolution ion microprobe analysis of rare earth elements in silicate glass, apatite and zircon: Lack of matrix dependency // *Chemical Geology*. 2002. V. 184. P. 217–230. doi: 10.1016/S0009-2541(01)00366-7

80. Kolker A., Scott C., Hower J.C., Vazquez J.A., Lopano C.L., Dai S. Distribution of rare earth elements in coal combustion fly ash, determined by SHRIMP-RG ion microprobe // *Int. J. Coal Geology*. 2017. V. 184. P. 1–10. doi: 10.1016/j.coal.2017.10.002

Активные формы кислорода и антиоксиданты в живых системах: интегрирующий обзор

© 2022. Т. К. Головко¹, д. б. н., профессор, г. н. с.,
Е. В. Силина¹, ст. лаборант-исследователь,
Е. А. Лашманова², лаборант-исследователь,
А. В. Козловская², доцент, к. м. н., зав. кафедрой,

¹Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

²Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина,
167001, Россия, г. Сыктывкар, Октябрьский проспект, д. 55,
e-mail: silina@ib.komisc.ru

В обзоре рассмотрены современные представления об окислительно-восстановительном метаболизме клеток аэробных организмов. Дана характеристика кислородных радикалов, представлены сведения о механизмах их генерации. Проанализированы данные о функциях активных форм кислорода, их роли в клеточном сигналинге и индукции окислительного стресса у растений и животных. Отмечена связь окислительного стресса с развитием патологий и старением. Обобщены сведения об основных низкомолекулярных антиоксидантах и антиоксидантных ферментах, роли антиоксидантной системы в поддержании окислительно-восстановительного баланса живых клеток. Подчёркнута информативность показателей про-/антиоксидантного метаболизма для выявления и оценки уровня окислительного стресса в живых организмах при неблагоприятных воздействиях. В заключении обозначены теоретические и прикладные аспекты дальнейшего изучения кислородных радикалов и функционирования антиоксидантной системы в живых клетках, возможность использования показателей про-/антиоксидантного метаболизма в целях биомониторинга.

Ключевые слова: активные формы кислорода, окислительный стресс, антиоксидантная система, аэробные организмы.

Reactive oxygen species and antioxidants in living systems: an integrated overview

© 2022. T. K. Golovko¹ ORCID: 0000-0002-7993-9541¹

E. V. Silina¹ ORCID: 0000-0002-9632-3431¹

E. A. Lashmanova² ORCID: 0000-0002-1052-2094²

A. V. Kozlovskaya² ORCID: 0000-0002-6362-7789²

¹Institute of Biology of the Komi Science Centre
of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

²Pitirim Sorokin Syktyvkar State University,
55, Oktyabrsky Prospekt, Syktyvkar, Russia, 167001,
e-mail: silina@ib.komisc

The brief overview is dedicated to the current understanding of the redox metabolism in the aerobic cells. The characteristic of oxygen radicals and information about the mechanisms of their generation are presented. The data on the role of reactive oxygen species (ROS) in the cellular signaling and the induction of oxidative stress were analyzed. The excessive ROS accumulation is dangerous for the cells, as oxygen radicals are able to interact with the biologically important molecules (DNA, proteins, lipids, etc.) and damage the cellular structures. The redox balance violation can be caused by negative effects of factors of various nature (abiotic, biotic, anthropogenic), but ultimately their effects are reduced to the occurrence of oxidative stress. In humans, oxidative stress provokes the development of various diseases, causes a decrease in performance, early aging, etc. This is opposed by the antioxidant system, which detoxifies oxygen radicals and suppresses the processes of the macromolecules oxidation. The article summarizes information about the

main low molecular weight antioxidants and antioxidant enzymes, and role of the antioxidant system in maintaining the redox balance of the living cells. In conclusion, topical issues for further study and their importance for solving practical problems of ecology are noted.

Keywords: oxidative stress, reactive oxygen species, oxygen radicals, antioxidant system, aerobic organisms.

Содержание кислорода (O_2) в атмосфере ранней планеты Земля не превышало доли процента [1]. В значимых количествах O_2 стал появляться примерно 2,2 млрд лет назад в результате деятельности цианобактерий, использующих энергию солнечного света для фоторазложения воды и восстановления CO_2 . Кислородный фотосинтез цианобактерий, водорослей и высших растений привёл к значительному повышению содержания O_2 в атмосфере [2], и в настоящее время оно составляет 21%. Подавляющая часть потребляемого клетками аэробных организмов O_2 используется в митохондриях в качестве терминального акцептора электронов. Энергия переносимых по электрон-транспортной цепи (ЭТЦ) электронов трансформируется и запасается в форме АТФ; при этом часть энергии диссипирует в виде тепла. АТФ потребляется клетками в различных процессах (биосинтез, транспорт веществ, поддержание структурной и функциональной целостности). Кислород используется также клеточными оксидазами и оксигеназами, окисляющими множество субстратов, в том числе, ксенобиотики. Кислород хорошо диффундирует через клеточные мембраны, но высокое парциальное давление O_2 в среде может оказывать отрицательное действие. Основной причиной повреждающего действия O_2 на живые клетки и их структуры является его способность образовывать активные формы кислорода (АФК).

В данном обзоре мы не стремились охватить весь объём сведений о про-/антиоксидантном метаболизме (ПАМ) живых систем, наша цель – привлечь внимание к биологическому значению генерации и утилизации кислородных радикалов для жизни аэробных организмов, их изучению для выявления нарушения баланса между производством и обезвреживанием АФК, оценки уровня окислительного стресса и поиска путей предотвращения его развития. Особо подчеркнуты возможности использования показателей ПАМ в целях биомониторинга.

Кислородные радикалы, их образование и функции

АФК – совокупность короткоживущих, реакционноспособных форм O_2 , возникающих

в результате его электронного возбуждения или окислительно-восстановительных превращений [3]. АФК постоянно генерируются в ЭТЦ митохондрий и хлоропластов, образуются в содержащих редокс-системы мембранах и разных компартментах клетки как побочный продукт метаболических путей. Различные неблагоприятные факторы внешней и внутренней среды, воздействуя на жизнедеятельность клетки, индуцируют окислительный стресс (ОС) – состояние, при котором генерация АФК превышает их образование в нормальном метаболизме. Взаимодействие АФК с органическими молекулами и клеточными структурами приводит к повреждению липидов, белков, мембран и нуклеиновых кислот [3–6]. АФК способны окислять дезоксирибозу, вызывать удаление отдельных нуклеотидов, неправильную сшивку цепи ДНК, являются мощными мутагенными агентами и приводят к ускоренному старению. Основным субстратом окисления в биологических мембранах являются полиненасыщенные жирные кислоты, входящие в состав липидов [7]. Процесс перекисного окисления липидов (ПОЛ) включает активацию и деграцию липидных радикалов, реорганизацию двойных связей и, как следствие, деструкцию мембранных липидов и повреждение самих биомембран, что приводит к нарушению их функций. В результате ПОЛ образуется целый спектр соединений, включая спирты, кетоны, альдегиды и эфиры. Многие из них обладают высокой биологической активностью, способны вызывать мутации и блокировать деление клеток. Получено множество данных о повышении активности липопероксидации и накоплении продуктов ПОЛ в растениях при действии неблагоприятных природных и антропогенных факторов [5, 8, 9]. Усиление ПОЛ отмечали при развитии целого ряда патологических процессов и заболеваний человека [10]. Следует подчеркнуть, что ПОЛ протекает и в норме, а его продукты у животных служат предшественниками простагландинов, тромбоксанов, простаглицлина, лейкотриенов и липоксинов [7, 11].

В организмах существуют различные механизмы активации O_2 , посредством которых образуется гетерогенный по своим физико-химическим свойствам класс АФК [3]. Вы-

деляют производные кислорода радикальной природы – супероксидный анион-радикал ($O_2^{\cdot-}$), гидропероксил радикал (HO_2^{\cdot}), гидроксил радикал (HO^{\cdot}) и производные нерадикальной природы – пероксид водорода (H_2O_2), синглетный кислород (1O_2).

Синглетный кислород (1O_2) представляет собой электронно-возбуждённое состояние молекулярного O_2 и является мощным окислителем, быстро реагирующим с макромолекулами. Высоко реактивная природа 1O_2 в живых клетках обусловлена периодом полураспада, от 0,2 до 3,9 мкс. Радиус его распространения варьирует в пределах 30–190 нм [3, 12]. 1O_2 генерируется в реакциях сенсibilизации при освещении определённых молекул светом. Сенсibilизирующие свойства проявляют природные вещества, например, витамин B_2 (рибофлавин) и его производные, хлорофиллы, порфирины, билирубин, псорален, ретиналь. Некоторые фотосенсibilизаторы нашли применение в фотодинамической терапии кожных заболеваний, дегенеративных заболеваний макулы или жёлтого пятна (центр сетчатки глаза, место концентрации фоторецепторов), для воздействия на раковые клетки [11]. В растениях 1O_2 вырабатывается, главным образом, хлорофиллом и его тетрапиррольными метаболитами в присутствии света [12].

Супероксидный анион радикал ($O_2^{\cdot-}$) – продукт одноэлектронного восстановления O_2 . Время его жизни 3–4 мкс, радиус распространения около 30 нм при нейтральных значениях pH [7, 13]. $O_2^{\cdot-}$ практически не проникает через биомембраны [7, 14]. В клетках животных основным источником образования $O_2^{\cdot-}$ являются ЭТЦ митохондрий, а у растений – ЭТЦ хлоропластов. Сайты генерации $O_2^{\cdot-}$ обнаружены в пероксисомах [15]. Мощным продуцентом $O_2^{\cdot-}$ является НАДФН-оксидаза плазмалеммы клеток [3]. $O_2^{\cdot-}$ образуется также при взаимодействии O_2 с восстановленными флавинами, хинонами, тиолами и в реакциях, катализируемых ксантиноксидазой. У животных наиболее активно продуцируют $O_2^{\cdot-}$ фагоцитирующие клетки [4]. Они могут нарабатывать $O_2^{\cdot-}$ со скоростью до 10 нмоль/ч на 10^4 клеток. Фибробласты человека генерируют $O_2^{\cdot-}$ со скоростью 0,05–0,3 нмоль/ч на 10^4 клеток. Подсчитано, что в организме человека за год образуется примерно 2 кг $O_2^{\cdot-}$.

Пероксид водорода (H_2O_2) – наиболее стабильная форма активированного кислорода, что обусловлено его низкой реакционной способностью и отсутствием заряда. Молекулы H_2O_2 отличаются продолжительным временем

жизни (1 мс) и способны распространяться на значительные расстояния (до 1 мкм) в водных растворах [7]. В низких концентрациях молекулы H_2O_2 выполняют важные функции, что позволяет рассматривать их как внутриклеточные мессенджеры, в высоких концентрациях (1–50 мМ) токсичны для большинства живых клеток [10].

H_2O_2 образуется в результате присоединения к молекуле $O_2^{\cdot-}$ протона и электрона, а также в реакциях с участием ряда оксидаз (L- и D-аминокислотных, ксантин-, лизил-, глюко- и моноаминовых) [3]. У животных значительный вклад в клеточную генерацию H_2O_2 вносят митохондрии. Концентрация H_2O_2 в их клетках составляет от 1 до 500–700 нМ. У растений основным источником генерации H_2O_2 являются ЭТЦ хлоропластов и пероксисомы [12, 14, 15]. В богатых липидами семенах H_2O_2 образуется при β -окислении жирных кислот [16]. Содержание H_2O_2 в органах растений варьирует от 60 мкМ до 7 мМ [17]. По нашим данным [18], содержание H_2O_2 в листьях *Hylotelephium triphyllum* (очитник трёхлистный) повышалось при переходе на САМ-фотосинтез под воздействием водного стресса до 90–100 мкМ/г сухой массы, что свидетельствует об участии данного метаболита в индукции САМ.

Гидроксил радикал (HO^{\cdot}) – наиболее агрессивная форма O_2 , образуется в результате взаимодействия $O_2^{\cdot-}$ и H_2O_2 при наличии ионов железа (Fe^{2+} , Fe^{3+}) или меди (Cu^{2+}). Имеются сведения о генерации HO^{\cdot} при взаимодействии H_2O_2 с ферредоксином и убихиноном. Действие радиации в биологических системах обусловлено образованием HO^{\cdot} при радиолизе воды [3, 12]. Вследствие высокой реакционной способности HO^{\cdot} мгновенно взаимодействует с близлежащими молекулами, однако имеет очень короткое время жизни (10^{-9} с) и не диффундирует далеко от места образования [7]. HO^{\cdot} повреждает липиды, белки, нуклеиновые кислоты и оказывает цитотоксическое действие.

К свободным радикалам относят также реактивные виды азота, хлора и брома [3]. Большой интерес вызывает **оксид азота (II) (NO)**. Этот бесцветный газ хорошо растворяется в органических растворителях, хуже в воде. NO диффундирует через мембраны из клетки в клетку. Взаимодействие NO с O_2 протекает в гидрофобных условиях, внутри мембран или липопротеинов. NO проявляет микробоцидное и противоопухолевое действие, влияет на активность ряда ферментов [11].

Высокая реакционная способность и малое время жизни в биологических системах позволяет АФК участвовать в клеточном сигналинге – передаче информации на короткие расстояния [3, 7, 19–21]. Радиус диффузии $O_2^{\cdot -}$ и 1O_2 (0,3 мкм) сопоставим с размером клетки, а NO^{\cdot} (< 0,01 мкм) с размером средней органической молекулы. H_2O_2 и продукты ПОЛ обладают большим дальностью действия, что ставит их в ряд эволюционно наиболее ранних первичных медиаторов стресса. Сигнальная функция АФК может осуществляться с помощью редокс-чувствительных белков (глутатион, тириодоксин), путём мобилизации ионов кальция, регуляции фосфорилирования/дефосфорилирования сигнальных белков, через регуляцию уровня гормонов, редокс-состояния клетки и другие механизмы [2, 3, 7, 22, 23].

Обнаружено множество физиологических эффектов АФК [3, 7, 10, 11, 13, 14, 20, 21]. АФК индуцируют транскрипцию различных генов и/или факторов транскрипции, участвуют в пролиферации клеток, внутриклеточной коммуникации и межклеточной сигнализации. Так, например, NO участвует в регуляции кровяного давления, тонуса кровеносных сосудов, релаксации мускулатуры, клеточного метаболизма и иммунитета [7, 11, 24]. Терапевтическое действие некоторых лекарств полностью или частично связано с их влиянием на тот же внутриклеточный сигнальный каскад, на который влияет эндогенный оксид азота. В настоящее время общепризнано, что NO – это многофункциональная сигнальная молекула, активная во всех организмах – от бактерий до животных и растений. Растения, по сравнению с животными, обладают большим числом NO -генерирующих реакций. NO участвует в регуляции множества процессов растений (тропизмы, цветение, устьичные движения, образование ксилемы, формирование корней, адаптивные реакции и др.) [25].

АФК участвуют в трансдукции сигналов, инициирующих программируемую клеточную смерть (ПКС). Считается, что сигнал ПКС передаётся в митохондрии и вызывает повышение генерации АФК [26]. АФК нарушают целостность мембран, провоцируют образование в них пор, через которые в цитозоль выходят факторы, активирующие протеазы (каспазы), разрушающие цитозольные белки, и эндонуклеазы, разрушающие ядерную ДНК. С помощью ПКС многоклеточные организмы избавляются от нежелательных или лишних клеток, функции которых являются времен-

ными [27]. Одна из форм ПКС – апоптоз – удаляет ослабленные, повреждённые и ненужные клетки. В организме человека апоптозу ежедневно подвергаются 5–7% клеток [3, 4]. Способность клеток генерировать АФК в значительных количествах играет важную роль в защите от бактериальной и вирусной инфекции [10]. Как и у животных, выброс АФК у растений (реакция сверхчувствительности) опосредуется НАДФН-оксидазой и приводит к гибели клетки вместе с патогенами [28].

Антиоксидантная система живых клеток

В ходе эволюции аэробные организмы создали антиоксидантную систему (АОС), обеспечивающую утилизацию АФК и защиту от их избытка [29]. В широком понимании антиоксиданты – вещества, способные затормозить или полностью предотвратить окисление молекул органической и неорганической природы [30]. Стратегия антиоксидантной защиты включает множество механизмов [3, 11]. К ним относят каталитическое удаление АФК с помощью ферментов (супероксиддисмутазы, каталазы и др.), предотвращение перекисного окисления липидов в ЭТЦ с помощью разобщающих белков и /или вовлечения альтернативных путей транспорта электронов, а также белков, связывающих ионы металлов (трансферрины, альбумин, металлотионины и др.). Важную роль играет защита биомолекул от окисления путём связывания их с белками-шаперонами. Положительное действие оказывает физическое тушение АФК, например, тушение 1O_2 каротиноидами. Защитную функцию выполняют такие вещества, как аскорбат, глутатион, токоферол, альбумины. Реагируя с кислородными радикалами, они предотвращают атаку АФК жизненно важных биомолекул. Положительную роль играет клеточная компартментация, способствующая разделению АФК и прооксидантов, например, ионов железа и H_2O_2 . К антиоксидантной защите также можно отнести системы репарации клеточных структур и биомолекул, подвергшихся окислительному повреждению АФК. Механизмы, количественный и качественный состав компонентов антиоксидантной защиты зависят от типа тканей и клеток, внутренних и внешних факторов.

Высокомолекулярные (ферментные) антиоксиданты характеризуются высокой специфичностью к форме активированного кислорода и строгой локализацией в клетке.

К ним относят супероксиддисмутазу, каталазу, пероксидазы, все ферменты аскорбат-глутатионового цикла, а также трансферазы.

Супероксиддисмутаза (SOD; КФ 1.15.1.1) нейтрализует $O_2^{\cdot-}$ в реакции дисмутации до O_2 и H_2O_2 . Фермент контролирует концентрацию $O_2^{\cdot-}$ и H_2O_2 , являющихся субстратом образования HO^{\cdot} . Это делает SOD центральным звеном защиты клеток животных и растений от АФК [11, 34]. О защитной роли SOD свидетельствуют многочисленные данные, полученные на стрессированных растениях [32–34] и животных [3, 11]. В последнее время отмечается большой интерес к изучению молекулярных механизмов регуляции и функциональной взаимосвязи активности фермента с другими компонентами АОС. Нами были выявлены синхронные изменения экспрессии генов и активности антиоксидантных ферментов (супероксиддисмутазы, пероксидазы, каталазы, ферментов аскорбат-глутатионового цикла), направленные на контроль уровня $O_2^{\cdot-}$ в клетках зеленеющих проростков пшеницы [35].

В эволюционном плане SOD – консервативный белок, присутствующий почти у всех аэробных организмов. Изоформы SOD различаются по металлу в его активном центре, молекулярной массе и месту локализации в клетке. Cu/Zn-SOD состоит из двух субъединиц с молекулярной массой 32–34 кДа, каждая содержит по одному атому Cu^{2+} и Zn^{2+} . Фермент присутствует во всех эукариотических клетках и некоторых бактериях. В животных клетках он локализован в цитозоле, митохондриях, лизосомах, пероксисомах и ядре [3, 9], в растительных – в хлоропластах, цитозоле, пероксисомах, межмембранном пространстве митохондрий и апопласте [31]. Mn-SOD локализуется преимущественно в митохондриях, у некоторых зелёных водорослей (*Chlamydomonas* sp.) фермент обнаружен также в цитозоле, пероксисомах и хлоропластах. Mn-SOD бактерий представлена гомодимером, растений и животных – тетрадимером с молекулярной массой 46 кДа и 92 кДа соответственно. Fe-SOD – гомодимер с молекулярной массой 36–46 кДа, каждая субъединица содержит атом железа. Фермент присутствует у прокариот, водорослей и высших растений, но не обнаружен у животных. У растений он локализован в строме хлоропластов и защищает нуклеотиды от АФК.

Каталаза (CAT; КФ.1.11.1.6) – гемсодержащий фермент, присутствует практически во всех клетках аэробных организмов. Механизм действия CAT состоит в разложении двух

молекул H_2O_2 с выделением O_2 и H_2O [36]. В животных и растительных клетках CAT локализуется преимущественно в пероксисомах, генерирующих H_2O_2 [3]. Содержание фермента в митохондриях, хлоропластах, эндоплазматическом ретикулуме незначительно.

Пероксидазы (PX; КФ 1.11.1.7) – группа ферментов, восстанавливающих H_2O_2 до воды [30]. Они выполняют также ряд других важных функций. Например, тироидная пероксидаза животных участвует в образовании тироидных гормонов, а миелопероксидаза является частью антибактериального механизма фагоцитов [11]. Глутатионпероксидаза (GP) хорошо обезвреживает липидные перекиси, прекращая тем самым реакцию ПОЛ. Разлагая H_2O_2 , GP защищает эритроциты от образования неспособного переносить O_2 метгемоглобина.

В растительных клетках присутствует множество пероксидаз [30]. Они участвуют в полимеризации фенолов, образовании лигнина, созревании плодов, метаболизме фитогормонов, защитных реакциях против патогенов. Однако наиболее важной функцией растительных пероксидаз является контроль и регуляция уровня АФК. В качестве доноров электронов они используют разные субстраты – аскорбиновую кислоту, глутатион, фенолы, ароматические кислоты. Аскорбатпероксидаза (APX) считается одним из наиболее широко распространённых антиоксидантных ферментов растительных клеток, является основным ферментом, утилизирующим H_2O_2 в хлоропластах [12, 36]. Гваяколовые пероксидазы, использующие в качестве субстрата фенольные соединения, участвуют в лигнификации клеточной стенки, биосинтезе этилена, заживлении ран. Усиление пероксидазной активности отмечали при действии множества стресс-факторов [30, 36–38].

Низкомолекулярные антиоксиданты. Клетки содержат вещества, способные ингибировать процессы свободно радикального окисления макромолекул с образованием менее токсичного продукта. К ним относят аскорбиновую кислоту, каротиноиды, α -токоферол, глутатион, пролин, сахара, соединения фенольной природы, полиамины и др. [3, 11, 30, 39].

Аскорбат (Asc) – аскорбиновая кислота (витамин С), является наиболее распространённым антиоксидантом. Он легко отдаёт электроны в ряде ферментативных и неферментативных реакций. Образующийся при окислении Asc монодегидроаскорбат радикал,

обладает низкой реакционной способностью [40]. Растения и многие животные могут синтезировать Asc из глюкозы, но человек и приматы потеряли эту способность и нуждаются в его получении из пищи [3, 40]. Asc является кофактором ряда ферментов, участвующих в биосинтезе коллагена, норадреналина, карнитина и других важных для человека метаболитов [11].

В растительных клетках Asc служит субстратом для APX. Способен влиять на сигнальные пути важнейших модуляторов стресс-сигналов и фитогормонов (АБК, этилен, жасмоновая кислота, гиббереллины, салициловая кислота), регулировать синтез антоцианов [41, 42]. Оборот Asc в растительных клетках очень высокий и составляет порядка 2% в час [43].

Глутатион (GSH) – небольшой трипептид, состоящий из аминокислот глутамата, цистеина и глицина. Являясь донором электронов и атомов водорода, GSH нейтрализует АФК, разрушает перекисные соединения, стабилизирует мембранные структуры, участвует в процессах, связанных с ростом и развитием растительных организмов [44]. GSH регулирует передачу сигналов, экспрессию множества чувствительных к стрессу генов, конъюгацию метаболитов, детоксикацию ксенобиотиков. Изменение соотношения между восстановленной и окисленной формой глутатиона служит характеристикой редокс-состояния клетки. Дефицит глутатиона у человека – довольно редкое явление [3]. Возникает в результате нокаута генов, продукты которых участвуют в синтезе и метаболизме GSH. С дефицитом глутатиона ассоциируется ряд патологий (иммунодефицит, цирроз печени, шизофрения) [10].

Витамин Е (β -токоферол) – группа липофильных антиоксидантов, являющихся эффективными тушителями АФК и липидных радикалов [3, 30, 45]. Токоферолы широко представлены в растительном и животном мире, однако синтезируются только фотосинтетиками и попадают в организм человека и животных с пищей [30]. Наиболее богаты токоферолами нерафинированные растительные масла. Токоферолы проявляют мембранотропное действие и стабилизируют клеточные мембраны. Их защитный эффект показан при различных патологических состояниях, сопровождающихся развитием ОС [11]. Витамин Е служит основным антиоксидантом липопротеинов низкой плотности (ЛНП), окисленные формы которых участвуют в формировании атеросклеротических бляшек [7, 10].

Каротиноиды (К) – группа окрашенных липофильных пигментов, широко распространённых в природе [46, 47]. Они локализованы в хлоропластах и хромопластах растений, присутствуют у некоторых бактерий, грибов, рыб, птиц. Человек и животные потребляют К с растительной пищей. Их концентрация в органах и плазме зависит от состава пищи, способности организма адсорбировать К, среды обитания [3, 11, 46]. Основная часть К находится в жировой ткани. Например, красновато-жёлтый оттенок жира якутской лошади, добывающей корм на хвощёвых пастбищах, обусловлен накоплением родоксантина – вторичного каротиноида растений *Equisetum variegatum* [48]. Каротиноиды лютеин и зеаксантин присутствуют в макуле глаз, защищая её от воздействия опасного ультрафиолетового (УФ) излучения и лучей синей части солнечного спектра [49]. β -каротин является предшественником витамина А (ретинола), входит в зрительный пигмент – родопсин, необходим для роста и дифференциации клеток [50, 51]. Витамин А проявляет антиоксидантные свойства, но в высоких концентрациях может вызывать образование АФК [3, 52]. Проявление про-/антиоксидантных свойств каротиноидов *in vitro* зависит от концентрации O_2 в среде.

Способность каротиноидов взаимодействовать и обезвреживать активные радикалы определяется наличием двойных связей в молекуле [46]. В растениях антиоксидантный эффект К связан с гашением триплетного хлорофилла и 1O_2 [53]. Каротиноиды могут влиять на сигнальные пути. Они подавляют провоспалительный ответ клетки, снижая инактивацию транскрипционного фактора NF- κ B и митоген-активируемых протеинкиназ, что приводит к уменьшению выработки ряда цитокинов и медиатора воспаления – NO [54, 55]. Показано положительное влияние К фукоксантина на продолжительность жизни дрозофил, плодовитость молодых самок и спонтанную локомоторную активность самцов, а также экспрессию ряда генов, участвующих в стресс-ответе клетки [56].

Фенольные соединения (ФС) – обширная группа веществ ароматической природы с высокой окислительно-восстановительной активностью. Антиоксидантные свойства ФС обусловлены наличием соединённых с ароматическим ядром гидроксильных групп, легко отдающих атом водорода при взаимодействии со свободными радикалами [30]. Синтезировать ароматические кольца способны растения и микроорганизмы. Животные могут только

преобразовывать разные ароматические соединения, за исключением убихинонов и эстрогенов [41]. В растениях ФС содержатся в больших количествах, до 2% биомассы, и часто образуют конъюгаты с сахарами, которые быстро расщепляются в кишечнике человека до негликозилированных форм. К ФС относятся флавоноиды, дубильные вещества, сложные эфиры гидроксициннамата и лигнин. Имеются данные об индукции фенольного метаболизма у растений в ответ на множество стрессов, особенно избыточную инсоляцию и УФ-радиацию [57, 58]. В опытах с тепличной культурой листового салата нами показана возможность управления накоплением ФС и К путём кратковременного (до 10 мин/сут) облучения растений УФ-радиацией (280–315 нм) в течение 10 дней [59].

Флавоноиды способны влиять на трансдукцию сигнала, активность белков сиртуинов, которые участвуют в регуляции энергетического метаболизма клетки и защищают ДНК от повреждений. Показано, что флавоноиды активируют транскрипционные факторы (FoxO и Nrf2), участвующие в регуляции стресс-ответа клетки, проявляют геро- и радиопротекторную активность [60–62]. Однако при определённых условиях они (как и другие низкомолекулярные антиоксиданты) могут вести себя как прооксиданты.

Заключение

АФК, образующиеся в результате электронного возбуждения или окислительно-восстановительных превращений O_2 , являются необходимой и неотъемлемой частью метаболизма живых клеток всех аэробных организмов. АФК характеризуются высокой реакционной способностью и коротким временем жизни, что позволяет им участвовать в передаче информации на короткие расстояния и регулировать различные клеточные функции и процессы. Однако избыточное накопление АФК опасно для клетки, так как они способны взаимодействовать с биомолекулами и индуцировать развитие окислительного стресса. Причиной стресса могут быть неблагоприятные факторы различной природы (абиотические, биотические, антропогенные), но в конечном итоге их действие сводится к нарушению редокс-баланса клетки и, как следствие, всего энерго-пластического метаболизма. У человека ОС провоцирует развитие различных патологий, вызывает снижение работоспособности, раннее старе-

ние и т. д. У растений ОС нарушает процессы роста и развития, снижает продуктивность и жизнеспособность. Этому противостоит антиоксидантная система, подавляющая процессы свободно радикального окисления макромолекул и повреждение клеточных структур. Компоненты АОС многочисленны и разнообразны, включают ферменты и низкомолекулярные вещества. Значительную часть антиоксидантных веществ человек потребляет с пищей.

В настоящее время фокус познания роли АФК всё больше смещается в область расшифровки молекулярных механизмов их участия в трансдукции сигналов в геном живых клеток. Множатся попытки генетических интервенций и манипуляций с компонентами окислительно-восстановительной системы клеток для повышения устойчивости организмов к стрессам [63]. Однако ещё остаются недостаточно изученными вопросы клеточной компартментации и концентрации различных АФК, их взаимодействия, влияния продуктов реакции различных АФК с биомолекулами на метаболизм и ответ АОС клетки. Внимания требуют вопросы, связанные с проявлением прооксидантных свойств антиоксидантов, и ряд других аспектов действия кислородных радикалов, например, способности АФК, образованных в одной клетке, оказывать влияние на соседние клетки и ткани. Понимание функциональной роли АФК, путей их образования и утилизации, влияния на состояние редокс-баланса имеет большое прикладное значение для разработки способов предотвращения развития ОС в живых системах, повышения их устойчивости к неблагоприятным воздействиям среды в условиях усиления экологического пресса на биоту, включая человека.

При современных темпах развития глобального экологического кризиса особое значение приобретает ранняя диагностика появления нарушений экосистем и их компонентов. По нашему мнению, основанному на личном опыте [48, 35, 64–66] и анализе литературных данных, содержание продуктов ПОЛ и H_2O_2 , активность SOD могут представлять определённый интерес для биотестирования состояния живых объектов (растений, лишайников, водорослей, аэробных микроорганизмов, беспозвоночных животных) при изменении среды их обитания. Эти показатели являются универсальными, а методы определения хорошо отработаны и вполне доступны.

Финансирование работы осуществлялось частично за счёт средств проекта «Фото-

синтез, дыхание и биоэнергетика растений и фототрофных организмов (физиолого-биохимические, молекулярно-генетические и экологические аспекты)» (рег. № 1021062311434-4-1.6.11;1.6.19).

References

1. Kasting J.F. Earth's early atmosphere // *Science*. 1993. V. 259. No. 5097. P. 920–926. doi: 10.1126/science.11536547
2. Mokronosov A.T., Gavrilenko V.F., Zhigalova T.V. Photosynthesis. Physiological, ecological and biochemical aspects. Moskva: Akademiya, 2006. 445 p. (in Russian).
3. Halliwell B., Gutteridge J.M.C. Free radicals in biology and medicine. Oxford University Press, 2015. 905 p. doi: 10.1107/S2059798317004533
4. Zenkov N.K., Lankin V.Z., Menshchikova E.B. Oxidative stress: Biochemical and pathophysiological aspects. Moskva: Nauka/Interperiodika, 2001. 343 p. (in Russian).
5. Anjum N.A., Sofo A., Scopa A., Roychoudhury A., Gill S.S., Iqbal M., Lukatkin A.S., Pereira E., Duarte A. C., Ahmad I. Lipids and proteins – major targets of oxidative modifications in abiotic stressed plants // *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. V. 22. No. 6. P. 4099–4121. doi: 10.1007/s11356-014-3917-1
6. Anisimov V.N. Molecular and physiological mechanisms of aging. Sankt-Peterburg: Nauka, 2008. 482 p. (in Russian).
7. Boldyrev A.A., Kyayvyaryaynen E.I., Ilyukha V.A. Biomembranology. Petrozavodsk: Izd-vo Karelskogo NTs RAN, 2006. 226 p. (in Russian).
8. Sharma P., Jha A.B., Dubey R.S., Pessarakli M. Reactive oxygen species, oxidative damage, and antioxidative defense mechanism in plants under stressful conditions // *Journal of Botany*. 2012. V. 2012. P. 1–26. doi: 10.1155/2012/217037
9. Skugoreva S.G., Ashihmina T.Y., Fokina A.I., Lyalina E.I. Chemical grounds of toxic effect of heavy metals (review) // *Theoretical and Applied Ecology*. 2016. No. 1. P. 4–13 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-1-014-019
10. Menshchikova E.B., Zenkov N.K., Lankin V.Z., Bondar I.A., Trufakin V.A. Oxidative stress: Pathological conditions and diseases. Novosibirsk: ARTA, 2008. 284 p. (in Russian).
11. Menshchikova E.B., Lankin V.Z., Zenkov N.K., Bondar I.A., Krugovykh N.F., Trufakin V.A. Oxidative stress. Prooxidants and Antioxidants. Moskva: Slovo, 2006. 556 p. (in Russian).
12. Ivanov B.N., Khorobrykh S.A., Kozuleva M.A., Borisova-Mubarakshina M.M. The role of oxygen and its active forms in photosynthesis // *Photosynthesis: open questions and what we know today*. Moskva-Izhevsk: Institut kompyuretnykh issledovaniy, 2013. P. 243–298 (in Russian).
13. Mittler R. ROS are good // *Trends in Plant Science*. 2017. V. 22. No. 1. P. 11–19. doi: 10.1016/j.tplants.2016.08.002
14. Kreslavski V.D., Los D.A., Allakhverdiev S.I., Kuznetsov V.V. Signaling role of reactive oxygen species in plants under stress // *Russian Journal of Plant Physiology*. 2012. V. 59. No. 2. P. 141–154. doi: 10.1134/S1021443712020057
15. Río L.A., Sandalio M., Corpas F.J., Palma J.M., Barroso J.B. Reactive oxygen species and reactive nitrogen species in peroxisomes. Production, scavenging, and role in cell signaling // *Plant Physiology*. 2006. V. 141. No. 2. P. 330–335. doi: 10.1104/pp.106.078204
16. Janku M., Luhova L., Petrivalsky M. On the origin and fate of reactive oxygen species in plant cell compartments // *Antioxidants*. 2019. V. 8. No. 4. P. 105. doi: 10.3390/antiox8040105
17. Neill S., Desikan R., Hancock J. Hydrogen peroxide signaling // *Current Opinion in Plant Biology*. 2002. V. 5. No. 5. P. 388–395. doi: 10.1016/S1369-5266(02)00282-0
18. Silina E.V., Tabalenkova G.N., Golovko T.K. Lipid peroxidation rates, hydrogen peroxide content, and superoxide dismutase activity in leaves of a facultative CAM plant *Hylotelephium triphyllum* (Haw.) Holub and a C₃ plant *Plantago media* L. under natural environmental conditions // *Russian Journal of Plant Physiology*. 2021. V. 68. No. 4. P. 754–762. doi: 10.1134/S102144372104018X
19. Hancock J.T., Desikan R., Neill S.J. Role of reactive oxygen species in cell signaling pathways // *Biochemical Society Transactions*. 2001. V. 29. P. 345–350. doi: 10.1042/0300-5127:0290345
20. Massaad C.A., Klann E. Reactive oxygen species in the regulation of synaptic plasticity and memory // *Antioxidants and Redox Signaling*. 2011. V. 14. No. 10. P. 2013–2054. doi: 10.1089/ars.2010.3208
21. Miller G., Shulaev V., Mittler R. Reactive oxygen signaling and abiotic stress // *Physiologia Plantarum*. 2008. V. 133. No. 3. P. 481–489. doi: 10.1111/j.1399-3054.2008.01090.x
22. Dröge W. Free radicals in the physiological control of cell function // *Physiological Reviews*. 2002. V. 82. No. 1. P. 47–95. doi: 10.1152/Physrev.00018.2001
23. Pradedova V.E., Nimaeva D.O., Salyaev K.R. Redox processes in biological systems // *Russian Journal of Plant Physiology*. 2017. V. 64. No. 6. P. 822–832. doi: 10.1134/S1021443717050107
24. Sosunov A.A. Nitric oxide as an intercellular messenger // *Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal*. 2000. V. 6. No. 12. P. 27–34 (in Russian).
25. Mamaeva A.S., Fomenkov A.A., Nosov A.V., Moshkov I.E., Mur L.A.J., Hall M.A., Novikova G.V. Regulatory role of nitric oxide in plants // *Russian Journal of Plant Physiology*. 2015. V. 62. No. 4. P. 459–474. doi: 10.7868/S0015330315040132
26. Green D.R., Galluzzi L., Kroemer G. Mitochondria and the autophagy–inflammation–cell death axis

- in organismal aging // *Science*. 2011. V. 333. No. 6046. P. 1109–1112. doi: 10.1126/science.1201940
27. Mansikh V.N. Pathways of cell death and their biological importance // *Tsitologiya*. 2007. V. 49. No. 4. P. 909–915 (in Russian).
28. Mur L.A.J., Kenton P., Lloyd A. J., Ougham H., Prats E. The hypersensitive response: the centenary is upon us but how much do we know? // *Journal of Experimental Botany*. 2008. V. 59. No. 3. P. 501–520. doi: 10.1093/jxb/erm239
29. Halliwell B. Reactive species and antioxidants. Redox biology is a fundamental theme of aerobic life // *Plant Physiology*. 2006. V. 141. No. 2. P. 312–322. doi: 10.1104/pp.106.077073
30. Sharova E.I. Plant antioxidants. Sankt-Peterburg: Izdatelstvo Sankt-Peterburgskogo universiteta, 2016. 140 p. (in Russian).
31. Baranenko V.V. Superoxide dismutase in plant cells // *Tsitologiya*. 2006. V. 48. No. 6. P. 465–475 (in Russian).
32. Pan Y., Wu L.J., Yu Z.L. Effect of salt and drought stress on antioxidant enzymes activities and SOD isoenzymes of liquorice (*Glycyrrhiza uralensis* Fisch) // *Plant Growth Regulation*. 2006. V. 49. P. 157–165. doi: 10.1007/s10725-006-9101-y
33. Gill S.S., Anjum N.A., Gill R., Yadav S., Hasanuzzaman M., Fujita M., Mishra P., Sabat S.C., Tuteja N. Superoxide dismutase – mentor of abiotic stress tolerance in crop plants // *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. V. 22. No. 14. P. 10375–10394. doi: 10.1007/s11356-015-4532-5
34. Kaznina N.M., Batova Yu.V., Titov A.F., Laydinen G.F. Role of antioxidant system components in adaptation of *Elytorgia repens* (L.) “Nevski” to cadmium // *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN. Seriya eksperimentalnaya biologiya*. 2016. No. 11. P. 17–26 (in Russian). doi: 10.17076/eb365
35. Garmash E.V., Velegzhaninov I.O., Grabelnykh O.I., Borovik O.A., Silina E.V., Voinikov V.K., Golovko T.K. Expression profiles of genes for mitochondrial respiratory energy-dissipating systems and antioxidant enzymes in wheat leaves during de-etiolation // *Journal of Plant Physiology*. 2017. V. 215. P. 110–121. doi: 10.1016/j.jplph.2017.05.023
36. Anjum N.A., Sharma P., Gill S.S., Hasanuzzaman M., Khan E.A., Kachhap K., Mohamed A.A., Thangavel P., Devi G.D., Vasudhevan P., Sofu A., Khan N.A., Misra A.N., Lukatkin A.S., Singh H.P., Pereira E., Tuteja N. Catalase and ascorbate peroxidase-representative H₂O₂-detoxifying heme enzymes in plants // *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. V. 23. No. 19. P. 19002–19029. doi: 10.1007/s11356-016-7309-6
37. Sharma P., Dubey R.S. Drought induces oxidative stress and enhances the activities of antioxidant enzymes in growing rice seedlings // *Plant Growth Regulation*. 2005. V. 46. No. 3. P. 209–221. doi: 10.1007/s10725-005-0002-2
38. Radotic N., Ducic N., Mutavdzic N. Changes in peroxidase activity and isoenzymes in spruce needles after exposure to different concentrations of cadmium // *Environmental and Experimental Botany*. 2000. V. 44. No. 2. P. 105–113. doi: 10.1016/s0098-8472(00)00059-9
39. Radyukina N.L., Mikheeva L.E., Karbysheva E.A. Low molecular weight antioxidants in cyanobacterial and plant cells // *Uspekhi sovremennoy biologii*. 2019. V. 139. No. 3. P. 254–266 (in Russian). doi: 10.1134/S0042132419030062
40. Smirnov N. Ascorbic acid metabolism and functions: A comparison of plants and mammals // *Free Radical Biology and Medicine*. 2018. V. 122. P. 116–129. doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2018.03.033
41. Foyer C.H., Noctor G. Ascorbate and glutathione: the heart of the redox hub // *Plant Physiology*. 2011. V. 155. No. 1. P. 2–18. doi: 10.1104/pp.110.167569
42. Plumb W., Townsend A.J., Rasool B., Alomrani S., Razak N., Karpinska B., Ruban A.V., Foyer C.H. Ascorbate-mediated regulation of growth, photoprotection, and photoinhibition in *Arabidopsis thaliana* // *Journal of Plant Physiology*. 2018. V. 69. No. 11. P. 2823–2835. doi: 10.1093/jxb/ery170
43. Pallanca J.E., Smirnov N. The control of ascorbic acid synthesis and turnover in pea seedlings // *Journal of Experimental Botany*. 2000. V. 51. No. 345. P. 669–674. doi: 10.1093/jexbot/51.345.669
44. Noctor G., Mhamdi A., Chaouch S., Han Y., Neukermans J., Marquez-Garcia B., Queval G., Foyer C.H. Glutathione in plants: an integrated overview. Glutathione status and functions // *Plant, Cell and Environment*. 2012. V. 35. No. 2. P. 454–484. doi: 10.1111/j.1365-3040.2011.02400.x
45. Fukuzawa K., Tokumura A., Ouchi S., Tsukatani H. Antioxidant activities of tocopherols on Fe²⁺-ascorbate-induced lipid peroxidation in lecithin liposomes // *Lipids*. 1982. V. 17. No. 7. P. 511–513. doi: 10.1007/BF02535334
46. Britton G. Functions of intact carotenoids // *Carotenoids*. V. 4. Birkhäuser, 2008. P. 189–212. doi: 10.1007/978-3-7643-7499-0
47. Dymova O., Lashmanova E., Golovko T. Plant pigments and human health // *Photosynthetic pigments: chemical structure, biological function and ecology*. Syktyvkar: Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2014. P. 426–438.
48. Petrov K.A. Cryoresistance of plants: ecological, physiological and biochemical aspects. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2016. 276 p. (in Russian).
49. Arteni A.-A., Fradot M., Galzerano D., Mendes-Pinto M.M., Sahel J., Picaud S., Bruno R.B., Pascal A.A. Structure and conformation of the carotenoids in human retinal macular pigment // *Plos One*. 2015. V. 10. No. 8. P. 1–11. doi: 10.1371/journal.pone.0135779
50. Burton G.W., Ingold K.U. Beta-carotene: an unusual type of lipid antioxidant // *Science*. 1984. V. 224. No. 4649. P. 569–573.

51. Park C.K., Ishimi Y., Ohmura M., Yamaguchi M., Ikegam S. Vitamin A and carotenoids stimulate differentiation of mouse osteoblastic cells // *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*. 1997. V. 43. No. 3. P. 281–296. doi: 10.3177/jnsv.43.281
52. Shin J., Song M.-H., Oh J.-W., Keum Y.-S., Kumar R. Pro-oxidant actions of carotenoids in triggering apoptosis of cancer cells: a review of emerging evidence // *Antioxidants*. 2020. V. 9. P. 1–16. doi: 10.3390/antiox9060532
53. Gruszecki W., Shzymanska R., Fiedor L. Carotenoids as photoprotectors // *Photosynthetic pigments: chemical structure, biological function and ecology*. Syktyvkar: Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2014. P. 161–170.
54. Kaulmann A., Bohn T. Carotenoids, inflammation, and oxidative stress-implications of cellular signaling pathways and relation to chronic disease prevention // *Nutrition Research*. 2014. V. 34. No. 11. P. 907–929. doi: 10.1016/j.nutres.2014.07.010
55. Pangestuti R., Vo T.-S., Ngo D.-H., Kim S.-K. Fucoxanthin ameliorates inflammation and oxidative responses in microglia // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013. V. 61. No. 16. P. 3876–3883. doi: 10.1021/jf400015k
56. Lashmanova E., Proshkina E., Zhikrivetskaya S., Shevchenko O., Marusich E., Leonov S., Melerzanov A., Zhavoronkov A., Moskalev A. Fucoxanthin increases lifespan of *Drosophila melanogaster* and *Caenorhabditis elegans* // *Pharmacological Research*. 2015. V. 100. P. 228–241. doi: 10.1016/j.phrs.2015.08.009
57. Zagorskina N.V., Dubravina G.A., Alyavina A.K., Goncharuk E.A. Effect of ultraviolet (UV-B) radiation on the formation and localization of phenolic compounds in tea plant callus cultures // *Russian Journal of Plant Physiology*. 2003. V. 50. No. 2. P. 302–308. doi: 10.26897/0021-342X-2017-6-42-55
58. Lukaszewicz M., Matysiak-Kata I., Skala J., Fecka I., Cisowski W., Szopa J. Antioxidant capacity manipulation in transgenic potato tuber by changes in phenolic compounds content // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004. V. 52. No. 6. P. 1526–1533. doi: 10.1021/jf034482k
59. Zakhochiy I.G., Malyshev R.V., Dymova O.V., Tabalenkova G.N., Golovko T.K. Regulation of greenhouse lettuce (*Lactuca sativa* L.) metabolism by treating plants with UV radiation // *Izvestiya TSKhA*. 2017. No. 6. P. 42–55 (in Russian). doi: 10.26897/0021-342X-2017-6-42-55
60. Shukla S., Bhaskaran N., Babcook M.A., Fu P., MacLennan G.T., Gupta S. Apigenin inhibits prostate cancer progression in TRAMP mice via targeting PI3K/Akt/FoxO pathway // *Carcinogenesis*. 2014. V. 35. No. 2. P. 452–460. doi: 10.1093/carcin/bgt316
61. Sun G.Y., Chen Z., Jasmer K.J., Chuang D.Y., Gu Z., Hannik M., Simonyi A. Quercetin attenuates inflammatory responses in BV-2 microglial cells: role of MAPKs on the Nrf2 pathway and induction of heme oxygenase-1 // *Plos One*. 2015. V. 10. No. 10. P. 1–20. doi: 10.1371/journal.pone.0141509
62. Proshkina E., Lashmanova E., Dobrovolskaya N., Zemskey N., Kudryavtseva A., Shaposhnikov M., Moskalev A. Geroprotective and radioprotective activity of quercetin, epicatechin, and ibuprofen in *Drosophila melanogaster* // *Frontiers in Pharmacology*. 2016. V. 7. P. 1–16. doi: 10.3389/fphar.2016.00505
63. Lodeyro A.F., Krapp A.R., Carrillo N. Photosynthesis and chloroplast redox signaling in the age of global warming: stress tolerance, acclimation, and developmental plasticity // *Journal of Experimental Botany*. 2021. V. 72. No. 16. P. 5919–5937. doi: 10.1093/jxb/erab270
64. Golovko T.K., Shelyakin M.A., Pystina T.N. Ecological and biological, and functional traits of lichens in taiga zone of European Northeast of Russia // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 2. P. 44–53 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-006-013
65. Skugoreva S.G., Ogorodnikova S.Y., Golovko T.K., Ashihmina T.Y. Phytotoxicity of phosphororganic substances and mercury. Ekaterinburg: UrO RAN, 2008. 153 p. (in Russian).
66. Garmash E., Skugoreva S., Golovko T. Plant responses to cadmium and mercury stress // *Handbook of Plant and Crop Stress*. CRC Press, 2011. P. 713–732.

Urban air pollution modeling: a critical review

© 2022. Т. Г. Крупнова ORCID: 0000-0003-0862-710X, А. В. Буланова ORCID: 0000-0002-1719-8071,
Т. А. Макаровских ORCID: 0000-0002-3656-9632, А. В. Геренштейн ORCID: 0000-0003-3160-5515,
South Ural State University (national research university),
76, Lenin prospekt, Chelyabinsk, Russia, 454080,
e-mail: krupnovatg@susu.ru, bulanovaav@susu.ru

Industrial and transport emissions are the main sources of air pollution in large cities, causing significant risks to human health. Minimizing risks requires information on the distribution and physico-chemical characteristics of emissions. Spatial and temporal detailed data are required because the intensity and composition of emissions varies greatly with time of day and local variations in wind, traffic composition and flow. There are modern mathematical models that simulate the behavior of emissions from industrial plants and traffic flows with a high degree of resolution. The chemistry of the simulated emissions has also been largely resolved by taking into account photochemical reactions as well as dry and wet deposition processes. This review presents concepts of urban air pollution monitoring, and analyses and summarizes new insights of real-time air pollutants concentrations. This research is expected to open a door for creating smart cities and digital twins for effective management of environmental risks in an urbanized area. The reviewed studies were classified by various modeling approaches such as statistical and analytical models which give the best prediction results. We find that air pollution monitoring and assessment techniques for calculating air concentrations were successfully used to study temporal and spatial changes in pollutant concentrations. In the same time, it is impossible to create a universal analytical model for predicting the concentrations of pollutants anywhere and for any condition. The outcome of this study will help engineers and researchers develop air pollution forecasts concept.

Keywords: mathematical models, air pollution, types of pollutants, environmental monitoring methods, air quality.

УДК 5(502.3/.7)

Моделирование загрязнения воздуха в городской среде: критический обзор

© 2022. Т. Г. Крупнова, к. х. н., доцент, А. В. Буланова, к. х. н., н. с.,
Т. А. Макаровских, д. ф.-м. н., доцент, А. В. Геренштейн, к. ф.-м. н., доцент,
Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет),
454080, Россия, г. Челябинск, пр-т Ленина, д. 76,
e-mail: krupnovatg@susu.ru, bulanovaav@susu.ru

Промышленность и автотранспорт являются основными источниками загрязнения воздуха в крупных городах, вызывая значительные риски для здоровья человека. Минимизация рисков требует информации о распределении и физико-химических характеристиках выбросов. Требуются подробные пространственные и временные данные, поскольку интенсивность и состав выбросов сильно варьируются в зависимости от времени суток и местных изменений состава движения и потока ветра. Существуют современные математические модели, моделирующие поведение выбросов промышленных предприятий и транспорта с высокой степенью разрешения. Химический состав смоделированных выбросов также в значительной степени решён за счёт учёта фотохимических реакций, а также процессов сухого и влажного осаждения. В обзоре представлены концепции мониторинга загрязнения воздуха в городах, а также проанализированы и обобщены новые данные о концентрациях загрязнителей воздуха, полученные в режиме реального времени. Ожидается, что это исследование откроет дверь для создания умных городов и цифровых двойников для эффективного управления экологическими рисками в урбанизированной зоне. Проанализированные научные работы были классифицированы на основании различных подходов к моделированию, таких как статистические и аналитические модели, дающие наилучшие результаты прогнозирования. Отмечено, что расчётные методы оценки и мониторинга концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе могут успешно использоваться для выявления пространственных и временных закономерностей динамики загрязнения городской атмосферы. В то же время невозможно создать универсальную аналитическую модель для прогнозирования концентраций загрязняющих веществ в любом месте и для любых условий. Результаты этого исследования помогут инженерам и исследователям разработать концепцию прогнозов загрязнения воздуха.

Ключевые слова: математические модели, загрязнение воздуха, типы загрязняющих веществ, методы экологического мониторинга, качество воздуха.

The state of the surface layer of atmospheric air is of great importance for the flora and fauna, as well as for human health [1]. The deteriorating air quality in large cities is of particular concern. Changes in the chemical and aerosol composition of urban air occur due to anthropogenic impact: emissions from industrial enterprises and exhaust gases from vehicles. Air quality monitoring in an urban environment can be estimated from air monitoring stations. However, these point measurements may be insufficient due to their low spatial representativeness. To monitor and predict the ecological state of the city atmosphere, along with instrumental studies, methods of mathematical modeling can be successfully applied.

This review was prompted by the need to better understand the main sources of air pollution in large cities, especially at the scale of individual streets. This is true for typical Russian large cities, which are characterized by the location of large industrial enterprises in close proximity to residential buildings, as well as increased traffic density, for which the existing highways were not designed. Though in many large cities there is a state air monitoring network, but it is not sufficiently well distributed. Another serious problem is the inability to determine the source of pollution leading to exceeding the maximum permissible concentration (MPC). For example, Chelyabinsk showed heavy air pollution, having about 30% of pollution days in the whole year when there are the excesses of the established MPCs of air pollutants [2]. The sources of pollution are not always clear, but it is very important to know them for making decisions to reduce the amount of days. One solution could be to expand the monitoring network by using low cost wireless sensors for real-time air quality monitoring system [3, 4]. But currently there are only very few pollutants that can be measured well without expensive equipment [5]. In most cases, complex and expensive physicochemical methods of analysis are required. Therefore, modern scientific modeling of emissions from industrial plants and vehicles makes it possible to assess air pollution in real time [5]. Air pollution models make it possible to predict the situation through the implementation of a scenario approach saving the considerable expense of monitoring equipment [6].

The aim of the present review was to focus on the state of the science of modelling air pollutant concentration from a large number of sources in the urban environments.

Statistical air pollution models

The mathematical models can be generally classified into statistical and analytical. Statistical models are a simplified mathematical representation of the process leading to the generation of the observed values of the variable of interest. A statistical model can be used for simulation that simulates the operation of a simulated process. This allows you to artificially generate new values of the studied variable, which have the properties of real data.

In the literature, among numerous statistical approaches, there are two that are most useful and often used to assess air pollution:

- simplified dispersion models, in which the dynamic transfer equations are reduced to a series of formulas;
- models based on GIS technologies.

Simplified dispersion models. Simplified dispersion models (SDMs) represent an attempt to reduce the complex dynamic equations inherent in a true variance model to a simpler and generally static form. Simplification is achieved mainly by ignoring local, time-varying processes that affect short-term concentrations of air pollutants (for example, associated with changes in meteorology), and instead models average long-term patterns.

Among numerous examples of statistical models, two are the most widely used in Europe: the Calculation of Air pollution from Road (CAR) traffic model [7] and the Design Manual for Roads and Bridges (DMRB) model. However, they are inevitably limited so that they are not designed to deal with non-transport emissions, and in terms of the number of sources and the ability to simulate long-range transport of pollutants.

GIS-based models. Geographic information systems (GIS) are important tools for air pollution modeling. They are characterized by the ability to extract and process spatial data required as input to air pollution models and then display the results of the models.

However, in recent years, GIS technology has also been used to independently develop air pollution models. One of such approaches is land use regression (LUR) [8]. It is based on empirically derived regression equations linking land cover to measured air pollutant concentrations at a number of monitoring sites.

Recently, an alternative to LUR modeling has been developed using focusing techniques in GIS [9].

In general, it should be noted that a dense air quality monitoring network is required to

develop a statistical model. These models find the greatest application for the analysis of relatively long-term (e. g., seasonal, annual) concentrations of local pollutants. The main limitation is that the models do not directly represent the processes that determine air pollution.

Analytical models

Analytical models are functional relationships: systems of algebraic, differential, integro-differential equations, logical conditions. The construction of an analytical model for the dispersion of pollutants in the atmospheric air of cities is associated with certain difficulties. The main problems of modeling the state of atmospheric air are due to the complexity and interconnectedness of the processes of propagation, dispersion and chemical transformation of the components of impurities. The urban environment induces a complex flow field, which generates heterogeneity of pollutant concentration fields and very strong concentration gradients in certain streets or squares [10].

All scientific analytical models have limitations of applicability due to different conditions. The following types of analytical models can be distinguished below.

Computational Fluid Dynamics (CFD) models are able to explicitly resolve complex air currents and dispersions induced by urban obstacles. Computing domains range from a fraction to one or two square kilometers.

Analytical models provide better calculation results than statistical models. Let us consider each type of analytical models in more detail.

Mesoscale models. Mesoscale models are mainly used in forecasting weather and other climatic phenomena. The same can be used to model air quality in cities.

By integrating the numerical mesoscale modeling of the Weather Research and Forecasting (WRF) model and the parameterization of information on urban development, a large number of atmospheric air pollution models have been proposed, such as the WRF/LSM/Urban modeling system [11], NU-WRF model [12] and others. Also, the mesoscale approach included the formation of atmospheric aerosols and chemical transformations with their participation, which was implemented in the WRF/Chem-NCSU [13, 14] and WRF/Chem-ROMS [14] models. An example of the use of mesoscale modeling taking into account chemical transformations and aerosols is to

simulate atmospheric air pollution in Sydney [15] within the framework of the Australian government-funded project The Clean Air and Urban Landscapes Hub.

Empirical models. Empirical models include the composition of regulated methods and regulations, such as standard models developed at the Main Geophysical Observatory by A.I. Voeikov. In Russia, to calculate the dispersion of pollutants, the OND-86 [16] method was used (until January 1, 2018), and the MMP-2017 [17] method is used at present. Empirical models can be successfully used to analyze quasi-stationary processes when the time of emissions of substances exceeds the time of movement of air masses in the analyzed area of space. These models make it possible to calculate the field of impurity concentrations for a given direction and wind speed and a combination of meteorological parameters that is most unfavorable for dispersion of impurities. But the models have low accuracy due to too “rigid” structure and a large number of accepted simplifications.

The numerous correction factors [18] do not lead to an increase in accuracy. In addition, the model is not applicable for forecasting in specific weather conditions.

Parameterized semi-empirical models. Micro-scale semi-empirical models, which are currently considered as the most accurate ones among those reflecting the situation of atmospheric air pollution in the urban environment, have been independently developed. Gaussian models assume a normal distribution of impurities along three axes. They have found great practical application for local problems. Gifford [19] proposed a scheme for determining the variances of the Gaussians Diffusion Model (GDM) in accordance with the Pasquill stability classes. The model based on this scheme is called the Pasquill-Gifford model. This model was recommended in 1986 as the basis for the creation of national local models in the IAEA member countries [20]. On its basis, the NPO Typhoon [21, 22] models have been developed for radionuclides in our country. The disadvantage of the GDM in comparison with the OND-86 is the lack of a rigorous algorithm for selecting meteorological conditions for normalizing one-time concentrations to the maximum ones. The advantage is the possibility of calculating under actual weather conditions and calculating long-term concentrations, including average annual [23]. Basic equation of GDM composed of two probability density functions of the normal distribution law:

$$q(x, y, z) = \frac{Q f_r f_w}{2\pi\sigma_y(x)\sigma_z(x)U} \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2(x)}\right] \left\{ \exp\left[-\frac{(z-h)^2}{2\sigma_z^2(x)}\right] + \exp\left[-\frac{(z+h)^2}{2\sigma_z^2(x)}\right] \right\} \quad (1).$$

In world practice, the Gaussian model AERMOD is widely used [25], it is recommended by the American Environmental Protection Agency (EPA). It is suitable for solving local problems at a distance of no more than 50 km from the source. The model is successfully used to simulate atmospheric air pollution [24, 25] and has not lost its relevance to this day. Currently, the model is being supplemented with new approaches. The hybrid model AERMOD LUR was also developed [26]. A meaningful solution was obtained for the emissions from the Pittsburgh steel mill. The railroad was considered as an additional source of pollution.

The EPA recommends the CALPUFF computational complex for modeling the distribution of impurities on a regional scale [27]. It is based on Lagrangian–Gaussian model (LGM):

$$C(x, y, z) = \frac{Q(x_i, y_i, z_i)}{2\pi\sigma_x\sigma_y u} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{z-H}{\sigma_z}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{z+H}{\sigma_z}\right)^2\right]$$

This model takes into account the height of the source (H) and the average wind speed (u) in the direction of the x axis, which leads to obtaining more reliable results in comparison with GDM. The main disadvantages of the LGM is the complexity of determining $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$.

The model is widely used in Europe and Asia [28, 29].

The Air Pollution Model (TAPM) [30, 31] was proposed and developed in Australia. The mean wind is determined for horizontal components u and v (m s⁻¹) from the momentum equation and the terrain following vertical velocity σ (m s⁻¹) from the continuity equation.

The model is based on the solution of the Euler and Lagrange equations for different cases.

The Eulerian Grid Module (EGM) consists of nested grid-based solutions of the prognostic equation for concentration χ , and is similar to that for the potential virtual temperature and specific humidity variables, and includes advection, diffusion, and terms to represent pollutant emission S_χ and chemical reaction R_χ :

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{\delta}{\delta x} \left(K_\chi \frac{\delta\chi}{\delta x} \right) + \frac{\delta}{\delta y} \left(K_\chi \frac{\delta\chi}{\delta y} \right) - \left(\frac{\delta\sigma}{\delta z} \right) \cdot \frac{\delta}{\delta\sigma} (\omega'\chi') + S_\chi + R_\chi$$

The Lagrangian Particle Module (LPM) can be used on the innermost nest for selected point sources to allow a more detailed account of near-source effects, including gradual plume rise and near-source dispersion.

In the vertical direction, particle position is updated using:

$$\frac{d\sigma_{particle}}{dt} = \sigma^* + \sigma^{*'} + \sigma_p^{*'}$$

where $\sigma_{particle}$ is the particle position in terrain following coordinate σ^* , is the mean ambient vertical velocity, $\sigma^{*'}$ is perturbation of vertical velocity due to ambient turbulence, $\sigma_p^{*'}$ is perturbation of vertical velocity due to plume rise effects.

In order to calculate total pollutant concentration for use in chemistry calculation and time-averaging, particles are converted to concentration at grid points of the EMG using the equation for concentration increment of a particle at a grid point:

$$\Delta\chi = \frac{\Delta m}{2\pi_c\sigma_y^2\Delta z} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma_y^2}\right) \quad (2).$$

The model takes into account photochemical reactions, dry and wet deposition, urban development, terrain and can be adapted for real-time modeling.

In the technical description of the model [31], it is noted that the model consists of plugins, each of which is responsible for the influence of certain parameters. There is also a fairly detailed block diagram describing the connection sequence for each of the modules, as well as a list of numerical methods used to perform calculations on the model.

This approach to identify the source of pollution was used in Karabash, Chelyabinsk region, Russia [32].

Most of the TAPM publications were used for Southeast Asia and Australia regions [33–36]. The calculation accuracy has been improved using TAMP with the chemical transport model (CTM) [35].

The first serious attempts to account urban building were made in parametrized semi-empirical models developed since 2000, such as OSPM [37], SIRANE [38] or ADMS-URBAN

[39]. Street-scale systems were applied in Madrid [40].

Computational Fluid Dynamics models. Computational Fluid Dynamics (CFD) models are able to explicitly resolve complex air currents and dispersions induced by urban obstacles using this resolution over computational domains that range from a fraction to one or two square kilometers [41–44]. CFD-based models use high-resolution emission estimates from microscale emission models. However, for real applications (air quality assessment, network design, micro-level air pollution abatement strategies, etc.) they lack the computing power. It is impossible to use them to simulate long periods.

In a number of studies by Russian scholar [45], the Navier-Stokes equation was used for mathematical modeling of atmospheric aerodynamics and the propagation of pollutants over a complex underlying surface, the Poisson equation was used to take into account the pressure, and the pollutant was described by the diffusion equation, the source was taken to be linear (Karmadon Gorge).

Conclusion

Analysis of mathematical models of atmospheric dispersion showed that the most known modern models are designed to solve narrow problems. To improve the accuracy of calculations, models often include several submodels and form complex systems of software complexes. Many modern models contain elements of various previously studied models. They are hybrid varieties of existing ones. The complication of models by introducing a large number of variable factors and requires significant software resources and training of highly qualified specialists. Thus, new universal software complexes are greatly needed.

The authors thank A.A. Zamyshlyayeva, D.A. Drozin, S.M. Elsakov and S.G. Nitskaya for valuable discussion of the article.

This research was funded by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, government order FENU-2020-0022.

References

1. Weisskopf M., Seals R., Webster T.F. Bias amplification in epidemiologic analysis of exposure to mixtures // *Environmental Health Perspectives*. 2018. V. 126. No. 4. P. 1–8. doi: 10.1289/EHP2450

2. Krupnova T.G., Rakova O.V., Plaksina A.L., Gavrilkina S.V., Baranov E.O., Abramyan A.D. Short communication: Effect of urban greening and land use on air pollution in Chelyabinsk, Russia // *Biodiversitas*. 2020. V. 21. No. 6. P. 2716–2720. doi: 10.13057/biodiv/d210646
3. Simo A., Dzitac S., Frigura-Iliasa F.M., Musuroi S., Andea P., Meianu D. Technical solution for a real-time air quality monitoring system // *International Journal of Computers, Communications and Control*. 2020. V. 4. No. 15. P. 1–10. doi: 10.15837/IJCCC.2020.4.3891
4. Idrees Z., Zheng L. Low cost air pollution monitoring systems: A review of protocols and enabling technologies // *Journal of Industrial Information Integration*. 2020. V. 17. No. 1. Article No. 100123. doi: 10.1016/j.jii.2019.100123
5. Forehead H., Huynh N. Review of modelling air pollution from traffic at street-level – The state of the science // *Environmental Pollution*. 2018. V. 241. P. 775–786. doi: 10.1016/j.envpol.2018.06.019
6. Che W., Frey H.C., Fung J.C.H., Ning Z., Qu H., Lo H.K., Chen L., Wong T.-W., Wong M.K.M., Lee O.C.W., Carruthers D., Cheung F., Chan J.W.M., Yeung D.W., Fung Y.H., Zhang X., Stocker J., Hood C., Hohenberger T.L., Leung K.W., Louie P.Y.K., Li A.T.Y., Sun L., Wei P., Li Z., Zhang Y., Wang M., Shen Q., Huang W., Lee E., Patwary A., Lei X., Cheng S., Hossain M.S., Tang K.T.J., Lao X.Q., Leung R., Chan D., Li Y., Yuan Z., Lau A.K.H. PRAISE-HK: A personalized real-time air quality informatics system for citizen participation in exposure and health risk management // *Sustainable Cities and Society*. 2020. V. 54. Article No. 101986. doi: 10.1016/j.scs.2019.101986
7. Sliggers J. The CAR Model: Calculation of air pollution from road traffic, a calculation method for the determination of air quality in city streets in the Netherlands // *Air pollution modeling and its application*. 1992. V. 17. P. 39–48.
8. Hoek G., Beelen R., Hoogh K., Vienneau D., Gulliver J., Fischer P., Briggs D. A review of land-use regression models to assess spatial variation of outdoor air pollution // *Atmospheric Environment*. 2008. V. 42. P. 7561–7578. doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.05.057
9. Vienneau D., Hoogh K., Briggs D. A GIS-based method for modelling air pollution exposures across Europe // *Science of the Total Environment*. 2009. V. 408. P. 255–266. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.09.048
10. Britter R., Hanna S. Flow and dispersion in urban areas // *Annual Review of Fluid Mechanics*. 2003. V. 2003. P. 469–496. doi: 10.1146/annurev.fluid.35.101101.161147
11. Chen F., Kusaka H., Tewari M., Bao J., Hirakuchi H. Utilizing the coupled WRF/LSM/Urban modeling system with detailed urban classification to simulate the urban heat island phenomena over the Greater Houston area // *Fifth Symposium on the Urban Environment*. 2004. P. 9–11.
12. Tao Z., Santanello J.A., Chin M., Zhou S., Tan Q., Kemp E.M., Peters-Lidard C.D. Effect of land cover on

atmospheric processes and air quality over the continental United States – a NASA Unified WRF (NU-WRF) model study // *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2013. V. 13. P. 6207–6226. doi: 10.5194/ACP-13-6207-2013

13. Wang K., Yahya K., Zhang Y., Wu S.-Y., Grell G. Implementation and initial application of a new chemistry-aerosol option in WRF/Chem for simulation of secondary organic aerosols and aerosol indirect effects // *Atmospheric Environment*. 2015. V. 115. P. 716–732. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.12.007

14. Yahya K., Glotfelty T., Wang K., Zhang Y., Nenes A. Modeling regional air quality and climate: improving organic aerosol and aerosol activation processes in WRF/Chem version 3.7.1 // *Geoscientific Model Development*. 2017. V. 10. P. 2333–2363. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.12.007

15. Zhang Y., Jena C., Wang K., Paton-Walsh C., Guerette E., Utembe S., Silver J.D., Keywood M. Multiscale applications of two online-coupled meteorology-chemistry models during recent field campaigns in Australia, Part I: Model description and WRF/Chem-ROMS evaluation using surface and satellite data and sensitivity to spatial grid resolutions // *Atmosphere*. 2019. V. 10. No. 4. Article No. 189. doi: 10.3390/ATMOS10040189

16. Methodology for calculating concentrations in atmospheric air of harmful substances contained in the emissions of enterprises (OND-86). Leningrad: Hydrometeoizdat, 1987. 93 p. (in Russian).

17. About the approval of methods of calculations of dispersion of emissions of harmful (polluting) substances in atmospheric air. Moskva: Rostekhnadzor, 2017. 110 p. (in Russian).

18. Genixovich E.L. The main directions of improvement of the normative document OND-86 on calculation of dispersion in the atmosphere of emissions of pollutants. Sankt-Peterburg: NPK “Atmosfera” pri GGO im. A.I. Voejkova, 2002. 24 p. (in Russian).

19. Gifford F.A. Turbulent diffusion typing schemes: A review // *Nuclear Safety*. 1976. V. 17. No. 1. P. 68–86.

20. IAEA-TECDOC-379. Atmospheric dispersion models for application in relation to radionuclide releases. International Atomic Energy Agency, 1986. 138 p.

21. Byzova N.L., Garger E.K., Ivanov V.N. Experimental studies of atmospheric diffusion and calculations of impurity scattering. Leningrad: Hydrometeoizdat, 1991. 278 p. (in Russian).

22. Byzova N.L., Ivanov V.N., Garger E.K. Turbulence in the boundary layer of the atmosphere. Leningrad: Hydrometeoizdat, 1989. 262 p. (in Russian).

23. Bepalov M.S. Modeling of impurity propagation in the atmosphere as a tool for air protection activities // *Problemy ekologicheskogo monitoringa i modelirovaniya ekosistem*. 2016. V. XXVII. No. 1. P. 74–85 (in Russian).

24. Abril G.A., Diez S.C., Pignata M.L., Britch J. Particulate matter concentrations originating from industrial and urban sources: Validation of atmospheric dispersion

modeling results // *Atmospheric Pollution Research*. 2016. V. 7. No. 1. P. 180–189. doi: 10.1016/j.apr.2015.08.009

25. Hapidin D.A., Saputra C., Maulana D.S., Munir M.M., Khairurrijal K. Aerosol chamber characterization for commercial particulate matter (PM) sensor evaluation // *Aerosol and Air Quality Research*. 2019. V. 19. No. 1. P. 181–194. doi: 10.4209/aaqr.2017.12.0611

26. Tripathy S., Tunno B.J., Michanowicz D.R., Kinnee E., Shmool J.L.C., Gillooly S., Clougherty J.E. Hybrid land use regression modeling for estimating spatio-temporal exposures to PM_{2.5}, BC, and metal components across a metropolitan area of complex terrain and industrial sources // *Science of the Total Environment*. 2019. V. 673. P. 54–63. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.453

27. Yau K.-H., The J. A distributed computing solution for CALPUFF // *Air Pollution*. 2007. V. 101. P. 129–134. doi: 10.2495/AIR070131

28. Murguia W., Pagans E., Barclay J., Scire J. Case study: A comparison of predicted Odour exposure levels in barcelona using CALPUFF lite, CALPUFF NoObs and CALPUFF Hybrid model // *Chemical Engineering Transactions*. 2014. V. 40 (Special Issue). P. 31–36. doi: 10.3303/cet1440006

29. Shubbar R., Lee D.I., Gzar H.A., Rood A.S. Modeling air dispersion of pollutants emitted from the daura oil refinery, Baghdad-Iraq using the CALPUFF modeling system // *Journal of Environmental Informatics Lettes*. 2019. V. 2. No. 1. P. 28–39. doi: 10.3808/jeil.201900014

30. Hurley P.J., Physick W.L., Luhar A.K. TAPM: A practical approach to prognostic meteorological and air pollution modelling // *Environmental Modelling and Software*. 2005. V. 20. No. 6. P. 737–752. doi: 10.1016/j.envsoft.2004.04.006

31. Hurley P. TAPM V4. User Manual // CSIRO Marine and Atmospheric Research Internal Report. 2008. No. 5. 35 p.

32. Pollard A.S., Williamson B.J., Taylor M., Purvis W.O., Goossens M., Reis S., Aminov P., Udachin V., Osborne N.J. Integrating dispersion modelling and lichen sampling to assess harmful heavy metal pollution around the Karabash copper smelter, Russian Federation // *Atmospheric Pollution Research*. 2015. V. 6. No. 6. P. 939–945. doi: 10.1016/J.APR.2015.04.003

33. Jinsart W., Sripraparkorn C., Siems S.T., Hurley P.J., Thepanondh S. Application of the air pollution model (TAPM) to the urban airshed of Bangkok, Thailand // *International Journal of Environment and Pollution*. 2010. V. 42. No. 1. P. 68–84. doi: 10.1504/IJEP.2010.034227

34. Kay M. The application of TAPM for site specific wind energy forecasting // *Atmosphere*. 2016. V. 7. No. 2. Article No. 23. doi: 10.3390/atmos7020023

35. Bang H.Q., Duc H., Vu K., Hien T.T. Photochemical smog modelling using the air pollution chemical transport model (TAPM-CTM) in Ho Chi Minh City, Vietnam // *Environmental Modeling and Assessment*. 2019. V. 24. No. 3. P. 295–310. doi: 10.1007/s10666-018-9613-7

36. Vu K.H.N., Pham T.T.N., Ho B.Q., Nguyen T.T., Nguyen H.T.T. Air emission inventory and application TAPM-AERMOD models to study air quality from 34 ports in Ho Chi Minh City // *Science & Technology development journal*. 2018. V. 2. No. 2. P. 97–106. doi: 10.32508/stdjsee.v2i2.498
37. Berkowicz R. OSPM – a parameterised street pollution model // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2000. V. 65. P. 323–331.
38. Soulhac L., Salizzoni P., Mejean P., Didier D., Rios I. The model SIRANE for atmospheric urban pollutant dispersion; PART II, validation of the model on a real case study // *Atmospheric Environment*. 2012. V. 49. P. 320–337. doi: 10.1016/J.ATMOSENV.2011.11.031
39. Sabatino S., Buccolieri R., Pulvirenti B., Britter R. Flow and pollutant dispersion in street canyons using FLUENT and ADMS-Urban // *Environmental Modeling & Assessment*. 2008. V. 13. No. 3. P. 369–381. doi: 10.1007/S10666-007-9106-6
40. Gmez-Losada A., Santos F.M., Gibert K., Pires J.C.M. A data science approach for spatiotemporal modelling of low and resident air pollution in Madrid (Spain): Implications for epidemiological studies // *Computers, Environment and Urban Systems*. 2019. V. 75. P. 1–11. doi: 10.1016/j.compenvurbsys.2018.12.005
41. Parra M.A., Santiago J.L., Martin F., Martilli A., Santamaria J.M. A methodology to urban air quality assessment during large time periods of winter using computational fluid dynamic models // *Atmospheric Environment*. 2010. V. 44. No. 17. P. 2089–2097. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.03.009
42. Buccolieri R., Salim S.M., Leo L.S., Di Sabatino S., Chan A., Ielpo P., de Gennaro G., Gromke C. Analysis of local scale tree-atmosphere interaction on pollutant concentration in idealized street canyons and application to a real urban junction // *Atmospheric Environment*. 2011. V. 45. No. 9. P. 1702–1713. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.12.058
43. Gómez-Losada A., Santos F.M., Gibert K., Pires J.C.M. A data science approach for spatiotemporal modelling of low and resident air pollution in Madrid (Spain): Implications for epidemiological studies // *Computers, Environment and Urban Systems*. 2019. V. 75. P. 1–11. doi: 10.1016/j.compenvurbsys.2018.12.005
44. Sanchez B., Santiago J.L., Martilli A., Martin F., Borge R., Quaassdorff C., de la Paz D. Modelling NO_x concentrations through CFD-RANS in an urban hotspot using high resolution traffic emissions and meteorology from a mesoscale model // *Atmospheric Environment*. 2017. V. 163. P. 155–165. doi: 10.1016/j.atmosenv.2017.05.022
45. Kamenetsky E.S., Radionoff A.A. Aerodynamics of mountain valleys with varying cross sections // *Boundary-Layer Meteorology*. 1999. V. 91. No. 2. P. 191–197.

Bioassay as a method of integral assessment for remediation of oil-contaminated ecosystems

© 2022. E. V. Morachevskaya¹ ORCID: 0000-0002-7176-4767

L. P. Voronina^{1,2} ORCID: 0000-0003-1917-7490

¹Lomonosov Moscow State University,

1–12, Leninskie Gory, Moscow, Russia, 119991,

²Centre for Strategic Planning of FMBA of Russia,

10–1, Pogodinskaya St., Moscow, Russia, 119121,

e-mail: Luydmila.voronina@gmail.com

The development of new technologies and improvement of existing ones for the restoration of oil-contaminated lands, the neutralization and disposal of oil drilling waste are important measures to solve environmental problems. Bioassay is successfully used to determine the danger of pollution of environmental objects by oil and oil industry wastes. With the help of biotests, it is possible to assess the state of contaminated objects, which is not always possible to do by chemical-analytical methods, considering the complex chemical composition of petroleum hydrocarbons. An analytical review confirms the need to develop a biotesting system to assess the state of ecosystem components in the event of oil pollution and to determine the effectiveness of measures to restore them. Taking into account the nature of the pollution, presented in the article by a number of provisions on the chemical characteristics of petroleum hydrocarbons and the duration of the recovery processes, bioassay should be carried out at each stage of the reclamation process, in dynamics. Determination of the degree of neutralization of contaminated objects consists in a step-by-step transfer of the hazard level from a higher class to a lower one. Bioassay, in this case, remains a mandatory method for determining the total toxicity. In the course of sample preparation for biotesting, it is advisable to consider the possibility of increasing the bioavailability of hydrocarbon components. A prerequisite for the use of biotesting is the use of eluate and contact approaches. The main methods that can be included in the abbreviated scheme for determining the efficiency of remediation of oil-contaminated objects can be considered the method of biotesting using hydrobionts in the eluate (water extract) and phytotesting performed using the contact and eluate approaches. The battery of biological tests included in the extended scheme should be developed taking into account the specific case, taking into account the specifics of the ecosystem components, soil and climatic conditions, the methods of reclamation used, etc. The strategy for the development of biotesting is closely related to the solution of issues on the assessment of the real danger of oil pollution and the neutralization of oil drilling waste, which are among the priority ones.

Keywords: bioassay, phytoassay, drilling slurries, reclamation, hazard class.

УДК 351.777.61;632.95.024.4

Биотестирование как способ интегральной оценки приёмов рекультивации загрязнённых нефтью экосистем

© 2022. Е. В. Морачевская¹, к. б. н., в. н. с.,

Л. П. Воронина^{1,2}, д. б. н., в. н. с.,

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119991, Россия, г. Москва, Воробьёвы горы, д. 1, стр. 12,

²Центр стратегического планирования и управления
медико-биологическими рисками здоровью ФМБА,

119121, Россия, г. Москва, ул. Погодинская, д. 1, стр. 1.,

e-mail: Luydmila.voronina@gmail.com

Разработка новых и совершенствование существующих технологий по восстановлению нефтезагрязнённых земель, обезвреживание и утилизация нефтебуровых отходов – важные меры по решению экологических проблем. Биотестирование успешно применяется для определения опасности загрязнения объектов окружающей среды нефтью и отходами нефтяной промышленности. С помощью биотестов можно оценить состояние загрязнённых объектов, что не всегда возможно сделать химико-аналитическими методами, учитывая сложный химический состав

нефтяных углеводородов. Аналитический обзор подтверждает необходимость разработки системы биотестирования для оценки состояния компонентов экосистемы в случае нефтезагрязнения и определения эффективности мер по их восстановлению. Принимая во внимание характер загрязнения, представленный в статье рядом положений по химической характеристике нефтяных углеводородов и длительность процессов восстановления, биотестирование следует проводить на каждом этапе процесса рекультивации, в динамике. Определение степени обезвреживания загрязнённых объектов заключается в поэтапном переводе уровня опасности из более высокого класса в более низкий. Биотестирование, в данном случае, остаётся обязательным методом определения суммарной токсичности. В ходе пробоподготовки образца для биотестирования целесообразно рассмотреть возможность увеличения биодоступности углеводородных компонентов. Обязательным условием применения биотестирования является использование элюатного и контактного подходов. Основными методами, которые могут входить в сокращённую схему определения эффективности рекультивации нефтезагрязнённых объектов, можно считать метод биотестирования с использованием гидробионтов в элюате (водная вытяжка) и фитотестирование, выполненное с применением контактного и элюатного подходов. Батарея биологических тестов, входящих в расширенную схему, должна быть разработана с учётом конкретного случая, учитывая специфику компонентов экосистемы, почвенно-климатических условий, используемых способов рекультивации и др. Стратегия развития биотестирования теснейшим образом связана с решением вопросов по оценке реальной опасности нефтяных загрязнений и обезвреживанию нефтебуровых отходов, относящихся к числу приоритетных.

Ключевые слова: биотестирование, фитотестирование, отходы нефтедобывающей промышленности, рекультивация, класс опасности, экотоксикология.

According to the official statistics of the Ministry of Energy of Russia, the level of oil production in 2020 amounted to 512.8 million tons [1]. The process of self-cleaning of natural objects takes quite a long time, especially in extreme climatic conditions [2]. In this case, a special protective function is assigned to soils, in connection with which the use of biotesting methods for assessing the integral toxicity of soil samples is an urgent issue.

Monitoring and control of the remediation process is important at all stages, and assessment of the state of oil-contaminated soils is possible using biological methods. When carrying out biotesting, it is necessary to take into account specific methodological nuances, which are not always clearly spelled out in the methodological recommendations. For example, the death of *Daphnia* in a water extract from the waste, established within 48 hours, may not exceed 10%, but the morphological state of the test object indicates a significant negative impact: individuals of *Daphnia* are smaller than in the control test, their trophic activity is minimal, and only with a longer exposure (96 h) leads to the death of the test organism [3].

The system of biotesting methods for assessing the effectiveness of methods for reclamation of soil contaminated with oil and waste from the oil industry, first of all, includes a set of biotests recommended by the regulatory document for determining the hazard class of waste (SanPiN 2.1.7.1386-03), but even for them there are nuances that associated with the specificity of the pollutant, which should be paid attention to.

The toxicity of soils, determined by the phytotesting method, directly in the soil is higher than the toxicity of aqueous extracts from the

same soils [4]. The purpose of the review is to summarize the available experimental data on the effectiveness of using biotesting methods to establish toxicity in environmental objects during the remediation of oil-contaminated ecosystem components.

Objects and research methods

This review uses publications of both domestic and foreign authors (57 sources), covering the time period from 2000 to 2021. Relevance in information search was obtained by accessing the following scientific search engines: Russian scientific electronic library eLIBRARY.RU, Google scholar, Scopus/ScienceDirect. Foreign scientific electronic resources: Elsevier, Springer, ResearchGate, PubMed, Mendeley were searched by keywords and phrases: “bioassay”, “drilling slurries”, “reclamation”, “pollution of oil products”, “bioassay of oil-contaminated soils”.

Chemical components of oil affecting the toxicity of oil-contaminated samples

Petroleum hydrocarbons, represented by persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), have a serious impact on the environment, polluting soil and water, and pose a threat to both humans and ecosystem components as a whole [5]. Of the entire list of PAHs, as a rule, only benzo[a]pyrene is standardized, which is a carcinogen and belongs to the 1st hazard class. However, this PAH has poor solubility, and chemically more active and readily soluble PAHs are not taken into account in Russian regulatory documents

[6]. Thus, the toxicity of petroleum products is determined by the hydrocarbon composition, and the toxicity of a mixture of hydrocarbons is higher than that of its individual components [7]. On the one hand, these provisions force the development of biotesting methods that allow determining possible toxic effects [8] and, on the other hand, resort to the use of sample preparation techniques for biotesting with possible preliminary dissolution of the organic compounds present, thereby increasing the toxicity index of the sample [9].

Alkanes, naphthenes and aromatic components can be processed by microorganisms, and the lighter fractions of these compounds can be completely degraded. Cyclic hydrocarbons are heavier fractions that are resistant to bacterial attack [10]. In connection with these provisions on the characterization of hydrocarbon pollution, the battery of biotests is expanding, bacterial test systems are widely used [11]. In addition to hydrocarbon pollution, during accidental oil spills, readily soluble mineral salts are often supplied to the soil, which are present in crude oil in the composition of formation waters and can also have a negative impact on biogeocenoses [12, 13].

The study of the composition of organic compounds contained in oil sludge, which is necessary to determine the toxicity of these samples [13], can be performed at the final stage, based on the results of biotesting, which will significantly reduce the time and financial costs for the chemical analysis of hydrocarbons.

Bioassay as a stage of control of efficiency of recultivation of oil-contaminated areas

In soil remediation, the following methods are used: mechanical, physicochemical, agrotechnical, microbiological, phytomeliorative [14]. The goal of reclamation is to reduce the oil content in soil and water to safe concentrations. Land reclamation should be carried out in accordance with Russian State Standard GOST R 57447-2017 in two main stages: technical and biological [15]. This indicator acts as the main and fundamental criterion after reclamation and other restoration work [16]. Determination of the mass fraction of petroleum products in soils according to the regulatory document PND F 16.1:2.2.22-98 is relevant, but the expediency of referring to this indicator is justified provided that the main volumes of the liquid fraction of petroleum products are removed, in cases of monitoring the effectiveness of reclamation, de-

termining further stages of disposal of contaminated samples or the way of operation contaminated object. When quantitatively assessing the level of oil pollution, the fluorimetric method is widely used using the Fluorat-02 liquid analyzer (PND F 16.1: 2.21-98), as well as the methods of gas and gas-liquid chromatography [17].

Another widespread and promising reclamation technology is bioremediation. It is a process in which bacteria, fungi and plants decompose, transform and help remove pollutants while maintaining the integrity of the ecosystem. An increase in microbial density through the introduction of organic substances (compost, sewage sludge, etc.), promotes the acceleration of the decomposition of pollutants. Bioremediation can be carried out using biostimulation of aboriginal microflora or by introducing specialized microbial preparations designed to cleanse polluted ecosystems [18]. Preparations, ameliorants and materials used in this technology are preliminarily evaluated in laboratory conditions using biotest cultures [19].

Not all chemically hazardous compounds can be known, and their metabolites can be formed during biogeochemical processes [20]. At present, biotesting is widely used to control natural environments when justifying the permissible exposure to pollutants [21]. Determination of the degree of neutralization of contaminated objects consists in a step-by-step transfer of the hazard level from a higher class to a lower one [22]. Obviously, to determine the dynamics of the hazard level of oil pollution of ecosystem components, one can use biological tests included in the scheme for the experimental determination of the hazard class of waste (methods of biotesting on hydrobionts and in phytotest mentioned in the regulatory document SP 2.1.7.1386-03). According [23], most of the names of drill cuttings generated during oil production belong to the fourth class of hazard to the environment, and waste from the production of petroleum products belongs to the third class. This paradoxical information on individual components is in no way consistent with serious environmental disturbances, which once again emphasizes the relevance of choosing additional biotesting methods and revising the criteria for an adequate assessment of the state of the polluted environment (water, soil) with their help. It seems possible to use a reduced and extended biotesting scheme for an integrated assessment of the remediation of ecosystem components. The abbreviated scheme has a strictly limited number of tests (2–3 biotests). Taking into ac-

count the specifics of oil pollution, it is important that this limited set of tests be performed taking into account the necessary sample preparation and/or methodological approach: in an aqueous medium using a water extract – eluate approach; in a solid sample (for example, oil-contaminated soil) – the contact approach.

The expediency of a combination of eluate and contact biotesting

It is important to take into account that biotesting in an aqueous extract can be accompanied by significantly underestimated results in determining the degree of toxicity, while substrate biotesting allows a more complete assessment of the level of contamination. The main advantage of direct contact is that there is an interaction between the soil and the experimental test organisms, which increases the bioavailability of the contaminant. It is the use of the contact approach in biotesting increases the probability of accounting for presence of heavy metals in oil sludge increasing its toxicity. In this connection, the comparative analysis of phytotoxicity established using different approaches (eluate and applicate) differs significantly [24].

A comparative analysis of the sensitivity of two approaches (contact and eluate) in determining the toxicity of excess activated sludge of biological treatment of oily wastewater is presented [25]. Biotesting using radish (*Raphanus sativus* L.) and watercress (*Lepidium sativum* L.) seeds showed that aqueous sludge extracts at concentrations of 100, 50, and 25% were non-toxic. During testing by the contact method, directly on the sludge, a suppression of seed germination (100% phytotoxicity) was observed.

Contact tests, in contrast to eluate tests, can increase the bioavailability of pollutants and, thus, increase the toxicity index. The use of substrate bioassay, which provides direct contact of the tested organism with the test sample, allows one to establish the level of cumulative exposure from pollutants present in solid substrates [26].

The use of aquatic organisms to assess the toxicity of oil-contaminated objects

The essence of the biotesting method is to determine the effect of toxicants on specially selected test organisms with a sensitivity established under standard conditions with the registration of various behavioral, physiological, or biochemical parameters (test reactions) [27].

Although biotests fail to identify specific toxic compounds, the combination of various test systems used is indicative to determine the ecotoxicity of soils, both contaminated with oil hydrocarbons and those that have been reclaimed [9].

There is evidence that the biotesting method makes it possible to record the toxic effect of aqueous filtrates of oil-contaminated peat, even in cases where the oil content is not detected by instrumental methods (IR spectrophotometry) [28].

In cases where there is a danger of oily products entering water bodies, the use of aquatic organisms in biotesting is justified. Moreover, it should be borne in mind that along with the risk of migration of pollutants into groundwater, lateral washout into water bodies can also occur.

One of the most common test cultures used in ecotoxicological research is *Daphnia magna* Straus. It is a sensitive test organism that reacts sensitively to the presence of oil products of various fractions and mass concentrations in water [29]. The test response was observed in the range of concentrations of oil products from 0.012 to 200 mg/dm³ [30]. *D. magna* was most affected by the heaviest oil fractions of petroleum products. 100% reaction to the effects of a toxicant during the first hour from the moment of the experiment was observed at a kerosene concentration of 20 mg/dm³, oily waste – 0.45 mg/dm³. Biotesting of drill cuttings and drilling mud using daphnia showed that both toxicants in the concentration range of 1.0–2.0 g/L are toxic, and only the content of 0.5 g/L in water did not have a negative effect on the vital activity of crustaceans. An increase in exposure to 25 days (chronic experiment) increased the negative effect of drill cuttings on daphnia, and at the maximum concentration for 10 days, all individuals died. By the end of the experiment, the death of daphnia at a concentration of 1.0 and 0.5 g/L was 50 and 10%, respectively [31].

The death of 50% daphnia was observed at a concentration of 0.25 mL/L of heating oil, 1.3 mL/L of diesel fuel and 5.5 mL/L of aviation gasoline. Oil was characterized by a sufficiently high toxicity for cladocerans; the death of 50% of test objects was recorded at a concentration of 0.86 mL/L. The minimum inoperative were $6.1 \cdot 10^{-3}$ mL/L of fuel oil, $3.7 \cdot 10^{-2}$ mL/L of diesel fuel, 0.53 mL/L of aviation gasoline and $1.8 \cdot 10^{-3}$ mL/L of oil [32].

In an experiment with the removal of oil-contaminated soil from lakes, an improvement in the ecological state of water bodies was observed, which affected the life of *D. magna*. After cleaning the lake, neither acute nor chronic lethal ef-

fect on *D. magna* was observed, the survival rate of crustaceans in an acute experiment (4 days) was 100%, in a chronic one (30 days) – slightly (by 10%) below the control or at the control level [33].

Based on the results of biotesting on the *D. magna* test culture, it was found that the actual level of harmless concentrations of oil products dissolved and dispersed in natural water at sampling points within the oil pollution spot on the Serebryanaya Volozhka channel (Astrakhan, Russia) is 1.4–1.5 times lower than the MPC for oil products for fishery water bodies [34].

Paramecium caudatum Ehrenberg is another crop used in the experimental determination of the hazard class of waste and for biotesting samples contaminated with oil and oil products. In a series of experiments on the impact of crude oil from the Luginetskoye field, the number of freshwater ciliates of the *P. caudatum* species was determined in laboratory conditions for 18 days until 50% mortality was established [35]. These changes in the number of ciliates show that all the concentrations of crude oil used in the experiment (50, 100 and 200 mg/L) cause an increase in the number of paramecia on certain days of observation and reduce their number. For ciliates at a concentration of 50 mg/L, the mortality rate of 50% of individuals was established on 18 days of observation, at a concentration of 75 mg/L – on 12 days, with the introduction of 100 mg/L and 200 mg/L of oil – on 6 and 5 days, respectively. Due to the high sensitivity, this test culture and the possibility of automatic fixation of the death of *P. caudatum* [36], the reproducibility of the results significantly increases, which makes this method very promising. Another indicator of toxicity when using the biotesting method with a culture of Paramecia can be the chemotaxis reaction based on the ability of ciliates to move in the direction or from the source of chemical exposure. Intact paramecium was placed in a clean drop of water connected to the second drop of a suspension of oil-contaminated soils. On day 1, the control individuals were almost evenly distributed in both drops of water; later they were concentrated in one of the drops of pure water [37].

The problem of secondary pollution often arises after the remediation of oil spill lands. The obtained results of secondary pollution showed that the adsorptive preservation of oil in the soil increases its toxicity, and this has a detrimental effect on living organisms and on the state of the soil as a whole. Changes in the survival rate of *P. caudatum* ciliates were studied at different

periods of storage of samples of extracts from soils with different periods of oil pollution. It was found that with prolonged conservation of oil-contaminated soils (up to 6 months), the survival rate of ciliates decreased, and the toxicity of aqueous extracts increased [38].

It is known that one of the regularities of the toxic effect of oil pollution on protozoa is the alternation of suppression and stimulation of their biological functions. The stimulating effect of a potentially toxic substance is provided due to the mobilization of the body's reserve resources, and if the negative effect does not exceed this adaptive resource, then the stimulation can persist for a long time [39].

The test using a representative of the simplest – ciliary ciliates tetrahymen (*Tetrahymena pyriformis* Ehrenberg) is now widespread and generally accepted, convenient in cultivation and testing. Due to the fact that the ciliate is both a cell and an organism, it is possible to assess the effect of toxicants both at the cellular level and at the highest level of organization [40].

Thus, among the considered tests using aquatic organisms, especially in cases associated with oil pollution and potentially possible migration pollution of waters, cultures of *D. magna*, *P. caudatum*, *T. pyriformis* can be recommended for assessing toxicity at all stages of work on recultivation of oil-contaminated areas.

Use of higher plants for toxicity assessment of oil-contaminated facilities

One of the available methods of biotesting contaminated soils is phytotesting – diagnostics using plant organisms [41]. Phytotesting makes it possible to assess the total pollution, i. e., not only oil, but also from other by-substances that pollute the soil during oil production [42]. An express phytotest was proposed to measure the germination of seeds of white clover (*Trifolium repens* L.) [43]. The phytotest was developed on the example of a gray forest soil contaminated with diesel fuel or copper(II), and tested in the course of many years of experiments on the adsorption bioremediation of oil-contaminated soils. The sensitivity of the proposed method is quite high, since it can record a 10% increase in phytotoxicity of oil-contaminated soil at a concentration of the total amount of petroleum hydrocarbons of 1–5 g/kg, which is close to their MPC (1 g/kg) for reclaimed technogenic soils.

Considering that the germination of plant seeds in oil-contaminated soil is mainly determined by the availability of water and oxygen for

them, and not by the toxicity of oil [44], plants that are sensitive to this pollution are used as test cultures. For oil products and PAHs, these can be seeds of *Lactuca sativa* L., *Sorghum saccharatum* L., and *Sinapis alba* L. [27]. It was found that the rate of decrease in the content of petroleum hydrocarbons at subsequent stages of the recovery process correlates with the level of phytotoxicity, and therefore, these crops can be used to assess toxicity at all stages of bioremediation of soil contaminated with diesel fuel [21, 45].

The effect of oil on plants during soil contamination can be divided into direct toxic (stimulating) effect of hydrocarbons and other substances contained in oil, and indirect, in which changes in soil properties and transformation of the soil microbial community are possible [46]. Therefore, to assess the toxicity of samples with oil pollution, it is advisable to include in the phytotesting scheme, in addition to laboratory express methods, long-term chronic (vegetation) experiments.

In long-term experiments, when determining the degree of pollution impact on plants, a combination of factors influencing the bioavailability of pollutants is reflected. For example, as the concentration of oil increases, as well as in soil without plants, the number of saprotrophic micromycetes increases in the rhizosphere and on the surface of plant roots (rhizoplane); however, in the zone of the rhizosphere and rhizoplane this increase is more significant [47].

The discrepancies in the results of assessing the toxicity of oil by the phytotesting method can be dictated by the lack of a unified control, i. e., the changes are associated with the activity of the substrate into which this pollutant enters. Evaluation criteria should be at least two indicators: seed germination and plant growth at the juvenile stage. Germination depends on the internal energy of the plant's seed. Phytotesting methods based on the response of plants to the negative impact of pollutants are capable of providing reliable information about the quality of soils, have high sensitivity, versatility, integrity, and simplicity [41, 48].

Phytotesting carried out using the test of the culture of cress (*Lepidium sativum* L.) made it possible to establish patterns in the change in the level of pollution and the state of oil-contaminated substrate during reclamation work using sorbents [49]. Oil was added to the soil at concentrations of 1, 5, and 10% of its mass. During the entire study period, in variants with the use of sorbents, a tendency to an increase in the biometric parameters of watercress seedlings

was observed. A vivid example of the effective use of phytotesting in the recovery of highly oil-contaminated soils is the results of studies of samples taken from lagoons-settling tanks using six species of higher plants: *Secale cereal* L., *Lactuca sativa* L., *Zea mays* L., *Lepidium sativum* L., *Triticum vulgare* L., and *Brassica oleracea* L. [9]. In the ecotoxicological analysis, two test parameters were investigated: seed germination and root length. The phytotesting results were compared with the results for acute toxicity according to other biotests: with luminescent bacteria *Vibrio fischeri*, ciliated protozoa *Spirostomum ambiguum* Ehrenberg, with newborn freshwater crustaceans ostracods *Heterocypris incongruens* Ramdohr. The comparability of the results, emphasize that during biogeochemical processes in the soil, more toxic metabolites or compounds can be formed.

Analysis of literature data confirms that phytotesting can be successfully used to detect oil pollution. It is important to use test cultures that are most sensitive to this type of contamination.

Use of additional analyzes to assess the toxicity of oil-contaminated objects

There is growing interest in the inclusion of several toxicity tests during remediation at the same time (with a battery of different analyzes), for a more complete ecotoxicological assessment of contaminated soils.

Such a search was carried out in an experimental work on the screening of the toxic hazard of oil-contaminated bottom sediments, in which the authors used the eluate test for *P. caudatum* in conjunction with the contact test for crustaceans *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg and *Hyalella azteca* Saussure [50]. A group of authors has developed a test system consisting of the microbial strain *Pseudomonas putida* [51]. In another work [52], it is proposed to use the gram-positive bacterium *Bacillus pumilus* KM-21 as a test culture to determine the toxicity of HM and the possibility of this method for assessing the toxicity of oil waste. The authors of [53] propose to use three test objects for ecotoxicological assessment: hydrobionts (*D. magna*), soil microorganisms (soil respiration), and higher plants (*Avena sativa*). In world practice, an integral estimate is widely used, calculated taking into account the results of a set of methods used – the Triad approach [54]. This approach, along with biotesting, which reflects the ecotoxicological characteristics, includes methods of chemical

analysis and bioindication parameters taking into account the biological activity and response of microbial communities.

The promising application of biotesting soils and water bodies contaminated with oil and oil products not only with the help of higher plants, but also with the help of a bioluminescent test for photobacteria [55]. The use of these methods, which determine the reducing activity of microorganisms in conjunction with growth tests on bacteria and microalgae, reflects the pollution of water and soil with oil products. The sensitivity of contact and eluate tests using microbial test organisms *V. fischeri* (bioluminescence inhibition test) and *Azomonas agilis* Beijerinck (dehydrogenase activity test) has also been reported [56].

The toxicity found in tests based on the use of direct contact with the sample (applicate testing methods) correlates more closely with the results of physicochemical analyzes. Currently, it is the “tests of direct contact” with the soil, for example, with the earthworms *Eisenia foetida* Michaelsen, the standard test GOST 33036–2014, in which bioindicators are in close contact with toxic substances adsorbed on soil particles, that are quite promising. Soil pollution with oil has a long-term negative effect on soil animals, causing their almost complete elimination in the obligate zone of pollution and a sharp decline in numbers even with weak pollution. The toxic effect of oil on earthworms is determined not only by the intensity of pollution, but also by the morpho-ecological characteristics of certain species and their belonging to different natural and climatic zones [57].

Bioassaying aquatic organisms and higher plants to assess oil pollution are well-studied, but not the only methods. The use of bacteria as test organisms is currently being actively studied due to the fact that these test organisms are highly sensitive to the pollutants under study and grow well in laboratory conditions. These data can be used to create mandatory methods for biotesting oil-contaminated objects and are included in the biotest system, in which the presence of representatives of all the main kingdoms of the living is important: bacteria, fungi, plants and animals.

Conclusions

Despite the fact that there is no universal test system for the determination of all existing toxicants, biotesting as a method of integral assessment is successfully used as a tool for environmental monitoring. Biotesting has a

good potential for evaluating the effectiveness of technologies for cleaning and restoring oil-contaminated components of the ecosystem, which is advisable to carry out in dynamics.

Taking into account the low bioavailability of pollutants (hydrophobic organic toxicants), it is advisable to use eluate and contact biotesting approaches as complementary to each other. To improve the accuracy of biotesting results in the course of determining the toxicity of heterogeneous oily components in combination with other toxicants, the possibility of using sample preparation reagents for dissolving/leaching poorly soluble organic compounds should be considered.

The biotesting system can be represented by reduced (basic version) and extended schemes. To select the battery of biotests used in the abbreviated scheme, it is possible to propose methods using aquatic organisms and plants, which are recommended in environmental and hygienic legislation. Hydrobionts *D. magna* Straus or *P. caudatum* Ehrenberg are sensitive test organisms and are able to diagnose both acute and chronic toxicity of aqueous extracts of oil-contaminated objects. Higher plants *L. sativa* L., *S. saccharatum* L., *A. sativa* L., and *S. alba* L. are widely tested and are used as a test culture for phytotesting oil-contaminated soils. These biotesting methods comply with Russian state standards and methodological recommendations, have a clear execution protocol and are used to assess the effectiveness of reclamation techniques.

The extended research scheme is carried out taking into account the specifics of the contaminated objects, reclamation measures and according to the results obtained in the abbreviated scheme. The extended scheme covers a wide range of tested organisms and their reaction levels: higher plants, soil biota, protozoa, hydrobionts, microorganisms, luminescent bacterial tests, biochemical enzymatic methods, etc. Selection of a complex of sensitive and physiologically different test cultures, determination of informative test indicators, the choice of highly reproducible methods, a summary approach to effective assessment, processing of results, automation of methods are the necessary conditions for the biotesting system to assess the effectiveness of reclamation measures.

To develop a unified strategy for classifying oil pollutants and determining their real hazard, scientific institutions need to establish communication with regulatory organs that are involved in the prevention of environmental hazards.

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number 20-14-50312.

References

1. Ministry of Energy of the Russian Federation [Internet resource] <https://minenergo.gov.ru/node/910> (Accessed: 16.07.2021) (in Russian).
2. Pushkareva M.V., Mai I.V., Seredin V.V., Leybovich L.O., Chirkova A.A., Vekovshina S.A. Environmental assessment of the surrounding area and population health state in the oil production areas in Perm region // Environmental protection in oil and gas complex. 2013. No. 2. P. 40–45 (in Russian).
3. Olkova A.S. Properties and problems of biotesting of aqueous media using certified methods // Voda: khimiya i ekologiya. 2014. No. 10. P. 87–94 (in Russian).
4. Bakina L.G., Bardina T.V., Mayachkina N.V. Methodic approaches of phytoassay of technogenically polluted soils // Environmental problems of the northern regions and ways to solve them: Materialy Mezhdunarodnoy konferentsii. 2004. Part. 1. P. 167–169 (in Russian).
5. Sammarco P.W., Kolian S.R., Warby R.A.F., Bouldin J.L., Subra W.A., Porter S.A. Concentrations in human blood of petroleum hydrocarbons associated with the BP/Deepwater Horizon oil spill, Gulf of Mexico // Arch. Toxicol. 2016. V. 90. P. 829–837. doi: 10.1007/s00204-015-1526-5
6. Khaustov A.P., Redina M.M. Geochemical markers based on concentration ratios of PAH in oils and oil-polluted areas // Geochemistry International. 2017. No. 1. P. 57–67 (in Russian).
7. Smolnikova V.V., Yemelyanov S.A., Dementiyev M.S. Influence of oil hydrocarbons on the environment and ways of sanitation the petropolluted substrata // Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii. 2009. V. 11. No. 1 (6). P. 1378–1380 (in Russian).
8. Leme D.M., Marin-Morales M.A. *Allium cepa* test in environmental monitoring: a review on its application // Mutation Research. 2009. V. 682. No. 1. P. 71–81. doi: 10.1016/j.mrrev.2009.06.002
9. Płaza G., Nalecz-Jawecki G., Ulfig K., Brigmon R.L. The application of bioassays as indicators of petroleum-contaminated soil remediation // Chemosphere. 2005. V. 59. No. 2. P. 289–296. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.049
10. Nazarko M.D., Shcherbakov V.G., Aleksandrova A.V. Prospects for the use of microorganisms for biodegradation of oil-contaminated soils // Izvestiya VUZov. Pishchevaya tekhnologiya. 2004. No. 4. P. 89–91 (in Russian).
11. Juvonen R., Martikainen E., Schultz E., Joutti A., Ahtiainen J., Lehtokari M. A battery of toxicity tests as indicators of decontamination in composting oily waste // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2000. V. 47. No. 2. P. 156–166. doi: 10.1006/eesa.2000.1943
12. Avetov N.A., Arzamazova A.V., Kinzhaev R.R., Trofimov S.Ya., Shishkonakova E.A. Methodic approaches to assessment of oil-polluted lands in middle Priobye region, West Siberia // Problemy agrohimii i ekologii. 2012. No. 3. P. 56–61 (In Russian).
13. Voronina L.P., Ponogaybo K.E. An approach to the choice of bioassay methods for soil research // Agrochemistry. 2021. No. 9. P. 77–81 (in Russian).
14. Bobrenko E., Yugov Ya. Specific aspects of oil-contaminated land reclamation at the oil and gas field // Elektronnyy nauchno-metodicheskiy zhurnal Omskogo GAU. 2018. No. 3 (14). P. 1–13. [Internet resource] <http://e-journal.omgau.ru/images/issues/2018/3/00601.pdf> (Accessed: 16.07.2021) (in Russian).
15. Rogova N.S. Causes of the inefficient reclamation of oil-contaminated lands in Western Siberia // Geocology. 2020. No. 1. P. 82–85 (in Russian).
16. Chuksin I.V. Problems of recultivation of oil-polluted lands // Nauchno-prakticheskiy elektronnyy zhurnal Alley of science. 2020. No. 6 (45). P. 176–181 (in Russian).
17. Kuznetsova T.O. Methods of assessment and control of oil pollution of soils education // Science-production: Materialy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. 2018. V. 2. P. 122–127 (in Russian).
18. Masciandaro G., Macci C., Peruzzi E., Ceccanti B., Doni S. Organic matter–microorganism–plant in soil bioremediation: a synergic approach // Rev Environ Sci Biotechnol. 2013. V. 12. P. 399–419. doi: 10.1007/s11157-013-9313-3
19. Timanov A.S., Ashikhmina T.Ya., Leshchenko A.A., Pogorelskiy I.P., Sharov S.A., Teterin B.B., Lazykin A.G., Filimonova G.V., Ezhov A.V., Permyakov R.G. A biological product with an extended spectrum of biodegradative activity for soil reclamation of the chemical weapons destruction facility “Maradykovsky” // Theoretical and Applied Ecology. 2015. No. 3. P. 61–69 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-3-042-061-069
20. Shen W., Zhu N., Cui J., Wang H., Dang Z., Wu P., Luo Y., Shi C. Ecotoxicity monitoring and bioindicator screening of oil-contaminated soil during bioremediation // Ecotoxicol Environ Saf. 2016. V. 124. P. 120–128. doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.10.005
21. Arzamazova A.V., Kinzhaev R.R., Trofimov S.Ya. Application of spring wheat in phytotesting of oil-polluted soils // Problemy agrohimii i ekologii. 2016. No. 2. P. 47–51 (in Russian).
22. Pozdniakov S.A., Kesler K.E., Voronina L.P. The approach to studying and neutralization petroleum sludge as a part of utilization of sludge pits // Wastes, the reasons for their formation and prospects for use: Sbornik nauchnykh trudov po materialam Mezhdunarodnoy nauchnoy ekologicheskoy konferentsii. Krasnodar: Kubanskiy gosudarstvennyy agrarnyy universitet imeni I.T. Trubilina, 2019. P. 337–339 (in Russian).
23. Federal Classification Catalog of Waste [Internet resource] <https://docs.cntd.ru/document/542600531> (Accessed: 03.05.2021) (in Russian).

24. Pukalchik M.A., Terekhova V.A., Karpukhin M.M., Vavilova V.M. Comparison of eluate and direct soil bioassay methods of soil assessment in the case of contamination with heavy metals // *Eurasian Soil Science*. 2019. No. 4. P. 507–514 (in Russian).
25. Nafikova L.F., Trubnikova L.I., Erokhina N.I., Bogdanova A.R. Phytotoxicity of the sludge of biological treatment of oily wastewater // *Aspirant*. 2017. No. 5. P. 88–92 (in Russian).
26. Božy M. Assessment of phytotoxicity of leachates from landfilled waste and dust from foundry // *Ecotoxicology*. 2020. V. 29. P. 429–443. doi: 10.1007/s10646-020-02197-1
27. Terekhova V.A., Voronina L.P., Kiryushina A.P., Morachevskaya E.V., Kydralievа K.A. Standard algorithm for measuring phytoeffects. Moskva: Scientific Library of the Lomonosov Moscow State University, 2021. 58 p. (In Russian).
28. Kudryavtsev A.A., Mikhailova L.V., Rybina G.E., Gordeeva F.V., Tsulaiya A.M., Znamenzhikov A.N. Study of migration and degradation of oil in peat soil of upland bogs in KHMAO under control of biotesting // *Sibirskiy Ekologicheskii Zhurnal (Siberian Journal of Ecology)*. 2012. No. 6. P. 761–768 (in Russian).
29. Sipulinov R.B., Karagaycheva Yu.V., Shilova N.A., Rogacheva S.M. Estimation the toxicity of oil production waste by biotesting methods // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*. 2015. V. 17. No. 5 (2). P. 695–699 (in Russian)
30. Fomicheva G.P., Kamakin A.M., Fyodorova I.V. Determining the degree of toxicity of natural surface water polluted with oil products by methods numerical chemical analysis and bio-testing // *Vestnik AGTU. Ser.: Rybnoe khozyaystvo*. 2016. No. 4. P. 42–49 (in Russian).
31. Kryuchkov V.N., Kurapov A.A. Assessment of the impact of drilling waste on hydrobionts // *Vestnik AGTU. Ser.: Rybnoe khozyaystvo*. 2012. No. 1. P. 60–65 (in Russian).
32. Lozovoy D.V., Dagurov A.V., Potapov D.S., Stom D.I. Estimation of toxicity of mixtures of non-ionogenic surface-active substances and oil products for *Daphnia* // *Byulleten VSNTs SO RAMN*. 2005. No. 6 (44). P. 146–149 (in Russian).
33. Belskaya M.A., Rybina G.E. Assessment of the toxicity of bottom soils of some lakes of the Nizhnevartovskiy district using *Daphnia magna* Straus // *The youth's view on solving problems of the development of the agro-industrial complex in the conditions of globalization in modern society. Sbornik materialov XLIX Mezhdunarodnoy studencheskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. 2015. Part I. P. 155–158 (in Russian).
34. Fomicheva G.P., Nasibulina B.M., Biryukova M.G. Crustaceans of the Volga delta in emergency conditions of oil spills // *Vestnik AGTU. Ser.: Rybnoe khozyaystvo*. 2020. No. 1. P. 27–34 (in Russian).
35. Izeneva S.V. Investigation of oil pollution impacts for freshwater infusions *Paramecium caudatum* // *Sovremennye issledovaniya*. 2018. No. 5 (9). P. 251–253 (in Russian).
36. Mai T.L., Voronina L.P., Cheremnikh E.G. Bioassay of soils on rice fields in Vietnam // *Moscow University Bulletin. Series 17. Soil science*. 2014. No. 3. P. 28–35 (in Russian).
37. Gordeeva F.V., Mikhaylova L.V., Petukhova G.A. Vital parameters *Paramecium caudatum* in water extracts of oil polluted soil // *Tyumen State University Herald*. 2009. No. 3. P. 232–237 (in Russian).
38. Artemenko S., Vanyuhova A. Biotesting secondary petropollutid adsorbed by soil // *Tyumen State University Herald*. 2017. V. 3. No. 4. P. 66–73 (in Russian).
39. Gordeeva F.V. Results of biotesting of bottom deposits of some lakes in Khanty-Mansi autonomous okrug – Yugra // *Vestnik rybokhozyaystvennoy nauki*. 2017. V. 4. No. 4 (16). P. 87–93 (in Russian).
40. Valiullina A.M. Biotesting as a method of environmental monitoring // *Nauchno-prakticheskie issledovaniya*. 2020. No. 8–3 (31). P. 32–34 (in Russian).
41. Voronina L.P. Plant bioassay for environmental assessment of agrocenosis // *Problemy agrokhimii i ekologii*. 2013. No. 3. P. 16–21 (in Russian).
42. Klimova A.A., Azarova S.V., Yazikov E.G., Matveenko A. Scanning electron microscopy study of drilling cuttings in Tomsk oblast sites // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2019. P. 1–7. doi: 10.1088/1755-1315/272/2/022004
43. Vasilyeva G.K., Kondrashina V.S., Strijakova E.R., Pinsky D.L. Express-phytotest for choosing conditions and following process of soil remediation // *Environ Geochem Health*. 2020. Sep 26. doi: 10.1007/s10653-020-00727-8
44. Nazarov A.V. Use of microbial-plant associations for bioremediation of oil contaminated soil // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy Akademii nauk*. 2013. V. 15. No. 3–5. P. 1673–1675 (in Russian).
45. Ovsyannikova I.V., Shulaev N.S., Pryanichnikova V.V., Kadyrov R.R. Determination of toxicity of soil contaminated with by of petrochemical hydrocarbons // *Journal of Physics Conference Series*. 2021. V. 1889. No. 3. Article No. 032011. doi: 10.1088/1742-6596/1889/3/032011
46. Nazarov A.V. The effect of oil pollution of the soil on plants // *Bulletin of Perm University. Biology*. 2007. V. 5. No. 10. P. 134–141 (in Russian).
47. Sakaeva E.Kh., Rudakova L.V. Assessment of the biological activity of industrial soils based on drill slurries for reclamation of disturbed lands // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P.192–197 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-192-197
48. Voronina L.P., Terekhova V.A., Morachevskaya E.V. Phytoassay in environmental control. Moskva: Scientific Library of the Lomonosov Moscow State University, 2021. 34 p. (in Russian).
49. Fomina N.V. Phytotesting of oil polluted soil-grants after use of sorbents // *Epokha nauki*. 2017. No. 11. P. 154–161 (in Russian). doi: 10.1555/2409-3203-2017-0-11-154-161

50. Stepanova N.Yu., Akhmetshina A.D., Latypova V.Z. Test-organism sensitivity comparison in toxicological evaluation of bottom sediments polluted with oil of various origin // Povolzhskiy Journal of Ecology. 2012. No. 3. P. 319–325 (In Russian).
51. Selivanovskaya S.Yu., Latypova V.Z. Development of a test system for assessing the toxicity of multi-component wastes stored in the natural environment // Russian Journal of Ecology. 2004. No. 1. P. 21–25 (in Russian).
52. Selivanovskaya S.Yu., Galitskaya P.Yu., Latypova V.Z., Semanov D.A. Evaluation of efficiency of contact and eluate methods of biotesting of soils // Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki. 2007. V. 149. No. 1. P. 113–122 (in Russian).
53. Mayachkina N.V., Chugunova M.V. Peculiarities of soil biotests to evaluate soil ecotoxicity // Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod. 2009. No. 1. P. 84–93 (in Russian).
54. ISO 19204:2017. Soil quality – Procedure for site-specific ecological risk assessment of soil contamination (soil quality TRIAD approach) [Internet resource] <https://www.iso.org/standard/63989.html> (Accessed: 02.06.2021).
55. Palamae S., Sompongchaiyakul P., Suttinun O. Effects of crude oil and aromatic compounds on growth and bioluminescence of *Vibrio campbellii* FS5 // Environ Monit Assess. 2021. V. 193. Article No. 291. doi: 10.1007/s10661-021-09081-3
56. Leitgib L., Kálmán J., Gruiz K. Comparison of bioassays by testing whole soil and their water extract from contaminated sites // Chemosphere. 2007. V. 66. No. 3. P. 428–34. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.06.024
57. Kibardim V.M., Artiemieva T.I., Zherebtzov A.K. Effects of oil pollution on earthworms in different natural and climatic zones // Uchenye Zapiski Kazanskogo Gosudarstvennogo Universiteta. 2008. V. 150. No. 1. P. 97–105 (in Russian).

Сравнительная оценка питательных сред для культивирования микромицетов рода *Trichoderma*

© 2022. П. А. Стариков¹, аспирант,

Л. И. Домрачева^{1,2}, д. б. н., профессор, с. н. с.,

С. Г. Скугорева², к. б. н., н. с.,

¹Вятский государственный агротехнологический университет,
610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,

²Институт биологии Коми научного центра

Уральского отделения Российской академии наук,

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

e-mail: ya.starikov-pavel@yandex.ru, dli-alga@mail.ru

Грибы рода *Trichoderma* являются одним из наиболее используемых и перспективных объектов биотехнологии. Поэтому к числу задач в практическом применении данного микромицета в дальнейшем относится выделение из окружающей среды новых активных штаммов и расширение спектра питательных сред, используемых для культивирования триходермы. В данной работе исследовали динамику вегетативного роста грибов рода *Trichoderma*, изолированных из различных экотопов. Использовали изоляты, выделенные с поверхности разлагающейся древесины, плодовых тел трутовиков, а также штамм из урбаноэма, который в течение 10 лет культивировали на среде с полимером сэвиленом. Культивирование проводили на 5 агаризованных питательных средах при температуре 23 °С. Максимальные темпы роста и образования конидий наблюдали при поверхностном культивировании данных микромицетов на бобовом агаре и картофельно-сахарозной среде. На этих же средах *Trichoderma* sp., деструктор сэвилена показал значительное отставание по скорости линейного роста (7,6–8,3 мм/сутки) в сравнении с остальными исследованными штаммами (19,7–24,3 мм/сутки).

Ключевые слова: *Trichoderma*, микромицеты, культивирование, питательные среды, скорость роста, спороношение.

Comparative evaluation of nutrient media for the cultivation of micromycetes of the genus *Trichoderma*

© 2022. P. A. Starikov¹ ORCID: 0000-0002-3205-6696^{*}

L. I. Domracheva^{1,2} ORCID: 0000-0002-7104-3337^{*}

S. G. Skugoreva² ORCID: 0000-0002-5902-5187^{*}

¹Vyatka State Agrotechnological University,

133, Oktyabrskiy Prospekt, Kirov, Russia, 610017,

²Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,

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

e-mail: ya.starikov-pavel@yandex.ru, dli-alga@mail.ru

Fungi of the genus *Trichoderma* are one of the most used and promising objects of biotechnology. Therefore, among the tasks in the practical application of this micromycete in the future is the isolation of new active strains from the environment and the expansion of the range of culture media used for trichoderma. In this work, we studied the dynamics of vegetative growth of fungi of the genus *Trichoderma* from various ecotopes. We used isolates from the surface of decaying wood, fruiting bodies of polypores, as well as a strain from urban soil, which was cultivated for 10 years on a medium with sevilen polymer. Cultivation was carried out at 23 °C on 5 agar nutrient media, namely, on bean agar, potato and potato-sucrose medium (20 g of sucrose per 1 liter), on the classical Czapek medium, and also on decoction of *Fomitopsis pinicola* (200 g of fruiting bodies per 1 liter of broth). The maximum rates of growth and formation of conidia were observed during surface cultivation of these micromycetes on bean agar and potato-sucrose medium. On the same media of *Trichoderma* sp., sevilen destructor showed a significant lag in the rate of linear growth (7.6–8.3 mm/day) in comparison with the other studied strains (19.7–24.3 mm/day) which may be explained by profound metabolic changes during long-term cultivation on media where the only source of carbon is a synthetic polymer. The least suitable substrate

for cultivation of all studied isolates of *Trichoderma* spp. turned out to be an agar decoction of polypore, the growth rate on which was 3.6–12.1 mm/day. In all variants of the cultivation of fungi of the genus *Trichoderma*, the linear growth rate was constant throughout the entire process of cultivation.

Keywords: *Trichoderma*, micromycetes, cultivation, culture media, growth rate, sporulation.

Грибы р. *Trichoderma* относятся к числу доминантов в фоновых и антропогенно преобразованных почвах, включая урбаноэмы, загрязнённые тяжёлыми металлами, кислотными осадками, выхлопными газами, антигололёдными смесями, нефтепродуктами, пестицидами и другими поллютантами [1]. При этом доказано, что грибы этого рода обладают значительной экологической пластичностью, различаясь по скорости и оптимальной температуре роста, по способности к синтезу внеклеточных гидролитических ферментов, по составу и биологическому действию других экзометаболических веществ [2].

Среди многочисленных, биосферно значимых функций триходермы, особенно важной для поддержания баланса почвенных экосистем, является способность к деструкционным процессам благодаря синтезу разнообразных экзоферментов. При этом триходерма как микодеструктор относится к числу неспецифических сапротрофов, обладает полифагией, встречаясь на различных субстратах [3]. Выполняя гидролитическое расщепление этих субстратов, триходерма обеспечивает постоянное вовлечение в биогенный круговорот элементов, необходимых для минерального питания растений [4].

В числе других важнейших функций, выполняемых грибами р. *Trichoderma*, выделяется их способность к обезвреживанию токсикантов, например, таких как пестициды, нефть и нефтепродукты [1, 5]. Доказаны сорбционные способности грибов р. *Trichoderma*, обитающих в загрязнённых почвах, по отношению к тяжёлым металлам [6–8]. Проведены экспериментальные исследования, показывающие способность биоплёнок *T. longibrachiantum* становиться биобарьером для удаления полициклических ароматических углеводородов [9]. В течение 14 дней отмечено удаление 90% фенантрена из водного раствора, а в почве снижение содержания фенантрена достигало 70% через 28 дней.

Проведены многолетние опыты, в ходе которых было показано, что *T. lignorum* способна вызывать деструкцию разнообразных пластмасс (сэвилен, полистирол, полиэтилен, полиамид, поликарбонат, фторопласт-4) [10].

В практике сельского хозяйства наибольший интерес вызывает способность триходермы к синтезу соединений, подавляющих развитие фитопатогенных бактерий и грибов [5, 11]. На этом основано приготовление биопрепаратов, используемых в защите растений от инфекций. Считают, что в данном направлении особенно перспективно использование комбинированных культур микробов-антагонистов, например, с грамположительной бактерией *Bacillus subtilis* [12], микромицетом *Talaromyces* sp. [13], микоризными грибами *Funneliformis mosseae* и *Acaulospora laevis* [15]. Показано, что смешанный инокулюм не только подавляет развитие фитопатогенов, но и увеличивает высоту растений, их биомассу, усиливает фотосинтез, повышает содержание в листьях хлорофилла.

В любом биотехнологическом производстве биомасса, получаемая для создания препаративных форм инокулянтов, должна не только соответствовать показателям качества, но и по возможности быть недорогой. Поэтому одним из ключевых этапов разработки новых микробных биопрепаратов является оптимизация состава питательных сред для культивирования продуцента [15].

Таким образом, для использования грибов р. *Trichoderma* в коммерческих целях необходимо добиться производства максимального количества биомассы с наименьшими экономическими затратами. Поэтому важно заниматься поиском подходящих дешёвых сред для выращивания этих микромицетов [16], учитывая при этом возможность совместного культивирования триходермы с другими партнёрами возможной коллаборации. Например, является достаточно актуальным вопрос совмещения в биопрепаратах триходермы с бактериями р. *Rhizobium*. Это открывает перспективу применения агаризованной бобовой среды для исследования *in vitro* совместимости триходермы и представителей *Rhizobium* spp. с целью поиска наиболее эффективных микробных консорциумов для инокуляции семян бобовых.

Определение показателей линейной скорости роста и продукции конидий на бобовом агаре необходимо для сравнения динамики вегетативного роста *Trichoderma* spp. на этой

среде с традиционными питательными субстратами, например, такими как картофельный агар и среда Чапека.

Цель работы – провести сравнительную оценку показателей линейного роста и характера спороношения грибов рода *Trichoderma* при культивировании на различных питательных средах.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выступали три изолята микромицетов, по культурально-морфологическим свойствам соответствующие р. *Trichoderma* [16]. Изолят К-01Т отобран с плодового тела трутовика на территории Кировского дендрологического парка. *Trichoderma* sp. К-01D выделен с коры берёзы на территории Оричевского района Кировской области. Кроме того, изучали динамику роста штамма *Trichoderma* sp., который в течение 10 лет экспонировался в водной среде в замкнутой системе, где единственным источником углерода являлся полимер сэвилен [10]. В качестве эталона сравнения использовали штамм *T. lignorum* T13-82 из

коммерческого биопрепарата «Триходермин-БЛ» (ПК «Биогель»).

Для поверхностного культивирования триходермы использовали среду Чапека, картофельный агар, картофельный агар с добавлением 20 г/л сахарозы и бобовый агар [17]. Также провели попытку культивирования микромицетов на агаризованном отваре трутовика окаймлённого (*Fomitopsis pinicola*) (200 г плодовых тел отварили в 1 л воды). Посев триходермы производили уколом в центр поверхности среды немногочисленным инокулюмом (в 3-х повторностях). Чашки Петри инкубировали при $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$. В дальнейшем измеряли диаметры колоний микромицетов по внешнему краю через определённые промежутки времени (21, 44, 68 и 92 ч) с момента посева. Определяли показатели динамики роста исследуемых штаммов – скорость вегетативного роста (мм/сутки) и время начала споруляции.

Линейную скорость роста *Trichoderma* spp. вычисляли по формуле:

$$v = \frac{D_2 - D_1}{\Delta T} \cdot 24,$$

Таблица / Table

Рост и начало споруляции штаммов *Trichoderma* spp. на различных агаризованных питательных средах (1 – бобовый агар, 2 – картофельный агар, 3 – картофельный агар с сахарозой, 4 – среда Чапека, 5 – агаризованный отвар трутовика)
 Growth and onset of sporulation of *Trichoderma* spp strains. on various agarized nutrient media (1 – bean agar, 2 – potato agar, 3 is potato agar with sucrose, 4 – Chapek medium, 5 – agarized broth of polypore)

Штамм Strain	Питательная среда Culture medium	Скорость роста, мм/сутки Growth rate, mm/day	Начало споруляции The beginning of sporulation
<i>Trichoderma lignorum</i> T13-82	1	24,3±0,6	на 6-ые сутки / on the 6 th day
	2	17,13±0,39	
	3	19,72±0,39	на 5-ые сутки / on the 5 th day
	4	15,7±0,7	на 6-ые сутки / on the 6 th day
	5	12,06±0,20	
<i>Trichoderma</i> sp. К-01Т	1	24,68±0,34	на 5-ые сутки / on the 5 th day
	2	15,9±0,6	
	3	21,41±0,20	на 6-ые сутки / on the 6 th day
	4	26,1±0,9	на 5-ые сутки / on the 5 th day
	5	10,14±0,34	
<i>Trichoderma</i> sp. К-01D	1	23,3±0,6	на 5-ые сутки / on the 5 th day
	2	15,9±0,6	
	3	21,1±1,0	на 6-ые сутки / on the 6 th day
	4	23,0±0,6	на 5-ые сутки / on the 5 th day
	5	9,58±0,20	
<i>Trichoderma</i> sp., деструктор сэвилен <i>Trichoderma</i> sp., sevilen destructor	1	7,55±0,20	на 5-ые сутки / on the 5 th day
	2	5,92±0,24	
	3	8,28±0,24	
	4	7,32±0,10	
	5	3,55±0,17	

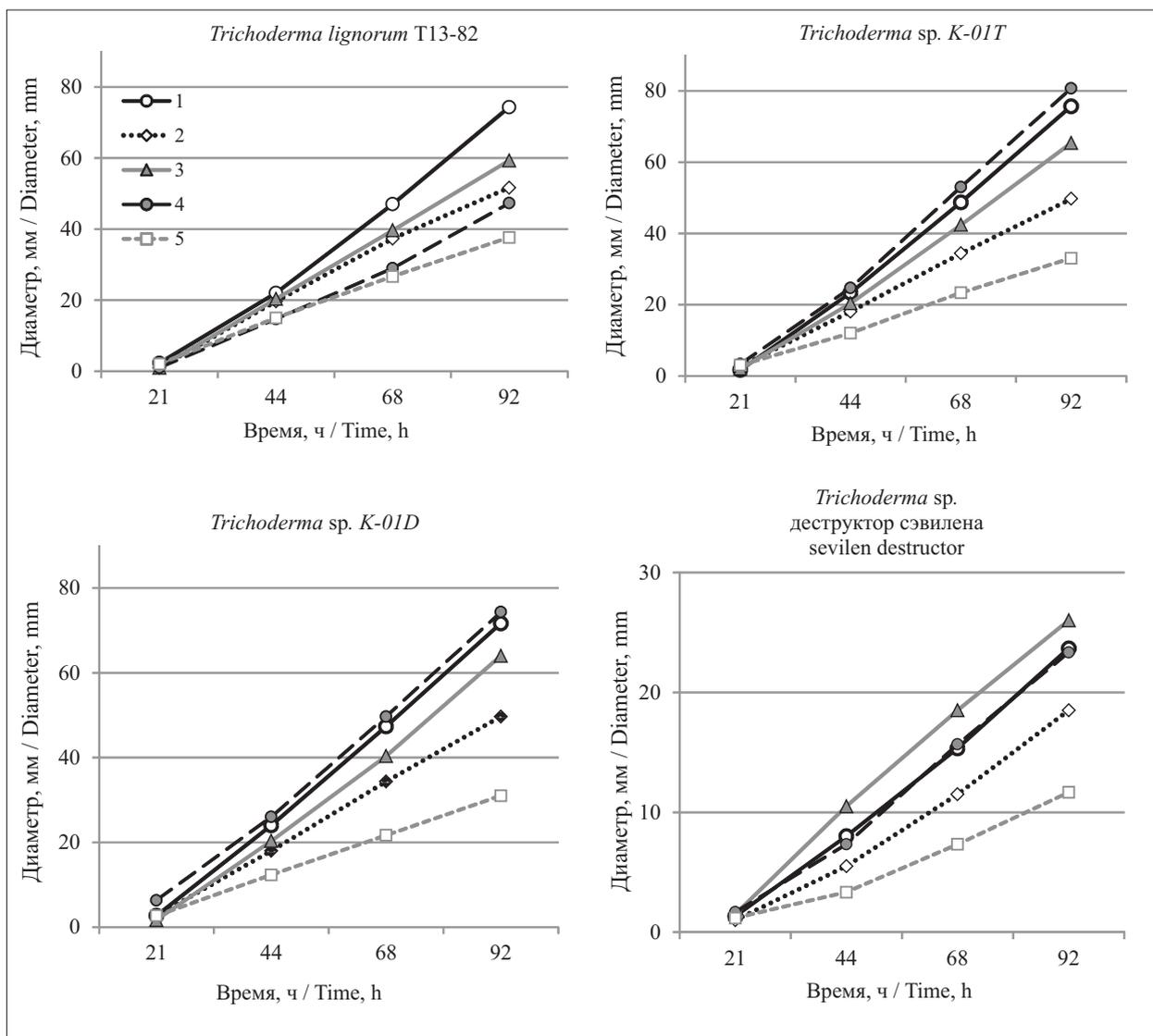


Рис. 1. Динамика роста *Trichoderma* spp. на различных питательных средах: 1 – бобовый агар, 2 – картофельный агар, 3 – картофельный агар с сахарозой, 4 – среда Чапека, 5 – агаризованный отвар трутовика
Fig. 1. Growth dynamics of *Trichoderma* spp. on various culture media: 1 – bean agar, 2 – potato agar, 3 – potato agar with sucrose, 4 – Chapek medium, 5 – agarized broth of polypore

где v – линейная скорость роста, мм/сутки; D_1 – диаметр колонии при первом измерении (21 ч с момента посева), мм; D_2 – диаметр колонии при последующем измерении (92 ч с момента посева), мм; ΔT – промежуток времени между измерениями D_1 и D_2 , ч.

Статистическую обработку проводили с использованием пакета программы Excel.

Результаты и обсуждение

Большинство биопрепаратов на основе триходермы содержат продуцент в виде споровой массы, пригодной для длительного хранения. Поэтому, наряду с высокой скоростью роста, немаловажным аспектом процесса культивирования грибов р. *Trichoderma*

является достижение максимального спорообразования [18].

При поверхностном культивировании триходермы установили, что для всех испытанных штаммов наиболее высокие темпы линейного роста и продукции конидий наблюдаются на бобовом агаре и картофельно-сахарозной среде (табл., рис. 1).

Среда Чапека способствует быстрому вегетативному росту *Trichoderma* spp., но в то же время, обеспечивает слабое образование спор у исследованных штаммов в сравнении с другими субстратами (рис. 2, см. цв. вкладку I).

Самую низкую динамику роста все микромицеты показали при выращивании на отваре трутовика окаймленного (табл.).

П. А. Стариков, Л. И. Домрачева, С. Г. Скугорева
 «Сравнительная оценка питательных сред
 для культивирования микромицетов рода *Trichoderma*». С. 44.

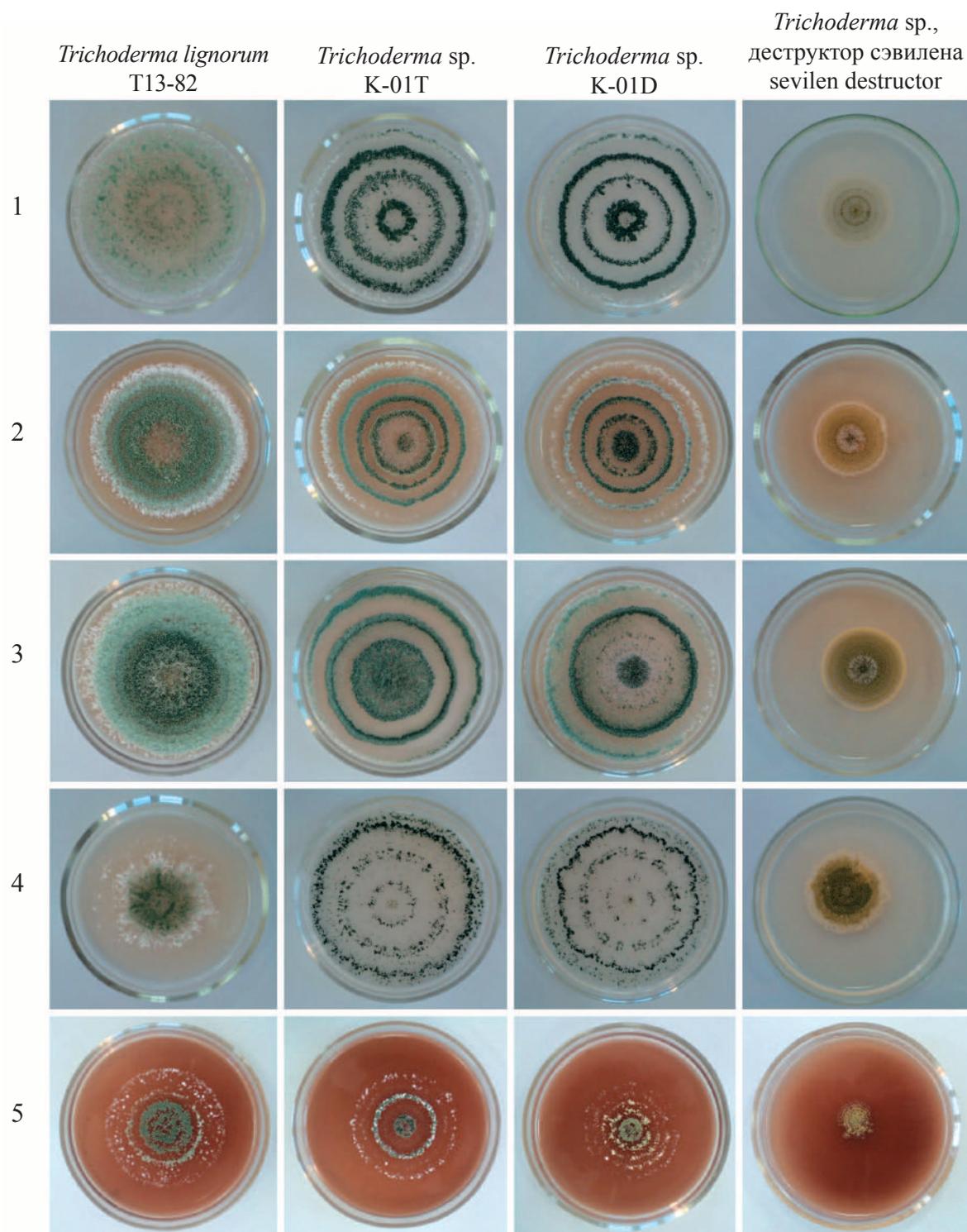


Рис. 2. Рост *Trichoderma* spp. на различных питательных средах спустя 163 ч с момента инокуляции: 1 – бобовый агар, 2 – картофельный агар, 3 – картофельно-сахарозный агар, 4 – среда Чапека, 5 – агаризованный отвар трутовика
Fig. 2. Growth of *Trichoderma* spp. on various nutrient media after 163 hours from the moment of inoculation: 1 – bean agar, 2 – potato agar, 3 – potato-sucrose agar, 4 – Chapek medium, 5 – agarized broth of polypore

П. А. Стариков, Л. И. Домрачева, С. Г. Скугорева
«Сравнительная оценка питательных сред
для культивирования микромицетов рода *Trichoderma*». С. 44.

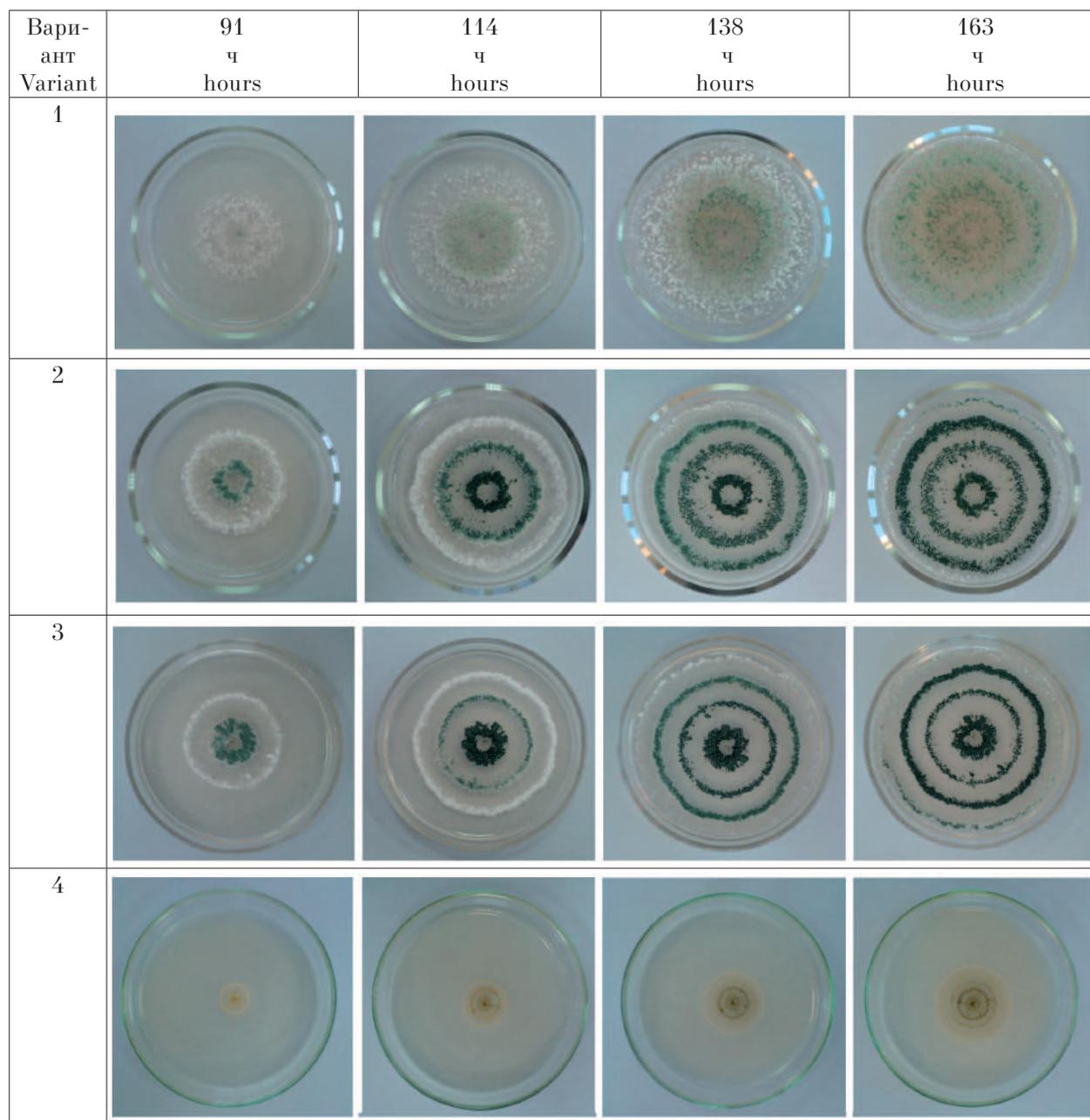


Рис. 3. Динамика роста триходермы на бобовом агаре после 3-х суток с момента инокуляции (91, 114, 138 и 163 ч) в различных вариантах: 1) *Trichoderma lignorum* T13-82 из биопрепарата «Триходермин-БЛ»; 2) изолят *Trichoderma* sp. К-01Т; 3) изолят *Trichoderma* sp. К-01D; 4) *Trichoderma* sp., деструктор сэвилена

Fig. 3. *Trichoderma* growth dynamics on bean agar after 3 days from the moment of inoculation (91, 114, 138 and 163 hours) in different variants: 1) *Trichoderma lignorum* T13-82 from the biopreparation “Trichodermin-BL”; 2) isolate *Trichoderma* sp. K-01T; 3) isolate of *Trichoderma* sp. K-01D; 4) *Trichoderma* sp., savilen destructor

Заметное отставание в линейном росте *Trichoderma* sp., вероятно, можно объяснить тем, что при 10-летнем росте на сэвилене произошли глубокие изменения метаболических возможностей этого штамма, связанные с использованием в качестве источника углеродного питания исключительно трудноусвояемого синтетического полимера.

При этом во всех вариантах культивирования грибов р. *Trichoderma* отмечалось постоянство показателя линейной скорости роста на протяжении всего процесса культивирования микромицетов (рис. 3, см. цв. вкладку II).

Полученные экспериментальные данные по скорости роста и моменту начала спороношения для большинства испытанных штаммов согласуются с результатами других исследований [19].

Заключение

Изучали характер роста на различных питательных средах 4-х штаммов микромицетов р. *Trichoderma*: изолят К-01Т отобран с плодового тела трутовика, *Trichoderma* sp. К-01D выделен с коры берёзы, *Trichoderma* sp., в течение 10 лет экспонировался в водной среде в замкнутой системе, где единственным источником углерода являлся полимер сэвилен, и *T. lignorum* T13-82 из коммерческого биопрепарата «Триходермин-БЛ». Культивирование данных штаммов проводили на 5 питательных средах: бобовом, картофельном и картофельно-сахарозном агаре, среде Чапека и агаризованном отваре трутовика окаймлённого.

Показано, что для всех штаммов триходермы, кроме растущего на сэвилене, максимальная скорость роста наблюдается на бобовом (в пределах 23–24 мм/сут) и картофельно-сахарозном агаре (20–21 мм/сут). На классической среде Чапека высокая скорость роста отмечена для вновь выделенных штаммов, но минимальна – для эталонного. В то же время на агаризованном отваре трутовика отмечалась минимальная скорость роста всех исследуемых микромицетов (10–12 мм/сут).

Испытание среды бобовый агар показало, что в дальнейшем её можно успешно использовать для культивирования триходермы при изготовлении многокомпонентных биопрепаратов, с партнёрством *Trichoderma* sp. и *Rhizobium* sp.

Особое поведение зарегистрировано у *Trichoderma* sp., деструктора сэвилена, которая существенно отставала в росте на всех питательных средах от остальных штаммов.

Таким образом, используя различные вновь выделенные штаммы микромицетов р. *Trichoderma* и комбинируя питательные среды для её выращивания, в дальнейшем биомассу гриба можно применять в нескольких направлениях. В частности, для создания комбинированных биопрепаратов с бактериями р. *Rhizobium* для предпосевной обработки семян бобовых. Классическое использование – создание новых препаратов с аборигенными штаммами триходермы против фитопатогенов. Возможно испытание триходермы как деструктора пластмасс. Выявление триходермы в числе эпифитной микробиоты на коре берёзы открывает возможность её дальнейшего тестирования в качестве антисептической обработки для защиты древесины от микробного повреждения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Структура и состояние компонентов техногенных экосистем подзоны южной тайги» рег. № 1021051202042-2-1.6.19.

References

1. Kireeva N.A., Kuzyakhmetov G.G., Miphtakova A.M., Vodopyanov V.V. Phytotoxicity of antropogenic polluted soil. Ufa: Publishing house "Hilem", 2003. 266 p. (in Russian).
2. Marphenina O.E. The antropogenic ecology of soil fungi. Moskva: Medicine for everyone, 2005. 196 p. (in Russian).
3. Gromovykh T.I., Sadykova V.S., Alimova F.K. Micromycetes of the genus *Trichoderma* Pers.: Scientific rationale for use in agro-industrial complex technologies. Moskva: MSUFP, 2014. 189 p. (in Russian).
4. Domracheva L.I., Ashikhmina T.Y., Kondakova L.V., Berezin G.I. Reaction of soil microbiota to pesticides (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2012. No. 3. P. 4–18 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2012-3-004-018
5. Svistova I.D. Chernozem micromycetes are producers of cellulolytic enzymes. Voronezh: izdatelstvo Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta, 2003. 152 p. (in Russian).
6. Ashikhmina T.Ya., Kolupayev A.V., Shirokikh A.A. Pesticides biotransformation in ground ecosystems (book review) // Theoretical and Applied Ecology. 2010. No. 2. P. 4–12 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2010-2-004-012
7. Domracheva L.I. Territory remediation with the help of organisms and biosystems // Theoretical and Applied Ecology. 2009. No. 4. P. 4–16 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2009-4-004-016

8. Shirokikh A.A., Shirokikh I.G., Ustyuzhanin I.A., Kolupayev A.V. Microscope fungi in city soils polluted with heavy metals // Theoretical and Applied Ecology. 2009. No. 4. P. 39–44 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2009-4-039-044
9. Cobas M., Ferreira L., Tavares T., Sanroman M.A., Pazos M. Development of permeable reactive biobarrier for the removal of PAHs by *Trichoderma longibrachiatum* // Chemosphere. 2013. V. 91. No. 5. P. 711–716. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.01.028
10. Skugoreva S.G., Gornostaeva E.A., Burkov A.A., Kutuyavina T.I., Yuzhanin K.I., Domracheva L.I., Ashikmina T.Y. Possibility of disposed of plastic waste using micromycetes *Fusarium solani* and *Trichoderma lignorum* // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 4. P. 193–202 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-193-202
11. Woo S.L., Ruocco M., Vinale F., Nigro M., Marra R., Lombardi N., Pascale A., Lanzuise S., Manganiello G., Lorigato M. *Trichoderma*-based products and their widespread use in agriculture // The Open Mycology Journal. 2014. V. 8. No. 18. P. 71–126. doi: 10.2174/1874437001408010071
12. Pavlyushin V.A., Tyuterev S.L., Popova E.V., Novikova I.I., Bykova G.A., Domnina N.S. New complex biopreparations for the protection of vegetable crops from fungal and bacterial diseases // Biotechnology. 2010. No. 4. P. 69–80 (in Russian).
13. Kakvan N., Heydari A., Zamanizadeh H.R., Rezaee S., Naraghi L. Development of new bioformulations using *Trichoderma* and *Talaromyces* fungal for biological control of sugar beet damping-off disease // Crop. Prot. 2013. V. 53. P. 80–84.
14. Tanwar A., Aggarwal A., Panwar V. Arbuscular mycorrhizal fungi and *Trichoderma viride* mediated *Fusarium* wilt control in tomato // Biocontr. Sci. and Technol. 2013. V. 23. No. 5–6. P. 485–498. doi: 10.1080/09583157.2013.772561
15. Jahan N., Sultana S., Adhikary S.K., Rahman S., Yasmin S. Evaluation of the growth performance of *Trichoderma harzianum* (Rifai.) on different culture media // IOSR Journal of Agriculture and Veterinary Science. 2013. V. 3. No. 4. P. 44–50. doi: 10.9790/2380-0344450
16. Sutton D., Fothergill A., Rinaldi M. The determinant of pathogenic and conditionally pathogenic fungi. Moskva: Mir, 2001. 468 p. (in Russian).
17. Netrusov A.I., Egorov M.A., Zakharchuk L.M. Workshop on microbiology. Moskva: Academy, 2005. 608 p. (in Russian).
18. Ziganshin D.D., Sirotkin A.S. Features of deep and surface cultivation of *Trichoderma* fungi to obtain biological products based on fungal cells // Bulletin of the Kazan Technological University. 2017. V. 20. No. 10. P. 155–158 (in Russian).
19. Voitka D.V., Yuzefovich E.K. Biotechnological aspects of the development of a microbial preparation based on the antagonist fungus *Trichoderma* sp. IZR D–11 BIM F–457 D // Biotechnology: achievements and development prospects: sbornik materialov I mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii / Eds.: K.K. Shebeko, A.A. Volotov, A.I. Kozlov, O.N. Zhuk, A.G. Chernetskaya, O.V. Nilova, V.O. Lemeshevskiy, E.O. Yurchenko. Pinsk: PolesGU, 2014. P. 114–116 (in Russian).

Гигиеническая оценка качества родниковой воды на основе риск-ориентированного подхода

© 2022. К. А. Савина¹, м. н. с.,

Д. Е. Иванов^{1,2}, д. б. н., профессор, зав. лабораторией,

А. В. Косарев¹, к. х. н., н. с., А. В. Шорина³, ст. преподаватель,

Ю. А. Панкратова¹, м. н. с.,

¹Саратовский МНЦ гигиены ФБУН «ФНЦ медико-профилактических технологий
управления рисками здоровью населения»,

410022, Россия, г. Саратов, ул. Заречная, д. 1а,

²Саратовская государственная юридическая академия,

410056, Россия, г. Саратов, ул. Вольская, д. 1,

³Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.,

410054, Россия, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77,

e-mail: savina.ka@yandex.ru, ivanovde1963@mail.ru, aleteia@inbox.ru

В работе рассматривается проблема безопасного использования родников Саратовской области в качестве альтернативных источников водоснабжения. Был исследован 31 родник. В связи с повышенной антропогенной нагрузкой особое внимание было уделено 11 родникам на территории г. Саратова. Исследования проводили в течение 2011–2018 гг. по 25 химическим показателям в соответствии с СанПиН 1.2.3685-21.

Качество воды 65% обследованных родников по химическим показателям соответствует санитарным нормам, для 35% исследованных родников отмечено превышение нормативов хотя бы по одному показателю, для 23% – по нескольким показателям. Наиболее часто превышения установленных нормативов отмечаются по общей жёсткости (31%), содержанию марганца (31%), нитратов (23%), железа общего (8%). В зависимости от вклада в величину риска ольфакторно-рефлекторных эффектов показатели качества воды можно расположить в порядке убывания: марганец, жёсткость, хлориды, нитраты, железо. Загрязнение родниковой воды в Саратовской области может быть обусловлено особенностями осадочных пород водоносных горизонтов, а также сельскохозяйственной деятельностью.

Ключевые слова: родники, санитарно-химические показатели качества воды, органолептический риск, марганец, железо, нитраты.

Hygiene assessment of the spring water quality based on a risk-oriented approach

© 2022. K. A. Savina¹ ORCID: 0000-0003-4878-8784, D. E. Ivanov^{1,2} ORCID: 0000-0001-8162-9019

A. V. Kosarev¹ ORCID: 0000-0002-6614-7297, A. V. Shorina³ ORCID: 0000-0003-3132-2638

Yu. A. Pankratova¹ ORCID: 0000-0001-6021-0278

¹Saratov Hygiene Medical Research Center
of the Federal Budget Scientific Institution

“Federal Scientific Center for Medical
and Preventive Health Risk Management Technologies”,

1a, Zarechnaya St., Saratov, Russia, 410022,

²Saratov State Law Academy,

1, Volskaya St., Saratov, Russia, 410056,

³Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (SSTU),

77, Politechnicheskaya St., Saratov, Russia, 410054,

e-mail: savina.ka@yandex.ru, ivanovde1963@mail.ru, aleteia@inbox.ru

The work considers the safety of the use of springs in the Saratov region as alternative sources of water supply. The objects of the study were 31 springs. Due to the increased anthropogenic load, special attention was paid to 11 springs in the city of Saratov. Studies were conducted during 2018 for 25 chemical indicators, according to Sanitary Regulation SanPiN 1.2.3685-21.

The water quality of 65% of the springs surveyed by chemical indicators corresponds to sanitary standards, 35% of the springs studied exceed the MAC at least one indicator, the percentage of samples with excesses on several indicators was 23. Most often, the excess of the established standards is noted for the sanitary and chemical indicators of arid territories: total hardness (31%), the content of manganese (31%), nitrates (23%), total iron (8%). According to the contribution to the risk of olfactory-reflex effects, the priority pollutants of the springs of the Saratov region can be arranged in descending order: manganese, hardness, chlorides, nitrates, iron. Spring water pollution in the Saratov region is associated with the interaction of stratal waters with sedimentary rocks of aquifers, as well as agricultural activities.

Keywords: springs, sanitary and chemical indicators of water quality, organoleptic risk, manganese, iron, nitrates.

Оценка рисков здоровью, обусловленных употреблением родниковой воды, является в настоящее время актуальной задачей гигиены окружающей среды [1, 2].

Саратовская область находится в семиаридной и аридной климатических зонах. Характерными особенностями подземных вод Саратовской области, питающих родники, являются превышения нормативных значений по жёсткости, содержанию железа и марганца в воде [3]. Поскольку вода родников используется населением в качестве источника питьевого водоснабжения, особое значение приобретает социально-гигиенический мониторинг родников, который включает в себя проверку санитарно-химической безопасности и надёжности их функционирования [4, 5]. Для проведения мероприятий по обеспечению гигиенической безопасности родниковой воды необходима комплексная оценка её качества [6–8]. Важной характеристикой качества питьевой воды является риск здоровью, обусловленный превышением нормативных значений по показателям, обладающим ольфакторно-рефлекторным действием (мутность, жёсткость, минерализация и т. д.).

Целью настоящей работы являлась эколого-гигиеническая оценка качества воды родников в Саратовской области как источников питьевого водоснабжения.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования была вода из 31 родника в Саратовской области, питаемых грунтовыми водами. В данном исследовании была использована программа обследования каптажа родника, представленная в СанПиН 2.1.4.1175-02 [9]. Численность жителей в населённых пунктах, использующих родниковую воду для хозяйственно-питьевых нужд, составляла от 100 до 2500 человек.

В первую очередь оценивали санитарное состояние родников, которые, согласно опросу сельских жителей, проведённому в 2013–2018 гг., и информации на городском портале [1], пользовались наибольшим спросом. Анкети-

рование, в котором участвовало 858 человек, включало вопросы о качестве воды централизованного и нецентрализованного водоснабжения в населённых пунктах. По результатам анкетирования были выбраны родники для последующего отбора проб воды.

Пробоотбор родниковой воды проводили один раз в квартал, сезонная изменчивость состава родниковой воды была незначительна. В соответствии с [9] в пробах определяли мутность, жёсткость, общую минерализацию, содержание нитрат-, хлорид-, сульфат-ионов, железа общего и марганца общего. Химический анализ проб воды проводили общепринятыми методами [10–14]. На основе данных мониторинга воды были произведены расчёты риска здоровью по ольфакторно-рефлекторным показателям статистическим методом по методу пробит-анализа в соответствии с [15]. Расчёт риска осуществляли по формулам:

а) пробит-функция для определения рисков здоровью по показателю мутности воды:

$$\text{Prob}_M = -3 + 0,25 M, \quad (1)$$

где M – показатель мутности (мг/дм³);

б) пробит-функция для определения рисков здоровью по превышениям концентраций загрязнителей значений ПДК:

$$\text{Prob}_C = \sum \left(-2 + 3,32 \lg \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \right). \quad (2)$$

Пробит-функция является верхним пределом интегральной величины риска ольфакторно-рефлекторных эффектов (Risk):

$$\text{Risk} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\text{Prob}} e^{-t^2/2} dt. \quad (3)$$

Отрицательное значение пробит-функции отвечает пренебрежимо малой, близкой к нулю вероятностной величине риска. Величина пробит-функции для рисков ольфакторно-рефлекторных эффектов при допустимых значениях санитарно-химических показателей не превышает предельного значения 0,1.

Результаты и обсуждение

Проведённый анализ воды из родников в Саратовской области свидетельствует о том, что качество воды относительно стабильно и в 65% случаев соответствует требованиям [9]. В таблице приведены показатели качества родниковой воды, по которым наблюдались превышения установленных нормативов для родников в 2018 г.

Качество воды родника зависит от особенностей химического состава грунтов, а также от защищённости водоносного горизонта. Для большинства родников, представленных в таблице, установлено превышение нормативных значений по жёсткости. Причинами повышенной общей жёсткости, мутности воды, а также высоких концентраций определяемых веществ и ионов могут быть факторы природного характера, связанные с химическим составом пород, процессами их выветривания, климатическими особенностями местности. Кроме того, высокие значения определяемых показателей могут объясняться изменением состава грунтов вследствие городского строительства, прокладки подземных коммуникаций, инфильтрацией загрязняющих веществ с поверхности и др.

Превышение нормативов по мутности было отмечено в воде родника, расположенного у Краеведческого музея (Волжский р-н) и родника «Беркутовский». С 2011 по 2018 гг. превышения нормативов по мутности составили 25–40%. Превышение общей минерализации и жёсткости, отмеченное в воде из нескольких родников, может быть связано с составом осадочных меловых пород. В Пензенской и Воронежской областях химический состав родниковой воды сопоставим с Саратовским регионом [16, 17], что объясняется аналогичными климатическими условиями, составом подстилающих пород и степенью антропогенной нагрузки в регионах. В аридной зоне отмечается повышенная жёсткость и минерализация подземных вод, в том числе родников. Величина данных показателей увеличивается в направлении с севера на юг.

Превышения нормативных значений по железу и сопутствующему ему марганцу в воде родников с. Советское (Аркадакский р-н), «Тарасовский», у Краеведческого музея и в Глубучевом овраге могут быть связаны с процессами механического разрушения и растворения железосодержащих минералов при изменении окислительно-восстановительных условий. За период с 2011 по 2018 гг. превышения нормативов по железу составили 17–28%,

а по марганцу – 31–45% от среднееголетних значений. Повышенное содержание нитратов, по-видимому, связано с активной сельскохозяйственной деятельностью в районе расположения родников с. Широкий уступ (Калининский р-н) и Дегтярный (Аткарский р-н). Превышения нормативов по нитратам составило 26–43% от среднееголетних значений. Превышение содержания хлоридов и сульфатов в родниковой воде с. Вавилов дол может быть связано с распространением солонцеватых лугово-чернозёмных почв в Ивантеевском районе.

По результатам опроса населения вода из всех родников обладала удовлетворительными вкусовыми качествами, отсутствием запаха и примесей. Более 80% опрошенного населения использовали родниковую воду для питьевых нужд, 63% пользователей употребляли такую воду без предварительной очистки, 17% подвергали её кипячению. По данным опроса и наблюдений установлено, что в среднем на небольших оборудованных каптажами родниках воду набирают от 100 до 200 человек в сутки, на более крупных – от 200 до 500 человек в сутки.

Руководствуясь результатами собственных исследований и имеющейся информацией [18–21], были определены показатели для расчёта риска по ольфакторно-рефлекторным показателям: мутность, общая жёсткость, общая минерализация, содержание железа, марганца, нитратов, хлоридов и сульфатов. Результаты расчёта пробит-функций, отражающих ольфакторно-рефлекторные характеристики качества воды изученных родников, представлены в таблице.

Родники, в воде которых обнаружены превышения норматива по одному или нескольким гигиеническим показателям, отличаются повышенным уровнем риска здоровью человека по величине жёсткости от 0,14 (р. Беркутовский) до 0,38 (р. Вавилов дол), по содержанию марганца – от 0,12 (р. Белый ключ) до 1,26 (с. Советское), железа – 0,15 (р. Тарасовский), нитратов – от 0,17 до 0,24 (с. Широкий уступ, ул. Центральная и Вишневая соответственно), хлоридов – 0,19 (Вавилов дол) (табл.). Приоритетные показатели качества воды родников Саратовской области можно расположить в порядке убывания их вклада в величину риска: марганец, жёсткость, хлориды, нитраты, железо. По остальным показателям можно проследить закономерность: с увеличением кратности превышения ПДК возрастает величина

Таблица / Table
 Результаты химического анализа и расчёта риска ольфакторно-рефлекторных эффектов (концентрация/значение пробиот-функций риска ольфакторно-рефлекторных эффектов) воды из родников в Саратовской области / Data on hygienic monitoring of water sources in the Saratov region that do not meet sanitary standards (concentration/ value of probiot-function of olfactory-reflex effects risk)

Название источника Name of source	Мутность, мг/л Turbidity, mg/L	Жёсткость, мг-экв/м ³ Hardness, mg-eq./m ³	NO ₃ ⁻ , мг/л mg/L	Cl ⁻ , мг/л mg/L	SO ₄ ²⁻ , мг/л mg/L	Общая минерализация, мг/л Total mineralization, mg/L	Fe _{общ.} , мг/л Fe _{total} , mg/L	Mn _{общ.} , мг/л Mn _{total} , mg/L
Белый ключ, Воскресенский р-н White Feeder, Voskresenskiy district	0,23/ -2,96	12,10 / -1,73	2,25/ -6,32	21,00/ -6,07	130/ -3,94	345/ -4,12	0,11/ -3,43	0,43 / 0,12
с. Широкий Уступ, ул. Центральная, Калининский р-н / Shirokiy ustup, Central'naya St., Kalininskiy district	0,23/ -2,96	5,60/ 0,84	202,50 / 0,17	42,02/ -5,06	75/ -4,73	945/ -2,67	0,10/ -3,59	0,05/ -2,97
с. Широкий Уступ, ул. Вишневая, Калининский р-н / Shirokiy ustup, Vishnyovaya St., Kalininskiy district	0,15/ -2,98	5,10/ -2,97	212,85 / 0,24	38,53/ -5,18	65/ -4,94	945/ -2,67	0,10/ -3,59	0,05/ -2,89
Тарасовский, Красноармейский р-н Tarasovskiy, Krasnoarmeyskiy district	0,15/ -2,98	17,30 / -1,21	41,40/ -2,12	308,02/ -2,18	260/ -2,94	720/ -3,06	1,33 / 0,15	0,03/ -3,74
рабочий пос. Новые Бурасы, Новобура- ский р-н / industrial community Novye Burasy, Novoburaskiy district	1,08/ -2,82	13,90 / -1,53	40,05/ -2,17	73,50/ -4,25	400/ -2,32	1050/ -2,51	0,20/ -2,58	0,23 / -0,79
с. Советское, Аркадакский р-н Village "Sovetskoe", Arkadaskiy district	0,53/ -2,91	5,10/ -2,97	35,10/ -2,35	52,50/ -4,74	230/ -3,12	930/ -2,69	0,37 / -1,71	0,96 / 1,26
Беркутовский, Ленинский р-н Berkutovskiy, Leninskiy district	14,25 / -0,62	44,10 / 0,14	1,35/ -7,05	28,07/ -5,64	60/ -5,05	135/ -5,47	0,04/ -4,94	0,06/ -2,86
район Краеведческого музея, Волжский р-н Local History Museum, Volzhskiy district	2,93 / -2,51	14,0 / -1,51	9,90/ -4,18	52,50/ -4,73	140/ -3,83	615/ -3,29	0,10/ -3,59	0,53 / 0,44
Глебучев овраг, Волжский р-н Glebuchev ovrag, Volzhskiy district	1,43/ -2,76	12,40 / -1,69	15,30/ -3,56	108,50/ -3,69	160/ -3,64	600/ -3,32	0,08/ -4,00	0,47 / 0,23
Десятиный, Аткарский р-н Deytyarnyy, Atkarskiy district	0,18/ -2,97	45,10 / 0,17	114,15 / -0,70	259,03/ -2,43	10/ -7,64	960/ -2,64	0,04/ -5,06	0,01/ -6,31
Вавилов Дол, Ивanteevский р-н Vavilov Dol, Ivanteevskiy district	0,53/ -2,91	52,10 / 0,38	32,85/ -2,45	1599,50 / 0,19	605 / -1,72	2010 / -1,58	0,17/ -2,79	0,04/ -3,32
Предельно допустимая концентрация согласно СанПиН 1.2.3685-21 Maximum permissible concentration according to the Sanitary Regulations and Norms 1.2.3685-21	1,5	10	45	350	500	1500	0,3	0,1

Примечание: жирным шрифтом выделены значения, превышающие нормативные.
 Note: characteristics that exceed regulatory values are highlighted in bold.

риска здоровью, обусловленного ольфакторно-рефлекторными характеристиками качества воды.

Для безопасного употребления воды из родников Саратовской области необходима предварительная обработка воды. Например, можно рекомендовать использовать фильтры на основе ионообменных смол.

Заключение

Произведена оценка риска здоровью населения Саратовской области, обусловленного превышением в родниковой воде нормативных значений показателей качества, обладающих ольфакторно-рефлекторным действием. Оценка выполнена по результатам опроса населения и санитарно-химического исследования воды, направленного на выявление соответствия воды из родников гигиеническим нормативам. Наиболее часто превышения установленных нормативов отмечаются по санитарно-химическим показателям, характерным для аридных территорий: общей жёсткости (73%), содержанию марганца (45%), нитратов (27%), железа общего (18%). Приоритетные показатели качества воды родников в Саратовской области можно расположить в порядке убывания их вклада в величину риска: марганец, жёсткость, хлориды, нитраты, железо. В наибольшей степени гигиеническим нормативам качества не удовлетворяет вода р. Вавилов дол (Ивантеевский район), что связано с особенностями почв (солонцеватость) и пород (меловые отложения) субаридных и аридных ландшафтов региона. Эколого-гигиеническая оценка качества родниковой воды Саратовской области за исследованный период показала, что для безопасного употребления воды необходима её предварительная обработка, например, с помощью ионообменных фильтров, активных в отношении рассмотренных загрязняющих веществ.

References

1. 100 best springs of Saratov region [Internet resource] <http://sadservie.ru/post/979> (Accessed: 11.02.2021) (in Russian).
2. Geological structure of the Saratov region [Internet resource] <http://sadservie.ru/post/768> (Accessed: 11.02.2021) (in Russian).
3. Event Report: "Creation and implementation of the innovative educational program" Monitoring and Management of Global processes in Large cities" within the framework of the activities of the Moscow Depart-

ment of UNESCO MSU on Global Problematics" [Internet resource] https://www.msu.ru/projects/amv/doc/h1_1_1_5_nim_5.pdf (Accessed: 11.02.2021).

4. Whitley L., Hutchings P., Cooper S., Parker A., Kebede A., Joseph S., Butterworth J., Van Koppen B., Mulejaa A. A framework for targeting water, sanitation and hygiene interventions in pastoralist populations in the Afar region of Ethiopia // *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2019. V. 222. No. 8. P. 1133–1144. doi: 10.1016/j.ijheh.2019.08.001

5. Daghara A., Al-Khatib I. A., Al-Jabari M. Quality of drinking water from springs in palestine: west bank as a case study // *Journal of Environmental and Public Health*. 2019. V. 2019. Article No. 8631732. doi: 10.1155/2019/8631732

6. Buymova S.A., Kostrov V.V. Change of quality of spring waters in the cities Ivanovo and Kokhma of the Ivanovo region // *Theoretical and Applied Ecology*. 2008. No. 2. P. 38–42 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2008-2-038-42

7. Zueva T.V., Kitaev A.B Water quality in springs of the city of Perm (on materials of 2002–2007) // *Geograficheskiy vestnik*. 2010. No. 1. P. 42–45 (in Russian).

8. Singha S., Pasupuleti S., Villuri V.G.K. An integrated approach for evaluation of groundwater quality in Korba district, Chhattisgarh using geomatic techniques // *Journal of Environmental Biology*. 2017. V. 38. No. 5. P. 865–872. doi: 10.22438/jeb/38/5/MRN-600

9. Sanitary Regulations and Norms 1.2.3685-21 Hygiene standards and requirements to ensure safety and (or) harmlessness for humans, environmental factors. Moskva: Federalnaya sluzhba po nadzoru v sfere zashchity prav potrebiteley i blagopoluchiya cheloveka, 2021. 988 p. (in Russian).

10. State Standart 33045-2014. Water. Methods for determination of nitrogen-containing matters [Internet resource] https://allgosts.ru/13/060/gost_33045-2014 (Accessed: 11.02.2021) (in Russian).

11. State Standart 31940-2012. Drinking water. Methods for determination of sulfate content [Internet resource] https://allgosts.ru/13/060/gost_31940-2012 (Accessed: 11.02.2021) (in Russian).

12. State Standart 4245-72. Drinking water. Methods for determination of chloride content [Internet resource] https://allgosts.ru/13/060/gost_4245-72 (Accessed: 11.02.2021) (in Russian).

13. State Standart 4011-72. Drinking water. Methods for determination of total iron [Internet resource] https://allgosts.ru/13/060/gost_4011-72 (Accessed: 11.02.2021) (in Russian).

14. State Standart 4974-14. Drinking water. Determination of manganese content by photometric methods [Internet resource] https://allgosts.ru/13/060/gost_4974-204 (Accessed: 11.02.2021) (in Russian).

15. MR 2.1.4.0032-11. Integrated assessment of drinking water of the centralized systems of water supply on indicators of chemical harmlessness. Methodical rec-

ommendations. Moskva: Federalnaya sluzhba po nadzoru v sfere zashchity prav potrebiteley i blagopoluchiya che-loveka, 2012. 31 p. (in Russian).

16. The water quality of Penza springs [Internet resource] <https://www.cge58.ru/news/02-12-2016> (Accessed: 11.02.2021) (in Russian).

17. On the quality of water in the springs of Vo-ronezh [Internet resource] <http://36.rospotrebnadzor.ru/news/16693> date of request 11.02.2021 (Accessed: 11.02.2021) (in Russian).

18. Buimova S.A., Bubnov A.G Environmental risk assessment of spring waters use // European Researcher. 2012. V. 7. No. 25. P. 1019–1029.

19. Hofmann J., Watson V., Scharaw B. Groundwater quality under stress: contaminants in the Kharaa river basin (Mongolia) // Environmental Earth Sciences. 2015. V. 73. No. 2. P. 629–648.

20. Petryakova O.D., Fominova E.A. The reasons of increase in concentration of manganese in natural and drinking water of the city Tolyatti // Vestnik volzhskogo universiteta im. V.N. Tatishcheva. 2011. No. 11. P. 111–116 (in Russian).

21. Slavinskienė G., Jurevičius A. The influence of landfills located in different hydrogeological systems on Lithuanian groundwater quality // Baltica. 2016. V. 29. No. 1. P. 33–46. doi: 10.5200/baltica.2016.29.04

Состояние лесного фитоценоза после рубки ухода с нарушением технологии

© 2022. Е. В. Лелекова, к. б. н., руководитель центра компетенций,
И. А. Коновалова, м. н. с.,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: bioket24@mail.ru

В работе приведены данные исследования лесного насаждения после рубки прореживания с нарушениями технологии. Это контрольные показатели состояния фитоценоза в серии дальнейших мониторинговых работ, актуальных в настоящее время в связи с участившимися случаями незаконной лесозаготовки. Установлено ухудшение таксационных характеристик древостоя. Полнота его в 60% случаев снизилась до критически низкой: 0,4 от единицы. Породный состав оставшегося древостоя неоднородный, неравномерно распределённый, с большим процентом выборки целевой (сосны) и сохранением временно целевой (берёзы) пород. Общая жизнённость оставшегося древостоя после рубки ухода ослабленная (0,7 от единицы): крона разреженная, годовые приросты уменьшены, имеются отдельные сухие ветви. На 30% пробных площадок после проведения рубки ухода главная порода в древостое отсутствует. Естественное возобновление представлено подростом хвойных (ель, пихта, сосна) и лиственных (берёза, липа) пород. Подрост ели отмечен на всех обследованных площадках. Его численность составляет 1110 шт./га, что соответствует категории редкого. При этом молодые особи главной породы произрастают лишь на 20% площадок в количестве 40 шт./га. В будущем на данном участке фитоценоза прогнозируется смена породного состава древостоя с сосново- на елово-берёзовый.

Ключевые слова: рубка ухода, прореживание, древостой, полнота древостоя, жизненное состояние древостоя, естественное возобновление, подрост.

The state of forest phytocenosis after thinning in violation of technology

© 2022. E. V. Lelekova ORCID: 0000-0002-6397-115X,
I. A. Konovalova ORCID: 0000-0002-4534-9842,
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: bioket24@mail.ru

The article presents the data of a study of forest stands after thinning with violations of technology. These are the control indicators of the state of the phytocenosis in a series of further monitoring works that are currently relevant due to the increased cases of illegal logging. In the course of the work, the authors found a deterioration in the tree stand characteristics. This contradicts the very essence of the ongoing forestry activity. The trees left behind should be the best growing. It is for them that the optimal conditions for development and growth are created. Instead, the completeness in 60% of cases decreased to a critical minimum: 0.4 units. The species composition of the remaining stand is heterogeneous, unevenly distributed, with a large percentage of selection of the target (*Pinus sylvestris* L.) and the preservation of temporarily target (*Betula pendula* Roth) species. Instead of weakened and sick trees, healthy individuals were cut down. The overall viability of the remaining stand after care is weakened: the crown is sparse, the annual growth is reduced, there are separate dry branches. At 30% of the test sites, the main species is absent. Natural renewal is mainly represented by reliable young individuals of spruce, fir, birch and linden. Non-viable young individuals of these species were not found in the study area. The growing individuals of spruce were recorded in all the surveyed areas. Their number is 1110 units/ha. Other species grow in groups and are also reliable in terms of development. Young individuals of *P. sylvestris* L. in the amount of 40 pcs/ha were recorded on 20% of the plots; *Abies sibirica* Ledeb. – 180 pcs/ha on 10%; *B. pendula* – 160 pcs/ha on 20%; *Tilia cordata* Mill. – 120 pcs/ha on 10% of the plots. Taking into account the growth rate and the number of spruce undergrowth, in the future, a change in the species composition of the mother stand from pine-birch to spruce-birch is predicted in this area.

Keywords: thinning of plantings, thinning out, tree stand, fullness of the stand, vital state of the stand, natural renewal, undergrowth.

Рубки лесных насаждений с нарушением технологии, а также незаконные рубки неизменно были и остаются объектом пристального внимания граждан и органов Государственной власти. В настоящее время, в связи с участившимися случаями хищения лесных ресурсов и выборкой наиболее ценных пород, проблема оценки ущерба становится всё актуальнее [1–7]. Многие аспекты, связанные с регулированием лесопользования, проведением государственной инвентаризации лесов, а также определением мер ответственности за незаконные лесозаготовительные мероприятия, закреплены соответствующими нормативными документами на законодательном уровне. Таковыми являются: Федеральный закон «Об экологической экспертизе» от 23 ноября 1995 г. № 174-ФЗ (с изменениями на 31 июля 2020 г.); Правила лесовосстановления, утверждённые приказом Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации (РФ) от 25 марта 2019 г. № 188 (с изменениями на 14 августа 2019 г.); Постановление Правительства РФ «Об исчислении размера вреда, причинённого лесам вследствие нарушения лесного законодательства» от 08.05.2007 г. № 273 (в ред. Постановления Правительства РФ от 26.11.2007 г. № 806) и др.

Вместе с тем, своевременные и грамотно проводимые лесохозяйственные мероприятия позволяют сформировать насаждения с высоким индексом жизненного состояния древостоев, особи которых развиваются в лучших или оптимальных условиях [8–10]. Сформировать таковые призваны рубки ухода, в ходе которых, согласно Правил ухода за лесами, утверждёнными Приказом Минприроды РФ от 30.07.2020 № 534, из насаждения удаляются нежелательные деревья, не отвечающие хозяйственным целям и отрицательно влияющие на рост и состояние лучших и вспомогательных особей.

Рубка ухода была проведена в одном из лесных насаждений Кировской области. Она должна была способствовать созданию благоприятных условий для правильного формирования стволов и крон лучших деревьев. Данные о состоянии лесного фитоценоза после рубки ухода приводятся в настоящей работе.

Цель: определить состояние древостоя в лесном биоценозе после рубки прореживания с нарушением технологии и оценить естественное возобновление.

Объекты и методы исследования

В ходе работы определяли таксационные параметры древостоя после рубки (полноту,

породный состав, распределение особей по делянке), а также анализировали характер распределения, жизненного состояния и породного состава подростка в насаждении.

В начале ноября 2020 г. было обследовано 20 га лесосеки эксплуатационных лесов делянки № 1 выдела 19 квартала 106 Немского участкового лесничества Немского лесничества, расположенного на территории Кировской области. Тип проведённых лесохозяйственных мероприятий – рубка ухода (прореживание) с интенсивностью ухода 30% в зимний период 2016 г. Способ рубки: средне-пасечный с расстоянием между технологическими коридорами 30 м и шириной пасечных и магистральных технологических коридоров, расположенных прямолинейно, 4–5 м.

Согласно данных таксационных описаний, тип леса на исследуемом участке насаждения – сосняк майниково-черничный; тип лесорастительных условий – влажная суборь. Целевой породой в подобных лесорастительных условиях признана сосна, временно целевой – берёза. По технологической карте лесосечных работ от 05.08.2016 г, породный состав коренного леса до рубки на данном участке – 6Б1Ос2С1Е (сосново-берёзовый лес с елью и осинкой), возраст 35 лет, полнота 0,9. Рельеф ровный, размещение деревьев по площади равномерное.

Оценку экологического состояния насаждения проводили путём закладки на лесосеке 10 пробных площадок по 100 м². В связи с проведением работ поздней осенью видовое разнообразие и жизненное состояние травостоя не учитывали. В соответствии с Наставлением по отводу и таксации лесосек в лесах РФ, утверждённым приказом Федеральной службы лесного хозяйства РФ от 15 июня 1993 г. № 155, к деревьям относили растения с диаметром ствола со ступени толщины 8 см на высоте 1,3 м от комля. Диаметр ствола определяли мерной вилкой марки «Haglog» 65 см на уровне груди в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Сумму площадей сечений стволов в древостое устанавливали с помощью полнотомера Биттерлиха.

Категории состояния деревьев определяли, руководствуясь Постановлением Правительства РФ «О правилах санитарной безопасности в лесах» от 20 мая 2017 г. № 607 и методическими предложениями по созданию системы постоянных пробных площадей [11]. Используя предложенную шкалу совокупности признаков: ажурность, форма

и целостность коры, годичный прирост по высоте, состояние и расположение ветвей, ствола и корней, наличие древесных стволовых вредителей и дереворазрушающих грибов, обследованные особи распределили на (табл. 1): здоровые (категория 1), ослабленные (2), сильно ослабленные (3), усыхающие (4), свежий сухостой (5) и старый сухостой (6). Индексы жизненного состояния оценивали для древостоев в целом и по породам в отдельности. Деревьям по категории жизненности присваивали определённый балл: здоровые (1,0), ослабленные (0,7), сильно ослабленные (0,4), усыхающие (0,1), свежий и старый сухостой (0). Расчёт индекса жизненного состояния древостоя (I_n) по числу деревьев [12] производили по формуле 1:

$$I_n = \frac{n_1 + 0,7n_2 + 0,4n_3 + 0,1n_4}{n}, \quad (1)$$

где n_1 – число здоровых, n_2 – ослабленных, n_3 – сильно ослабленных, n_4 – усыхающих деревьев на исследуемой площади; n – общее число деревьев (включая сухостой) на площади.

При индексе 1,7–0,8 жизненное состояние древостоя оценивали как «здоровое», при 0,79–0,5 – «ослабленное», при 0,49–0,2 – «сильно ослабленное». Индексов со значениями ниже указанных в исследовании не выявлено.

Распределение подроста по высоте проводили в соответствии с категорией крупности: мелкий – до 0,5 м, средний – 0,6–1,5 м, крупный – более 1,5 м (к этой же категории относили молодняк с диаметром ствола менее 8 см). При оценке успешности лесовозобновления применяли коэффициенты: для мелкого подроста 0,5, для среднего – 0,8, для крупного – 1,0. Итоговое число подроста (ΣN), с учётом пересчёта мелкого и среднего в крупный, рассчитывали по формуле 2 и переводили на га:

$$\Sigma N = (0,5 \Sigma N_m) + (0,8 \Sigma N_{cp.}) + (\Sigma N_{кр.}), \quad (2)$$

где N_m , $N_{cp.}$ и $N_{кр.}$ – количество экземпляров мелкого, среднего и крупного подроста соответственно.

По результатам определяли категорию подроста: редкий – до 2 тыс./га, средней густоты – 2–8 тыс./га, густой – более 8 тыс./га.

По категориям жизнеспособности подразделяли его на благонадёжный (здоровый), сомнительный (угнетённый, повреждённый), усыхающий (отмирающий) и сухой. Распреде-

ление подроста по площади характеризовали в зависимости от встречаемости (отношения количества учётных площадок с растениями к общему количеству учётных площадок, заложенных на лесосеке, выраженное в процентах): равномерный – встречаемость свыше 65%, неравномерный – 40–65% и групповой: не менее 10 мелких или 5 средних и крупных экземпляров жизнеспособного подроста [13].

Индекс жизненного состояния молодых особей (L) рассчитывали по формуле 3 [14]:

$$L = \frac{100n_1 + 70n_2 + 10n_3}{N}, \quad (3)$$

где n_1 , n_2 , n_3 – число благонадёжных, сомнительных и усыхающих особей на 1 га соответственно; N – общее число экземпляров (включая сухие) на 1 га.

Жизненное состояние подроста оценивали здоровым при значении $L = 80–100\%$; ослабленным (50–79%); сильно ослабленным (20–49%) и нежизнеспособным – при значении показателей от 0 до 19%. Захламлённость вырубок [15] оценивали как очень слабую (до 20%), слабую (21–50%), среднюю (51–70%) и сильную (71–100%).

Результаты и обсуждение

Рубка ухода с нарушением технологии проведена в 2016 г. Настоящая работа – первая из запланированной серии мониторинговых исследований насаждения. Её данные позволят оценить динамику развития сообщества и наметить дальнейшие лесовосстановительные мероприятия.

В ходе работы выявлено, что превышение объёма заготовленной древесины сосны привело к резкому снижению полноты насаждения на некоторых участках делянки, что противоречит запланированной в технологической карте (0,6): в 60% обследованных площадок она составила 0,4 (площадки №№ 3–8); в 20% – 0,5 (№№ 2, 10) и в 20% – 0,7 (№№ 1, 9). Этот процент в настоящий момент складывается в основном лиственными породами. При этом рубка с большой выборкой хозяйственно-ценной породы стала не только нарушением технологического процесса лесосечных работ (изменения заявленного направления и ширины волоков), но и привела к возникновению бурелома и ветровала. Поэтому отдельные участки насаждения стали малопроеходимыми и труднодоступными, несмотря на то, что выявленная степень захламлённости насаждения после

рубки – слабая (в 80% пробных площадок) и очень слабая (в 20%), что свидетельствует о качественной уборке порубочных остатков. Очистка лесосеки произведена одновременно с заготовкой: порубочные остатки собраны в валы и оставлены на месте для перегнивания и подкормки диких животных в зимний период.

При рубках ухода на доращивание оставляют особи целевой породы, неповреждённые биодеструкторами, с хорошо сформированной кроной; и вспомогательные, способствующие росту деревьев целевой породы. В соответствии с Технологической картой на проведение рубок ухода за лесом, в данном насаждении должны были быть оставлены: лучшие деревья сосны, неповреждённые грибными болезнями и насекомыми, с хорошо сформированной кроной, и вспомогательные – берёзы. Запланированные к рубке деревья (нежелательные) – это мешающие росту лучших и вспомогательных деревьев, больные, фаузные, повреждённые вредителями и болезнями особи, 3–6 категорий жизненного состояния. Вместе с тем, обследования разных участков делянки, в которых были заложены пробные площади, показали неоднородность состава древостоя и его неравномерное распределение. Так, на 30% из них главная порода вырублена полностью (площадки №№ 1, 5, 6, табл. 1). На 10% оставлена только одна особь сосны с ослабленной жизненностью (№ 9); на 20% площадок из 5-ти оставленных на доращивание особей здоровы лишь две (№№ 4, 8). На 20% площадок (№№ 2, 10) число оставленных здоровых особей целевой породы значительно меньше ослабленных и сухостойных. Лишь на 20% обследованных площадок число здоровых особей целевой породы равно оставленным (№ 7) или превышает число ослабленных и сухостойных (№ 3).

Всё это отразилось на снижении значений индекса жизненного состояния деревьев сосны. Древостой сосны признан здоровым на 29% площадок с этой породой (I_n^* от 0,8 до 1,0; площадки №№ 3, 7 табл. 1); на 42% он ослаблен (I_n^* 0,7; площадки №№ 2, 8, 9); на 29% площадок древостой сосны сильно ослаблен (I_n^* 0,4; площадки №№ 4 и 10): общее значение показателя снижает наличие ослабленных деревьев, а также оставленных особей из категорий свежего и старого сухостоя. Ввиду значительной потери сосны данный лесной биоценоз частично утратил хозяйственную ценность. На каждой из площадок отмечены пни от деревьев этой породы (до 7 штук на 100 м²).

Учитывая значения индексов каждой из пород деревьев, установлено общее жизненное состояние древостоев на площадках. В целом, оно оценено как ослабленное (I_n 0,7, табл. 1). Здоровый древостой выявлен на 40% площадок (I_n 0,8–1,0; площадки №№ 5, 7, 8, 10); ослабленный – на 50% (I_n 0,5–0,7; площадки №№ 1–4, 9); сильно ослабленный – на 10% (I_n 0,4, площадка № 6).

Всё это свидетельствует о несоответствии проведённых мероприятий цели рубки прореживания. Об этом также свидетельствует наличие оставшихся пней. Признаки их разрушения соответствуют времени, прошедшему после рубки, и жизненному состоянию дерева на момент рубки: начавшееся отслоение коры, плодовые тела грибов, следы жизнедеятельности насекомых. На всех обследованных площадках отмечены пни от сосны с диаметрами 24–42 см. Так, на трёх из них, где сосна не отмечена в древостое, имеется от двух до пяти пней этой породы. На площадках №№ 4 и 10, где жизненное состояние оставленного древостоя сосны сильно ослаблено, изъято 5–7 особей. При этом в число оставленных на доращивание особей главной породы входят ослабленные, а также остолопы и сухостой, которые должны были быть удалены в 2016 г.

Таким образом, в ходе данного лесозаготовительного мероприятия благоприятные условия формирования стволов и крон лучших деревьев главной породы не соблюдены изначально, и сосна изъята в объёме, значительно превышающем задекларированный.

Возобновление древостоя представлено подростом хвойных и лиственных пород. В таблице 2 приведён состав всех молодых особей на пробных площадках, с указанием категорий крупности и жизненного состояния. Так, на 60% площадок подрост монопородный (еловый); на оставшихся 40% – двух- (площадки №№ 5 и 9) и трёхпородный (площадки №№ 7, 8). Нежизнеспособного подроста на исследованной территории не обнаружено.

Еловый подрост отмечен на всех исследуемых площадках: в 90% случаев особи его здоровые и лишь в 10% – ослабленные (площадка № 7, табл. 2). Все молодые растения, за единичным исключением, благонадёжны в плане дальнейшего развития. Численность елового подроста определена по формуле 2, с использованием данных таблицы 2, и составляет 1110 шт./га, что соответствует категории редкого с равномерным распределением. Молодые особи остальных пород распределены

Таблица 1 / Table 1
Жизненное состояние деревьев и древостоя / Vital state of trees and tree stand

№	Сосна обыкновенная <i>Pinus sylvestris</i> L.						Берёза повислая <i>Betula pendula</i> Roth						Ель европейская <i>Picea abies</i> L.						Липа сердцевидная <i>Tilia cordata</i> Mill.			Осина обыкновенная <i>Populus tremula</i> L.	Σ I	I _n [*]				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	3	I _n [*]				I _n [*]			
2000	1100	100	300	600	200	0,70±0,08	1200	1000	200	200	300	100	0,70±0,08	1500	1100	100	300	400	100	0,80±0,08	100	100	100	0,7	300	0,4±0	11300	0,50±0,05
1	-	-	-	-	-	-	5	4	1	-	1	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1100	0,7
2	4	3	1	2	-	0,7	1	1	-	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1200	0,7	
3	8	2	-	2	-	0,9	1	1	-	-	-	0,4	3	-	-	-	-	-	-	0,7	-	-	-	-	-	1700	0,7	
4	2	-	-	3	-	0,4	-	2	-	1	-	0,5	1	1	1	1	-	-	-	0,7	-	-	-	-	-	1100	0,5	
5	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	0,7	400	0,9	
6	-	-	-	-	-	-	1	-	-	2	-	0,3	1	5	-	3	4	-	-	0,4	-	-	-	1	0,4	1700	0,4	
7	3	-	-	-	-	1,0	1	1	-	-	-	0,9	1	1	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	600	1,0	
8	2	2	-	1	-	0,7	-	1	-	-	-	0,7	4	4	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	1000	0,8	
9	-	1	-	-	-	0,7	-	1	-	1	1	0,3	4	2	-	-	-	-	1	0,8	-	-	-	2	0,4	1300	0,6	
10	1	3	-	-	1	0,4	1	-	-	-	-	1,0	4	4	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	1200	0,8	

Примечание: № – номер пробной площадки; номера 1–6 под названием породы деревьев – категория жизненного состояния дерева (указано число деревьев на площадке); Σ I – общее число деревьев на площадке (штуки на гектар); Σ 2 – число деревьев жизненной категории (в штуках на га); I_n – общий индекс жизненного состояния древесины; I_n^{*} – индекс жизненного состояния породы деревьев.

Note: № – number of the trial site; numbers 1–6 under the name of the tree species – category of the tree's life state (the number of trees on the site is indicated); Σ I – total number of trees on the plot (pieces per hectare); Σ 2 – number of trees of the vital category (pieces per hectare); I_n – general indicator of the vital state of trees on the site; I_n^{*} – index of the vital state of the tree species.

редко, группами и имеют здоровое жизненное состояние (I_n от 86 до 100%).

Подрост сосны отмечен лишь на 20% пробных площадок (№№ 7, 8, табл. 2). Численность его составляет 40 шт./га. На 10% площадок (№ 9) отмечен подрост пихты численностью 180 шт./га. Возобновление лиственных пород представлено берёзовым (на 20% площадок: №№ 7, 8) и липовым (на 10% площадок: № 5) подростом. Берёзовый насчитывает 160 особей на 1 га. Липовый подрост, в числе 120 шт./га, хотя и вегетативного происхождения, но также благонадёжен: представлен не пнёвой порослью, а особями, возникшими из почек на длинных корневищах (ксилоризомах) материнских растений. В будущем при благоприятных условиях из них сформируются полноценные одно- и немногоствольные деревья с высокими товарными качествами древесины: изменение светового режима некоторых участков насаждения способствовало улучшению условий развития тонкоствольных молодых лип. В подобной ситуации дугообразного изгибания стволов обычно не происходит: растения развиваются соответственно возрасту и переходят в генеративное онтогенетическое состояние.

Таким образом, в естественном возобновлении изученного сообщества ключевую роль играет нецелевая порода. Подрост каждой из пород имеет категорию редкого; в общем составе преобладает ель. Остальные породы по численности значительно ей уступают, распределены неравномерно и группами. Оценка жизненного состояния древостоя сообщества как ослабленного, наряду с низкой энергией возобновления, указывает на необходимость проведения дополнительных вспомогательных мероприятий по улучшению возобновления главной породы и восстановления древостоя исходного типа. При своевременном уходе за подростом главной породы (удалении затеняющих его молодых елей и выборке спелых и перестойных деревьев мелколиственных пород) восстановление исходного типа леса на данном участке возможно. Этому будет способствовать и улучшение светового режима, который стал благоприятным для развития подростка сосны. В случае ненадлежащего ухода и оставлении подростка ели в полном объёме, в будущем на данном участке возможна смена породного состава древостоя с сосново- на елово-берёзовый.

Заключение

В ходе исследований выявлено изменение таксационных характеристик древостоя. Его

полнота, в среднем по насаждению, составляет 0,5 от единицы (с минимальным значением 0,4 и максимальным – 0,7). Эти данные не соответствуют показателю 0,6, заявленному в Технологической карте лесосечных работ. Породный состав древостоя на момент экспертизы – неоднородный, неравномерно распределённый, с большим процентом выборки главной и сохранением второстепенной пород. Его жизненность на 40% площадок оценена как здоровая, на 50% – ослабленная, на 10% – сильно ослабленная. На 30% площадок главная порода в составе древостоя отсутствует (при наличии пней), что говорит о грубейшем нарушении технологии проведённой рубки ухода. Жизненность сосны на 42% площадок с этой породой ослаблена; на 29% – сильно ослаблена. Особи признаны здоровыми лишь в 29% случаев.

Естественное возобновление представлено, в основном, благонадёжным, равномерно распределённым, разновозрастным подростом ели с численностью 1110 шт./га. Остальные породы распределены по насаждению группами и также благонадёжны в плане развития. Подрост главной породы в численности 40 шт./га отмечен на 20% площадок; пихты – 180 шт./га на 10%; берёзы – 160 шт./га на 20%; липы – 120 шт./га на 10% площадок.

Негативное влияние нарушения технологии рубки прореживания с превышением нормы выборки особей целевой породы выразилось в потере лучших деревьев генеративного онтогенетического состояния наряду с сохранением ослабленных и сильно ослабленных. Ситуацию ухудшают периодические спонтанные ветровалы, возникающие из-за резкого снижения полноты древостоя, в результате которых гибнут и деревья целевой породы. В будущем это может стать одним из факторов смены породного состава древостоя.

Подобные работы перспективны в плане научного исследования естественного хода восстановления нарушенных биоценозов, составления прогноза развития насаждений в типичных условиях при схожих нарушениях лесозаготовки, а также составления рекомендаций по необходимым лесохозяйственным мероприятиям, способствующим сохранению и приумножению исходного биоразнообразия в целом. Являясь возобновляемым ресурсом, лес, тем не менее, требует пристального внимания учёных и бережного отношения лесопользователей, туристов и любителей природы. Комплексный подход и коллективное участие – залог осознанного отношения

к природе и перехода от парадигмы потребления к парадигме устойчивого развития, когда человек своей деятельностью не нарушает природный баланс, а лишь приумножает богатства природы.

References

1. Shmatkov N. Lacey Law and its role in combating illegal logging // *Ustoychivoye lesopolzovaniye*. 2009. No. 2 (21). P. 8–11 (in Russian).
2. Lopina O.D., Ptichnikov A.V., Voropaev A.I. Illegal logging in the North-West of Russia and the export of Russian timber products to Sweden. Moskva: World Wildlife Fund, 2003. 30 p. (in Russian).
3. Kabanets A.G., Chuvashov E.V., Sychikov A.V., Sychikov D.V., Milakovskiy B.D. The practice of cleaning cutting and forest sanitation in the Russian Far East: legal cover for illegal logging (review). Vladivostok: World Wildlife Fund, 2016. 32 p. (in Russian).
4. Nathan I., Hansen C.P., Cashore B. Timber legality verification in practice: support and institutionalization // *Forest Policy Econ.* 2014. V. 48. P. 1–5. doi: 10.1016/j.forpol.2014.11.001
5. Kachina N.V. Problems of criminal liability for illegal logging of forest stands // *Sovremennoye parvo*. 2011. No. 9. P. 8–87 (in Russian).
6. Lee J.H., Kubo Y., Fujiwara T., Septiana R.M., Riyanto S., Iwasa Y. Profit sharing as a management strategy for a state-owned teak plantation at high risk for illegal logging // *Ecological Economics*. 2018. V. 149. P. 140–148. doi: 10.1016/j.ecolecon.2018.03.005
7. Overdevest C., Zeitlin J. Assembling an experimentalist regime: transnational governance interactions in the forest sector // *Regul. Gov.* 2012. V. 8. No. 1. P. 22–48. doi: 10.1111/j.1748-5991.2012.01133.x
8. Belyaeva N.V., Shestakova E.A. Features of natural reforestation in cranberry pine forests after logging care and comprehensive forest care // *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii*. 2008. No. 185. P. 18–28 (in Russian).
9. Dancheva A.V. Effect of thinning on the condition and stability of middle-aged pine stands // *Nauchnyy almanakh*. 2016. No. 2–2 (16). P. 460–466 (in Russian).
10. Savinykh N.P., Lelekova E.V., Shakleina M.N. About the promotion of natural restoration of *Pinus sylvestris* L. // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 4. P. 108–113. doi: 10.25750/1995-4301-2018-4-108-113
11. Rysin L.P., Komissarov E.S., Maslov A.A., Peterson Yu.V., Savelieva L.I. Methodological proposals for the creation of a system of growth plots in specially protected natural reservations. Moskva: Nauka, 1988. 28 p. (in Russian).
12. Alekseev V.A. Some issues of diagnostics and classification of forest ecosystems damaged by pollution // *Lesnyye ekosistemy i atmosferynoye zagryazneniye*. Leningrad: Nauka, 1990. P. 38–54 (in Russian).
13. Instructions for the preservation of undergrowth and young growth of economically valuable species during the development of compartments and acceptance from loggers of felling areas with measures taken to after regeneration. Moskva: Gosleskhoz USSR, 1984. 16 p. (in Russian).
14. Runova E.M., Solovyova A.A. Assessment of the vital state of Scots pine undergrowth in felling areas in the Middle Angara region // *Vestnik Buryatskoy gosudarstvennoy sel'skokhozyaystvennoy akademii imeni V.R. Filippova*. 2017. No. 4 (49). P. 82–87 (in Russian).
15. Isaev A.I., Khlebodarov V.N. Features of natural renewal of pine in clearings in the Angara region // *Lesnoye khozyaystvo*. 1985. No. 8. P. 67–68 (in Russian).

Влияние современного потепления на водный и ионный сток Северной Двины

© 2022. А. О. Даниленко¹, к. б. н., зам. директора,
А. Г. Георгиади², к. г. н., в. н. с.,

¹Гидрохимический институт,

344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, д. 198,

²Институт географии РАН,

119017, Россия, г. Москва, Старомонетный пер., д. 29, стр. 4,

e-mail: a.danilenko@gidrohim.com, galex50@gmail.com

Современное глобальное потепление привело к изменению стока воды в бассейнах арктических рек, что проявляется в чередовании относительно длительных фаз повышенной и пониженной водности и это, в свою очередь, могло изменить сток главных ионов рек региона. В связи с этим целью работы стала количественная оценка влияния современного потепления на годовой и сезонный водный и ионный сток Северной Двины в створе с. Усть-Пинега за продолжительный период 1947–2016 гг. с учётом разделения этого периода на относительно холодный (1947–1988 гг.) и относительно тёплый (1989–2016 гг.). Определение границы между климатическими периодами выполнено методом разностно-интегральных кривых. Сток главных ионов вычислен корреляционно-регрессионным методом с использованием тесных статистически значимых связей измеренных концентраций и среднесуточных расходов воды $C = f(Q)$. Показано, что в период современного потепления климата годовой и сезонный водный сток увеличился на 3–15%. Наиболее заметный рост стока происходил зимой. Масштаб изменений стока ионов менее заметен. Статистически значимое его увеличение выявлено также только в зимний период, что связано с увеличением стока сравнительно более минерализованных вод. В целом динамическое постоянство геохимической нагрузки на Белое море водами р. Северной Двины независимо от колебаний её водности определяется обратным характером связи между расходом воды и концентрацией химического вещества.

Ключевые слова: р. Северная Двина, водный сток, ионный сток, потепление климата.

The influence of modern climate warming on the water flow and major ion flux of the Northern Dvina

© 2022. A. O. Danilenko¹ ORCID: 0000-0003-0429-343X

A. G. Georgiadi² ORCID: 0000-0002-6692-0630

¹Hydrochemical Institute,

198, Stachki Avenue, Rostov-on-Don, Russia, 344090,

²Institute of Geography, Russian Academy of Sciences,

29, Staromonetny Lane, Moscow, Russia, 119017,

e-mail: a.danilenko@gidrohim.com, galex50@gmail.com

Modern global warming has changed the water flow in the basins of the Arctic rivers. It's manifested in the alternation of relatively long phases of increased and decreased water flow. In turn, water runoff variations could change the major ions flux of rivers of this region. In this regard, the goal of the work was a quantitative assessment of the modern warming impact on the annual and seasonal water flow and ion flux of the Northern Dvina river at Ust'-Pinega vlg. during 1947–2016 years considering the separation of this period into relatively cold (1947–1988) and relatively warm (1989–2016). Climatic periods were determined by the cumulative deviation curves of annual and winter air temperature in basin. The ions flux was calculated using close statistically significant relationships between observed concentration and daily water discharges. It was shown that modern climate warming increased the annual and seasonal water flow by 3–15%. The most noticeable increase of major ions flux was observed in winter. The scale of ion flux changes is less noticeable than water flow changes. Statistically significant increase of ion flux was also revealed only in the winter, which is associated with growth of the flow of relatively more mineralized waters. In general, the homeostasis of the geochemical load on the White Sea by the Northern Dvina regardless of its water flow fluctuations, is determined by the inverse relationship between water flow and chemical concentration.

Keywords: the Northern Dvina river, water flow, ion flux, climate warming.

Современное глобальное потепление, начавшееся в 1970–1980 гг., охватило различные регионы Земли, но особенно заметно оно проявилось в бассейнах арктических рек, включая Северную Двину [1, 2]. Для него характерно ощутимое повышение температуры воздуха при меньших по масштабу изменениях атмосферных осадков. При этом происходившие изменения распределялись весьма неравномерно по территории. Потепление климата привело к изменению стока воды, которое проявлялось в чередовании относительно длительных периодов (фаз) повышенной и пониженной водности [3–5]. В свою очередь, эти изменения могли существенно повлиять на гидрохимический режим рек региона, химический сток в целом и ионный сток в частности, особенно если формирование ионного состава вод обусловлено преимущественно естественными факторами. Наиболее заметных изменений следует ожидать от рек со сравнительно высокими значениями модуля ионного стока, к которым относится Северная Двина. Модуль её ионного стока составляет около 40 т/км² в год, что связано с её значительной водоносностью, отсутствием в бассейне вечной мерзлоты, а также с тем, что сам бассейн в значительной мере сложен легко выщелачиваемыми породами (гипс, известняк) [6].

К настоящему времени получены оценки отдельных компонентов химического стока Северной Двины, усреднённого за различные периоды наблюдений, например, за 1955–1980 гг., 1948–2000 гг., 1980–2006 гг. и более короткие 10–20-летние временные интервалы [7–11]. Однако наиболее полные сведения по ионному стоку, приведённые для периода до начала 2000-х гг., не учитывают влияние изменчивости климатических факторов, особенно в последние 1,5–2 десятилетия, и получены разными методами расчёта стока ионов. В связи с этим, целью данной работы стала количественная оценка влияния современного потепления климата на годовой и сезонный сток главных ионов в замыкающем створе Северной Двины и стока воды за период режимных гидрохимических наблюдений с 1947 по 2016 гг.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования выбран бассейн Северной Двины в створе с. Усть-Пинега, расположенном на входе в устьевую область в 137 км от морского края дельты ниже

впадения р. Пинеги. Он замыкает площадь водосбора, равную 348000 км² (97,5% всей площади водосбора) [12]. Начало наблюдений за химическим составом воды в этом створе датируется 1947 г., в то время как ряды наблюдений за расходом воды имеют значительно большую продолжительность – с 1882 г. Средний за весь период наблюдений годовой расход воды составляет 3305 м³/с. Весьма близок к нему (3247 м³/с) средний многолетний годовой расход воды, рассчитанный для периода, в течение которого проводились гидрохимические наблюдения.

По классификации О.А. Алекина вода Северной Двины в замыкающем створе относится к гидрокарбонатному классу, группе кальция, II тип (C_{Ca}^{II}). Генетически воды этого типа связаны с различными осадочными породами и продуктами выветривания коренных пород, являясь преимущественно смешанными [13].

Для оценки изменений стока воды и ионного стока в условиях меняющегося климата использованы режимные гидрометрические и гидрохимические данные Государственной наблюдательной сети Росгидромета за период с 1947 по 2016 гг.

Метод определения границы начала современного потепления климата основан на использовании разностно-интегральных кривых (РИК) [3], позволяющих выявить годы смены длительных периодов пониженных/повышенных значений среднегодовой и среднезимней температуры воздуха (рис. 1, см. цв. вкладку III). Временную границу смены долговременных фаз повышенных/пониженных значений температуры воздуха определяли на основе выявления минимальных и максимальных значений ординат РИК в комбинации с критерием Стьюдента и тестом Манн-Уитни-Пети [2]. Анализ РИК показывает, что начало интенсивного потепления в этом регионе можно отнести к 1988 г.

Разница усреднённых для бассейна Северной Двины средних многолетних значений климатических характеристик относительно более холодного периода, продолжавшегося с 1930–1940-х гг. до конца 1980-х гг. и последовавшего за ним более тёплого периода довольно заметна. Так, соответствующие значения среднегодовой температуры воздуха равны 0,8 и 1,9 °С, а годовой суммы атмосферных осадков – 581 и 628 мм.

Изменения стока воды и стока главных ионов, обусловленные современным потеплением климата, оценивались на основе сравнения сред-

А. О. Даниленко, А. Г. Георгиади
«Влияние современного потепления на водный
и ионный сток Северной Двины». С. 64.

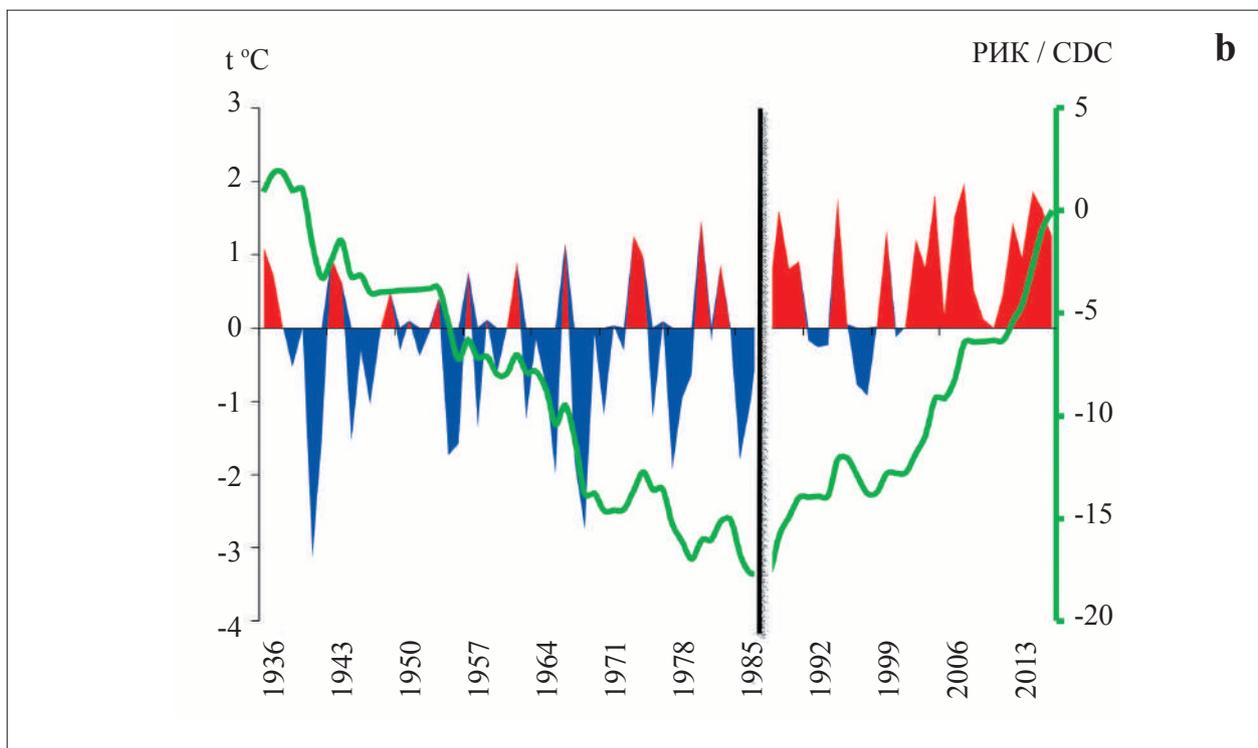
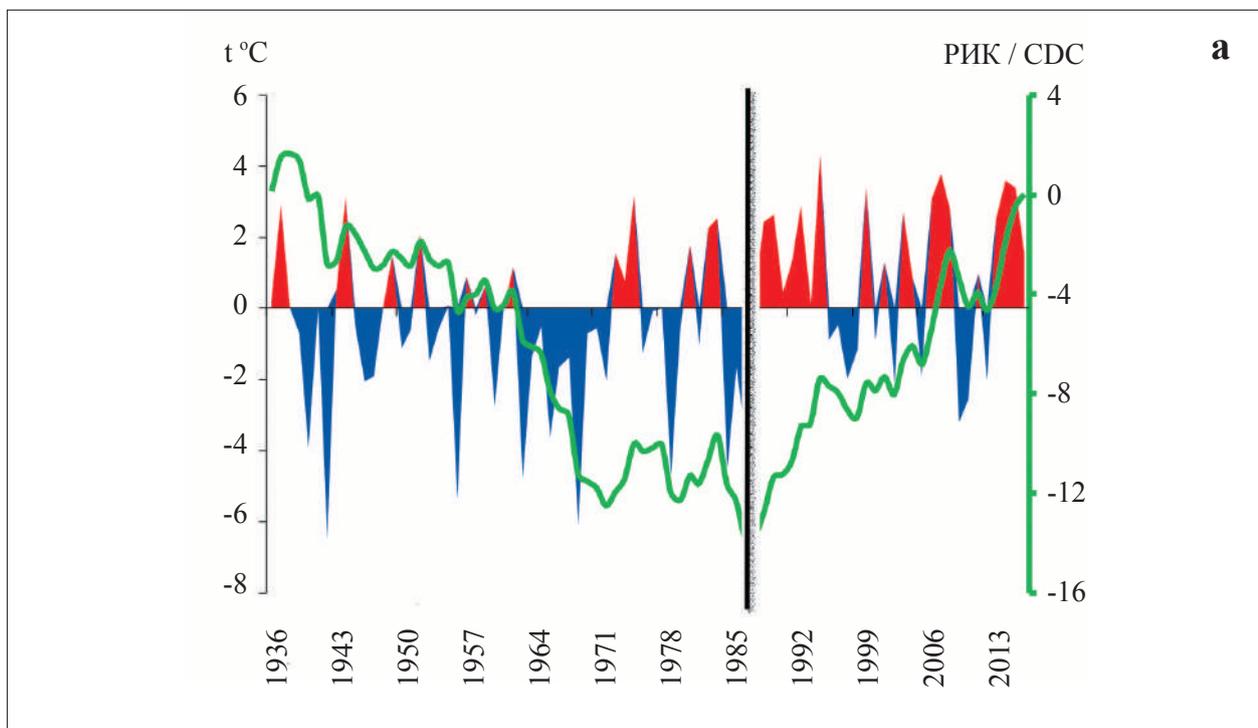


Рис. 1. Многолетние изменения среднегодовой (а) и средней зимней (б) температуры воздуха, усреднённой по бассейну Северной Двины, выраженные в координатах интегрально-разностных кривых
Fig. 1. Long-term changes of the average annual (a) and average winter (b) air temperatures in the Northern Dvina basin, expressed in the coordinates of the integral-difference curves

них годовых и сезонных значений для периодов более тёплого и более холодного климата.

Метод расчёта стока главных ионов. Очевидно, что наиболее точное значение ионного стока можно получить при наличии ежедневных данных по среднесуточному расходу воды и концентрациям вещества, однако наблюдения за химическим составом, как правило, ограничены и неоднородны по частоте и срокам отборов. В связи с этим ионный сток рассчитывали на основе статистической связи между среднесуточным расходом воды (Q) и измеренными значениями концентраций (C).

Связь гидрохимического режима с водным выражается в синхронном, но обратно противоположном изменении кривых расхода и минерализации [13], что позволяет получить устойчивые зависимости между расходом воды и концентрациями главных ионов на основе корреляционно-регрессионного анализа (табл. 1). Так для замыкающего створа р. Северной Двины характерно нарастание минерализации в межпаводковый период и быстрое падение – в весенний за счёт смещения более минерализованных грунтовых вод с менее минерализованными, стекающими с поверхности почв во время снеготаяния. Графически это выражается кривыми гиперболического типа, ветви которых асимптотически приближаются к координатным осям.

Согласно полученным уравнениям, ошибка аппроксимации степенных функций колеблется от 14 до 27% для литогенных ионов гидрокарбонатов, кальция и магния и от 24 до 97% для ионов, более чувствительных к антропогенному воздействию – одновалентных катионов металлов, хлоридов и сульфатов. Большое значение ошибки аппроксимации функции зависимости суммы натрия и калия от расхода воды вызвано природой анализи-

руемых данных. В отличие от остальных показателей, количественно измеряемых в лабораторных условиях, сумма ионов натрия и калия является величиной расчётной. Она вычисляется по разнице между минерализацией и содержанием остальных макрокомпонентов, в связи с чем на неё падает вся сумма погрешностей определения ионов. В связи с этим выводы, сделанные относительно ионного стока одновалентных катионов, не являются достаточно надёжными. Тем не менее, значительные величины индексов детерминации (R^2) для большинства других ионов и особенно для интегрального показателя минерализации речной воды косвенно свидетельствуют о ненарушенности природных процессов формирования гидрохимического режима р. Северной Двины в замыкающем створе.

Расчёт суточного ионного стока (G) и его отдельных компонентов проводили по формуле [14]:

$$G = \sum_{i=1}^n W_i \cdot C_i,$$

где W_i – водный сток за сутки (км^3), C_i – среднесуточная концентрация вещества (т/км^3), n – количество суток в году, i – порядковый номер суток.

Для расчёта ионного стока за год и за сезон суммировали значения суточного химического стока в соответствующие расчётные периоды. Сезонный ионный сток рассчитан с округлением до месяца: весенне-летний период с апреля по июль, летне-осенний период с августа по ноябрь и зимний период с декабря по март. Полученные многолетние ряды годовых и сезонных значений ионного стока были сгруппированы по климатическим периодам: период более холодного климата охватывает годы с 1947 по 1988 гг., а период более тёпло-

Таблица 1 / Table 1

Статистические характеристики зависимостей концентраций главных ионов от расхода воды в замыкающем створе Северной Двины / Statistical characteristics of the bonds between the main ions concentrations and the water discharge in the Northern Dvina outlet

Главный ион Major ion	Уравнение связи Regression equation $C = f(Q)$	Индекс детерминации Determination index R^2	Ошибка аппроксимации Approximation error $A, \%$
Ca^{2+}	$C = 2732,8 \cdot Q^{-0,566}$	0,88	15,7
Mg^{2+}	$C = 646,7 \cdot Q^{-0,567}$	0,73	27,2
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	$C = 151,7 \cdot Q^{-0,446}$	0,25	97,4
HCO_3^-	$C = 7839,3 \cdot Q^{-0,562}$	0,89	14,2
SO_4^{2-}	$C = 6298,4 \cdot Q^{-0,653}$	0,77	24,8
Cl^-	$C = 529,9 \cdot Q^{-0,591}$	0,66	30,2
$\Sigma_{\text{ионов}} / \Sigma_{\text{ions}}$	$C = 15112,0 \cdot Q^{-0,558}$	0,89	15,1

Таблица 2 / Table 2

Годовой и сезонный сток воды р. Северной Двины (с. Усть-Пинега) в периоды холодного и тёплого климата / The annual and seasonal water flow of the Northern Dvina river (Ust-Pinega vlg.) during the cold and warm climatic periods

Климатические периоды Climatic periods	Средний расход воды (Q , м ³ /с) за: / Average discharge in:			
	половодье snow melt flood (IV–VII)	летне-осенний период summer and autumn period (VIII–XI)	зимнюю межень winter low water (XII–III)	год year (I–XII)
Холодный / Cold	6366	2217	968	3188
Тёплый / Warm	6538	2157	1112	3268
ΔQ , %	2,7	-2,7	14,9	2,5

Таблица 3 / Table 3

Годовой и сезонный ионный сток р. Северной Двины (с. Усть-Пинега) в периоды холодного и тёплого климата / The annual and seasonal ions flux of the Northern Dvina river (Ust-Pinega vlg.) during the cold and warm climatic periods

Гидрологические сезоны Hydrological seasons	Климатические периоды Climatic periods	Химический сток ($G_{cp} \pm \sigma$), млн т / Ions flux ($G_{av} \pm \sigma$), million tons						
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	$\Sigma_{ионов} / \Sigma_{ions}$
Год Year (I–XII)	холодный cold	2,73± 0,19	0,63± 0,040	0,72± 0,05	7,9± 0,6	3,35± 0,23	0,456± 0,030	16,0± 1,1
	тёплый warm	2,79± 0,24	0,64± 0,04	0,74± 0,05	8,1± 0,5	3,44± 0,21	0,481± 0,028	16,5± 1,1
	ΔG_{cp} , %	+2,1	+2,6	+2,9	+2,7	+2,8	+5,5	+3,1
Половодье Snow melt flood (IV–VII)	холодный cold	1,19± 0,009	0,264± 0,017	0,308± 0,021	3,41± 0,24	1,43± 0,10	0,193± 0,013	6,9± 0,5
	тёплый warm	1,22± 0,11	0,268± 0,024	0,315± 0,027	3,49± 0,30	1,47± 0,12	0,197± 0,016	7,0± 0,6
	ΔG_{cp} , %	+2,4	+1,5	+2,3	+2,3	+2,4	+2,1	+2,7
Летне-осенний период / Summer and autumn period (VIII–XI)	холодный cold	0,81± 0,12	0,187± 0,025	0,212± 0,030	2,36± 0,38	0,99± 0,14	0,136± 0,019	4,8± 0,7
	тёплый warm	0,80± 0,10	0,185± 0,021	0,210± 0,025	2,32± 0,29	0,98± 0,12	0,134± 0,015	4,7± 0,6
	ΔG_{cp} , %	-1,1	-1,1	-0,9	-1,5	-1,0	-1,5	-0,8
Зимнюю межень Winter low water (XII–III)	холодный cold	0,74± 0,07	0,175± 0,015	0,196± 0,018	2,15± 0,20	0,92± 0,08	0,127± 0,011	4,4± 0,4
	тёплый warm	0,780± 0,07	0,186± 0,016	0,211± 0,019	2,32± 0,21	0,99± 0,09	0,136± 0,016	4,7± 0,4
	ΔG_{cp} , %	+8,1*	+6,3*	+7,7*	+7,4*	+7,8*	+7,1*	+8,1*

Примечание: * – отмечены статистически значимые отличия при $p < 0,05$.

Note: * – statistically significant differences at $p < 0.05$.

го – с 1989 по 2016 гг. Разница среднегодовых и среднесезонных значений ионного стока между этими периодами (G_{cp}) вычислена в процентах по отношению к базовому периоду холодного климата. Прирост G_{cp} характеризует увеличение ионного стока в период тёплого климата, а отрицательные величины G_{cp} , напротив, свидетельствуют о его снижении.

Статические оценки проводили с использованием программ Statistica и MS Excel. Выборки значений ионного стока сравнивали между собой с использованием параметрического t -критерия Стьюдента для независимых

выборок, так как в полученных группах наблюдалось симметричное распределение значений вокруг выборочного среднего.

Результаты и обсуждение

Изменения годового и сезонного стока воды и главных ионов в период современного потепления климата оценены количественно и представлены в таблицах 2, 3. Наиболее заметный рост водного стока происходил зимой. Однако на изменении годового стока воды это отразилось слабо, так как объём стока ве-

сеннего половодья и в летне-осенний период существенно превышают объёмы стока в зимнюю межень. Наблюдаемый характер различий в речном стоке для разных климатических периодов обусловлен особенностями чередования долговременных контрастных фаз годового и сезонного стока [2, 15].

В период современного потепления ионный сток в замыкающем створе Северной Двины увеличился в период половодья, зимнюю межень и год в целом, тогда как сток ионов в летне-осенний период незначительно снизился (табл. 3). При этом масштаб изменений стока ионов менее заметен, чем изменения стока воды, что обусловлено обратным характером связи между расходом воды и концентрацией химического вещества. Более того, статистически значимы тенденции роста ионного стока только в зимний период, что связано с увеличением стока сравнительно более минерализованных грунтовых вод, составляющих в этот период основу питания реки.

Динамика ионного стока свидетельствует, что в зимнюю межень в период более тёплого климата увеличилась интенсивность разрушения и выноса за пределы ландшафта в бассейн Белого моря гипсовых и гидрокарбонатных пород (химическая денудация ландшафта).

Смена климатических условий слабо отразилась и на внутригодовом распределении ионного стока. Превалирующий его объём приходится на период весеннего половодья несмотря на то, что в это время происходит максимальное разбавление речных вод, и концентрации главных ионов снижаются до минимальных границ естественных интервалов колебаний. В период холодного климата на половодье приходилось 42–44% годового ионного стока, а в период тёплого климата разброс стал больше – 41–45%. Меженные периоды близки между собой по объёмам ионного стока, однако в период холодного климата разница между ними была более заметна: на сток в летне-осеннюю межень приходилось около 30% годового стока, а в зимнюю немного меньше – 27–28%. В период современного потепления климата сток ионов меженных сезонов сравнился и составил 28–29% годового стока.

Заключение

Таким образом, в период современного потепления наблюдается увеличение стока воды и стока ионов в зимнюю межень, что вызвано особенностями чередования долговременных контрастных фаз годового и сезонного стока.

Более чувствителен к изменениям климата сток ионов кальция, поступающего в речное русло при дренировании подземными водами карбонатных и сульфатных пород, сравнительно легко подвергающихся химической денудации [16]. Эти катионы в местных поверхностных водах являются доминирующими несмотря на то, что низовья Северной Двины расположены в западно-таёжных ландшафтах без многолетней мерзлоты с хорошо промытыми, обеднёнными кальцием почвами и поверхностными грунтами [17]. Даже при отсутствии многолетнемёрзлых пород в бассейне Северной Двины общий тренд потепления привёл к меньшему выхолаживанию почв в холодный период года [18], и, как следствие, к их более интенсивному участию в формировании ионно-солевого состава поверхностных вод. Согласно наблюдаемой сезонной динамике, основным источником главных ионов являются естественные процессы.

В целом следует отметить, что климатические изменения, заметно трансформирующие водный сток, слабее сказываются на стоке ионов. Динамическое постоянство геохимической нагрузки на Белое море независимо от колебаний водности Северной Двины определяется обратным характером связи между расходом воды и концентрацией растворённых химических веществ. Кроме того, антропогенное влияние на ионный состав на водосборе реки незначительно, что позволяет поддерживать установившиеся связи в условиях меняющегося климата.

Сезонная структура химического стока в период относительно тёплого климата изменилась сравнительно слабо. В период относительно холодного климата зимняя межень характеризовалась наименьшим стоком ионов в годовом цикле, однако при современном потеплении климата он сравнился со стоком летне-осеннего сезона за счёт увеличения доли более минерализованных «зимних» вод в общем речном стоке.

Исследования выполнены в рамках темы государственного задания Института географии РАН АААА-А19-119021990093-8 (FMGE-2019-0007). Анализ влияния современного потепления климата на ионный сток поддержан РФФИ, грант № 18-05-60240.

References

1. Lammers R.B., Shiklomanov A.I., Vörösmarty C.J., Fekete B.M., Peterson B.J. Assessment of contemporary arctic

- river runoff based on observation discharge records // *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. 2001. V. 106. No. D4. P. 3321–3334. doi: 10.1029/2000JD900444
2. Hinzman L.D., Bettez N.D., Bolton W.R., Chapin F.S., Dyrgerov M.B., Fastie C.L., Griffith B., Hollistr R.D., Hope A., Huntington H.P., Jensen A.M., Jia G.J., Jorgenson T., Kane D.L., Klein D.R., Kofinas G., Lynch A.H., Lloyd A.H., McGuire A.D., Nelson F.E., Oechel W.C., Osterkamp T.E., Racine C.H., Romanovsky V.E., Stone R.S., Stow D.A., Sturm M., Tweedie C.E., Vourlitis G.L., Walker M.D., Walker D.A., Webber P.J., Welker J.M., Winker K.S., Yoshikawa K. Evidence and implications of recent climate change in Northern Alaska and other Arctic Regions // *Climatic Change*. 2005. V. 72. P. 251–298. doi: 10.1007/s10584-005-5352-2
3. Georgiadi A.G., Kashutina E.A., Milyukova I.P. Long-term changes of water flow, water temperature and heat flux of the largest siberian rivers // *Polarforschung*. 2018. No. 87 (2). P. 167–176. doi: 10.2312/polarforschung.87.2.167
4. Shiklomanov A., Dery S., Tretiakov M., Yang D., Magritsky D., Georgiadi A., Tang W. River freshwater flux to the Arctic Ocean // *Arctic Hydrology, Permafrost and Ecosystems*. Cham: Springer, 2021. P. 703–738. doi: 10.1007/978-3-030-50930-9_24
5. Holmes R.M., Coe M.T., Fiske G.J., Gurtovaya T., McClelland J.W., Shiklomanov A.I., Spencer R.G.M., Tank S.E., Zhulidov A.V. Climate change impacts on the hydrology and biogeochemistry of Arctic Rivers // *Global Impacts of Climate Change on Inland Waters*. Wiley, 2013. P. 3–26. doi: 10.1002/9781118470596.ch1
6. Datsenko Yu.S., Efimova L.E., Zaslavskaya M.B., Pakhomova O.M. Ion flux to the Arctic seas of Russia // *Rossiyskie polyarnye issledovaniya*. 2016. No. 1 (23). P. 12–14 (in Russian).
7. Nikanorov A.M., Sokolova L.P., Resetnyak O.S., Kondakova M.Yu., Danilenko A.O. Anthropogenic load on the estuarine area of the Northern Dvina River // *Russian Meteorology and Hydrology*. 2010. V. 35. No. 4. P. 281–288. doi: 10.3103/S1068373910040060
8. Nikanorov A.M., Bryzgalo V.A. Rivers of Russia. Part 2. Rivers of European North and Siberia (hydrochemistry and hydroecology). Rostov-na-Donu: NOK, 2010. 200 p. (in Russian).
9. Johnston S.E., Shorina N., Bulygina E., Vorobjeva T., Chupakova A., Klimov S.I., Kellerman A.M., Guillemette F., Shiklomanov A., Podgorski D.C., Spencer R.G.M. Flux and seasonality of dissolved organic matter from the Northern Dvina (Severnaya Dvina) River, Russia // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. 2018. V. 123. No. 3. P. 1041–1056. doi: 10.1002/2017JG004337
10. Shorina N., Spencer R.G.M., Klimov S.I., Bulygina E., Ladesov A., Vorobieva T. Investigation of dissolved organic substances in the Northern Dvina under different hydrological seasons // *Geophysical Research Abstracts*. 2017. V. 19. P. 6512.
11. Drake T.W., Tank S.E., Zhulidov A.V., Holmes R.M., Gurtovaya T., Spencer R.G.M. Increasing alkalinity export from large russian arctic rivers // *Environmental Science & Technology*. 2018. V. 52. No. 15. P. 8302–8308. doi: 10.1021/acs.est.8b01051
12. Surface water resources of the USSR. V. 3. Northern region / Eds. I.M. Zhila, N.M. Alyushinskaya. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1972. 663 p. (in Russian).
13. Alekin O.A. The basics of hydrochemistry. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1953. 296 p. (in Russian).
14. R 52.24.867-2017 Methodology of the transfer chemicals mass with water runoff calculating within the river sections. Rostov-on-Don, 2017. 102 p. (in Russian).
15. Georgiadi A.G. Long-term periods of low/high water availability of the Severnaya Dvina and Don rivers in the XIX–XXI centuries // *Global Climate Change: Regional Effects, Models, Forecasts*. Voronezh: Tsifrovaya poligrafiya, 2019. P. 391–394 (in Russian).
16. Shariffulin A.N., Denmukhametov R.R., Kozhevnikov E.D., Mozzherin V.I. The plain chemical denudation // *Scientific Notes of Kazan State University*. 2008. V. 150. No. 4. P. 51–58 (in Russian).
17. Malov A.A. Evolution of groundwater chemistry in coastal aquifers of the Northern Dvina basin (NW Russia) // *E3S Web of Conferences*. 2019. V. 98. P. 1–5. doi: 10.1051/e3sconf/20199807016
18. Khudyakov O.I., Reshotkin O.V. Soil evolution in relation to modern climate warming // *Theoretical and Applied Ecology*. 2017. No. 2. P. 38–43 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-2-038-043

Особенности макро-, микроэлементного состава и свойств бурых лесных почв равнинных и горных ландшафтов России

© 2022. Г. В. Нестерук¹, н. с., Т. М. Минкина², д. б. н., профессор, Ю. А. Фёдоров², д. г. н., профессор, О. С. Безуглова², д. б. н., профессор, Л. Ю. Гончарова², к. б. н., доцент, Д. Г. Невидомская², к. б. н., с. н. с., Ю. А. Литвинов², к. б. н., ст. преподаватель,

¹Южный научный центр РАН, 344006, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, д. 41, ²Южный федеральный университет, 344006, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, д. 105, e-mail: galanesv@yandex.ru, tminkina@mail.ru

Исследована роль бурых лесных почв как возможных аккумуляторов тяжёлых металлов, склонных к масс-переносу в окружающей среде Азово-Черноморского бассейна и бассейна Балтийского моря. Определены физико-химические свойства почв, содержание и особенности распределения в почвах химических элементов в условиях горного (Кавказский заповедник) и равнинного (Полистовский заповедник) почвообразования. Для горной территории установлены высокое содержание Pb, As, Cu, Co, Zn, V, макроэлементов, особенно в текстурном горизонте и почвообразующей породе. Выявлено влияние почвообразующей породы, гранулометрического состава, а для почв горной территории – и рельефа на аккумуляцию и распределение элементов в профиле почв. Отмечена неоднородность почвообразующей и подстилающей пород равнинного участка, возрастание содержаний элементов в подстилающих отложениях. В бурых лесных почвах горной территории более выражено преобразование первичных минералов, равнинной – перемещение илистых частиц без трансформации минеральной массы. Полученные значения по содержанию Ni, Cu, Zn, As, Pb, Cr, Mn, Co, Sr, V в почвах могут быть использованы для определения региональных фоновых значений этих ингредиентов и расчёта их потоков, формирующихся в результате водной и ветровой эрозии. Рассчитаны кларки концентрации и рассеяния элементов, построены их геохимические спектры.

Ключевые слова: бурые лесные почвы, гранулометрический состав, микро- и макроэлементы, содержание, распределение.

Macro- and microelemental composition and properties specificity of Cambisols of plain and mountain landscapes of Russia

© 2022. G. V. Nesteruk¹ ORCID: 0000-0002-2473-8806^{*}, T. M. Minkina² ORCID: 0000-0003-3022-0883^{*}, Yu. A. Fedorov² ORCID: 0000-0001-7411-3030^{*}, O. S. Bezuglova² ORCID: 0000-0003-4180-4008^{*}, L. Yu. Goncharova² ORCID: 0000-0003-4295-1632^{*}, D. G. Nevidomskaya² ORCID: 0000-0002-0138-4443^{*}, Yu. A. Litvinov² ORCID: 0000-0001-7204-2734^{*}

¹Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 41, Chehova Prospekt, Rostov-on-Don, Russia, 344006,

²Southern Federal University, 105, Bolshaya Sadovaya St., Rostov-on-Don, Russia, 344006, e-mail: galanesv@yandex.ru, tminkina@mail.ru

The role of Cambisol soil microparticles as possible storage of heavy metals able to mass-transfer in the Azov Sea – Black Sea basin and the Baltic Sea basin environments was studied. The physical and chemical properties of soils, content and distribution features of elements in soil profiles have been defined. The studied soils are in the mountain (Caucasian Natural Reserve) and plain (Polistovsky Natural Reserve) soil-forming conditions. In mountainous territory the higher content of trace elements Pb, As, Cu, Co, Zn, V and macroelements were set up, and enhanced microelemental values in textural horizon and parent rock were defined. The influence of parent rock and particle size distribution on elemental accumulation and allocation within the profiles of studied soils has been observed. In soils of the plain territory the lithological heterogeneity of soil profiles with the elemental value increasing in underlying deposits were indicated. In the mountain area the significance of the relief for the character of profile distribution of elements was set up. It was diagnosed more marked transformation of primary minerals in the brown forest soils of the mountainous territory, and the movement of silty particles without the mineral mass

changing in ones of the plain. The obtained content of Ni, Cu, Zn, As, Pb, Cr, Mn, Co, Sr, V in the studied soil could be used to define these ingredients regional background values and levels of their emission as a result of the water and wind erosion. The clarks of concentration and clarks of dispersion of elements were calculated and the geochemical spectra were constructed.

Keywords: camisoles, particle size, micro- and macroelements, content, distribution.

Содержание микроэлементов в почвах фоновых территорий – точка отсчёта при оценке загрязнения почв тяжёлыми металлами. При нормировании нагрузки на почвенный покров важно установление региональных фоновых содержаний химических элементов в почвах как компонентах ландшафта в зависимости от условий аккумуляции и миграции веществ в них. Бурые лесные почвы (бурозёмы) распространены в Европе, странах Балтии. В России ранее их выделяли только в приморских и горных районах, позже – в Ленинградской, Смоленской, Псковской и Новгородской областях. Развиваются эти почвы на плотных осадочных, метаморфических, изверженных породах, красно-бурых суглинках, жёлтых глинах, элюво-делювии основных, моренных карбонатных, бескарбонатных пород, остаточных карбонатных камовых и валунных песках [1]. Своеобразие бурозёмов впервые отметили Р. Ризположенский (1892), Н.М. Сибирцев (1900), К.Д. Глинка (1914), С.В. Зонн и А.Ф. Неганов (1938); на уровне типа их выделил Э. Раманн (1905). Фундаментальными считаются труды по почвам Европейской России Л.И. Прасолова (1947), Д.Г. Виленского (1947), В.М. Фридланда (1950, 1953, 1983), И.П. Герасимова (1959), С.В. Зонна (1952, 1966, 1974), С.А. Захарова (1966); по почвам Крыма – Е.И. Соколовой (1947); Карпат – Е.Н. Рудневой (1957); Северо-Западного Кавказа – В.Ф. Валькова (1967), С.Н. Алёхина (1980). Недавние работы [2–9] посвящены бурозёмам, в том числе [10–14] – их элементному составу. Сравнения бурозёмов разных районов единичны [10], поэтому изучение их макро- и микроэлементного состава на разных территориях весьма актуально.

Цель работы – выявить особенности химического состава и свойств бурых лесных почв двух ключевых участков равнин таёжной зоны и горных областей. Задачи работы: изучить физико-химические свойства почв, их элементный состав и факторы накопления и распределения элементов в почвах.

Объекты и методы исследования

Участки Полистовского государственного природного заповедника (ППЗ) и Кавказ-

ского государственного природного биосферного заповедника (КГПЗ) отличаются по физико-географическим характеристикам. Первый участок с расчленённым горным рельефом расположен в охранной зоне КГПЗ рядом с базой практики ЮФУ «Белая речка» (Республика Адыгея, рис. 1). Средняя температура января +4,2 °С, июля–августа +20–+21 °С. Из годовых осадков (700–1200 мм) половина выпадает весной и ранним летом. Среди почв широко распространены бурые лесные. На территории заповедника было заложено 2 почвенных разреза. Разрез № 1 занимает нижнюю часть склона в буково-грабовом лесу с подстилкой из слаборазложившегося опада листьев. Почва – бурая лесная слабонасыщенная малогумусная маломощная среднесуглинистая на элювии аргиллитов. Разрез № 2 на выровненном участке склона под разреженным травяным покровом вскрыл бурую лесную слабонасыщенную среднесуглинистую среднесуглинистую тяжелосуглинистую почву на жёлто-бурых глинах.

Второй участок находится в ППЗ Псковской области (рис. 1). Климат ППЗ – умеренный. Средняя температура января –8,1 °С, июля +17,2 °С. Более половины годовой суммы осадков (685–700 мм) выпадает поздней весной и летом. Зональные почвы – дерново-подзолистые, на торфяных болотах развиты торфяные болотные и торфяно-глеевые, на моренных холмах (минеральных островах) – бурые лесные, дерново-карбонатные и др. почвы. Разрез № 3 в верхней части минерального острова Криман под дубовым с примесью липы, берёзы, осины лесом с разреженным травяным покровом и хорошо разложившимся опадом, вскрыл бурую лесную слабонасыщенную малогумусную маломощную легкосуглинистую на среднесуглинистых моренных отложениях почву. Разрез № 4 заложен на пологом склоне минерального острова Тёмный под ельником разнотравно-кустарничковым с брусникой, осоками, злаками, кукушкиным льном с маломощной лесной подстилкой. Почва – подзолисто-бурая лесная глееватая малогумусная маломощная легкосуглинистая на моренных суглинках. В местах заложения разрезов подстилающая моренные отложения порода (пермские глины) находится на глубине 60 см.

В.М. Фридланд (1953). Почвы КГПБЗ (табл. 2) средне- и тяжелосуглинистые. Выявлено увеличение содержания ила (частиц менее 0,001 мм) в срединных и нижних горизонтах почв; опесчаненность и невысокая доля мелкозёма и ила в верхних горизонтах почв разрезов №№ 1, 3, 4 (табл. 2). Отмечена высокая потенциальная способность к оструктурированию и интенсивное оглинивание, особенно в почве разреза № 2 на жёлто-бурых глинах.

Высокие значения коэффициентов структурности (K_c) и оглинивания (K_o) в горизонтах В(Вt) и ВС (табл. 2) подтверждаются на макроуровне в виде слабой лакировки по граням педов. Оглинивание почв ПППЗ слабее из-за температурных условий и молодости субстрата. Оглеение по граням педов в горизонтах ВС, С разреза № 4 вызвано периодическим сезонным застоём влаги.

Накопление SiO_2 и вынос R_2O_3 в нижние горизонты (табл. 3) в почвах ПППЗ обусловлены также оглиниванием и лессиважем. Высокие содержания CaO , MgO , K_2O в почвах КГПБЗ

связаны с их биогенным накоплением, а также с обогащённостью материнских пород элементами. Узкий диапазон отношений SiO_2/R_2O_3 для разрезов №№ 1–2 (3,6–3,9 и 2,2–3,4) по сравнению с №№ 3–4 (3,6–7,2 и 3,3–7,2) объясняется большей оглиненностью почв Кавказского заповедника.

Коэффициенты выноса-накопления R_2O_3 , коэффициенты миграции (табл. 3) указывают на обеднение Fe, Al горизонтов A_0 , A_1 , накопление их в горизонте ВС, кроме почвы разреза № 1, который не дифференцирован по содержанию Fe и Al. Узкий диапазон значений TiO_2/Al_2O_3 в почвах КГПБЗ (0,07–0,10) указывает на однородный минералогический состав относительно почв ПППЗ (0,08–0,15) (табл. 3). Повышенные коэффициенты окисления (Fe_2O_3+MnO)/ Al_2O_3 и CIA в почвах разрезов №№ 1–2 (85,2–89,0) относительно разрезов №№ 3–4 (73,3–86,8) диагностируют высокую биологическую активность, интенсивную трансформацию первичных минералов в горных условиях по сравнению

Таблица 1 / Table 1

Физико-химические свойства бурых лесных почв Кавказского и Полистовского заповедников
Physical and chemical properties of brown forest soils of Caucasian and soils of Polistovsky Reserves

№ разреза Pit No	Горизонты почв, см Soil horizons, cm	$C_{opr.}, \%$ $C_{org.}, \%$	pH_{H_2O}	ЕКО, смоль(+)/кг СЕС, cmol(+)/kg	Обменные основания / Exchangeable bases	
					сумма, смоль(+)/кг sum, cmol(+)/kg	степень насыщенности, % base saturation, %
1	A_1 4–31	2,6±0,2	4,5±0,1	22,9±1,5	18,1±2,1	49,8±0,4
	AB 31–50	1,7±0,1	5,6±0,1	14,3±1,3	11,9±3,4	48,7±0,3
	B 50–64	0,5±0,1	5,7±0,1	19,2±1,4	10,6±1,8	49,3±0,4
	BC 64–80	0,4±0,1	5,8±0,1	17,9±1,1	11,2±1,0	55,0±0,3
	C 80–102	0,1±0,1	5,7±0,1	19,7±0,3	12,9±0,3	62,0±0,3
2	A_0 5–2	–	6,2±0,1	43,8±0,4	42,0±0,5	64,3±0,3
	A_1 20–39	3,8±0,2	6,6±0,1	29,9±0,7	28,0±1,4	78,9±0,4
	AB 39–55	2,4±0,1	6,3±0,1	27,1±0,2	26,3±0,9	74,7±0,2
	B 55–77	0,7±0,1	6,6±0,1	23,5±0,4	22,8±1,1	70,0±0,4
	BC 77–100	0,5±0,1	7,0±0,1	36,5±0,4	26,0±1,2	79,2±0,2
C 100–128	0,1±0,1	7,0±0,1	36,3±0,6	35,3±1,3	81,2±0,2	
3	A_0 0–2	–	5,0±0,1	22,7±0,9	15,6±2,3	52,1±1,1
	A_1 2–13	0,7±0,1	5,1±0,1	13,9±0,3	7,5±2,1	41,9±2,0
	AB 13–20(22)	0,7±0,1	5,7±0,1	10,1±0,2	5,0±1,9	39,8±2,0
	B 20(22)–38(40)	0,2±0,1	5,3±0,1	12,8±0,2	8,1±1,8	42,9±2,3
	C > 38(40)	0,2±0,1	5,8±0,1	15,1±1,0	11,9±1,1	65,6±3,5
4	A_1 1,5(2)–12	1,0±0,2	4,6±0,1	21,8±0,5	10,0±3,0	44,1±4,0
	A_2 12–19	0,5±0,1	4,7±0,1	18,6±1,3	12,0±0,9	52,6±4,2
	Bt 19–34	0,3±0,1	4,8±0,1	19,2±1,3	15,4±2,1	60,5±1,7
	BC 34–44	0,2±0,1	5,0±0,1	21,8±0,9	15,0±2,2	68,3±1,4
	C > 44	0,2±0,1	5,0±0,1	22,8±0,1	16,2±0,1	65,0±3,1

Примечание: $C_{opr.}$ – содержание органического вещества, pH_{H_2O} – pH водной вытяжки, ЕКО – ёмкость катионного обмена.
Note: $C_{org.}$ – organic matter content, pH_{H_2O} – pH of water extract, СЕС – cation exchange capacity.

Таблица 2 / Table 2

Гранулометрический состав горизонтов бурых лесных почв Кавказского и Полистовского заповедников / Particle size distribution of horizons of brown forest soils of Caucasian and Polistovsky Reserves

№ разреза Pit No	Горизонты horizons	Содержание гранулометрических фракций, мм Content of fractions, mm							K _o	K _c
		1–0,25	0,25–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	< 0,001	< 0,01		
1	A ₁	0,6	66,1	6,4	8,5	15,1	3,3	26,9	0,51	11,0
	AB	0,4	53,9	16,4	8,6	16,0	4,7	29,3	0,67	10,5
	B	0,7	50,4	14,5	9,4	16,1	8,9	34,4	1,08	25,3
	BC	0,3	47,9	8,5	13,5	17,5	12,3	43,3	1,19	31,1
	C	0,6	49,1	11,3	14,2	15,5	9,3	39,0	1,00	22,7
2	A ₁	0,3	8,9	45,2	6,2	8,0	31,4	45,6	1,16	52,9
	AB	1,0	9,0	39,3	4,5	11,1	35,1	50,7	1,16	63,9
	B	0,0	7,5	42,9	6,4	11,0	32,2	49,6	1,09	53,4
	BC	0,2	5,2	38,1	10,2	9,2	37,1	56,5	1,10	64,5
	C	0,0	0,9	43,1	13,7	9,0	33,3	56,0	1,00	50,6
3	A ₁	21,9	33,2	19,8	11,5	6,1	7,5	25,1	0,53	20,1
	AB	8,5	41,0	29,5	7,4	6,6	7,0	21,0	0,59	16,1
	B	6,9	18,5	29,5	8,5	9,8	26,8	45,1	1,13	62,9
	C	6,3	32,9	20,7	6,0	11,4	22,7	40,1	1,00	59,6
4	A ₁	4,8	44,8	30,2	6,1	9,2	4,9	20,2	0,47	10,8
	A ₂	10,4	40,2	22,8	9,1	8,7	8,8	26,6	0,65	21,7
	Bt	6,8	38,0	22,7	9	4,8	18,7	32,5	1,12	51,2
	BC	5	20,3	33,9	11,4	5,6	23,8	40,8	1,14	46,8
	C	5,2	18,9	38,8	10,5	7,6	19	37,1	1,00	33,4

Примечание: K_c – коэффициент структурности (по Вадюниной); K_o – коэффициент оглинения (по Крупеникову).

Note: K_c – structural coefficient (by Vadyunina); K_o – coefficient of argillization (by Krupennikov).

с равнинными. Увеличение CIA по профилю почв ПППЗ может быть следствием сезонного переувлажнения при наличии водоупора, которым является тяжелосуглинистая подстилаящая порода.

Содержания большинства микроэлементов в почвах КГПБЗ выше, а K₂O, P₂O₅ (2,4 и 0,11%) близки к значениям для ПППЗ (2,0 и 0,13%). Установлены ряды КК и КР. Для бурых лесных почв горных условий: КК Pb (3,8) > As (3,0) = Cu (3,0) > Co (2,3) > Zn (1,7) > V (1,6) > Fe (1,2) = Mn (1,2) = Ni (1,2); КР Sr (2,1) > Cr (1,7); и равнинной территории: КК As (2,2) > Co (1,7) > Pb (1,4) > Cu (1,1); КР Sr (2,7) = Cr (2,7) > Ni (1,7) > Fe (1,4) > Zn (1,1) = Mn (1,1) = V (1,1). Спектры показывают, что бурые лесные почвы Кавказского заповедника обогащены Pb, As, Cu, Co, Zn, V и обеднены Cr, Sr относительно кларков в почвах (по А.П. Виноградову). В почвах Полистовского заповедника выявлены высокие содержания As, Co, Pb и низкие – Sr, Cr, Ni, Fe. В 1,5–2 раза большее содержание As, Cu, Zn, Pb, Co, V в почвах КГПБЗ по сравнению с почвами ПППЗ связано с бо-

гатством этими элементами почвообразующих пород и оглиненностью профиля. На невысокое содержание микроэлементов в суглинистых моренных отложениях Северо-Запада России и прилегающих территорий указывали и другие авторы [19–20]; вариабельность химического состава почвообразующих пород упомянута в труде [21].

Слабая дифференциация профиля по содержанию микроэлементов в бурозёмах КГПБЗ связана с их однородным гранулометрическим составом (в наиболее оглиненном горизонте BC содержания максимальны). В почвах ПППЗ выражено возрастание величин с глубиной, особенно в подзолисто-бурой лесной глееватой почве из-за влияния неоднородности почвообразующей и подстилаяющей пород. В почвах с мощной и переработанной лесной подстилкой возрастает биогенное накопление Mn, As, Ni.

Уменьшение содержания Ni, Mn в горизонтах A₁, AB почвы разреза № 2 (рис. 2), занимающей транзитное положение в рельефе, связано с выносом элементов с мелкозёмом, латеральным переносом, качественным составом раститель-

ности. Турбация верхних горизонтов (разрез № 3), неоднородность отложений (разрез № 4) объясняют низкие коэффициенты выноса–накопления (табл. 4). На профильное распределение элементов в горных условиях влияет положение на склоне, характер растительности, а в равнинных – свойства, текстурные особенности и неоднородность почвообразующих и подстилающих коренных пород.

От содержания физической глины сильно зависят уровни накопления Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO в почве ($r = 0,78-0,99, p < 0,05$). В почвах КГПБЗ большинство элементов аккумулируется в горизонте ВС (рис. 2), а в почвах ПГПЗ – в ВС и С, что связано с наличием подстилающей породы. Содержание большинства микроэлементов коррелирует с процентом физической глины: Zn ($r = 0,84, p < 0,05$), Ni, Cu ($r = 0,77-0,84, p < 0,05$), за исключением Mn, величина которого коррелирует с органическим веществом ($r = 0,68, p < 0,05$). Для остальных элементов обнаружена слабая или отрицательная

связь с содержанием C_{орг} в силу особенностей профильного распределения органического вещества. Выявлена положительная корреляция содержания Fe, Ni, Cu, Mn, Pb со степенью насыщенности основаниями ($r = 0,68-0,84$), всех рассматриваемых микроэлементов – с величиной pH ($r = 0,67-0,84, p < 0,05$), особенно в бурых лесных почвах Кавказского заповедника.

Выводы

1. Бурые лесные почвы горных ландшафтов (КГПБЗ) отличались высокими концентрациями Pb, As, Cu, Co, Zn, V, а равнинных (ПГПЗ) – As, Co, Pb. Содержание большинства элементов и C_{орг} в горных бурых лесных почвах по сравнению с равнинными были повышенными, а калия и фосфора – близкими.
2. Профильная дифференциация содержания элементов выражена слабее в бурозёмах КГПБЗ, чем в почвах ПГПЗ. Характер распределения элементов в почвах горной

Таблица 3 / Table 3

Содержание макроэлементов (%) и отношения содержаний оксидов в бурых лесных почвах Кавказского и Полистовского заповедников / Content of macroelements (%) and coefficients of oxide ratios in brown forest soils of Caucasian and Polistovsky reserves

Разрезы, горизонты Pits, horizons	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	K	K _m	TiO ₂	CIA	CaO+MgO	Fe ₂ O ₃ +MnO	SiO ₂	
											Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	R ₂ O ₃	
1	A ₁	68,36	12,25	5,00	1,09	0,82	0,86	1,87	0,17	0,83	1,28	0,10	85,2	0,14	0,52	3,96
	AB	70,08	13,01	4,77	1,19	0,58	0,93	1,90	0,15	0,83	1,09	0,11	86,7	0,12	0,43	3,94
	B	70,91	13,41	5,04	1,18	0,61	0,93	1,85	0,12	0,85	1,08	0,10	86,6	0,11	0,46	3,84
	BC	70,57	14,28	5,17	1,23	0,53	0,95	1,96	0,11	0,90	0,97	0,10	87,0	0,1	0,43	3,63
	C	65,00	14,80	5,07	1,09	0,68	0,90	1,90	0,15	1,00	1,00	0,09	87,6	0,11	0,40	3,27
2	A ₀	73,59	12,44	5,63	0,90	0,55	0,81	1,80	0,14	0,55	0,96	0,10	86,8	0,11	0,53	4,07
	A ₁	66,83	16,07	6,40	0,86	0,64	1,07	2,06	0,12	0,76	0,93	0,08	87,4	0,11	0,49	2,97
	AB	70,97	13,71	7,30	0,70	0,59	0,90	1,85	0,12	0,67	0,95	0,08	87,0	0,11	0,62	3,38
	B	63,59	16,72	10,70	0,88	0,63	1,12	2,08	0,13	0,97	0,92	0,08	88,0	0,11	0,77	2,32
	BC	60,72	17,91	10,30	0,86	0,76	1,29	2,26	0,12	1,05	1,00	0,07	87,2	0,1	0,72	2,15
C	61,00	18,06	9,00	0,84	0,79	1,27	2,26	0,12	1,00	1,00	0,07	87,2	0,11	0,56	2,25	
3	A ₀	75,39	6,44	2,10	0,63	0,61	0,42	2,13	0,12	0,39	1,76	0,15	73,3	0,16	0,47	8,83
	A ₁	78,84	8,51	2,46	0,83	0,39	0,47	2,19	0,08	0,48	1,11	0,14	78,5	0,10	0,40	7,19
	AB	78,48	9,26	2,48	0,82	0,36	0,54	2,33	0,07	0,52	1,07	0,13	79,0	0,10	0,33	6,68
	B	69,67	14,13	4,47	0,86	0,29	0,91	2,90	0,09	0,92	0,93	0,09	83,0	0,08	0,35	3,75
	C	67,72	14,64	4,98	0,86	0,36	0,97	3,02	0,10	1,00	1,00	0,09	82,3	0,09	0,37	3,45
4	A ₁	78,19	8,61	2,03	0,89	0,67	0,48	2,0	0,09	0,53	1,55	0,15	78,8	0,13	0,29	7,35
	A ₂	79,97	9,0	2,06	0,86	0,42	0,46	2,26	0,08	0,54	1,13	0,14	78,8	0,10	0,29	7,23
	Bt	77,86	10,18	2,60	0,88	0,53	0,60	2,36	0,14	0,64	1,29	0,13	80,7	0,11	0,31	6,09
	BC	66,48	14,95	5,43	0,86	0,43	1,01	2,95	0,17	1,20	1,12	0,09	84,1	0,10	0,39	3,26
	C	76,10	15,20	4,20	0,86	0,42	0,89	2,35	0,14	1,00	1,00	0,08	86,8	0,09	0,30	3,92

Примечание: K – коэффициент выноса–накопления, K_m – коэффициент миграции (по Ковде), CIA – индекс геохимического преобразования.

Note: K – removal-accumulation factor, K_m – migration factor (according to Kovda), CIA – geochemical transformation index.

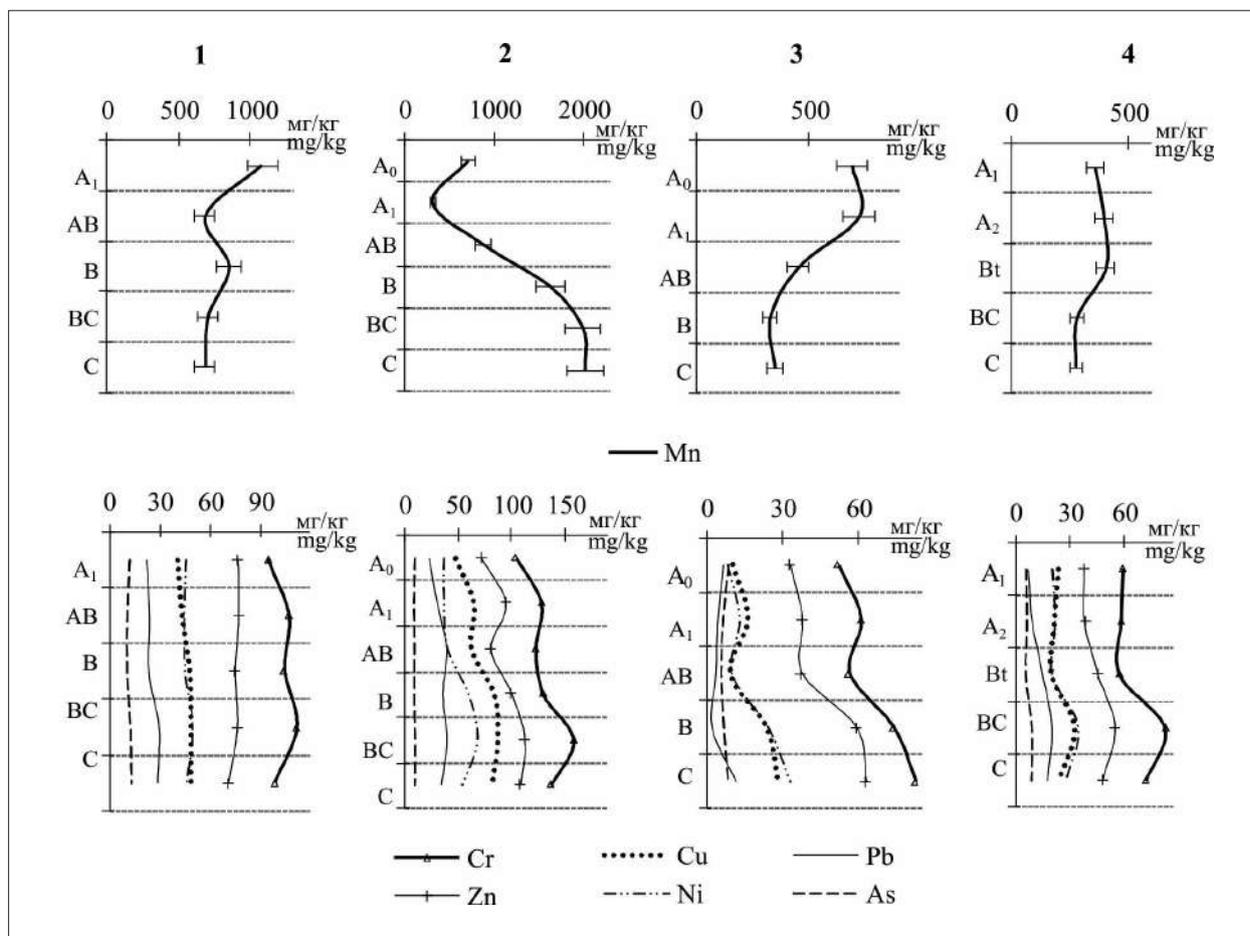


Рис. 2. Распределение микроэлементов по профилю почв. Кавказский заповедник: 1 – бурая лесная слабонасыщенная, 2 – бурая лесная насыщенная; Полистовский заповедник: 3 – бурая лесная слабонасыщенная, 4 – подзолисто-бурая лесная глееватая
Fig. 2. Distribution of microelements in soil profiles. Caucasian Natural Reserve: 1 – Haplic Cambisol, 2 – Haplic Cambisol Calcaric; Polistovsky Natural Reserve: 3 – Haplic Cambisol, 4 – Haplic Luvisol

Таблица 4 / Table 4

Содержания микроэлементов (мг/кг) в бурых лесных почвах Полистовского и Кавказского заповедников / Microelemental content in Cambisols of Polistovsky and Caucasian reserves

Элементы Elements	Кавказский заповедник Caucasian Reserve		Полистовский заповедник Polistovsky Reserve		Кларк в почвах Clark of soil	Кларк в породах Clark of rock
	диапазон variation	медиана median	диапазон variation	медиана median		
					по Виноградову (1962) by Vinogradov (1962)	
Cr	94,4–158,5	117,6	52,2–111,2	65,6	200	83
Ni	36,9–68,3	48,0	8,5–49,3	21,6	40	58
Cu	40,6–86,8	59,5	9,0–48,3	21,2	20	47
Zn	70,3–111,9	85,6	25,9–76,8	45,6	50	85
As	6,7–9,2	8,4	5,6–9,5	7,8	5	1,7
Pb	22,2–39,1	29,8	2,3–29,9	9,9	10	16
Sr	133,8–155,5	142,0	68,3–149,2	99,5	300	340
Co	12,0–29,5	18,2	2,4–22,3	12,3	10	18
V	140,5–178,3	160,7	72,8–170,0	97,5	100	90
Mn	681,8–1326,9	1020,6	284,8–744,5	427,8	850	1000

территории обусловлен влиянием рельефа, в равнинных условиях – неоднородностью и свойствами почвообразующей и подстилающей пород.

3. Выявлена положительная корреляционная связь содержания элементов с величиной физической глины как доминирующей фазой-носителем ($r = 0,77-0,84$, $p < 0,05$), со степенью насыщенности основаниями ($r = 0,60-0,84$), а Mn – с органическим веществом ($r = 0,68$, $p < 0,05$). Связь содержания элементов с величиной рН ($r = 0,67-0,84$, $p < 0,05$) наиболее выражена в бурых лесных почвах Кавказского заповедника.

4. Установлено, что преобразование первичных минералов выражено в почвах Кавказского заповедника, а перемещение илистых частиц без трансформации минеральной массы – в бурых лесных почвах Полистовского заповедника.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 16-17-10170-П (экспедиционные исследования) и ГЗ Министерства науки и высшего образования РФ № 0852-2020-0029 (анализ физико-химических свойств почв) и при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-05-50097 (анализ содержания макро- и микроэлементов).

References

1. Brown soil formation and pseudopodzolization in the soils of the Russian Plain / Ed. S.V. Zonn. Moskva: Nauka, 1974. 275 p. (in Russian).
2. Gagarina E.I., Sokolova T.A., Sukhacheva E.Y. Clay minerals in weakly podzolized soils of abraded moraine plains in Northwestern Russia // Moscow University Soil Science Bulletin. 2014. V. 69. P. 147–155. doi: 10.3103/S0147687414040048
3. Dymov A.A., Zhangurov E.V. Morphological-genetic characterization of soils on the Enganepe Ridge // Eurasian Soil Science. 2011. V. 44. No. 5. P. 471–479. doi: 10.1134/S1064229311050048
4. Bryk M. Macrostructure of diagnostic B horizons relative to underlying BC and C horizons in Podzols, Luvisol, Cambisol, and Arenosol evaluated by image analysis // Geoderma. 2016. V. 263. P. 86–103. doi: 10.1016/J.GEODERMA.2015.09.014
5. Kacprzak A., Derkowski A., Cambisols developed from cover-beds in the Pieniny Mts. (southern Poland) and their mineral composition // Catena. 2007. V. 71. No. 2. P. 292–297. doi: 10.1016/j.catena.2007.01.004
6. Kierczak J., P dziwiatr A., Waroszewski J., Modelska M. Mobility of Ni, Cr and Co in serpentine soils derived on various ultrabasic bedrocks under temperate climate // Geoderma. 2016. V. 268. No. 15. P. 78–91. doi: 10.1016/j.geoderma.2016.01.025
7. Makhinova A.F., Makhinov A.N., Kuptsova V.A., Yermoshin V.V. Geochemical differentiation of soils in the Amur basin (Russian part) // J. Geochem. Explor. 2013. V. 132. P. 140–148. doi: 10.1016/j.gexplo.2013.06.011
8. Schön W., Mittermayr F., Leis A., Mischak I., Dietzel M. Temporal and spatial variability of chemical and isotopic composition of soil solutions from Cambisols – field study and experiments // Science of the Total Environment. 2016. V. 572. P. 1066–1079. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.015
9. Switoniak M., Mroczek P., Bednarek R. Luvisols or Cambisols? Micromorphological study of soil truncation in young morainic landscapes – Case study: Brodnica and Chełmno Lake Districts (North Poland) // Catena. 2016. V. 137. P. 583–595. doi: 10.1016/j.catena.2014.09.005
10. Aysina N.R., Abakumov E.V., Gagarina E.I. Cambisols of Jiguli reserve mountain ridges // Samarskaya Luka. 2008. V. 17. No. 1 (23). P. 55–70 (in Russian).
11. Balykin S.N., Puzanov A.V. Microelements in mountain brown soils of Gorny Altai // Geography and Natural Resources. 2007. No. 2. P. 186–189.
12. Samofalova I.A., Rogova O.B., Luzyanina O.A., Savichev A.T. The geochemical specificities of distribution of macroelements within the soils of undisturbed landscapes of Middle Ural (on the example of “Basegi” Preserve) // Dokuchaev Soil Bulletin. 2016. No. 85. P. 57–76 (in Russian). doi: 10.19047/0136-1694-2016-85-57-76
13. Chojnicki J., Kwasowski W., Piotrowski M., Oktaba L., Kondras M. Trace elements in arable Cambisols and Luvisols developed from boulder loam and fluvioglacial sands of the Skierniewicka Upland (central Poland) // Soil Science Annual. 2015. V. 66. No. 4. P. 198–203.
14. Soubrand-Colin M., Neel C., Bril H., Grosbois C., Caner L. Geochemical behavior of Ni, Cr, Cu, Zn and Pb in an Andosol–Cambisol climosequence on basaltic rocks in the French Massif Central // Geoderma. 2007. V. 137. P. 340–351. doi: 10.1016/j.geoderma.2006.08.017
15. Val'kov V.F., Kryshchenko V.S. Methods of soil total composition assessment within investigations of soil genesis. Methodical instructions to scientific and research work on soil science. Rostov-on-Don: Rostov state university, 1983. 22 p. (in Russian).
16. Nesbitt H.W., Young G.M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites // Nature. 1982. V. 299. P. 715–717. doi: 10.1038/299715a0
17. Retallack G.J. Soils of the past: an introduction to paleopedology (2nd ed.). Oxford: Blackwell. 2001. 600 p. doi: 10.1017/s0016756802216519
18. Fedorov Yu.A., Minkina T.M., Shipkova G.V. Heavy metals in landscapes of raised bogs in Pskov region // Geografiya i prirodnye resursy. 2017. No. 2. P. 46–55 (in Russian).
19. Ahmetova G.V. Trace elements content in parent rocks and forest soils lacustrine glacial landscape of Karelian mid-taiga // Lesnoy vestnik. 2008. No. 2. P. 16–20 (in Russian).
20. Matveev A.V., Bordon V.E., Bordon S.V. Trace element clarkes in the main genetic types of quaternary deposits of Belarus // Litasfera. 2007. No. 1 (26). P. 122–126 (in Russian).
21. Matinyan N.N., Reimann K., Bakhmatova K.A., Rusakov A.V. The background concentrations of heavy metals and As in arable soils of the northeast Russia // Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta: Seriya 3. Biologiya. 2007. V. 3. P. 123–134 (in Russian).

Оценка загрязнения снегового покрова урбоэкосистем Кольского Севера в зоне влияния железнодорожных отводов

© 2022. Н. В. Салтан, к. б. н., с. н. с.,
Е. А. Святковская, н. с.,
Н. Н. Тростенюк, н. с.,

Полярно-альпийский ботанический сад-институт
им. Н. А. Аврорина КНЦ РАН,
184209, Россия, г. Апатиты, Академгородок, д. 15а,
e-mail: saltan.natalya@mail.ru

Впервые изучен химический состав (рН, содержание главных неорганических ионов, Ni, Cu, Pb, Fe) снежного покрова на территории железнодорожных вокзалов городов Мурманской области (Мурманск, Оленегорск, Апатиты, Полярные Зори, Кандалакша) и на условно-фоновом участке. Снеговые пробы отобраны на расстоянии 3–6 м от железнодорожного полотна в конце марта – начале апреля 2019 г. Выявлено, что талая вода имеет реакцию от нейтральной до слабокислой. Концентрации ионов Na^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- , Cl^- превышают условный фон, особенно в г. Мурманске и г. Оленегорске. Проанализированы две фазы нахождения элементов (растворённая и твёрдая) в снеге. Установлено, что выпадение соединений металлов в зимний период происходит преимущественно в твёрдофазной форме, что свидетельствует о техногенном происхождении источников поступления. Самая высокая доля поступления твёрдой фазы характерна для Fe (> 98%). Рассмотрены эколого-геохимические показатели загрязнения снега. Обнаружено, что общие концентрации элементов 1 и 2 классов опасности в 3–28 раз превышают фоновые значения. По суммарному показателю нагрузки привокзальные территории гг. Полярные Зори ($Z_c = 19$), Апатиты ($Z_c = 25$), Кандалакша ($Z_c = 28$) отнесены к низкому уровню загрязнения, г. Мурманск ($Z_c = 77$) – среднему, г. Оленегорск ($Z_c = 183$) – высокому (за счёт функционирования комбината по производству железорудного концентрата). Показано, что эксплуатирование железных дорог приводит к увеличению поступления в атмосферу нерастворимых форм тяжёлых металлов, главным образом Fe.

Ключевые слова: загрязнение снегового покрова, урбоэкосистемы, железнодорожный транспорт, Кольский Север.

Assessment of snow cover pollution in urban ecosystems of the Kola North in the zone of influence of railway branches

© 2022. N. V. Saltan ORCID: 0000-0002-5905-9774*
E. A. Sviatkovskaya ORCID: 0000-0002-4069-7020*
N. N. Trostenyuk ORCID: 0000-0002-6574-9624*

Polar-Alpine Botanical Garden-Institute of Kola Science Centre of RAS,
15a, Academic Campus, Apatity, Russia, 184209,
e-mail: saltan.natalya@mail.ru

The chemical composition (pH, the content of the principal cations and anions, Ni, Cu, Pb, Fe) of snow cover on the territory of railway stations in the cities of the Murmansk region (Murmansk, Olenegorsk, Apatity, Polyarnye Zori, Kandalaksha) and in the background area was first studied. The snow sampling was carried out from late March to early April 2019 at a distance of 3–6 m from the railway track. It has been revealed that the acidity of urban melt water corresponded to weakly acidic and neutral values. Compared to the melt water of background territories, the concentrations of ions such as Na^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- , Cl^- were significantly increased, especially in Murmansk and Olenegorsk. Two forms of the presence of heavy metal (dissolved and solid) in the snow were analyzed. It has been established that metals during the winter period were received to the atmosphere mainly in solid form, which indicates the technogenic origin of their sources of supply. The highest proportion of solid phase is typical for Fe (> 98%). Ecological and geochemical indicators (values of the concentration coefficients, the total contamination index Z_c) of snow pollution were considered. It has been found that the total concentrations of elements of hazard classes 1 (Pb) and 2 (Ni, Cu) are 3–28 times higher than background values. According to the total contamination index, railway station territories of the cities Polyarnye Zori ($Z_c = 19$), Apatity ($Z_c = 25$), Kandalaksha ($Z_c = 28$) were characterized by a low level of pollution, Murmansk ($Z_c = 77$) – medium, Olenegorsk ($Z_c = 183$) – high (due to the functioning of the iron ore concentrate production plant). It has been shown that railway transport contributes to the entry into the atmosphere of insoluble forms of heavy metals, mainly Fe.

Keywords: snow cover pollution, urban ecosystem, railway transport, Kola North.

Оценка состояния атмосферы по степени загрязнения снегового покрова является традиционным методом геоэкологического изучения городских экосистем [1–7]. Снеговой покров, как информационный носитель атмосферных выпадений характеризует уровень загрязнения воздуха. В моменты оттепелей и весной при массовом снеготаянии на городских территориях и за их пределами различные токсичные вещества (тяжёлые металлы, полициклические ароматические углеводороды) попадают в природные среды (открытые водоёмы и подземные воды), вызывая загрязнение, представляющее опасность для живых организмов [8–12].

Мурманская область – важнейший стратегический регион Арктики, в котором транспортировка добываемого минерального сырья и продуктов его переработки (фосфорные удобрения, чёрный металлический никель и пр.) осуществляется железнодорожным транспортом. Эксплуатация железных дорог оказывает влияние на окружающую среду [13]. Самыми распространёнными поллютантами при данном типе воздействия являются органические вещества, продукты их сгорания и тяжёлые металлы [14]. Несомненный интерес представляет химический состав снега в городских агломерациях, в том числе в зоне влияния железнодорожных объектов.

Целью работы является оценка загрязнения снегового покрова на урбанизированных территориях Мурманской области в зоне воздействия железнодорожного транспорта.

Объекты и методы исследования

Железнодорожный транспорт в Мурманской области развивается с 1917 г. Крупными железнодорожными узлами являются г. Мурманск (локомотивное депо, более 15 железнодорожных путей и пр.) и г. Апатиты (более 15 путей; сортировочный, грузовой, приёмоотправочный парк). Узловые станции с достаточной транспортной нагрузкой представляют г. Оленегорск (17 путей) и г. Кандалакша (локомотивное депо и 10 путей). Город Полярные Зори – пассажирская станция (7 путей), характеризуется минимальным антропогенным воздействием.

Известно, что преобладающая часть поллютантов, поступающих от подвижного железнодорожного состава, оседает в 10 м от полотна [15]. Пробы снега отбирали на расстоянии 3–6 м от железнодорожного по-

лотна в конце марта – начале апреля 2019 г. на привокзальных территориях (по обе стороны от вокзала) г. Мурманск (участок № 1), Оленегорск (участок № 2), Апатиты (участок № 3), Полярные Зори (участок № 4) и Кандалакша (участок № 5), а также в питомнике Полярно-альпийского ботанического сада-института (ПАБСИ), принятого за условно-фоновый участок (№ 6).

На выбранных площадях (10 м × 10 м) делали замеры высоты и описание снежного покрова, средняя мощность которого на момент отбора проб составила в Мурманске и Оленегорске 51–52 см, Апатитах – 77 см, Полярных Зорях – 86 см, Кандалакше – 39 см; на условно-фоновой территории – 110 см. Пробы отбирали согласно методике [16] с использованием пластиковой трубы длиной 140 см и диаметром 10 см. В среднем одна снеговая проба состояла из 4–5 кернов (полная мощность снега, кроме нижних 3 см) общим весом 5–6 кг. Пробы снега хранили в замороженном состоянии до момента доставки в лабораторию, где их оттаивали при комнатной температуре и фильтровали через фильтр средней плотности («синяя лента»).

В талой воде определяли рН и содержание важнейших неорганических ионов (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+) согласно Государственному реестру методик количественного химического анализа для оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга (ПНД Ф 14.1:2:4.121-97, ПНД Ф 14.1:2:4.157-99, ПНД Ф 14.1:2:4.138-98, ПНД Ф 14.1:2:3.1-95).

Полученный осадок на фильтре минерализовали путём обработки фильтра концентрированной азотной кислотой с добавлением пергидроля до исчезновения тёмных частиц осадка и осветления раствора. Раствор переносили в мерную колбу на 50 мл и доводили до метки дистиллированной водой. В фильтрах и растворах, полученных от разложения твёрдого остатка на фильтре, определяли приоритетные металлы-загрязнители (Ni, Cu, Pb, Fe) атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Shimadzu AA-6800.

Для прямого сопоставления жидкой и твёрдой фаз нахождения металлов, результаты анализов осадка на фильтре пересчитывали на мг/л, зная объём отфильтрованной воды, вес осадка на фильтре и концентрацию металла в растворе, полученном при разложении твёрдого остатка. Для расчётов при значениях концентрации элемента ниже предела обна-

ружения прибора использовали 1/2 данной величины.

Оценку загрязнения снегового покрова тяжёлыми металлами проводили по расчётам коэффициентов концентрации (K_c) и суммарного показателя загрязнения (Z_c) согласно методике [17]. Последний показатель равен сумме коэффициентов концентрации химических элементов:

$$Z_c = K_{c_1} + \dots + K_{c_n} - (n - 1),$$

где n – количество учитываемых химических элементов; K_{c_i} – коэффициент концентрации i -го компонента загрязнения, превышающий единицу. Значения Z_c от 32 до 64 соответствуют низкому уровню загрязнения снега, 64–128 – среднему, 128–256 – высокому; более 256 – очень высокому. Статистическую обработку данных осуществ-

ляли с помощью программного пакета Microsoft Excel 2007.

Относительная погрешность измерений (%) при $P = 0,95$ для элементов оценивалась 11–23%, по водородному показателю абсолютная погрешность составила не более $\pm 0,06$.

Результаты и обсуждение

Результаты химического анализа талых вод свидетельствовали об изменении pH и ионного состава по сравнению с условно-фоновой территорией (табл. 1). Величины pH снеговой воды варьировали в диапазоне слабокислых и близких к нейтральным значениям от 6,4 до 6,9. Высокие концентрации гидрокарбонатов в снеге обнаружены в гг. Мурманск и Полярные Зори. Повышенные концентрации ионов Na^+ и Cl^- за счёт применения антигололёдных реагентов (соляная смесь) определены

Таблица 1 / Table 1
Химический состав снега (мг/л) / Snow chemical composition (mg/L)

Показатели Indicators	Фаза Phase	№ участка / Site number					
		1	2	3	4	5	6
pH, ед.	Mw	6,7	6,6	6,4	6,9	6,7	6,0
SO ₄ ²⁻	Mw	4,02	2,82	2,01	0,92	1,61	0,77
HCO ₃ ⁻	Mw	11,59	4,27	2,44	7,32	4,88	2,44
Cl ⁻	Mw	6,28	5,70	2,41	1,52	0,94	1,22
NO ₃ ⁻	Mw	0,77	1,12	0,82	1,11	0,61	0,65
Ca ²⁺	Mw	5,39	1,81	1,10	2,25	1,77	0,40
Mg ²⁺	Mw	1,12	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00
Na ⁺	Mw	2,73	2,37	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00
K ⁺	Mw	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00
NH ₄ ⁺	Mw	0,930	0,64	0,55	0,12	0,23	0,20
Ni	Mw	0,026	0,012	0,003	< 0,001	0,005	0,002
	Fr	0,172	0,066	0,006	0,006	0,021	0,005
	Σ	0,198	0,078	0,009	0,006	0,026	0,007
Cu	Mw	0,003	0,017	0,005	0,003	< 0,001	0,001
	Fr	0,080	0,149	0,043	0,029	0,021	0,006
	Σ	0,083	0,166	0,048	0,032	0,021	0,007
Pb	Mw	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
	Fr	0,005	0,004	0,002	0,001	0,002	0,0002
	Σ	0,005	0,004	0,002	0,001	0,002	0,0002
Fe	Mw	0,060	0,080	0,050	< 0,05	< 0,05	< 0,05
	Fr	17,98	165,74	14,89	15,08	17,63	1,27
	Σ	18,04	165,82	14,94	15,08	17,63	1,27

Примечание: Mw – снеговая талая вода (растворённая фаза); Fr – осадок на фильтре (твёрдая фаза); Σ – суммарная концентрация.
Note: Mw – melt water (dissolved phase); Fr – filter cake (solid phase); Σ – total concentration.

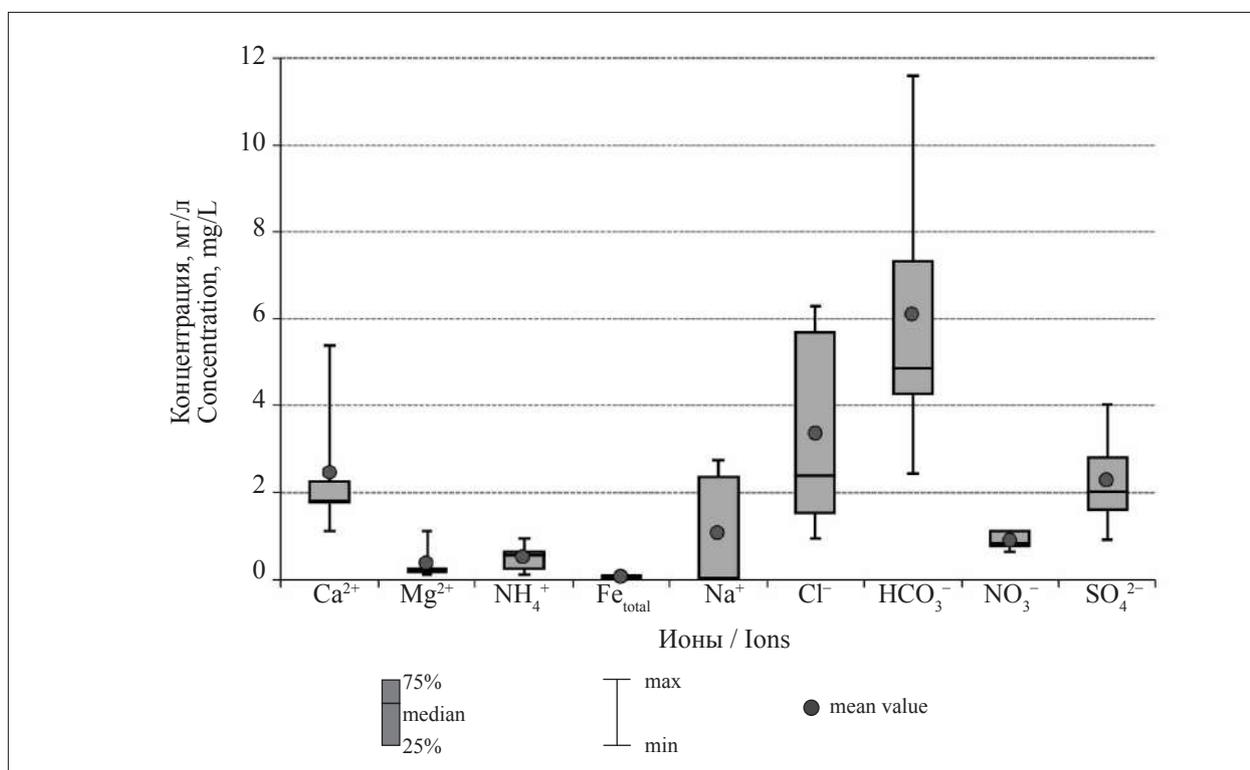


Рис. 1. Распределение концентраций растворимых форм компонентов в снеговой воде
 Fig. 1. Distribution of water-soluble components concentration in melt water

Таблица 2 / Table 2

Загрязнение снегового покрова привокзальных территорий
 Snow contamination of railway station territories

Участок Site	K _c (Ni)			K _c (Cu)			K _c (Pb)			K _c (Fe)			Z _c
	Mw	Fr	Σ	Mw	Fr	Σ	Mw	Fr	Σ	Mw	Fr	Σ	
1	13,0	34,4	28,3	3,0	13,3	11,9	–	25,5	25,5	2,4	14,2	14,2	77
2	6,0	13,2	11,1	17,0	24,8	23,7	–	20,9	20,9	3,2	130,5	130,6	183
3	1,5	1,2	1,3	5,0	7,2	6,9	–	7,8	7,8	2,0	11,7	11,8	25
4	0,3	1,2	0,9	3,0	4,8	4,6	–	4,1	4,1	–	11,9	11,9	19
5	2,5	4,2	3,7	0,5	3,5	3,0	–	10,6	10,6	–	13,9	13,9	28

Примечание: «–» – концентрации ниже предела обнаружения.
 Note: A strikethrough means concentration below instrument detection limit.

в г. Мурманске и г. Оленегорске. Наличие азотсодержащих веществ в снеге (особенно ионов аммония в Мурманске и Оленегорске) обусловлено антропогенным воздействием, источниками их появления могут быть продукты сгорания органического топлива городских котельных, твёрдые фракции сгоревшего топлива и др. В целом в снеговой воде среди анионов преобладали гидрокарбонат- и хлорид-ионы, среди катионов – ионы кальция (только в г. Оленегорске – натрий) (рис. 1). Специфических особенностей химического состава снега по макрокомпонентам в зоне влияния железнодорожного транспорта не выявлено.

Известно, что растворимые формы тяжёлых металлов значительно опаснее, чем твёр-

дофазные выпадения, поскольку они быстро включаются в обменные процессы живых организмов. Коэффициенты концентрации, рассчитанные для жидкой фазы, продемонстрировали, что наибольшую опасность представляют Ni (г. Мурманск) и Cu (г. Оленегорск) (табл. 2). Их концентрации на условно-фоновой территории выше, чем в некоторых привокзальных объектах (табл. 1). Вследствие того, что концентрации Pb в снеговой воде менее 0,001 мг/л, контаминация данным металлом для растворённой фазы отсутствует. Содержание Fe в фильтрате талого снега изменялось в городах незначительно, в гг. Полярные Зори и Кандалаксе оно в пределах фона, в остальных городах превысило условно-фоновую величину в 2–3 раза.

С экологической точки зрения значительный интерес представляет анализ содержания тяжёлых металлов в твёрдой фазе снега, где, как правило, содержится большая часть металлов техногенного происхождения, поступающих в слаборастворимой форме [15, 18]. Определение состава твёрдой (осадок на фильтре, Fr) и жидкой (талая вода, Mw) фаз снега даёт возможность оценить в них соотношение концентраций (рис. 2). Отношение $Fr/(Mw+Fr)$ демонстрирует относительную долю твёрдой формы (Fr) в общем составе выпадений [18]. Низкое значение этого показателя указывает на преобладание растворённых элементов; высокое свидетельствует, что твёрдая фаза (взвешенные частицы) является доминирующей в снежном покрове.

Показано, что на незагрязнённых территориях большинство элементов, включая Ni, Cu, Pb выпадает в растворённой форме, для Fe соотношение двух фаз оценивается в равных долях [18]. В наших исследованиях выявлено, что Ni (70–92%), Cu (87–98%) и, в большей степени, Fe (98,0–99,9%), выпадали в твёрдой форме, в том числе на условно-фоновой территории. Твёрдая форма выпадения Pb в городских условиях варьировала от 62% (г. Полярные Зори) до 99% (г. Мурманск), и только в зоне условного фона преобладала

растворённая форма (более 99%, на рисунке 2 для удобства отображения эти данные не приведены). Таким образом, можно констатировать, что основной вклад в выпадение соединений металлов, особенно Fe, принадлежит техногенным источникам.

Содержание тяжёлых металлов в составе пылеватых частиц, поступающих в зимний период на территории железнодорожных вокзалов, значительно превысило их условно-фоновые величины (табл. 2). Максимальные коэффициенты концентраций всех металлов выявлены в снеге гг. Мурманска и Оленегорска (особенно $K_{Fe} = 130,5$). Суммарный показатель загрязнения (Z_c) варьирует от 19 (г. Полярные Зори) до 183 (г. Оленегорск). Низкому уровню загрязнения соответствует снеговой покров привокзальных территорий гг. Апатиты, Полярные Зори и Кандалакша, среднему – г. Мурманск, высокому – г. Оленегорск.

Среди антропогенных источников негативного воздействия, помимо железнодорожного транспорта в г. Мурманске, выделены разные виды промышленности (пищевая, судоремонт, металлообработка и др.). В г. Оленегорске функционирует Оленегорский горно-обогатительный комбинат с производством железорудного концентрата, обуславливающий высокую долю твёрдофазного выпадения Fe.

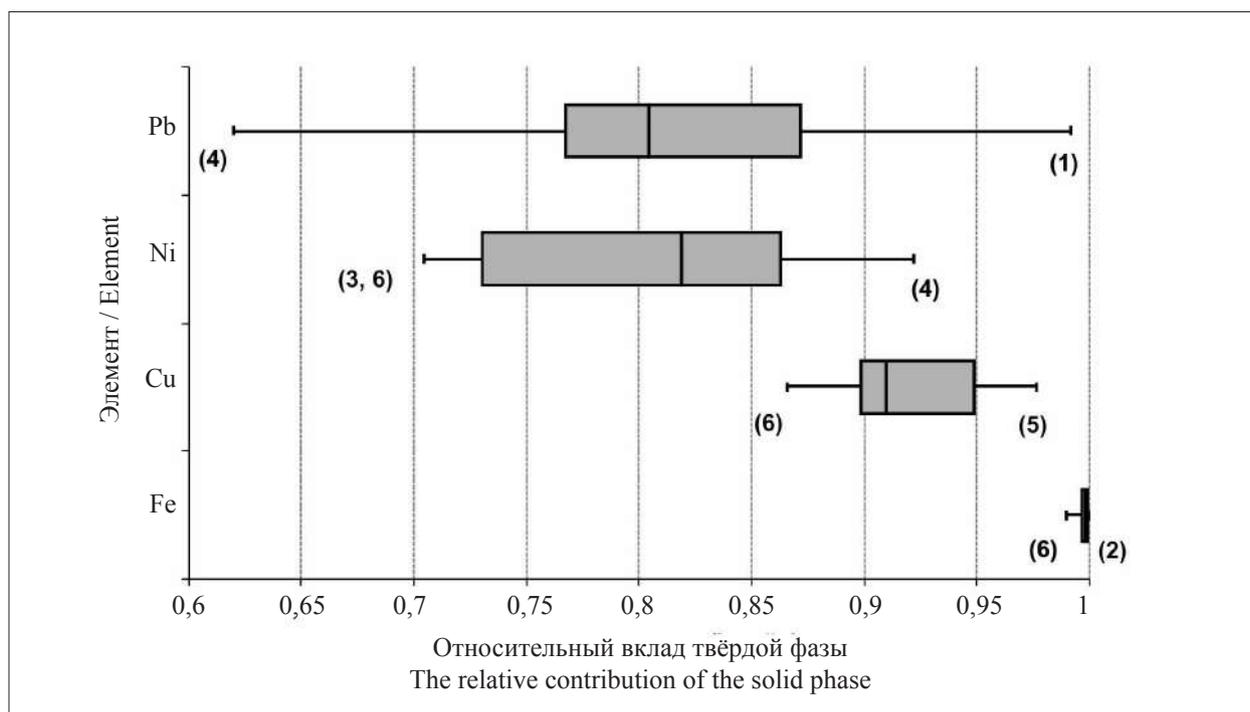


Рис. 2. Относительный вклад ($Fr/(Mw+Fr)$) твёрдой фазы в общую концентрацию металлов. Ранжирование в порядке увеличения значения медианы концентрации, цифры в скобках – номера участков
Fig. 2. Relative contribution ($Fr/(Mw+Fr)$) of solid phase to total metal concentration. Ranking in order of increasing median concentration, number in parentheses is the site number

Заключение

Химический макрокомпонентный состав талых вод привокзальных территорий характеризовался изменением рН и ионного состава по сравнению с условным фоном. Показатель кислотности соответствовал слабокислой и нейтральной областям. Выявлено, что в снеговой воде наиболее превышают фон концентрации ионов Na^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , особенно в гг. Мурманске и Оленегорске. По суммарному показателю загрязнения снегового покрова территории железнодорожных вокзалов гг. Полярные Зори ($Z_c = 19$), Апатиты ($Z_c = 25$), Кандалакша ($Z_c = 28$) отнесены к низкому уровню загрязнения. Средняя величина уровня загрязнения выявлена в г. Мурманске ($Z_c = 77$). Самый высокий показатель загрязнения снега обнаружен в г. Оленегорске ($Z_c = 183$).

Установлено, что выпадение металлов в зимний период происходит в твёрдофазной форме, что свидетельствует о техногенном происхождении источников поступления. Самая высокая доля твёрдой фазы характерна для Fe. Пылеватые частицы, содержащие высокие концентрации металлов после снеготаяния аккумулируются в почвах, загрязняя их и оказывая негативное влияние на биоту.

Исследования проводились в рамках научно-исследовательской работы «Коллекционные фонды Полярно-альпийского ботанического сада-института, как основа сохранения биоразнообразия, развития биотехнологий, оптимизации условий городской среды, фиторемедиации и экологического образования» (Рег. № 122011900097-6).

References

1. Kuoppamaki K., Setala H., Rantalainen A-L., Kotze D.J. Urban snow indicates pollution originating from road traffic // *Environmental Pollution*. 2014. V. 195. P. 56–63. doi: 10.1016/j.envpol.2014.08.019

2. Onwudiegwu C.A., Ezech G.C., Obioh I.B. Trace metals in total atmospheric depositions (TAD) of a Nigerian Island // *Journal of Atmospheric Pollution*. 2016. V. 4. No. 1. P. 15–22. doi: 10.12691/jap-4-1-2

3. Melaku S., Morris V., Raghavan D., Hosten C. Seasonal variation of heavy metals in ambient air and precipitation at a single site in Washington, DC // *Environmental Pollution*. 2008. V. 155. No. 1. P. 88–98. doi: 10.1016/j.envpol.2007.10.038

4. Skugoreva S.G., Adamovich T.A., Kantor G.Ya., Savinykh V.P., Ashikhmina T.Ya., Izmetstieva A.V. Assessment of the degree of snow cover contamination in

the area of influence Kirovo-Chepetsky Chemical Plant // *Theoretical and Applied Ecology*. 2011. No. 1. P. 31–36 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2011-1-031-036

5. Engelhard C., De Toffol S., Lek I., Rauch W., Dallinger R. Environmental impacts of urban snow management – the alpine case study of Innsbruck // *Sci. Total. Environ.* 2007. V. 382. P. 286–294. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.04.008

6. Thurston G.D., Ito K., Lall R. A source apportionment of U.S. fine particulate matter air pollution // *Atmospheric Environment*. 2011. V. 45. P. 3924–3936. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.04.070

7. Wang A., Fallah-Shorshani M., Xu J., Hatzopoulou M. Characterizing near-road air pollution using local-scale emission and dispersion models and validation against in situ measurements // *Atmospheric Environment*. 2016. V. 142. P. 452–464. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.04.070

8. Wichmann H.-E. Health effects of particles in ambient air // *J. Hyg. Environ. Health*. 2004. V. 207. No. 4. P. 399–407.

9. Preciado H.F., Li L.Y. Evaluation of metal loadings and bioavailability in air, water and soil along two highways of British Columbia, Canada // *Water Air Soil Pollution*. 2006. V. 172. P. 81–108.

10. Cezary K., Bal N.S. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in the vicinity of a copper smelter // *Journal of Environmental Quality*. 2001. V. 30. P. 485–492.

11. Yu B., Wang Y., Zhou Q. Human health risk assessment based on toxicity characteristic leaching procedure and simple bioaccessibility extraction test of toxic metals in urban street dust of Tianjin, China // *PLoS ONE*. 2014. V. 9. No. 3. Article No. e92459. doi: 10.1371/journal.pone.0092459

12. Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review // *Environmental Chemistry Letters*. 2010. V. 8. No. 3. P. 199–216.

13. Borda-de-Agua L., Barrientos R., Beja P., Pereira H.M. *Railway ecology*. Springer International Publishing [Internet resource] <https://www.springer.com/gp/book/> (Accessed: 10.03.2020). doi: 10.1007/978-3-319-57496-7

14. Pavlova E.I. *Ecology of transport*. Moskva: Transport, 2000. 248 p. (in Russian).

15. Korkina S.V., Akimenko Ya.V., Rutsky V.M., Purygin P.P. A study of the emissions of rolling stock of railway transport intensity of pollution of snow cover // *Vestnik SamGU*. 2003. No. 2. P. 127–134 (in Russian).

16. Vasilenko V.N., Nazarov I.M., Friedman M.D. *Monitoring snow pollution*. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1985. 181 p. (in Russian).

17. Revich B.A., Saet Yu.E., Smirnova R.S., Sorokina E.P. *Guidelines for the geochemical assessment of urban pollution by chemical elements*. Moskva: IMGRE, 1982. 112 p. (in Russian).

18. Reimann C., Niskavaara H., Caritat P., Finne T.E., Ayras M., Chekushin V.A. Regional variation of snowpack chemistry in the vicinity of Nickel and Zapoljarnij, Russia, northern Finland and Norway // *The Science of the Total Environment*. 1996. V. 182. No. 1. P. 147–158.

Мониторинг альго-цианобактериальных сообществ на техногенной территории

© 2022. Л. В. Кондакова^{1,2}, д. б. н., профессор, с. н. с.,
Е. В. Дабах¹, к. б. н., с. н. с.,

¹Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
²Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: kondakova.alga@gmail.com

Изучались сообщества почвенных фототрофных микроорганизмов, развивающиеся на разных по составу и свойствам субстратах, использованных для засыпки хранилища жидких отходов химического производства. Видовой состав альгоцианофлоры зависит от рельефа участка, свойств формирующихся почв, загрязнения субстрата и степени развития высших растений. На площадках мониторинга выявлено 63 вида почвенных микрофототрофов, при этом по числу видов преобладают цианобактерии (ЦБ), второе место занимают зелёные водоросли. Выявлено мало видов жёлтозелёных и эустигматофитовых водорослей. Особенно бедное видовое разнообразие альгоцианофлоры отмечалось на гипсовой корке. По мере выветривания гипса количество видов значительно увеличилось. За три года наблюдений изменилось видовое разнообразие альгоцианофлоры на ровной площадке с супесчаным субстратом и невысоким проективным покрытием высшей растительностью – с 17 до 32 видов. В понижении микрорельефа, при сходном гранулометрическом составе почв, но меньшей щёлочности и большем количестве грубого органического материала, под ассоциацией тростника (*Phragmites communis*) выявлено 27 видов с абсолютным доминированием влаголюбивых видов ЦБ. На двух площадках мониторинга по мере развития злаковой ассоциации (*Calamagrostis epigeios* (L.) Roth, *Agropyron repens* Beauv.) разнообразие видов альгоцианофлоры резко снизилось. В составе доминирующих видов на этих площадках отмечена диатомовая водоросль *Hantzschia amphioxys*, приуроченность которой к дерновинным злакам обусловлена потребностью в достаточном количестве кремния, входящего в состав их панцирей. Слабое загрязнение формирующихся на насыпных грунтах почв проявляется в малом количестве или отсутствии на площадках мониторинга чувствительных к загрязнению видов, в частности одноклеточных жёлтозелёных водорослей.

Ключевые слова: хранилище отходов, водоросли, цианобактерии, почвы, мониторинг.

Monitoring of algocyanobacterial communities on the technogenic territory

© 2022. L. V. Kondakova^{1,2} ORCID: 0000-0002-2190-686X^{*}
E. V. Dabakh¹ ORCID: 0000-0002-6088-4819^{*}

¹Institute of Biology of Komi Scientific Centre
of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
²Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: kondakova.alga@gmail.com

The paper considers soil phototrophic microorganisms communities which develop on substrates different in composition and properties and used for filling the pond of liquid chemical tailings. Algocyanofloral species composition depends on the properties of soils, the site relief, the degree of substrate contamination, and the degree of higher plant development. On the monitoring sites 63 species of soil microphototrophs were found; as for the number of species, cyanobacteria (CB) prevail, green algae species are the second in number. Only a few species of yellow-green and eustigmatophyte algae were found. Especially scarce species diversity is characteristic of gypsum scum. Gypsum weathering leads to growth of the number of species. For three years algocyanofloral species diversity on the level ground with sandy-loam substrate and short projective cover with higher vegetation has changed from 17 to 32 species. In micro-relief lowering with a similar

granulometric soil composition, with lower alkalinity and a greater amount of coarse organic matter under the association of reed (*Phragmites communis*) 27 species were found, with absolute dominance of hydrophilous CB species. On two monitoring sites with gramineous association development (*Calamagrostis epigeios* (L.) Roth, *Agropyron repens* Beauv.) species diversity has drastically reduced. The diatomic alga *Hantzschia amphioxys* was stated among the dominating species, its adherence to sod grasses is conditioned by its need in the sufficient amount of silicon which is a constituent part of diatom frustules. Mild contamination of soils which are being formed on fill-up grounds shows itself in either a small amount or absence of species sensitive to contamination (in particular, of unicellular Xanthophyta) on the monitoring sites.

Keywords: tailings pond, algae, cyanobacteria, soils, monitoring.

Процесс восстановления биоценоза на исходно неоднородном по составу и генезису субстрате – насыпном грунте и отходах производства, не перекрытых плодородным слоем, имеет черты сходства с почвообразованием на отвалах вскрышных пород.

На насыпном материале так же, как и на отвалах, формируются неогенные среды, на которых со временем происходит самовосстановление биоценоза. В первичном зарастании грунтов особую роль играют микроорганизмы, в частности, водоросли и цианобактерии (ЦБ), от функционирования которых зависит скорость и направление почвообразовательных процессов на нарушенных землях [1]. Стадии развития альгоцианофлоры на территориях, образованных разными по химическому составу отвалами, были описаны в ряде работ [2–5].

На территориях Юньягинского месторождения (Воркутинский промышленный район) была изучена количественная структура фототрофных группировок породных отвалов угольной шахты [6]. На суглинистых субстратах доминировали ЦБ, численность клеток которых достигала 1,2 млн/г грунта, величина биомассы – 1,21 г/м². На отвалах фосфогипса Гомельского химического завода (Беларусь) преобладали зелёные водоросли коккоидной морфоструктуры. С увеличением возраста фосфогипсовых отвалов видовое богатство зелёных водорослей увеличивалось [7].

На разновозрастных отвалах медно-колчеданного месторождения (Республика Башкортостан) наибольшее число видов было отмечено в пробах из молодых отвалов (1–10 лет), снижение видового разнообразия наблюдалось в средних (10–20 лет) и старых (более 30 лет) отвалах. Было отмечено низкое видовое разнообразие водорослей и ЦБ по сравнению с зональными почвами, выявлены виды диатомовых водорослей, максимально устойчивые к техногенной нагрузке – *Hantzschia abundans*, *H. amphioxys*, *Pinnularia borealis* [8]. В местах разлива промышленных стоков встречались виды с уродливыми формами.

Таким образом, водоросли и ЦБ обеспечивают начальные этапы формирования почв

при зарастании отвалов, ведущая роль в этом процессе нередко принадлежит ЦБ.

Цель работы – мониторинг развития альго-цианобактериальных сообществ на техногенной территории.

Объекты и методы исследования

Исследуемая территория расположена в долине реки Вятки на северо-востоке Европейской части России в подзоне дерново-подзолистых почв южной тайги, находится в условиях континентального умеренного климата с достаточным увлажнением. В 2012 г. в окрестностях г. Кирово-Чепецка Кировской области было ликвидировано одно из хранилищ жидких отходов предприятий химической промышленности. Осушаемая площадь была засыпана грунтом и твёрдыми отходами производства: песком, глиной, гипсом, известью. В половодье подпор грунтовых вод и таяние снега обуславливают длительное стояние воды на полигоне. Территория засыпанного хвостохранилища имеет слабый общий уклон на север к пойме р. Вятки, кроме того, в её центральной части (наиболее глубокие места бывшего водоёма) наблюдается понижение. Из этой депрессии с запада на восток протянулась ложбина, по которой осуществляется сток воды в ближайшую канаву.

Объектом исследования были почвы, отобранные с 5 площадок мониторинга, 4 из которых были заложены на территории бывшего хранилища жидких отходов химического производства в июле 2019 г., 5-я площадка – в 2021 г. Почвы, формирующиеся на площадках мониторинга, отличались по гранулометрическому составу, поскольку на 1-й площадке субстрат был представлен песком с примесью гальки, на 2-й – суглинком, на 3-й щебнисто-суглинистым карбонатным материалом, на 4-й – гипсовой коркой. 5-я площадка находится в понижении рельефа в центральной части территории, представлена легкосуглинистым материалом, перекрытым слоем слабо разложившихся растительных остатков.

Показатели состава и свойств почв: значения рН в водной и солевой вытяжках, органическое вещество, содержание аммонийного и нитратного азота определяли по общепринятым методикам (ГОСТ 26213-91, ГОСТ 26488-85, ГОСТ 26489-85) в аккредитованной экоаналитической лаборатории Вятского государственного университета. Элементный состав почв определяли методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка).

Отбор образцов почв осуществлялся в 2019–2021 гг. с глубины 0–5 см, средняя проба составлялась из пяти индивидуальных проб объёмом 125 см³ каждая. Видовой состав альго-цианофлоры определяли методом прямого микроскопирования почвы и постановкой чашечных культур со стёклами обрастания [9]. Идентификацию фототрофов проводили по сериям отечественных и зарубежных определителей. Названия видов приведены в соответствии с [10]. Сравнение альго-цианофлоры площадок проводили с использованием коэффициента Жаккара $K_j = c/(a+b-c)$, где c – число общих видов; a , b – число видов первой и второй флоры.

Результаты и обсуждение

Свойства почв и особенности фитоценоза на 4 площадках мониторинга, заложенных в 2019 г., подробно рассматривались ранее [11], на 5-й площадке, заложенной в 2021 г., – определены впервые. Для всех исследованных почв характерна щелочная реакция среды и слабое подкисление верхнего слоя. Наиболее низкие значения рН выявлены в органоминеральной массе (2–10 см) на 5-й площадке (рН в водной вытяжке 6,7). Отмечено невысокое содержание органического вещества. Исключением являются почвы на 3-й и 5-й площадках: количество органического вещества в верхней пятисантиметровой толще на 3-й площадке достигало 4,60%, в органоминеральной массе на 5-й площадке – 5,39%. На 3-й площадке в почвах на карбонатном суглинке выявлены повышенные концентрации нитратного азота (510 мг/кг) и стронция (1150 мг/кг). В корнеобитаемом слое на 4-й площадке содержание стронция (379 мг/кг) также более, чем в 2 раза превышает фоновые показатели (118 мг/кг). В почве на 2-й площадке, отличающейся от

прочих более тяжёлым гранулометрическим составом, выявлено превышающее ориентировочно допустимую концентрацию (ОДК) содержание мышьяка (10,1 мг/кг), отмечены повышенные по сравнению с региональным фоном, но не превышающие ПДК (ОДК) концентрации меди, цинка, никеля.

В 2021 г. фитоценоз на каждой площадке сохранял свои особенности: на 1-й площадке доминировали *Calamagrostis epigeios*, *Melilotus albus*, на 2-й и 3-й – *Agropyron repens*, на 4-й – *C. epigeios*, *Chamaenerion angustifolium*, *Cirsium setosum*, на 5-й – *Phragmites communis*.

За период наблюдений на участках мониторинга выявлено 63 вида почвенных микрофототрофов, в том числе: Cyanobacteria – 30; Chlorophyta – 18; Xanthophyta – 5; Eustigmatophyta – 3; Bacillariophyta – 7. По числу видов преобладают ЦБ, второе место занимают зелёные водоросли. Отмечено мало видов жёлтозелёных и эустигматофитовых водорослей. Согласно зональному распределению альгофлоры в почвах лесной зоны по видовому разнообразию преобладают представители отдела Chlorophyta. Количество видов водорослей и ЦБ на площадках мониторинга приведено в таблице 1, динамика показателя представлена на рисунке.

Наибольшее видовое разнообразие отмечено на 1-й площадке с супесчаными почвами – 32 вида в 2021 г., а всего за 3 года наблюдений – 46 видов. Заселение данной территории идёт постепенно, за период наблюдений число видов увеличилось в два раза. Разнообразие видового состава микрофототрофов зависит от состава и структуры растительных сообществ, формирующих условия для развития почвенных водорослей. Важны степень проективного покрытия растений, морфологические и биохимические характеристики доминантов [12].

На 1-й площадке проективное покрытие высшей растительности составляет 60–70%, поэтому водоросли и ЦБ развиваются в условиях хорошего освещения и более контрастной влажности поверхностного слоя почвы. По числу видов микрофототрофов преобладают ЦБ (47%). Из гетероцистных ЦБ отмечено 5 видов (*Calothrix elenkinii*, *Nostoc punctiforme*, *N. paludosum*, *N. linckia* f. *muscorum*, *Tolypothrix tenuis*) и 17 видов безгетероцистных ЦБ.

Коэффициент аридности (соотношение представителей Cyanobacteria/Chlorophyta) на данной площадке составляет 1,6, что приближает условия развития альгоцианофлоры к степным экосистемам [13], т. е. к азональным условиям.

Таблица 1 / Table 1

Количество видов цианобактерий и водорослей на площадках мониторинга в 2019–2021 гг.
The number of cyanobacteria and algae species on the monitoring sites in 2019–2021

Группы фототрофов Phototroph group	Год Year	Количество видов / The total number of species found						
		№ площадки мониторинга Monitoring site No.					Всего видов The total number of species	
		1	2	3	4	5	ед. / units	%
Cyanobacteria	2019	12	7	8	4	–	16	44
	2020	11	12	3	4	–	15	48
	2021	15	4	1	2	14	30	47
Chlorophyta	2019	3	6	11	5	–	12	33
	2020	5	5	5	3	–	9	29
	2021	9	3	4	10	4	18	28
Xanthophyta + Eystigmatophyta	2019	0	1	2	0	–	3	8
	2020	1	1	0	0	–	2	6
	2021	4	0	0	0	3	8	12
Bacillariophyta	2019	2	4	2	0	–	5	13
	2020	4	5	1	0	–	5	16
	2021	4	3	2	0	6	7	11
Всего видов на площадке The total number of species on the site	2019	17	18	22	9	–	36	100
	2020	21	23	9	7	–	31	100
	2021	32	10	7	12	27	63	100

Примечание / Note: «–» – отсутствие данных / “–” – no data.

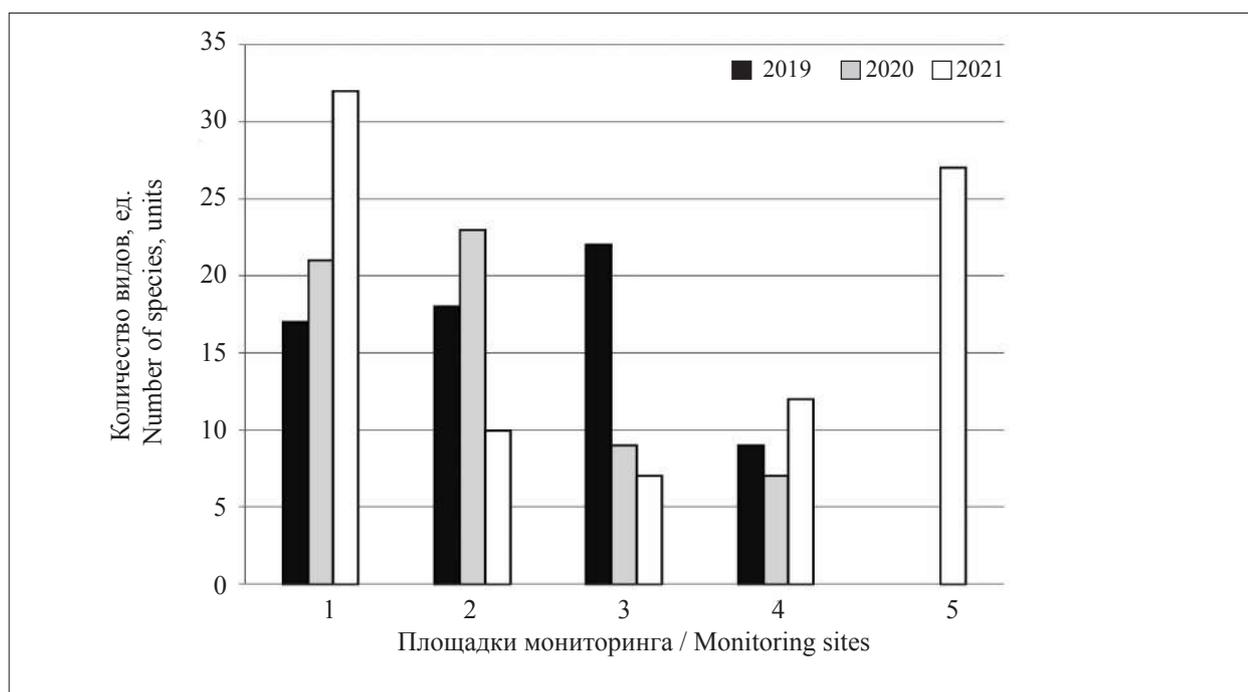


Рис. Изменение видового разнообразия почвенной альгоцианофлоры в 2019–2021 гг.
Fig. The change in species diversity of soil algaecyanoflora in 2019–2021

В процессе сукцессии на видовой состав альгоцианогруппировок оказывает влияние загрязнение субстрата. В отношении различных токсикантов у водорослей и ЦБ существует индивидуальная чувствительность, независимо от их таксономической принадлежности: чувствительные, индифферентные

и толерантные [14]. Чувствительные погибают при невысоких концентрациях токсиканта, в данном случае это одноклеточные жёлтозелёные водоросли. Число их видов невелико на всех площадках, за три года наблюдений они не отмечены на 4-й площадке, но на 1-й площадке их количество в 2021 г. увеличилось.

На 2-й площадке с суглинистыми почвами за период наблюдений разнообразие видов альгоцианофлоры сначала возросло с 18 до 23, а затем уменьшилось до 10 видов. В 2021 г. было выявлено только 4 вида ЦБ против 12 видов в 2020 г., из зелёных и диатомовых водорослей – по 3 вида. Это может быть связано со слабым загрязнением почвы на 2-й площадке, но, вероятнее всего, с развитием плотной злаковой ассоциации (*Calamagrostis epigeios*, *Agropyron repens*), оказавшей влияние на условия светового режима и влажности. В 2019 г. на этом участке преобладал *Melilotus albus*, *M. officinalis*, в 2020 г. – *C. epigeios*, *A. repens*. Доминантами альгоцианофлоры в первый и второй годы наблюдений являлись ЦБ *Phormidium autumnale* и диатомовые водоросли *Nitzschia palea*, в 2021 г. – *H. amphioxys* и *N. pelliculosa*.

Плотная дернина *A. repens* оказала негативное влияние на развитие водорослей на

3-й площадке, представленной супесью, подстилаемой карбонатным суглинком, на которой в 2021 г. было выявлено только 7 видов микрофототрофов. Доминантом из высших растений являлся *A. repens*, из альгосообщества – *H. amphioxys*. Приуроченность диатомовых водорослей к дерновинным злакам взаимно обусловлена потребностью в достаточном количестве кремния. В листьях злаков для механического укрепления листовой пластинки в нижнем эпидермисе присутствуют парные или одиночные окремненелые образования, а панцирь клеток диатомовых водорослей образован гидратом окиси кремния [12].

На 4-й площадке (гипсовой корке) наблюдалось медленное увеличение видового разнообразия микрофототрофов. Видовой состав ЦБ в течение двух лет наблюдений был стабильным, представлен 4 видами. В 2021 г. выявлено только 2 вида ЦБ, однако в два раза возросло число видов зелёных водорослей.

Таблица 2 / Table 2

Доминирующие виды альгоцианофлоры на площадках мониторинга
Dominant species of algocyanoflora on the monitoring sites

№ площадки Site No.	Доминирующие виды альгоцианофлоры / Dominant species of algocyanoflora		
	2019 год / year	2020 год / year	2021 год / year
1	<i>Nostoc punctiforme</i> , <i>Leptolyngbya foveolarum</i> , <i>L. angustissima</i> , <i>Klebsormidium rivulare</i>	<i>Microcoleus vaginatus</i> <i>Phormidium autumnale</i> , <i>P. formosum</i> , <i>Leptolyngbya foveolarum</i> , <i>Luticola mutica</i>	<i>Nostoc punctiforme</i> , <i>Leptolyngbya foveolarum</i> , <i>Phormidium autumnale</i> , <i>Luticola mutica</i>
2	<i>Phormidium autumnale</i> , <i>Nitzschia palea</i>	<i>Leptolyngbya angustissima</i> , <i>Nitzschia palea</i> , <i>Navicula pelliculosa</i>	<i>Hantzschia amphioxys</i> , <i>Navicula pelliculosa</i>
3	<i>Phormidium autumnale</i> , <i>Chlorococcum infusionum</i> , <i>Stichococcus minor</i> , <i>Hantzschia amphioxys</i>	<i>Hantzschia amphioxys</i>	<i>Hantzschia amphioxys</i>
4	<i>Leptolyngbya angustissima</i> , <i>Nostoc punctiforme</i>	<i>Nostoc punctiforme</i> , <i>N. paludosum</i> , <i>Leptolyngbya angustissima</i>	<i>Leptolyngbya angustissima</i> , <i>Nostoc punctiforme</i> , <i>Klebsormidium rivulare</i>
5	–	–	<i>Phormidium uncinatum</i> , <i>P. inundatum</i> , <i>Leptolyngbya foveolarum</i>

Примечание / Note: «–» – отсутствие данных / “–” – no data.

Таблица 3 / Table 3

Коэффициенты Жаккара на площадках мониторинга (в %)
Jaccard coefficients at the monitoring sites (%)

Номера площадок / Site No.	1	2	3	4	5
1		48,1	41,2	36,2	31,4
2			46,2	32,4	20,9
3				41,9	14,6
4					14,7
5					

Известно, что ЦБ устойчивы к засолению и гипсовому загрязнению [14]. По мере выветривания гипсовой корки (растрескивания, увеличения мелкозёма, а в его составе силикатных глинистых частиц, органического вещества) уменьшается количество ЦБ, увеличивается видовое разнообразие зелёных водорослей.

На 5-й площадке, заложенной в понижении на богатом органическим веществом лёгком суглинке, наблюдения проводились в 2021 г. Здесь сформировалась плотная ассоциация тростника (*Phragmites communis*). Доминантами сообществ являлись ЦБ, представленные безгетероцистными (*P. inundatum*, *P. uncinatum*, *P. autumnale*, *P. aerugineo-coerulea*, *Leptolyngbya foveolarum*, *L. angustissima*) и гетероцистными формами (*Anabaena sphaerica*, *Calothrix elenkinii*, *Scytonema ocellatum*). Вид *P. inundatum* является индикатором повышенной влажности почвы, характерен для болотных и пойменных почв. Повсеместно распространённым и обильным видом во влажных почвах является *P. uncinatum*. Из видов-индикаторов повышенной влажности на 5-й площадке отмечены: *Oscillatoria limosa*, *Gloeocapsa* sp. (ЦБ), *Cosmarium cucumis*, *Microthamnion kuetzingianum* (Chlorophyta), *Nitzschia palea* (Bacillariophyta).

В составе доминирующих видов, как и в составе всей альгоцианофлоры участков мониторинга, преобладали ЦБ (табл. 3). Доминирующими видами ЦБ на 1–3-м участках являются безгетероцистные формы, представители родов *Phormidium* и *Leptolyngbya*. На 1-м участке в состав доминантов входит *N. punctiforme*. Диатомовая водоросль *H. amphioxys* отмечена в числе доминантов на 2-м и 3-м участках.

На основании анализа коэффициентов флористической связи Жаккара установлено умеренное сходство альгофлор первого, второго и третьего участков ($K_j = 40\%$), меньшее сходство – с альгофлорой четвертого участка. Наиболее близки по составу микрофототрофов первая и вторая площадки ($K_j = 48,1\%$). Аналогичную закономерность выявили и в 2020 г. [11], однако K_j был выше – 55,3%. По-видимому, такое снижение показателя обусловлено сменой растительных ассоциаций на этих площадках. Альгоцианофлора почв на 5-й площадке существенно отличается от других местообитаний, имеет слабое сходство с 1-й площадкой.

Заключение

Установлено, что на территории засыпанного хвостохранилища жидких отходов про-

исходит естественное восстановление альгоцианофлоры. Исходная неоднородность состава и свойств субстрата, выраженный микрорельеф, неустойчивое состояние растительных сообществ обуславливают различия видового состава почвенных водорослей и ЦБ на площадках мониторинга и изменение его со временем.

В целом видовой состав микрофототрофов характерен для почв региона. Доминантами сообществ являются ЦБ – организмы, завершающие сезонную сукцессию микрофототрофов и являющиеся толерантными к негативным факторам среды.

Плотность породы (гипсовая корка), её бедный химический состав обуславливают малое видовое разнообразие альгоцианофлоры, постепенно возрастающее по мере выветривания гипса, обогащения субстрата мелкозёмом и органическим веществом, при этом состав доминантов в течение трёх лет наблюдений остаётся неизменным. На выровненных участках, представленных рыхлым, лёгким по гранулометрическому составу субстратом со щелочной реакцией и низким содержанием органического вещества, при невысоком проективном покрытии высшей растительностью, видовое разнообразие альгоцианофлоры за 3 года увеличилось с 17 до 32 видов. Аналогичное видовое разнообразие (27 видов) отмечено и на пониженном участке бывшего хвостохранилища. При слабом сходстве альгоцианофлор на этих участках ($K_j = 31,4$) в понижении абсолютно доминируют виды ЦБ, индицирующие повышенное увлажнение.

Развитие плотной злаковой ассоциации на благоприятных по составу и свойствам субстратах привело к снижению видового разнообразия вследствие изменения светового режима и влажности, в составе доминирующих видов отмечена диатомея *H. amphioxys*. Слабое загрязнение формирующихся на насыпных грунтах почв проявляется в малом количестве (или отсутствии) на площадках мониторинга чувствительных к загрязнению видов, в частности, одноклеточных жёлтозелёных водорослей.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Структура и состояние компонентов техногенных экосистем подзоны южной тайги» рег. № 1021051202042-2-1.6.19.

References

1. Kondakova L.V., Domracheva L.I. Algae as a means of biocontrol over the state of chemically polluted soil //

Seaweed: taxonomy, ecology, use in monitoring / Eds. E.N. Patova, M.V. Getsen, S.S. Barinova, L.N. Voloshko, L.G. Korneva, S.F. Komulainen, L.E. Sigareva, A.S. Ste-nina, M.I. Yarushina. Yekaterinburg: UrO RAN, 2011. 344 p. (in Russian).

2. Tarchevskiy V.V., Shtina E.A. Algae growth on industrial waste discharges // The contemporary state and prospects of soil algae research in the USSR. Kirov: izdatelstvo Kirovskogo selskokhozyaystvennogo instituta, 1967. P. 146–150 (in Russian).

3. Shushuyeva M.G. Algae at coal-mining tailings in the Kuzbas and their role in soil formation // The contemporary state and prospects of soil algae research in the USSR. Kirov: izdatelstvo Kirovskogo selskokhozyaystvennogo instituta, 1967. P. 52–53 (in Russian).

4. Lanina R.I. Algoflora of Ackermann rock waste disposal area // The contemporary state and prospects of soil algae research in the USSR. Kirov: izdatelstvo Kirovskogo selskokhozyaystvennogo instituta, 1967. P. 42–43 (in Russian).

5. Shtina E.A., Andronova M.F. The role of soil algae in restoration of damaged tundra ecosystems // Flora protection in the North regions. V. 2. Vegetation resistance to anthropogenic factors and biorecultivation in the North conditions. Syktyvkar: Komi filial AN SSSR, 1984. P. 67–70 (in Russian).

6. Zimonina N.M. Soil algae of oil-polluted territories. Kirov: VGPU, 1998. 171 p. (in Russian).

7. Bachura Yu.M. Features of composition of green algae in anthropogenically transformed soils of the Gomel region (Byelorussia) // Algae and cyanobacteria in natural and agricultural ecosystems: Materialy vtoroy mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii, posvyashchennoy 105-letiyu so dnya rozhdeniya E.A. Shtinoy. Kirov: Vyatskaya GSHA, 2015. P. 48–52 (in Russian).

8. Fazlutdinova A.I., Sukhanov N.V., Safiullina L.M. Comparative analysis of the species composition of soil diatoms of different age dumps Uchalinsky mining and Processing Plant (Republic of Bashkortostan) // Algae: issues of their taxonomy and use in monitoring: Materialy dokladov 4 Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem. Sankt-Peterburg: Renome, 2018. 512 p. (in Russian).

9. Shtina E.A., Gollerbach M.M. Ecology of soil algae. Moskva: Nauka, 1976. 143 p. (in Russian).

10. Kostikov I.Yu., Romanenko P.O., Demchenko E.M., Daryenko T.M., Mikhayluk T.I., Ribchinskiy O.V., Solonenko A.M. Soil algae of the Ukraine (history of research and methods, system and flora concept). Kiev: Fitosotsiotsentr, 2001. 300 p. (in Ukrainian).

11. Kondakova L.V., Dabakh E.V., Kislitsina A.P. Biocoenosis formation on technogenic wastes // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 129–135 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-129-135

12. Novichkova-Ivanova L.N. Soil algae of Mongolia steppes. Botanic-geographical analysis of flora // Obshchestvo. Sreda. Razvitiye. 2017. No. 4. P. 157–163 (in Russian).

13. Kuzyakhmetov G.G. Algae of zonal soils of steppe and forest-steppe: Monograph / Ed. B.M. Mirkin. Ufa: RIO BashGU, 2006. 286 p. (in Russian).

14. Kabirov R.R., Gaysina L.A., Safiullina L.M., Bakiyeva G.R., Safiullin S.Yu. Models of transformation of soil algae communities in conditions of anthropogenic contamination // Algae and cyanobacteria in natural and agricultural ecosystems: Materialy mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii, posvyashchennoy 100-letiyu so dnya rozhdeniya professora E.A. Shtinoy. Kirov: Vyatskaya GSHA, 2010. P. 140–145 (in Russian).

Структура и продуктивность травянистых растительных сообществ в условиях Красноярской лесостепи

© 2022. Н. А. Кононова, м. н. с.,

Институт биофизики Сибирского отделения Российской академии наук,
660036, Россия, г. Красноярск, ул. Академгородок, д. 50, стр. 50,
e-mail: nata_slyusar@mail.ru

На примере вторичных по происхождению травянистых растительных сообществ Красноярской лесостепи (юг Средней Сибири, левобережье р. Енисей, 56°35'12''N, 93°01'20''E) показана их структурная организация и динамика накопления надземной фитомассы в течение вегетационного сезона. На территории исследования в качестве ведущего растительного сообщества выделен зональный суходольный остепнённый луг ассоциации *Bromus inermis* (Leyss.) Holub + heteroherbae. На южных склонах отмечена лугово-степная ассоциация *Stipa pennata* L. + heteroherbae. Изученные сообщества являются слаборазрушенными с низкой степенью пастбищной дигрессии. В настоящее время территория представляет собой залежные земли поздней стадии восстановления возрастом около 15–20 лет. Внедрение лесных видов (*Anemone sylvestris* L.) и кустарников (*Rosa acicularis* Lindl.) свидетельствует о восстановлении зональной растительности. В начале сентября за счёт активного развития высокого разнотравья на суходольном лугу формируется максимальная продуктивность зелёной и сухой массы за сезон, которая составляет 224,8 и 111,9 г/м² соответственно. В перистоковыльной луговой степи максимальная продуктивность отмечена в июне и составляет 338 г/м². Структура фитомассы простая. Преобладающими хозяйственно-ботаническими группами являются злаки и разнотравье. Изученные растительные сообщества являются продуктивными, имеют сложную структуру фитомассы и могут быть использованы в качестве ценных кормовых угодий.

Ключевые слова: лесостепь, продуктивность, флористический состав, структура фитомассы.

Structure and productivity of herbaceous plant communities of the Krasnoyarsk forest-steppe

© 2022. N. A. Kononova ORCID: 0000-0002-9253-2113

Institute of biophysics SB RAS,
50/50, Akademgorodok, Krasnoyarsk, Russia, 660036,
e-mail: nata_slyusar@mail.ru

Forest-steppes zone was often regarded as a passing zone between the forest and steppe types. However, floristic studies conducted in recent years made it possible to identify the forest-steppe as an independent type with characteristic structural features of vegetation cover. On the example of secondary by origin herbaceous plant communities of the Krasnoyarsk forest-steppe (the South of Middle Siberia, left bank of the Yenisei river, 56°35'12''N, 93°01'20''E), their structural organization and dynamics of accumulation of aboveground phytomass during the growing season are shown. The formation of grass stand depends on the type and intensity of anthropogenic influence. On the territory of the research, the zonal upland meadow of the *Bromus inermis* (Leyss) Holub + heteroherbae association was identified as the leading plant community. On the southern slopes, the meadow-steppe *Stipa pennata* L. + heteroherbae association is noted. The analysis of the species composition of the study area showed that almost the whole territory belongs to long-fallow lands of the late recovery stage. It is indicated by the dominance of the terminal species of meadow steppes *Bromus inermis*, as well as the absence of weed species among the dominants. At the beginning of September, due to active development of high grasses in the upland meadow, the maximum productivity of green and dry mass for the season is formed, which is 224.8 and 111.9 g/m², respectively. In the feather grass meadow steppe, the maximum productivity 338 g/m² was recorded in June. The structure of phytomass is simple. The predominant botanical groups are cereals and various grasses. Introduction of forest species (*Anemone sylvestris* L.) and shrubs (*Rosa acicularis* Lindl.) indicates the restoration of zonal vegetation, as by decrease of the anthropogenic pressure, conditions for formation of productive meadow communities, and for further reforestation, occur.

Keywords: forest-steppe, productivity, species composition, phytomass structure.

Природная зона лесостепей долгое время не была выделена в самостоятельный тип растительности и зачастую расценивалась как переходная зона между лесным и степным типом [1–3]. Однако проведённые в последние годы флористические исследования позволили идентифицировать лесостепь как самостоятельный тип с характерными структурными особенностями растительного покрова. Сложность выделения характерных черт растительности лесостепей обусловлена, прежде всего, их изменчивостью в широтном направлении, а также антропогенной нарушенностью. Кроме того, состав и структура лесостепной растительности в Европе существенно отличается от лесостепей Азии [4]. Плодородные почвы способствуют интенсивному сельскохозяйственному освоению, а открытые пространства и относительно равнинный рельеф интересны с точки зрения строительства дорог и населённых пунктов, что приводит к изменению структуры растительности [5–6].

В литературе описаны различные варианты лесостепных сообществ Алтая [7] и Центрально-чернозёмного района [1]. Лесостепные участки, как элементы высотной поясности на хребтах Южной Сибири, рассмотрены в работе [8]. Структурная организация и флора лесных и луговых растительных сообществ юга Средней Сибири исследована многими авторами. В 1960–70-х гг. изучена растительность правобережной части Енисея вдоль Енисейского кряжа и его южных отрогов [9]. В работе [10] детально охарактеризованы исходные травяные леса и вторичные суходольные луга. Ландшафтно-экологические закономерности переходной зоны между тайгой и степью рассмотрены коллективом Института географии СО РАН [11]. После указанных экспедиций на протяжении последующих 30 лет обширных исследований внутриконтинентальных островных лесостепей Средней Сибири не проводилось. Тем не менее, благодаря современным комплексным исследованиям [12–13] получен обширный геоботанический и флористический материал, включающий инвентаризацию видового состава растений и сообществ, целостных и единых в естественно-историческом отношении.

При изучении растительности в лесостепной зоне особое значение приобретает анализ формирования растительности на территориях, ранее занятых лесными сообществами. При снижении антропогенного пресса возникают условия для формирования продуктивных луговых сообществ [14], а в дальнейшем, ве-

роятно, и лесовосстановления [10, 15]. Кроме того, в результате прекращения сельскохозяйственной деятельности на брошенных землях происходит быстрое изменение структуры растительных сообществ и их границ. В связи с этим определение текущего состояния природных систем является важной задачей с точки зрения оценки перспектив восстановления зональной растительности.

Целью работы является анализ современного состояния и продуктивности травянистых растительных сообществ различного происхождения в природно-климатических условиях Красноярской лесостепи.

Объекты и методы исследования

Территория исследования относится к Красноярской лесостепи (юг Средней Сибири) и расположена в 40 км на север от г. Красноярска в окрестностях деревни Погорелка Емельяновского района. Тестовый участок представляет собой верхнюю террасу реки Сухой Бузим, занятой травянистой растительностью (56°35'12" N, 93°01'20" E). Рельеф участка равнинный с участием микропонижений. Северная и южная стороны заняты лесными участками, преимущественно состоящими из сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L. (территория Погорельского бора) и берёзой повислой (*Betula pendula* Roth) на окраинах.

Территория исследований относится к луговому сообществу, поэтому размер пробных площадей для геоботанических описаний выбран 100 м². Площадки закладывали в форме квадрата 10 м × 10 м. При проведении геоботанических описаний определены: структура фитоценозов, проективное покрытие травостоя (общее и отдельных видов), экологическая группа. Также проведён сбор встречающихся на участке исследования видов растений с целью гербаризации. Латинские названия приведены по [16].

В пределах каждой пробной площадки определена сухая надземная фитомасса. Для определения величины фитомассы были взяты укусы с 1 м² (1 м × 1 м) в четырёхкратной повторности. Для учёта количества общей сухой массы пробы (укусы) просушивали до воздушно-сухого состояния, после чего было проведено повторное взвешивание [17]. Все полученные результаты пересчитывали в г/м². Полученные данные обработаны статистически с использованием пакета MS Excel 2013. Данные о фитомассе представлены

средним арифметическим с доверительным интервалом. Степень сходства видового состава рассчитана с помощью коэффициента Чекановского-Съеренсена [18].

Результаты и обсуждение

Изучаемые растительные сообщества являются вторичными по происхождению, образованы на участке, занятом ранее лесным сообществом. Чёткие границы северной и южной частей территории обусловлены вырубкой лесной растительности. Участок, вероятно, использовался под сельскохозяйственные посеы и в настоящее время представляет собой залежные земли поздней стадии восстановления возрастом около 15–20 лет [19, 20].

На территории исследования в качестве ведущего растительного сообщества на высокой террасе реки Сухой Бузим выделен разнотравно-костровый остепнённый луг, относящийся к классу формаций суходольных лугов (ассоциация *Bromus inermis* (Leyss.) Holub + heteroherbae). На южных склонах террасы отмечена перистоковыльно-разнотравная луговая степь, относящаяся к формации ковыльной (с ковылём перистым) луговой степи (ассоциация *Stipa pennata* L. + heteroherbae).

Для разнотравно-кострового (Ф.1) сообщества характерен равномерный растительный покров с локальными изменениями структуры в микропонижениях. Флористический состав включает 36 видов высших сосудистых растений. Преобладают представители семейств Asteraceae, Poaceae, Fabaceae, Rosaceae. По жизненным формам доминируют многолетние травянистые стержнекорневые и корневищные виды, из кустарников единично отмечен *Rosa acicularis* Lindl.

Экологический состав видов характерен для умеренно влажных местообитаний (луговая степь, остепнённый луг) [21] и представлен главным образом мезофитами (*Festuca pratensis* Huds., *Geranium pratense* L., *Bromus inermis* (Leyss.) Holub, *Vicia cracca* L. и др.) и мезоксерофитами (*Fragaria viridis* (Duchesne) Weston, *Potentilla tanacetifolia* Wild. Ex Schldl).

Общее проективное покрытие (ОПП) травостоя варьирует в течение вегетационного сезона от 30 до 60%. Основным доминантом является многолетний длиннокорневищный злак *B. inermis*, проективное покрытие (ПП) которого составляет 20–25%. Бобовые встречаются единично и представлены, главным образом, остролодочником шишковидным

(*Oxytropis strobilacea* Bunge) и горошком мышиным (*V. cracca*). Единично отмечены выраженные монодоминантные пятна, занятые ценопопуляциями ветреницы лесной (*Anemone sylvestris* L.). Диаметр пятен около 2 м. В составе фитоценоза более 50% видов могут быть приурочены к залежным и сорным местообитаниям, что связано с антропогенной нагрузкой в виде выпаса крупного рогатого скота. Участок имеет низкую степень пастбищной дигрессии, выбитые участки отсутствуют.

Перистоковыльно-разнотравное сообщество (Ф.2) имеет довольно чёткую границу с Ф.1, что связано с антропогенным происхождением границ последнего и изменением рельефа (крутизна склона под фитоценозом возрастает). Следов выпаса не отмечено. Видовой состав перистоковыльно-разнотравного фитоценоза включает 27 видов высших сосудистых растений, которые относятся к 9 семействам. Преобладают представители семейств Asteraceae, Rosaceae, Fabaceae, Poaceae. По жизненным формам доминируют многолетние травянистые стержнекорневые (69% от общего числа видов) и многолетние корневищные виды (27% от общего числа видов).

По отношению к фактору увлажнения преобладающей экогруппой являются мезофиты (*Artemisia vulgaris* L., *A. millefolium*, *Geranium pratense* L.) и мезоксерофиты (*S. pennata*, *Trifolium lupinaster* L.). Заметно участие мезогигрофита лабазника вязолистного *Filipendula ulmaria* (L.) Maxim.

Общее проективное покрытие травостоя составляет 60–80%. Доминирующее разнотравье представлено лапчаткой рябинколистной, лапчаткой вильчатой, ПП которых составляет 10 и 5% соответственно. Распространёнными являются бобовые: клевер люпиновый (ПП 2–3%), клевер луговой (*Trifolium pratense* L.) (ПП 5–7%), мышиный горошек (*V. cracca*) (ПП 2–3%). Высокая доля бобовых свидетельствует о более благоприятных эдафических условиях и о низком антропогенном влиянии. Злаковую основу составляет типичный доминант луговой степи ковыль перистый (*S. pennata*) [22] с ПП до 25%, а также мятлик луговой (*Poa pratensis* L.) и овсяница луговая (*Festuca pratensis* Huds.) с ПП 10 и 5% соответственно.

Видовой состав вышеописанных растительных сообществ имеет значительную степень сходства. Сообщества имеют 20 общих видов, коэффициент сходства Чекановского-Съеренсена составляет 73%.

С целью оценки функционального состояния растительных сообществ выполнена оценка их биологической продуктивности. Величина сухой надземной фитомассы изучаемых растительных сообществ соответствует зоне луговых степей Западной Сибири [23]. В начале вегетационного сезона (29 мая) в разнотравно-костровом сообществе отмечается большая доля ветоши (56%), что является закономерным для слаборазрушенных травянистых сообществ с доминированием злаков [20]. Продуктивность сухой массы равна 33,7 г/м² (рис. 1). Основу травостоя составляет вегетативная масса доминанта ковра безостого. В связи с обильными осадками в мае и температурой воздуха в пределах средней многолетней нормы, в июне отмечается увеличение зелёной массы злаков в 3 раза. В начале сентября за счёт активного развития высокого разнотравья, а также сохранения побегов второй генерации и плодоношения в разнотравно-костровом сообществе формируется максимальная продуктивность зелёной и сухой массы за сезон, которая составляет 224,8 и 111,9 г/м² соответственно. Умеренная антропогенная нагрузка не приводит к изъ-

тию органического вещества из сообщества, что способствует накоплению прошлогодней мортмассы (ветоши) в начале вегетационного сезона.

В перистоковыльно-разнотравном фитоценозе (Ф.2) отмечается увеличение общей продуктивности по сравнению с Ф.1. Существенные отличия заметны при накоплении сырой фитомассы, максимальная величина которой формируется в июне и составляет 338 г/м².

Изменения, происходящие в растительных сообществах под влиянием природно-климатических и антропогенных факторов, отражаются на структуре фитомассы и зависят от доли участия видов различных ботанических групп в травостое. Структура фитомассы разнотравно-кострового сообщества простая. Преобладающими хозяйственно-ботаническими группами являются злаки и разнотравье (рис. 2). Доминант костёр безостый и другие злаки относятся к хорошо поедаемым растениям. В составе разнотравья ядовитых видов не обнаружено.

Для перистоковыльно-разнотравного фитоценоза характерна более высокая ве-

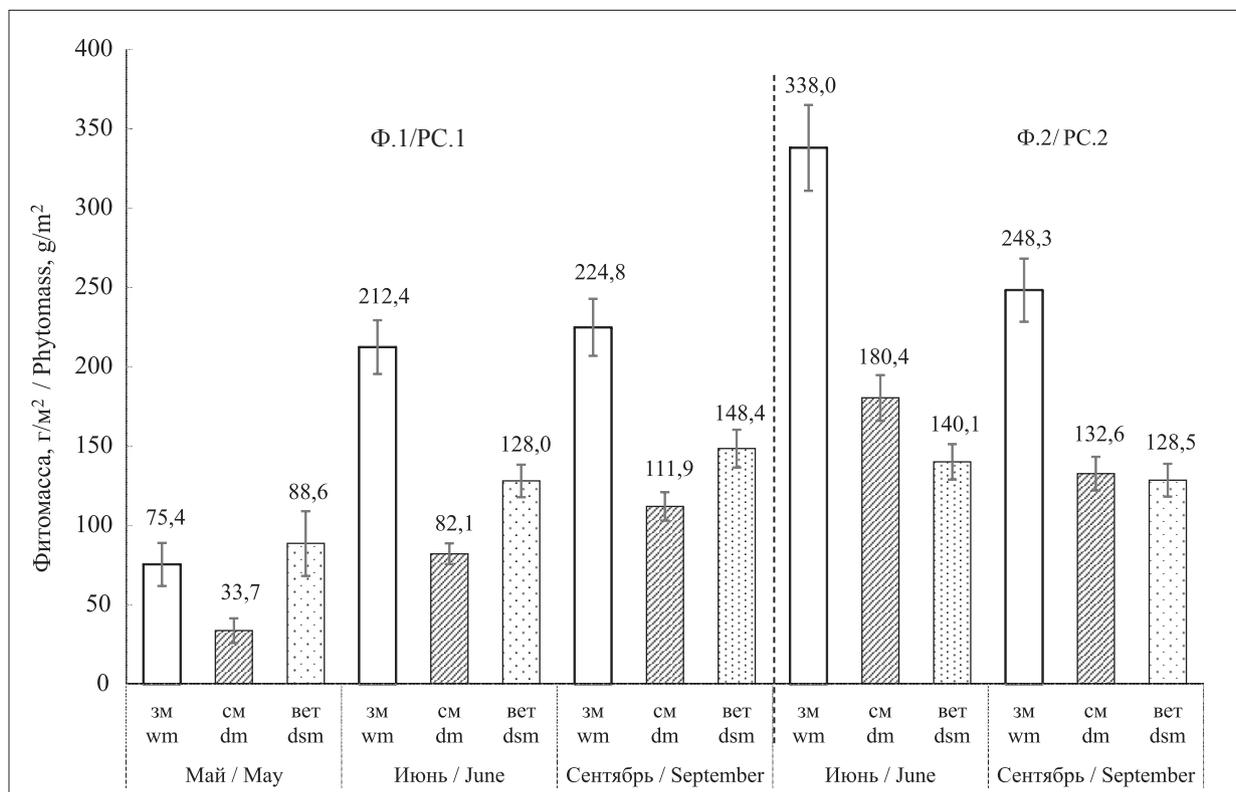


Рис. 1. Надземная фитомасса сообществ (2017 г.): зм – зелёная масса; см – сухая масса; вет – ветошь. Данные представлены в виде средней арифметической с доверительными интервалами ($n = 4$). Обозначения Ф.1 и Ф.2 приведены в тексте
Fig. 1. Above-ground phytomass of plant communities (2017): zm – wet mass; dm – dry mass; dsm – dead standing phytomass. On the X-axis – season (month); on the Y-axis – above-ground phytomass, g/m². Data is presents as mean with confidence interval ($n = 4$). The designations PC.1 and PC.2 are given in the text

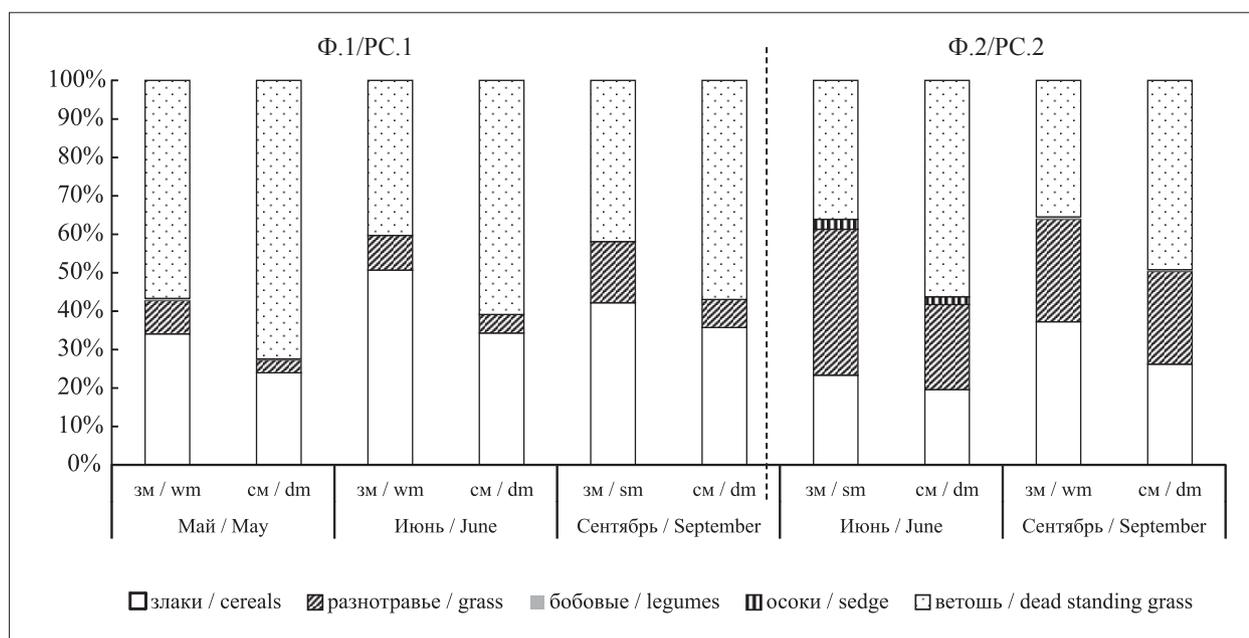


Рис. 2. Структура надземной фитомассы травянистой растительности (2017 г.): зм – зелёная масса; см – сухая масса. Обозначения Ф.1 и Ф.2 приведены в тексте
Fig. 2. The structure of above-ground phytomass vegetation (2017): wm – wet mass; dm – dry mass. The designations PC.1 and PC.2 are given in the text

личина фитомассы за счёт доминирующего разнотравья, а также высокого ПП злаков-субдоминантов. Структура фитомассы более сложная, чем у Ф.1. Заметно участие бобовых, суммарное ПП которых составляет 11%. Хозяйственно-ценными видами являются клевер луговой, клевер люпиновый и горошек приятный.

Заключение

Современное состояние и структура растительного покрова определяется в очень большой степени природно-климатическими условиями территории. Ранее показано, что влияние межгодовых изменений количества осадков в совокупности с отсутствием древесного яруса в лесостепной зоне приводит к более долгосрочным и межгодовым изменениям в видовом составе и структуре травянистых сообществ. Особая роль в формировании травостоя принадлежит виду и интенсивности антропогенного влияния в настоящее время и предшествующие годы [24]. Анализ видового состава участка лугово-степной растительности в окрестностях д. Погорелка показал, что почти вся территория относится к залежным землям поздней стадии восстановления. Об этом свидетельствует доминирование терминального вида луговых степей костра безостого, а также отсутствие сорных видов в числе доминантов [20]. Появление во влажный 2017 г. луговых и лесных видов, таких

как ветреница лесная, земляника зелёная, а также кустарника шиповника иглистого, позволяет говорить о формировании зонального сообщества. Кроме того, снижение антропогенной нагрузки, согласно литературным данным, будет способствовать дальнейшему внедрению луговых видов с постепенным преобладанием кустарников и древесной растительности [15]. Увеличение ПП лесных видов и кустарников позволит увеличить биоразнообразие сообществ и повысит продуктивность пастбищ естественным способом без участия человека [25, 26]. Перистоковыльно-разнотравное сообщество, произрастающее на южном склоне речной террасы, является слабонарушенным и естественным по происхождению. Здесь не обнаружено видов, типичных для восстановительных стадий на залежных землях, а также следов выпаса. Обилие ветоши в начале и конце вегетационного сезона способствует формированию естественного продукционного процесса на участке.

Проведённый анализ современного состояния растительных сообществ луговых степей, сформированных в природно-климатических условиях Красноярской лесостепи, показал, что сообщества являются слабонарушенными, с низкой степенью пастбищной дигрессии. Внедрение лесных видов и кустарников свидетельствует о восстановлении зональной растительности. Лугостеп-

ные сообщества являются продуктивными, имеют сложную структуру фитомассы, в связи с чем могут быть использованы в качестве ценных кормовых угодий.

References

1. Bobrovskaya N.I., Kazantseva T.I., Pashchenko A.I., Tishchenko V.V. Vegetation of meadow steppes of Central Chernozem Region (Kamennaya Steppe) and its dynamics // *Botanicheskiy zhurnal*. 2018. V. 103. No. 3. P. 382–395 (in Russian). doi: 10.1134/S0006813618030079
2. Mordkovich V.G. West siberian forest-steppe is a cluster of biodiversity, a universal biome, and a reserve of forthcoming biogeographic reconstructions // *Contemporary Problems of Ecology*. 2012. V. 5. No. 1. P. 17–22. doi: 10.1134/S199542551201002X
3. Bergmeier E., Petermann J., Schröder E. Geobotanical survey of wood-pasture habitats in Europe: diversity, threats and conservation // *Biodivers. Conserv.* 2010. V. 11. P. 2995–3014. doi: 10.1007/s10531-010-9872-3
4. Bátori Z., Erdős L., Kelemen A., Deák B., Valkó O., Gallé R., Bragina T.M., Kiss P.J., Kröel-Dulay G., Tölgyesi C. Diversity patterns in sandy forest-steppes – a comparative study from the western and central Palaearctic // *Biodivers. Conserv.* 2018. V. 27. P. 1011–1030. doi: 10.1007/s10531-017-1477-7
5. Berzin A.M., Polosina V.A., Semenov V.I. Agricultural and physical factors of leached chernozem fertility in the Krasnoyarsk forest steppe // *Vestnik KrasGAU*. 2012. No. 5. P. 141–147 (in Russian).
6. Zharinova N.Yu., Yamskikh G.Yu. The morphology of the floodplain soils of Krasnoyarsk forest-steppe // *Vestnik Kemerovskogo Gosudarstvennogo Universiteta*. 2015. V. 4–3 (64). P. 146–151 (in Russian).
7. Makunina N.I. Moderately cold forest-steppe of Altai Mountains // *Turczaninowia*. 2012. V. 15. No. 1. P. 108–124 (in Russian).
8. Namzalov B.B., Kholboeva S.A., Baskhaeva T.G., Tsirenova M.G., Korolyuk A.U., Mongush A.M. Features of structure in zonal forest-steppe ecotone of South Siberia and Central Asia // *Arid Ecosystems*. 2012. V. 2. No. 2. P. 78–85. doi: 10.1134/S2079096112020072
9. Vegetation of the right bank of the Yenisei / Ed. A.V. Kuminova. Novosibirsk: Nauka, 1971. 380 p. (in Russian).
10. Pavlova G.G. Upland meadows of the south of Central Siberia. Novosibirsk: Nauka, 1980. 216 p. (in Russian).
11. Bessolicina E.P., Kakareka S.V., Krauklis A.A., Kremer L.K. Geosystem of taiga/steppe contacts: south of Central Siberia. Novosibirsk: Nauka, 1991. 217 p. (in Russian).
12. Antipova E.M. Flora of inland continental island forest-steppes of Central Siberia. Krasnoyarsk: Krasnoyarsk State Pedagogical University, 2012. 662 p. (in Russian).
13. Antipova E.M. Vegetation of the northern forest-steppes of Central Siberia. Krasnoyarsk: Krasnoyarsk State Pedagogical University, 2016. 300 p. (in Russian).
14. Novikova L.A., Pankina D.V., Mironova A.A. The dynamics of the Central Russian meadow steppes and the problem of their preservation // *Biology Bulletin*. 2017. V. 44. No. 5. P. 506–510. doi: 10.1134/S1062359017050120
15. Luza A.L., Carlucci M.B., Hartz S.M., Duarte L.D.S. Moving from forest vs. grassland perspectives to an integrated view towards the conservation of forest-grassland mosaics // *Natureza & Conservação*. 2014. V. 12. No. 2. P. 166–169. doi: 10.1016/j.ncon.2014.09.005
16. Cherepanov S.K. Vascular plants of Russia and neighboring states (within the former USSR). Sankt-Peterburg: World and Family, 1995. 992 p. (in Russian).
17. Zorkina T.M. *Fitotsenologiya*. Abakan: Khakasskiy gosudarstvennyy universitet im. N.F. Katanova, 2003. 48 p. (in Russian).
18. Lakin G.F. *Biometrics*. Moskva: Vysshaya Shkola, 1990. 351 p. (in Russian).
19. Shevyrnogov A.P., Pisman T.I., Kononova N.A., Botvich I.Yu., Larko A.A., Vysotskaya G.S. Seasonal dynamics of vegetation on fallow lands in Krasnoyarsk forest steppe according to terrain and satellite data // *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*. 2019. V. 55. No. 9. P. 1353–1361. doi: 10.1134/S0001433819090470
20. Titlyanova A.A., Sambuu A.D. *Succession in Grasslands*. Novosibirsk: Siberian Branch, 2016. 191 p. (in Russian).
21. Malaya Yu.I. Ecological features of ecotone “forest-steppe–steppe” // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*. 2012. V. 14. No. 1–6. P. 1489–1492 (in Russian).
22. Korolyuk A.Ju., Makunina N.I. Meadow steppes of Altai-Sajan mountain area. A general characteristic // *Krylovia*. 2000. V. 2. No. 1. P. 26–37 (in Russian).
23. Rodin L.E., Bazilevich N.I. Dynamics of the organic matter and biological turnover of ash elements and nitrogen in the main types of the world vegetation. Moskva: Nauka, 1965. 253 p. (in Russian).
24. Kertész M., Aszalós R., Lengyel A., Ónodi G. Synergistic effects of the components of global change: increased vegetation dynamics in open, forest-steppe grasslands driven by wildfires and year-to-year precipitation differences // *PloS One*. 2017. V. 12. Article No. e0188260. doi: 10.1371/journal.pone.0188260
25. Kelemen A., Tölgyesi C., Kun R., Molnár Z., Vadász C., Tóth K. Positive smallscale effects of shrubs on diversity and flowering in pastures // *Tuexenia*. 2017. V. 37. P. 399–413. doi: 10.14471/2017.37.009
26. Erdős L., Ambarli D., Anenkhonov O.A., Bátori Z., Cserhalmi D., Kiss M., Kröel-Dulay Gy., Liu H., Magnes M., Molnár Zs., Naqinezhad A., Semishchenkov Y.A., Tölgyesi Cs., Török P. The edge of two worlds: a new review and synthesis on Eurasian forest-steppes // *Appl. Veg. Sci*. 2018. V. 21. P. 345–362. doi: 10.1111/avsc.12382

Совершенствование методики определения растворённого органического углерода в морской воде

© 2022. А. С. Почтовалова, к. х. н., доцент,
А. Ю. Кожевников, к. х. н., зам. директора, Д. С. Косяков, к. х. н., директор,
Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова,
163002, Россия, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 14,
e-mail: a.kozhevnikov@narfu.ru

В статье рассмотрена методика определения содержания растворённого органического углерода (РОУ) в морской воде методом высокотемпературного каталитического окисления. Исследования проводились при помощи элементного анализатора и инфракрасного детектора C-NDIR. В качестве объектов исследования использовали модельные растворы и пробы воды, отобранные в Баренцевом море. При определении в морской воде содержания РОУ в диапазоне массовых концентраций 10–250 мгС/дм³ в качестве холостой пробы предложено использовать раствор NaCl в воде со значением солёности, соответствующей анализируемой пробе. Предложено использование стандартных растворов с заданным значением солёности для построения градуировочной зависимости для определения растворённого углерода с концентрацией до 10 мг/дм³. Применение данного подхода позволяет снизить погрешность определения РОУ в морской воде с 20 до 7%. Проведён анализ серии проб воды из Баренцева моря. Полученные значения содержания РОУ составили от 1,60 до 4,20 мг/дм³. Низкие концентрации РОУ наблюдаются на участках, соответствующих залеганию менее тёплых атлантических водных масс или арктических и баренцевоморских вод. В южной части Баренцева моря максимальные концентрации углерода обусловлены в основном высокой продуктивностью прибрежных вод, поступающих с материковым стоком и втекающих из Норвежского моря с прибрежным течением вдоль берегов Норвегии.

Ключевые слова: растворённый органический углерод, морская вода, элементный анализ, каталитическое окисление углерода.

The development of total organic carbon determination method in the sea water

© 2022. A. S. Pochtvalova ORCID: 0000-0001-8235-1581[†]
A. Yu. Kozhevnikov ORCID: 0000-0002-3453-9229[†], D. S. Kosyakov ORCID: 0000-0001-5223-6857[†]
M. V. Lomonosov Northern (Arctic) Federal University,
Core Facility Center “Arktika”,
17, Northern Dvina Emb., Arkhangelsk, Russia, 163002,
e-mail: a.kozhevnikov@narfu.ru

The subject of the article is to improve the method for determining the content of dissolved organic carbon (DOC) in seawater by high-temperature catalytic oxidation. The studies were carried out with the help of an elemental analyzer with infrared C-NDIR detector. The model solutions and samples of Barents sea water were used as objects of study. We proposed NaCl water solution as a blank sample in order to determine the dissolved organic carbon content in the seawater with mass concentration range equal to 10–250 mgC/dm³. The salinity of NaCl solution is equal to the salinity of the analyzed sample. We proposed to use the standard solutions with fixed salinity in order to build the calibration dependency for determination of dissolved carbon with concentration up to 10 mg/dm³. The application of this approach reduces the error of determination of dissolved carbon in seawater from 20 to 7%. The proposed modification of the technique allows to determine the content of DOC with a salinity of 35 g/dm³ with a relative measurement error up to 7%. A series of seawater samples from the Barents Sea was analyzed. The obtained values of the organic carbon content were from 1.60 to 4.20 mg/dm³. Low concentrations of dissolved organic carbon are observed in places corresponding to the occurrence of less warm Atlantic water masses or Arctic and Barents Sea waters. In the southern part of Barents Sea, the maximum carbon concentrations are mainly due to the high productivity of the coastal waters coming from the continental drain and flowing from the Norwegian Sea with the coastal current along the coast of Norway.

Keywords: total organic carbon, sea water, elemental analysis, catalytic oxidation.

Концентрация растворённого органического углерода (РОУ) в морской воде подвержена сезонным колебаниям, характер которых определяется гидрологическим режимом водных объектов и связанными с ним сезонными вариациями химического состава, временными изменениями интенсивности биологических процессов, и является важным показателем состояния экосистем, а также протекающих в них процессов [1]. Кроме того, по значениям концентраций и динамике содержания РОУ можно судить о процессах седиментации и растворения органического вещества (ОВ) [2], о переносе и распределении ОВ как в локальных, так и в глобальных океанических процессах [2–5], а также оценивать глубину антропогенного влияния на морские экосистемы [6].

Морская вода представляет собой весьма сложную матрицу, высокое содержание солей в которой оказывает значительное влияние на определение большинства элементов и соединений и требует специальных подходов к пробоподготовке и проведению анализа. Известно большое число международных и региональных стандартов по определению органического углерода в воде [7–15]. В ходе многолетних исследований химического состава вод морей западного сектора Арктики нами установлено, что при использовании действующего в России ГОСТ 31958 для определения низких значений концентрации растворённого углерода возникает значимая систематическая погрешность, которая может быть связана с интерференциями со стороны солевой матрицы.

В связи с этим целью настоящей работы является совершенствование методики определения растворённого органического углерода в морской воде и определение его содержания в воде Баренцева моря.

Объекты и материалы исследования

Для приготовления всех растворов использовали деионизованную воду (содержание общего органического углерода менее 5 мг/дм³), полученную с использованием системы Milli-Q (Millipore, Франция). Для приготовления градуировочных растворов с различным содержанием РОУ использовали гидрофталат калия, «puriss» (Sigma-Aldrich, США). Для приготовления модельных образцов морской воды использовали хлорид натрия квалификации «х. ч.» (Нева-реактив, Россия). Для подкисления и консервирования

проб использовали соответственно концентрированные соляную кислоту «х. ч.» (Нева-реактив, Россия) и ортофосфорную кислоту «ос. ч.» (Нева-реактив, Россия).

Объекты исследования. Отбор проб морской воды осуществляли в стеклянные ёмкости «под крышку»; непосредственно после отбора пробы консервировали ортофосфорной кислотой в количестве 0,1 мл на 100 мл воды [14]. Хранение проб осуществляли при температуре 4 °С не более месяца.

На стадии доработки методики в качестве объектов исследования использовали модельные растворы морской воды, которые получали путём внесения определённого количества хлорида натрия до величины солёности S, равной 35, 20 и 10 г/дм³. Концентрацию растворённого углерода создавали внесением необходимого количества гидрофталата калия, традиционно используемого для градуировки при измерении концентрации растворённого углерода [13, 14].

Приготовление растворов. Построение градуировочных зависимостей осуществляли с использованием растворов гидрофталата калия в двух диапазонах концентраций: 1–10 мг/дм³ (1, 2, 4, 5, 6, 8, 10 мг/дм³) и 10–250 мг/дм³ (10, 20, 40, 50, 100, 200, 250 мг/дм³). Диапазоны концентраций выбраны согласно [14]. Вследствие того, что содержание углерода в морских водах невелико (исключение составляют прибрежные участки морей и находящиеся под воздействием антропогенных нагрузок), стремились исключить факторы, приводящие к возникновению систематической и случайной погрешности измерения. Для этого проводили контроль чистоты посуды: сушку посуды перед использованием осуществляли в сушильном шкафу при температуре 120 °С; контролировали качество деионизованной воды и используемых реактивов.

Определение растворённого органического углерода. Содержание РОУ определяли с помощью элементного анализатора MultiEA 5000 (Analytik Jena, Германия), состоящего из модуля сжигания с вертикальной универсальной кварцевой трубкой, мультиматричного автодозатора MMS 5000, и инфракрасного детектора для определения углерода C-NDIR. Условия проведения измерений: температура окисления – 800 °С, газ-носитель – высокочистый кислород (объёмная доля кислорода не менее 99,999%), скорость подачи – 90 мл/мин. Объём вводимой пробы составлял 500 мкл, максимальное время интегрирования – 300 с. Управление анализатором, сбор

и обработку данных проводили с использованием специализированного программного обеспечения multiWin (Analytik Jena AG, Германия). Предварительно пробу подкисляли соляной кислотой с концентрацией 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 моль/дм³ до рН 2 с целью удаления неорганического углерода путём перевода его в газовую фазу в виде CO₂ и последующей отдувкой высокочистым кислородом, и далее подвергали анализу. Эксперимент проводили по полученным градуировочным зависимостям в диапазонах 1–10 мг/дм³ и 10–250 мг/дм³. Полученные градуировочные зависимости для обоих диапазонов концентраций носили линейный характер с высоким коэффициентом корреляции (не менее $R^2 = 0,999$). Учёт фона производился автоматически путём предварительного измерения содержания углерода в холостой пробе с последующим вычитанием полученного значения из получаемых при градуировке данных.

Результаты и обсуждение

При проведении анализа на стадии подкисления анализируемой пробы для перевода неорганического углерода в диоксид углерода с последующей его отдувкой используется введение фиксированного объёма кислоты, учитываемого при обработке получаемых данных. В связи с этим при использовании в качестве подкисляющего агента 0,1 моль/дм³ раствора HCl в соответствии с действующим стандартом [14] не достигается требуемое значение рН 2, и график выходного сигнала имеет два пика определяемого вещества. При этом первый пик (в диапазоне от 30 до 50 с), относится к присутствию в аналитической системе остаточного неорганического углерода, не перешедшего в газообразную форму. Погрешность определения составила 12% с учётом исключения двух отличающихся значений из вариационного ряда, которые являлись грубым промахом. Оценку проводили, используя статистический критерий Диксона (Q -критерий) [15].

В экспериментах по увеличению концентрации кислоты нами установлено, что начиная с концентрации HCl, равной 2 моль/дм³, выходной сигнал приобретает форму чёткого одиночного пика, что свидетельствует о достижении полного удаления неорганического углерода из раствора. Относительная погрешность в результатах параллельных определений снизилась до величины менее 5%, а грубые промахи не наблюдались. Таким образом, нами установлено, что при первона-

чальном автоматическом подкислении пробы необходимо использовать раствор соляной кислоты с концентрацией 2,0 моль/дм³.

С целью оценки влияния солёности проводили измерение содержания РОУ модельных растворов гидрофталата калия в деионизованной воде. Солёность варьировала в пределах от 0 до 35 г/дм³ с целью корректного использования данной методики для любых морских вод, в том числе в эстуариях, где солёность изменяется в широких пределах. Из полученных данных следует, что в области низких концентраций гидрофталата калия при солёности до 20 г/дм³ погрешность определения при использовании метода «введено–найдено» не превышала 8%. Одновременно с этим при солёности 35 г/дм³ погрешность определения варьировала от 17% до 109%. Таким образом, с увеличением солёности растёт ошибка определения РОУ. Это связано с появлением фактора влияния матрицы анализируемой пробы, т. е. наличием высокой концентрации неорганических солей, что приводит к изменению соотношения отдуваемых и неотдуваемых форм углерода. При этом, существующий ГОСТ [14] предусматривает учёт значения РОУ холостой пробы, получаемого при анализе деионизованной или дистиллированной воды. Для анализа морских вод нами предложено использовать в качестве холостой пробы воду с заданным значением солёности. Наиболее заметное влияние оказывает наличие высокой солёности пробы при определении низких концентраций углерода.

При использовании в качестве холостой пробы раствора с заданным значением солёности погрешность определения РОУ в диапазоне от 10 мгС/дм³ и выше снижается до приемлемого уровня. При анализе более низких концентраций использование данного приёма оказывается недостаточным. Для образцов воды с низкими концентрациями углерода при солёности 35 г/дм³ погрешности достигали более 100%.

В связи с этим нами предложено для построения градуировочной зависимости использовать растворы гидрофталата калия в воде с добавкой NaCl с концентрацией 35 г/дм³, соответствующей типичному уровню солёности морской воды. Получаемые при этом аналитические сигналы корректируются на результат анализа холостой пробы, представляющей собой раствор NaCl в деионизованной воде без добавления гидрофталата калия. Значения РОУ, определённые с использованием такой калибровочной зависимости для

исследуемых растворов с солёностью 35 г/дм³, показали, что величина погрешности, рассчитанная по *t*-критерию для доверительной вероятности 95% [15], составила для диапазона низких концентраций (1–10 мг С/дм³) от 11 до 17%, а для диапазона высоких концентраций (10–250 мг С/дм³) – от 3 до 5%. Это свидетельствует о корректности использования предложенных подходов для определения РОУ в морской воде.

Анализ проб воды Баренцевого моря. В Баренцевом море наблюдаются повышенные средние концентрации как растворённого, так и взвешенного органического углерода относительно других арктических морей. Согласно [16], эти значения составляют 2,2 мгС/дм³ и 87 мкг/дм³ соответственно. Это связано с тем, что в Баренцевом море, несмотря на короткий вегетационный период, синтезируется значительное количество ОВ, и скорость его трансформации ниже, чем в окраинных и внутренних морях низких широт. Изменение кинетики трансформации ОВ в арктических морях обусловлено в основном низкой температурой воды, которая снижает суммарную активность большинства микроорганизмов, а, следовательно, и процесс биodeградации ОВ. Отбор проб морской воды производился на разрезе «Кольский меридиан» в зоне влияния баренцевоморской ветви атлантической водной массы. Отбор проводился как в деятельном фотическом слое, так и на глубинах 50, 100 и 150 м (рис. 1, см. цв. вкладку IV).

Согласно модифицированной нами методике, мы провели определение содержания РОУ. Полученные значения содержания органического углерода составили от 1,60 до 4,20 мг/дм³, что коррелирует со средними значениями, имеющимися в литературных источниках [17]. Максимальные концентрации органического углерода отмечены в верхних слоях воды в южной части разреза на станциях 39 и 41 (3,80 и 4,20 мг/дм³) и в северной части на станции 55 (4,10 мг/дм³). Относительно низкие концентрации РОУ наблюдаются на участках, соответствующих залеганию менее тёплых атлантических водных масс или арктических и баренцевоморских вод. В южной части максимальные концентрации углерода обусловлены в основном высокой продуктивностью прибрежных вод, поступающих с материковым стоком и втекающих из Норвежского моря с прибрежным течением вдоль берегов Норвегии (рис. 1, 2, см. цв. вкладку IV).

Для всех определений получен низкий коэффициент вариации, что свидетельствует

о незначительном разбросе данных. Относительная погрешность не превысила 7%, что в 3 раза меньше по сравнению с результатами определения по действующему стандарту [14].

Заключение

Солевая матрица морской воды оказывает существенное влияние на результаты определения РОУ методом высокотемпературного каталитического окисления. С целью снижения погрешности определения РОУ в диапазоне содержаний 10–250 мгС/дм³ в качестве холостой пробы рекомендуется использовать водный раствор NaCl с концентрацией, соответствующей солёности анализируемой морской воды. При определении малых содержаний РОУ (1–10 мгС/дм³) градуировочную зависимость необходимо получать с использованием растворов со значением солёности, соответствующим анализируемой пробе. Предлагаемый нами подход позволил снизить относительную погрешность определения РОУ с 22,7 до 7,0%. С помощью усовершенствованного подхода проведён количественный химический анализ проб морской воды Баренцева моря. Полученные значения содержания органического углерода составили от 1,60 до 4,20 мг/дм³. Низкие концентрации РОУ наблюдаются на участках, соответствующих залеганию менее тёплых атлантических водных масс или арктических и баренцевоморских вод. В южной части Баренцевого моря максимальные концентрации углерода обусловлены в основном высокой продуктивностью прибрежных вод, приходящих с материковым стоком и втекающих из Норвежского моря с прибрежным течением вдоль берегов Норвегии.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКПНО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект № 0793-2020-0007).

Авторы выражают благодарность проекту «Арктический плавучий университет» за предоставленную возможность отбора проб.

References

1. Environmental hydrochemical indicators: reference materials / Ed. T.V. Guseva. Moskva: FORUM: INFRA-M, 2007. 192 p. (in Russian).
2. Carnero-Bravo V., Sanchez-Cabeza J.-A., Ruiz-Fernandez A.C., Merino-Ibarra M., Corcho-Alvarado J.A.,

А. С. Почтовалова, А. Ю. Кожевников, Д. С. Косяков
«Совершенствование методики определения растворённого органического углерода в морской воде». С. 97.



Рис. 1. Места отбора проб воды в Баренцевом море
Fig. 1. Sea water sampling sites in the Barents Sea

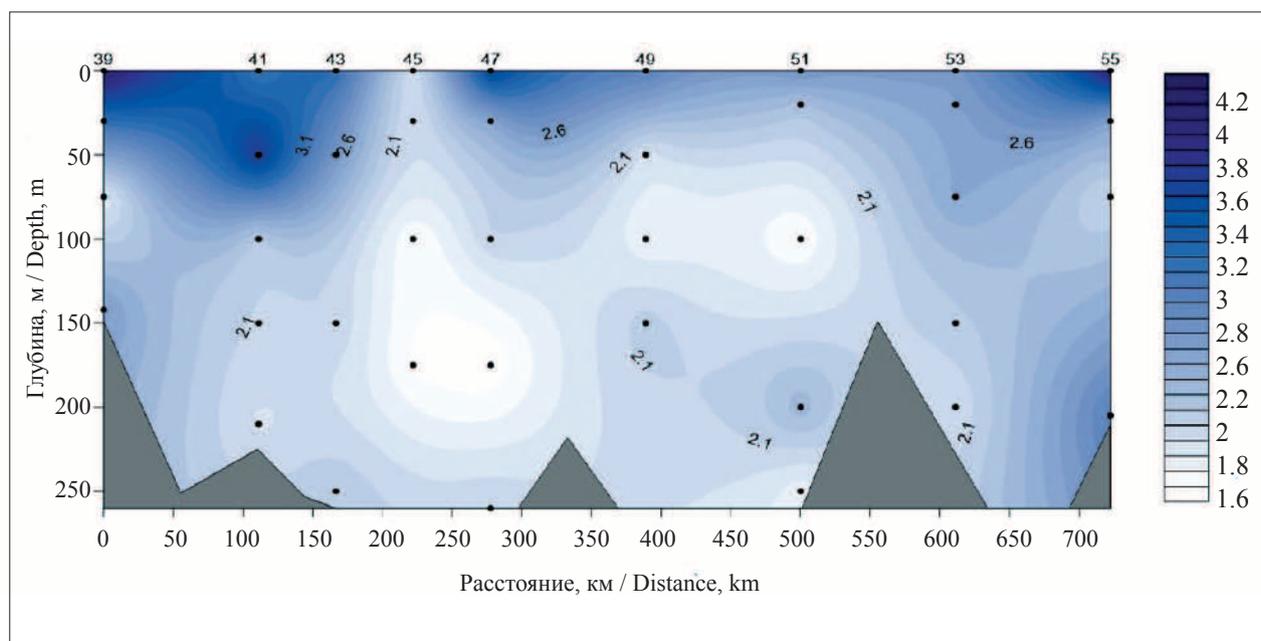


Рис. 2. Распределение растворённого органического углерода (мг/дм³)
на разрезе «Кольский меридиан»
Fig. 2. Distribution of dissolved organic carbon (mg/dm³)
at the Kola Meridian section

- Sahli H., Hélie J.-F., Preda M., Zavala-Hidalgo Jh., Díaz-Asencio M., Hillaire-Marcel C. Sea level rise sedimentary record and organic carbon fluxes in low-lying tropical coastal ecosystem // *Catena*. 2018. V. 162. P. 421–430. doi: 10.1016/j.catena.2017.09.016
3. Kaiser D., Konovalov S., Schulz-Bull D.E., Wainek J.J. Organic matter along longitudinal and vertical gradients in the Black Sea // *Deep-sea Research Part I*. 2017. V. 129. P. 22–31. doi: 10.1016/j.dsr.2017.09.006
4. Zhu W.-Z., Zhang H.-H., Zhang J., Yang G.-P. Seasonal variation in chromophoric dissolved organic matter and relationships among fluorescent components, absorption coefficients and dissolved organic carbon in the Bohai Sea, Yellow Sea and the East China Sea // *Journal of Marine Systems*. 2018. V. 180. P. 9–23. doi: 10.1016/j.jmarsys.2017.12.003
5. Wu K., Dai M., Chen J., Meng F., Li X., Liu Z., Du C., Gan J. Dissolved organic carbon in the South China Sea and its exchange with the Western Pacific Ocean // *Deep Sea Research II*. 2015. V. 122. P. 41–51. doi: 10.1016/j.dsr2.2015.06.013
6. Shi Y., Xu L., Gong D., Lu J. Effects of sterilization treatments on the analysis of TOC in water samples // *Journal of Environmental Sciences*. 2010. V. 22. No. 5. P. 789–795. doi: 10.1016/j.dsr2.2015.06.013
7. ISO 8245:1999 Water quality – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) 1999 [Internet resource] <http://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:8245:ed-2:v1:en> (Accessed: 17.04.2020).
8. EPA Methods 415.1 “Total organic carbon in water” (combustion or oxidation) [Internet resource] http://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/415_1dqi.pdf (Accessed: 17.04.2020).
9. EPA Methods 415.2 “Total organic carbon in water” (UV Promoted, Persulfate Oxidation) [Internet resource] http://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/415_1dqi.pdf (Accessed: 17.04.2020).
10. EPA Method 9060A “Total Organic Carbon” (for organic carbon above 1 mg/L) [Internet resource] <http://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/9060a.pdf> (Accessed: 17.04.2020).
11. Standard Method 5310C “Total Organic Carbon (TOC)” (the persulfate-ultraviolet or heated-persulfate oxidation method) [Internet resource] http://www.edge-analytical.com/wp-content/uploads/Inorganic_SM5310.pdf (Accessed: 17.04.2020).
12. ASTM D4839-03(2017) Standard Test Method for Total Carbon and Organic Carbon in Water by Ultraviolet, or Persulfate Oxidation, or Both, and Infrared Detection // ASTM International. Document Number ASTM-D4839-03R17. Publication Date: 15 December 2017. 6 p. doi: 10.1520/D4839-03R17; ICS Code: 71.060.10
13. GOST R 52991-2008. Water. Methods for determining the content of total and dissolved organic carbon. Water quality control. Moskva: Standartinform, 2010. 17 p. (in Russian).
14. GOST 31958-2012. Water. Methods for determining the content of total and dissolved organic carbon. Moskva: Standartinform, 2013. 13 p. (in Russian).
15. Smagunova A.N., Karpukova O.M. Methods of mathematical statistics in analytical chemistry. Rostov-na-Donu: Feniks, 2012. 346 p. (in Russian).
16. Romankevich E.A., Vetrov A.A. The carbon cycle in the Russian Arctic seas. Moskva: Nauka, 2001. 302 p. (in Russian).
17. Kodryan K.V., Torgunova N.I., Agatova A.I. Dissolved and suspended organic matter during the period of variability of the ice cover of the Barents Sea // *Trudy VNIRO*. 2017. V. 169. P. 91–103 (in Russian).

Комплексная переработка природных фосфоритов с использованием щелочных отходов нефтехимического синтеза и газовой серы

© 2022. Р. Х. Хузиахметов¹, д. т. н., профессор,
Н. В. Сырчина², к. х. н., доцент, с. н. с.,
Т. Я. Ашихмина^{2,3}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
Н. Н. Иванова², аспирант,

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68,
²Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
³Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: gafiat2013@mail.ru, nvms1956@mail.ru

Предложена технология комплексной переработки фосфоритовой руды Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна в фосфорные удобрения. Основными минеральными компонентами руды являются фторкарбонатапатит, глауконит и кварц. Предлагаемая технология включает разделение руды на концентрат (содержание $P_2O_5 \geq 20\%$) и хвосты обогащения –эфеля (содержание P_2O_5 не менее 6%) с последующей переработкой концентрата в Р-удобрения (термофосфат), а эфелей – в бюджетные гранулированные органоминеральные (ОМУ) PKS-удобрения. Термофосфат получали методом спекания смеси концентрата с щелочными отходами нефтехимического синтеза, содержащими Na_2CO_3 и/или NaOH. В полученном таким образом продукте фосфор находится в форме ренанита ($NaCaPO_4$), хорошо растворимого в слабых кислотах и пригодного для использования в качестве эффективного Р-удобрения на кислых почвах. Органоминеральные удобрения готовили методом гранулирования смеси эфеля и сероторфяной суспензии (СТС). Для получения СТС использовали газовую серу (отход очистки природного газа) и торф высокой степени разложения. Основное назначение серы в составе ОМУ – перевод фосфатов в более растворимые формы (гидрофосфаты) за счёт H_2SO_4 , образующейся при окислении S почвенными микроорганизмами. Органоминеральные удобрения пригодны для применения на любых типах почв. Установлено, что внесение термофосфата и ОМУ приводит к существенному повышению содержания подвижных форм фосфора. Оба удобрения оказывают положительное воздействие на развитие растений. К основным достоинствам предлагаемой технологии следует отнести повышение коэффициента полезного использования добываемых фосфоритов и возвращение в экономический оборот трёх видов отходов: эфеля, газовой серы, щелочных шламов нефтехимического синтеза.

Ключевые слова: фосфориты, хвосты обогащения фосфоритов, фосфорные удобрения, термофосфаты, отходы нефтехимического синтеза, газовая сера, торф.

Complex processing of natural phosphorites using alkaline wastes of petrochemical synthesis and gas sulfur

© 2022. R. H. Khuziakhmetov¹ ORCID: 0000-0001-8497-2912^{*}
N. V. Syrchina² ORCID: 0000-0001-8049-6760^{*}
T. Ya. Ashikhmina^{2,3} ORCID: 0000-0003-4919-0047^{*}
N. N. Ivanova² ORCID: 0000-0002-6028-6632^{*}

¹Kazan National Research Technological University,
68, Karla Marksa St., Kazan, Russia, 420015,
²Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

³Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: gafiat2013@mail.ru, nvms1956@mail.ru

The technology of complex processing of phosphorite ore of the Vyatka-Kama phosphorite basin into phosphorus fertilizers is proposed. The main mineral components of the ore are fluorocarbonate apatite, glauconite and quartz. The proposed technology includes the separation of ore into concentrate and fine-grained tailings with the subsequent processing of the concentrate into thermophosphate, and the fine-grained tailings – into inexpensive granular organomineral PKS-fertilizers (OMF). The P_2O_5 content in the concentrate was not less than 20%, in the fine-grained part of beneficiation tailings – not less than 6%. Thermophosphate was obtained by sintering a mixture of a concentrate with alkaline waste of petrochemical synthesis containing Na_2CO_3 and/or NaOH. In the product thus obtained, phosphorus is in the form of renanite, readily soluble in citric acid and suitable for use as a P-fertilizer on acidic soils. Organomineral PKS-fertilizers were prepared by granulating a mixture of fine-grained part of enrichment tailings and sulfur-peat suspension (SS). To obtain SS, gas sulfur (natural gas purification waste) and peat of a high degree of decomposition were used. The main purpose of sulfur in the composition of OMF is the conversion of phosphates into more soluble forms (hydrophosphates) due to H_2SO_4 formed during the oxidation of sulfur by soil microorganisms. OMF is suitable for use on all types of soil. It was found that the introduction of thermophosphate and OMF leads to a significant increase in the content of mobile forms of phosphorus. Both fertilizers have a positive effect on plant development. The main advantages of the proposed technology include an increase in the efficiency of mined phosphorites and the return to economic circulation of 3 types of waste: fine-grained tailings, gas sulfur, alkaline sludge of petrochemical synthesis.

Keywords: phosphorites, phosphorite enrichment tailings, phosphoric fertilizers, thermophosphates, petrochemical synthesis wastes, gas sulfur, peat.

Российская Федерация обладает богатейшими запасами фосфоритов, однако из-за низкого содержания фосфора и высокого содержания железа и карбонатов соответствующие полезные ископаемые не пригодны для кислотной переработки в растворимые формы фосфорных удобрений. Как правило, добываемая руда используется для получения фосфоритной муки (ФМ) – самого дешёвого, но низкоэффективного фосфорного удобрения (Р-удобрения). Низкая эффективность существенно снижает спрос на ФМ. Кроме того, при обогащении фосфоритовой руды образуется большое количество отходов – хвостов обогащения (эфелей), которые в настоящее время не находят должного практического применения. Интерес к фосфоритам, как сырью для получения Р-удобрений, может быть повышен только в том случае, если будет решена задача обеспечения достаточной агрохимической эффективности производимых на их основе удобрений [1–4]. Немаловажное экологическое и экономическое значение имеет и успешное решение проблемы рациональной утилизации эфелей. Одним из перспективных направлений перевода природных фосфатов в более растворимую форму является производство термофосфатов (Rhenania phosphate fertilizer), используемых в качестве ценных Р-удобрений на кислых почвах [5–8]. К термофосфатам относятся удобрения, получаемые при высокотемпературной обработке смеси природных фосфатов с различными щелочными солями.

Фосфор в термофосфатах находится в форме ренанита $[Ca_3(PO_4)_2 \cdot Na_3PO_4]$ или $CaNaPO_4$, хорошо растворимого в 2%-й лимонной кислоте [9–11]. Ренанит обычно получают спеканием фосфоритов с Na_2CO_3 или Na_2SO_4 , источниками которых могут выступать отходы различных производств. Существенным недостатком технологии переработки бедных фосфоритов в термофосфаты является отсутствие внимания к вопросам переработки хвостов обогащения фосфоритовой руды.

Цель настоящей работы состояла в разработке технологии комплексной переработки фосфоритов в фосфорные удобрения с использованием отходов нефтехимического синтеза, содержащих N_2CO_3 и/или NaOH, а также отходов очистки природного газа от серы (газовой серы).

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали фосфоритовую руду Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна (ФВК). Состав ФВК (в %): фторкарбонатапатит – 40–45; глауконит – 35–50; кварц – 7–18; кальцит – 2,5–7,0; сидерит – 1–4; пирит – 2,0–2,5; гипс – 0,1–3,0. Руду обогащали методом промывки и грохочения. Отделяемую при обогащении бедную фосфатами породу (эфель) использовали для приготовления бюджетного ОМУ, а концентрат – для получения термофосфата.

Состав концентрата (в %): P_2O_5 – 21,4; CO_2 – 7,1; SO_3 – 1,4; F – 2,5; CaO – 36,6; Fe_2O_3 – 4,3; Al_2O_3 – 2,3; MgO – 0,9; $K_2O + Na_2O$ – 1,7; SiO_2 – 17,6.

Состав хвостов обогащения представлен глауконитом (65–70 масс. %), фосфоритами мелких фракций, кварцем, известковыми и глинистыми материалами. По данным атомно-эмиссионного и масс-спектрального анализа, содержание агрохимически значимых компонентов в образцах эфеля, используемого для проведения исследований, составило (в %): P_2O_5 – 6,2; K_2O – 3,7; CaO – 9,8; MgO – 1,7; Fe_2O_3 – 13,4. Фосфор входил не только в состав фосфоритов, но и в состав эфеля (около 6 масс. %). Содержание характерного для фосфорных удобрений экотоксичного Cd не превышало 0,2 мг/кг [12].

Общая схема переработки руды предусматривала следующие этапы:

- разделение добываемых фосфоритов на концентрат ($P_2O_{5\text{общ}}$ – 20%) и хвосты обогащения ($P_2O_{5\text{общ}}$ – 10%, методом промывки и грохочения);

- размол концентрата и получение на его основе термофосфата;

- переработка хвостов обогащения в бюджетные органоминеральные (ОМУ) PKS-удобрения.

Для получения термофосфата молотый концентрат смешивали с щёлочесодержащими добавками. В качестве добавок использовали шлам – отход производства оксида пропиленна ПАО «Нижнекамскнефтехим» (содержание NaOH около 10–15%, горючих органических соединений около 10%) или образующуюся при сжигании шлама золу (продукт утилизации шлама – ПУШ), основным компонентом которой является Na_2CO_3 . Смеси «концентрат + шлам» и «концентрат + ПУШ» спекали, горячий спек подвергали закатке водой, измельчали до 0,2 мм и просеивали [13, 14]. Содержание фосфора в общей ($P_2O_{5\text{общ}}$) и доступной для растений лимоннорастворимой ($P_2O_{5\text{лр}}$) формах определяли по ГОСТ 20851.2-75. Коэффициент усвояемости фосфора (K , %) рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{P_2O_{5\text{лр}}}{P_2O_{5\text{общ}}} \cdot 100\%.$$

Для оценки влияния полученного термофосфата на свойства почвы использовали образцы серой лесной (pH_{KCl} 6,5; P_2O_5 = 697±19 мг/кг), дерново-подзолистой (pH_{KCl} 5,3; $P_2O_{5\text{подв}}$ = 200±15 мг/кг) и дерново-

подзолистой известкованной (pH_{KCl} 6,5; $P_2O_{5\text{подв}}$ = 181±17 мг/кг) почвы, что обусловлено существенной зависимостью эффективности этого удобрения от кислотности субстрата. Эффективность удобрения оценивалась в сравнении с простым суперфосфатом и ФМ. Варианты эксперимента: 1) контроль (почва без добавок); 2) почва + суперфосфат; 3) почва + ФМ; 4) почва + термофосфат. Продолжительность эксперимента – 6 недель. Норма вносимой добавки – 0,5 г/кг почвы (из расчёта 100 мг P_2O_5 на 1 кг почвы). Пробы почвы для анализа отбирали через 3 и 6 недель после внесения добавок. Оценку агрохимической эффективности термофосфата проводили вегетационным методом в условиях теплицы на примере ячменя сорта Анабель и пшеницы сорта Экада-66. Масса грунта в вегетационных сосудах – 10 кг.

Для получения ОМУ использовали эфель, серу (отход очистки природного газа) и торф высокой степени разложения. Включаемые в состав удобрений сера и торф соответствовали требованиям ГОСТ 127.5-93 «Сера молотая для сельского хозяйства» и ГОСТ 4.105-2014 «Торф и продукты переработки торфа». Основное назначение серы в составе ОМУ – активация труднорастворимых фосфатов (за счёт H_2SO_4 , образующейся в результате окисления серы почвенными микроорганизмами). Торф использовали в качестве связующего и источника гумусовых кислот. Получение ОМУ включало следующие стадии: размол эфеля (до 0,15 мм), приготовление серо-торфяной суспензии, её смешивание с эфелем, гранулирование смеси, высушивание гранул при температуре 100±2 °С, до остаточной влажности 10±2%. Серо-торфяную суспензию получали методом кавитационной обработки сероторфяной пульпы (S : торф : вода = 20 : 20 : 60 масс.). Состав готового ОМУ, %: K_2O – 2,8; P_2O_5 – 5,2; S – 3; торф – 3.

Для оценки влияния ОМУ на свойства почвы использовали агрозём (лёгкий суглинок), отобранный на пахотном поле с глубины 5–20 см (pH_{KCl} 4,6; $P_2O_{5\text{подв}}$ = 180 мг/кг). Продолжительность эксперимента – 3 недели. Варианты: 1 – агрозём; 2 – агрозём + ОМУ (0,5 г/кг). Отбор проб для анализа проводили через 2 и 22 дня после внесения добавок ОМУ. Изменение содержания элементов питания в почве определяли агрохимическими методами в соответствии с действующими стандартами.

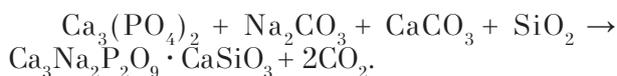
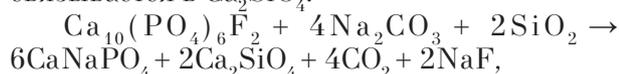
Для оценки влияния ОМУ на развитие растений применяли метод фитотестирования. Тест-культуры – ячмень обыкновенный со-

рта Родник Прикамья и горчица белая сорта Люция. Всхожесть семян $\geq 98\%$. Субстрат – прокалённый карьерный песок. Семена тест-культур проращивали в пластиковых контейнерах при температуре 23 ± 2 °С, освещение – естественное.

Все эксперименты проводили в трёхкратной повторности, полученные результаты статистически обрабатывали в программе Microsoft Excel. В таблицах приведены средние по трём вариантам значения показателей и среднеквадратичные отклонения. Достоверность отличий оценивали по *t*-критерию Стьюдента.

Результаты и обсуждение

При высокотемпературной обработке (около 1000 °С) смеси «концентрат + Na₂CO₃» содержащийся в руде трудно растворимый фторкарбонат апатит переходит в более растворимую форму – ренанит, одновременно избыток CaO (продукт разложения CaCO₃) связывается в Ca₂SiO₄:



Расчётное стехиометрическое соотношение сырьевых компонентов составляет: концентрат : шлам = 1 : 1,45 масс.; концентрат : ПУШ = 1 : 0,3 масс.

Наиболее простым является способ получения термофосфата спеканием смеси «шлам + концентрат», так как при высокой температуре NaOH превращается в Na₂CO₃ и сразу взаимодействует с фосфоритом. Основным недостатком данного способа является длительность процесса, в результате часть усвояемого растениями фосфора может переходить обратно в неусвояемую форму. Поэтому более целесообразно спекать смесь концентрат : ПУШ.

Условия получения и состав термофосфатов, полученных спеканием смеси концентрат + шлам и концентрат + ПУШ приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, при оптимальном режиме обжига (900–1000 °С, 30 мин) содержание P₂O₅_{зр.} в термофосфате равно содержанию P₂O₅_{общ.} в фосфоритовом концентрате, что

Таблица 1 / Table 1
Условия получения и состав полученных термофосфатов
Preparation conditions and composition of the obtained thermophosphates

Вид отхода Type of waste	Соотношение, масс. Ratio, mass.		Условия обжига Firing conditions		Состав, % Composition, %		R, %
	отход : ФВК waste : FVC	Na ₂ O : P ₂ O ₅ _{общ.} Na ₂ O : P ₂ O ₅ _{total}	<i>t</i> , °С	τ , мин minutes	P ₂ O ₅ _{зр.} P ₂ O ₅ _{lemon-soluble}	P ₂ O ₅ _{общ.} P ₂ O ₅ _{total}	
Шлам Sludge	1,46	0,58	900	30	15,1	20,7	73
	1,9	0,76	900	30	18,4	19,4	95
ПУШ sludge disposal product	0,33	0,92	1000	30	20,3	20,7	98
	0,35	0,98	1000	30	16,7	20,7	81

Таблица 2 / Table 2
Изменение содержания P₂O₅_{подв.} в почве при внесении P-удобрений
Variation of P₂O₅_{mob.} content in the soil when applying P-fertilizers

Вариант Option	Содержание P ₂ O ₅ _{подв.} , мг/кг / Content of P ₂ O ₅ _{mob.} , mg/kg					
	почва / soil					
	серая лесная gray forest		дерново-подзолистая sod-podzolic		дерново-подзолистая известкованная sod-podzolic limed	
	через 21 сут after 21 days	через 42 сут after 42 days	через 21 сут after 21 days	через 42 сут after 42 days	через 21 сут after 21 days	через 42 сут after 42 days
1	700±14	715±12	200±9	202±6	184±9	185±7
2	814±12*	820±21*	264±12*	266±16*	259±12*	263±11*
3	777±25*	789±26*	270±9*	273±11*	255±17*	259±7*
4	816±21*	825±31*	285±16*	269±18*	243±14*	249±15*

Примечание: * – различия с контролем достоверны при $p \leq 0,05$.
Note: * – differences with control are significant at $p \leq 0,05$.

свидетельствует об эффективности предлагаемого способа переработки фосфатного сырья.

В таблице 2 приведены данные о влиянии термофосфата на содержание $P_2O_{5\text{подв.}}$ в почве (в сравнении с ФМ и простым суперфосфатом).

Согласно данным таблицы 2, на нейтральной серой лесной почве целесообразно использовать простой суперфосфат и термофосфат, так как при этом содержание $P_2O_{5\text{подв.}}$ увеличивается на 104–116 мг/кг соответственно, а в случае ФМ – лишь на 74–77 мг/кг. На слабокислой дерново-подзолистой почве целесообразнее использовать ФМ и термофосфат (увеличение $P_2O_{5\text{подв.}}$ – на 70–85 мг/кг), в то время как при внесении простого суперфосфата значительная часть внесённого усвояемого фосфора переходит в неусвояемую форму (увеличение $P_2O_{5\text{подв.}}$ лишь на 64–66 мг/кг).

В результате вегетационных экспериментов установлено, что прибавка урожая ячменя на дерново-подзолистой почве с добавкой термофосфата составила 33%, прибавка урожая пшеницы – 29% по сравнению с контролем. Данный эффект может быть обусловлен как улучшением фосфорного питания растений, так и снижением кислотности почвы.

В таблице 3 приведены результаты экспериментов, характеризующие влияние приготовленных образцов ОМУ на свойства почвы.

Анализ полученных данных показывает, что выдерживание влажного агрозёма (контроль) в теплом помещении в течение трёх недель приводит к значительному снижению значений pH (из-за протекающих в почве микробиологических процессов). Снижение pH может способствовать некоторому повышению подвижности фосфора благодаря переходу малорастворимых фосфатов в бо-

лее растворимые гидрофосфаты. Каталазная активность закисленной почвы уменьшается, что свидетельствует о снижении интенсивности ферментативных окислительно-восстановительных процессов, содержание NO_3^- также несколько уменьшается.

Внесение в агрозём ОМУ приводит к усугублению эффекта закисления и статистически значимому повышению содержания $P_2O_{5\text{подв.}}$ на начальном этапе эксперимента. Стабилизация pH в присутствии ОМУ может быть обусловлена связыванием H^+ -ионов малорастворимыми фосфатами, а также известковыми компонентами удобрения. В конце эксперимента содержание $P_2O_{5\text{подв.}}$ в почве с ОМУ снижается до исходного уровня. Уменьшение подвижности фосфора, скорее всего, обусловлено связыванием фосфатов полуторными оксидами в труднорастворимые соединения, а также включением растворимых форм фосфора в метаболизм микроорганизмов. Содержание NO_3^- в почве с добавкой ОМУ возрастает на 40% через три недели после начала эксперимента. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен активизацией деятельности почвенных азотфиксаторов под влиянием входящих в состав ОМУ фосфора и микроэлементов (Co, Mo) [15]. Параллельно наблюдается повышение каталазной активности, что свидетельствует об интенсификации окислительно-восстановительных процессов. Выявленный факт в определённой степени подтверждает положительное влияние ОМУ на микробные сообщества почвы. Статистически значимого изменения содержания $K_2O_{\text{подв.}}$ в агрозёме с добавкой эфеля не выявлено.

Изучение влияния ОМУ на прорастание семян и развитие проростков тест-культур показало, что в бедном питательными вещества-

Таблица 3 / Table 3

Динамика изменения свойств агрозёма при внесении ОМУ
Dynamics of changes in the properties of topsoil when introducing OMF

Показатель / Indicator	Вариант эксперимента / Experiment option			
	1		2	
	2 сут 2 days	21 сут 21 days	2 сут 2 days	21 сут 21 days
pH_{KCl}	4,6±0,1	3,6±0,2	4,7±0,2	5,1±0,1*
$P_2O_{5\text{подв.}}$, мг/кг / $P_2O_{5\text{моб.}}$, mg/kg	180±24	221±44	356±71*	227±45
$K_2O_{\text{подв.}}$, мг/кг / $K_2O_{\text{моб.}}$, mg/kg	176±16	178±18	180±17	192±12
NO_3^- , мг/кг / mg/kg	42,7±4,1	38,0±4,2	42,4±3,5	56,4±3,7*
Каталазная активность, мл O_2 за 1 мин Catalase activity, mL of O_2 in 1 min	1,9±0,2	1,4±0,1	1,6±0,2	2,2±0,4*

Примечание: * – различия с контролем достоверны при $p \leq 0,05$.
Note: * – differences with control are significant at $p \leq 0,05$.

ми песчаном грунте добавка ОМУ привела к положительному эффекту. Биомасса ячменя, выращенного в грунте с добавкой ОМУ через три недели после высева семян была выше на 21% по сравнению с биомассой ячменя, выращенного в контрольном варианте. Для горчицы соответствующий показатель достиг 12%. Соответствующий эффект может быть обусловлен улучшением минерального питания растений в бедном грунте благодаря ОМУ, содержащему P, K, S и комплекс ценных микроэлементов. Необходимые высшим растениям связанные формы азота синтезировали почвенные микроорганизмы-азотофиксаторы.

Заключение

Выполненные исследования свидетельствуют о том, что предлагаемая в настоящей работе схема переработки низкосортных фосфоритов позволяет не только наладить производство ценных P-удобрений (термофосфатов), но и существенно повысить коэффициент использования добываемой руды за счёт переработки хвостов обогащения в бюджетные ОМУ.

Экономическая и экологическая значимость предлагаемой схемы повышается за счёт использования в качестве вторичного сырья трёх видов отходов: эфеля, серы и шламов органического синтеза, в состав которых входят NaOH и Na₂CO₃, а также и другие соединения щелочных металлов.

Технология рассчитана не только на производство синтетических P-удобрений (термофосфат), но и на производство натуральных ОМУ, пригодных для использования в органическом земледелии.

Внедрение предлагаемой технологии в производство позволит существенно расширить сырьевую фазу пригодных для промышленной переработки фосфоритов и увеличить ассортимент выпускаемых фосфорных удобрений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Структура и состояние компонентов техногенных экосистем подзоны южной тайги» рег. № 1021051202042-2-1.6.19.

References

1. Minakovskiy A.F., Shatilov V.I. Acid-free method of processing phosphorites (Karatau basin) into complex fertilizers // Bulletin of the National Academy of Sciences

of Belarus. Chemical Science Series. 2018. V. 54. No. 3. P. 376–384 (in Russian). doi: 10.29235/1561-8331-2018-54-3-376-384

2. Shatilov V.I., Minakovskiy A.F. Acid-free activation of Vyatka-Kama phosphorite flour in the presence of nitrogen- and potassium-containing salts // Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Science Series. 2019. V. 55. No. 4. P. 464–471 (in Russian). doi: 10.29235/1561-8331-2019-55-4-464-471

3. Syrchina N.V., Bogatyryova N.N., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya. Tailings of enrichment of phosphorites of the Vyatka-Kama deposit as secondary material resources for the production of natural fertilizers // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 2. P. 107–114 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-2-107-114

4. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyryova N.N., Kantor G.Ya. Prospects for using phosphate rock enrichment tailings as fertilizers for organic farming // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 1. P. 160–166 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-160-166

5. Herzog H., Grevel K.D., Emmerling F., Dachs E., Benisek A., Adam C., Majzlan J. Thermodynamic properties of calcium alkali phosphates Ca(Na,K)PO₄ // Journal of Materials Science. 2020. V. 55. P. 8477–8490. doi: 10.1007/s10853-020-04615-5

6. McLachlan K.D. Nutrient problems in sown pasture on an acid soil. 3. Thermal phosphates // Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry. 1981. V. 21 (110). P. 318–325. doi: 10.1071/EA9810318

7. Chien S.H. Reactions of phosphate rocks, rhenania phosphate, and superphosphate with an acid soil // Soil Science Society of America Journal. 1978. V. 42. P. 705–708. doi: 10.2136/sssaj1978.03615995004200050009x

8. Severin M., Breuer J., Rex M., Stemann J., Adam Ch., Van den Weghe H., Kücke M. Phosphate fertilizer value of heat treated sewage sludge ash // Plant Soil Environment. 2014. V. 60. No. 12. P. 555–561.

9. Mozart M.R., Sata N.P. Rock phosphate as a fertilizer for direct use in acidic soils // J. Int. Soc. Soil Science. 1971. V. 19. No. 1. P. 107–113.

10. Bennett A.C., Adams F. Solubility and solubility product of dicalcium phosphate dihydrate in aqueous solutions and soil solutions // Soil Science Society of America Journal. 1976. V. 40. No. 1. P. 39–42. doi: 10.2136/sssaj1976.03615995004000010014x

11. Chien S.H., Black C.A. The activity concept of phosphate-rock solubility // Soil Science Society of America Journal. 1975. V. 39. No. 5. P. 856–858. doi: 10.2136/sssaj1975.03615995003900050021x

12. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyryova N.N., Kantor G.Ya. Glauconites of the Vyatka-Kama phosphorite-bearing basin // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 117–122 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-117-122

13. Khuziakhmetov R.Kh., Sadykov R.R., Akhmetov T.G., Breus I.P. Thermal and acid-thermal proces-

sing of the Volga and Vyatka-Kama phosphorites for phosphoric fertilizers // Bulletin of Kazan Technological University. 2001. No. 2. P. 175–178 (in Russian).

14. Khuziakhmetov R.Kh., Miroshkin N.P. Method for producing thermophosphate // Patent RU No. 2607349.

Application No. 2015126585, 02.07.2015. Date of publication 01/10/2017. Bull. 1 (in Russian).

15. Nosrati R., Owlia P., Sadari H., Rasooli I., Malboobi M.A. Phosphate solubilization characteristics of efficient nitrogen fixing soil *Azotobacter* strains // Iran J Microbiol. 2014. V. 6. No. 4. P. 285–295.

Приглашаем принять участие в работе
**XVII Всероссийской научно-практической конференции
с международным участием**
«Экология родного края: проблемы и пути их решения»

г. Киров, 26–27 апреля 2022 г.

Основные направления работы конференции:

- Экологические проблемы региона
- Экологический мониторинг состояния окружающей среды
 - Химия и экология почв
 - Экология микроорганизмов
 - Биология и экология растений
 - Биология и экология животных
 - Цифровые технологии в экологии
- Отходы производства и потребления: экологические аспекты

В рамках конференции будет проходить региональный молодёжный конкурс, посвящённый 650-летию г. Кирова «Мой любимый город».

Организаторы конференции:

Вятский государственный университет,
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук.

Контакты:

<http://envjournal.ru/ecolab/knf.php>

e-mail: confbioeco@gmail.com

Тел. 8(8332)37-02-77

Ответственный секретарь

С.Ю. Огородникова

Оценка возможности использования карбонатного шлама для очистки карстового озера Большое Голубое

© 2022. Л. А. Николаева, д. т. н., профессор,

Р. Я. Исхакова, к. т. н., ст. преподаватель,

Казанский государственный энергетический университет,

420066, Россия, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51,

e-mail: larianik16@mail.ru, imreginaiskh@gmail.com

В статье предложена технология очистки озера Большое Голубое (Российская Федерация, Республика Татарстан) карбонатным шламом – отходом водоподготовки, образующимся на тепловых электрических станциях. Озеро Большое Голубое претерпело сильное антропогенное воздействие при проведении гидротехнических мероприятий, в результате чего были уничтожены места обитания представителей водной растительности и бентоса, а также произошло изменение химического состава воды. Поверхностное внесение отхода теплоэнергетики (щелочного карбонатного шлама) в озеро позволит изменить химический состав воды путём нейтрализации закисленных вод озера, что повлечёт за собой восстановление естественной флоры и фауны водоёма. Установлена сорбционная способность шлама по отношению к различным примесям, которая позволяет повышать эффективность естественной биологической очистки водоёма от органических веществ, а также интенсифицировать самовосстанавливающую способность озера, увеличивать pH и общую жёсткость природных вод.

Ключевые слова: очистка природных вод, карбонатный шлам, подщелачивание водоёмов, сорбционный материал, известковый материал.

The use of carbonate sludge for cleaning karst Lake Bol'shoye Goluboye

© 2022. L. A. Nikolaeva ORCID: 0000-0002-7200-2318⁹

R. Ya. Iskhakova ORCID: 0000-0003-0339-9849⁹

Kazan State Power Engineering University,

51, Krasnoselskaya St., Kazan, Russia, 420066,

e-mail: larianik16@mail.ru, imreginaiskh@gmail.com

The technology for cleaning Lake Bol'shoye Goluboye (Russian Federation, Republic of Tatarstan) with carbonate sludge, a waste of water treatment generated at thermal power plants is proposed. Inadequate water works, that are held on Lake Bol'shoye Goluboye had a strong anthropogenic impact. The destruction of habitats and representatives of aquatic vegetation and benthic organisms themselves, as well as a change in the chemical composition of water are the consequences of the negative impact. The article presents experimental results of Bol'shoye Goluboye lake's waters in the values changings of total hardness, permanganate oxidizability, concentration of sulfates, iron, pH value, five days biological oxygen demand (BOD₅) over 20 years. The surface introduction of carbonate sludge into the lake's water will allow changing the chemical composition of the water by neutralizing the acidified waters of the lake. It will entail the restoration of the natural flora and fauna of the lake's waters. The sorption capacity of the sludge with respect to various impurities was also established. It allows to increase the efficiency of the natural biological treatment and the adsorption cleaning of the lake from the content of organic matter, as well as increase the self-healing ability of the lake, increase the pH and general hardness of natural waters.

The article presents a toxicological assessment of waters containing carbonate sludge on the basis of water quality express control for acute lethal toxicity of the fish species *Poecillia reticulata* Pet. and crustaceans *Daphnia magna* Str. Based on the results of the conducted biotesting, it was found that the water extract of the sludge does not have an acute toxic effect on fish and crustaceans of these species. The sludge is proposed to be introduced into the lake by surface application using two-disc spreaders. According to the results of the studies, the prevented environmental damage to the reservoir of Lake Bol'shoye Goluboye will amount to 390.6 thousand rubles/year.

Keywords: purification of natural waters, carbonate sludge, alkalization of waters, sorption material, calcareous material.

В настоящее время в Российской Федерации (РФ) остро стоит проблема acidification водоёмов. Причинами данного явления являются: атмосферное образование кислотообразующих соединений серы и азота; вымывание соединений серы из пород и отвалов горных выработок (в основном пиритов), которое приводит к накоплению сульфатов в поверхностном стоке и в воде озёр в количествах, превышающих атмосферное поступление, и в конечном счёте приводит к значительному снижению уровня pH воды даже в высокоминерализованных водоёмах. Значительное антропогенное воздействие оказывает нерациональное землепользование, а именно, интенсивные вырубки, уничтожение растительного покрова и т. п.

В работе представлены результаты изучения озера Большое Голубое, находящегося в Республике Татарстан, у населённого пункта Щербаково. Озеро Большое Голубое является старично-карстовым водоёмом сложной удлинённой формы [1]. В 2014 г. озеро претерпело сильное антропогенное воздействие в результате гидротехнических мероприятий, в ходе которых произошли разрушение подпорной плотины и значительное снижение уровня воды в озере. Последствия негативного воздействия на водоём выражаются в уничтожении мест обитания представителей водной растительности и бентоса, а также изменении химического состава воды. В прибрежной зоне оз. Большое Голубое отмечается нерегулярный выпас скота с биогенной нагрузкой около 126 кг азота/год и 13 кг фосфора/год [2]. В настоящее время озеро активно используется для рекреационных целей, в связи с чем в водоёме оказывается большое количество бытовых отходов и мусора. Всё это приводит к антропогенному загрязнению и значительной acidification водного объекта.

Одним из эффективных методов, применяемых для «оздоровления» закисленных водоёмов, является химическая нейтрализация водных объектов путём внесения известковых материалов [3]. Этот метод позволяет проводить нейтрализацию водных сред для поддержания и восстановления естественной флоры и фауны и повышать уровень pH выше 6 единиц для обеспечения отдельных видов водопользования (водоснабжение, рекреация, рыбная ловля). Для этих целей могут быть использованы: карбонат кальция (CaCO_3), доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), кальцинированная сода (Na_2CO_3), оливин (Mg_2SiO_4), гашёная известь ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [3].

Одним из эффективных методов очистки природных и сточных вод от антропогенных примесей является сорбционная очистка, которая в настоящее время имеет широкое применение как в РФ, так и за рубежом. Для её проведения традиционно используются активированные угли [4–6], модифицированные бентониты [7] и наноматериалы на основе диатомита [8]. Особый интерес представляют материалы, являющиеся отходами производства, в связи с их доступностью. Кроме того, использование отходов производства в качестве вторичных материальных ресурсов снижает антропогенное воздействие на окружающую среду. Примером таких материалов является шлам, образующийся при получении кальцинированной соды аммиачным методом Сольве, а также пористые керамические материалы на основе красного шлама [9, 10].

На тепловых электрических станциях (ТЭС) на стадии предварительной очистки воды в процессе снижения окисляемости, жёсткости, кремнесодержания и взвешенных веществ образуется шлам, который является многотоннажным отходом и складывается на шламоотвалах в течение десятилетий. В связи с этим на ТЭС проводятся изыскания различных возможных путей утилизации карбонатного шлама.

Целью работы является оценка возможности использования шлама химической водоподготовки ТЭС в качестве сорбционного и известкового материала для подщелачивания и повышения эффективности биологической очистки воды оз. Большое Голубое.

Объекты и методы исследования

Озеро Большое Голубое расположено в тыловой части пойменной террасы р. Казанки. Площадь озера составляет 4,60 га, объём воды – 59,8 тыс. м³. Питание озера происходит за счёт разгрузки глубокозалегающих водоносных горизонтов пермской системы через две карстовые воронки.

До 2014 г. озеро имело хорошо выраженный пояс водно-болотной растительности. По химическому составу воды в озере характеризовались как сульфатно-кальциевые с минерализацией около 2,2–2,5 г/л [1]. В настоящее время для оз. Большое Голубое наблюдаются признаки заболачивания берегов вследствие эвтрофирования водоёма.

По результатам обследования оз. Большое Голубое в 2014 г. было обнаружено 14 видов

макрофитов, относящихся к 10 семействам. Преобладали семейства Lemnaceae – Рясковые и Potamogetonaceae – Рдестовые. Для сравнения, в 1998–2002 гг. в озере был обнаружен 31 вид из 18 семейств, преобладали виды из семейств Амблистегиевые мхи (Amblystegiaceae), Рдестовые (Potamogetonaceae), Рясковые (Lemnaceae) и Бурачниковые (Borraginaceae) [2]. Таким образом, за период с 2002 по 2014 гг. отмечено значительно уменьшение видового богатства макрофитов. В 2014 г. из видового состава исчезли 2 вида водных растений: уруть колосистая (*Myrophyllum spicatum* L.) и шелковник завитой (*Batrachium circinatum* (Sibth.) Spach.).

Спуск воды и частичное высыхание оз. Большое Голубое при реконструкции плотины в 2014 г. привели к исчезновению редких видов, уменьшению зарослей зелёных мхов и массовому развитию зелёных водорослей рода *Cladophora*.

В ходе выполнения исследования проведён химический анализ проб воды из оз. Большое Голубое по основным показателям качества воды, а также проведено их сравнение с показателями, полученными в 1998 и 2014 гг. Для этого были отобраны пробы воды из оз. Большое Голубое в летний период 2019 г. на 3 участках озера на расстоянии 4–5 м от берега. Глубина отбора проб составляла 2 м. В отобранных пробах воды определяли рН, общую жёсткость, содержание железа, сульфатов, перманганатную окисляемость, биохимическое потребление кислорода за 5 суток (БПК₅). Данные показатели позволяют оценить степень закисления и заболачивания озера. Гидрохимический анализ выполнен в лаборатории ФГБОУ ВО «КГЭУ» на кафедре «Технология воды и топлива» с использованием методов титриметрического и фотоколориметрического анализов, рекомендованных министерствами и ведомствами при проведении ведомственного экологического контроля. Все лабораторные исследования были проведены в трёх повторностях.

В работе исследовали физико-химические и технологические свойства карбонатного шлама Казанской ТЭЦ-1. Исследования шлама проводили с применением гравиметрического анализа, а также метода газовой хроматомасс-спектрометрии.

Для получения эколого-экономической оценки вреда, предотвращаемого в результате введения карбонатного шлама в оз. Большое Голубое, использовали методику [11]. Оценку величины предотвращённого вреда от загряз-

нения водной среды проводили на основе региональных показателей удельного вреда, представляющих собой удельные стоимостные оценки вреда на единицу (1 условную тонну) приведённой массы загрязняющих веществ. В соответствии с [11] оценка осуществляется на основе данных годовых отчётов территориальных природоохранных органов за рассматриваемый период, нормативных стоимостных показателей, аналитических материалов, а оценка планируемой величины предотвращаемого ущерба проводится на основе планируемых (прогнозируемых) оценок величин, используемых при расчёте показателя предотвращённого вреда.

Результаты и обсуждение

Результаты проведённого физико-химического анализа проб воды из оз. Большое Голубое и ранее выполненных исследований представлены в таблице.

Согласно полученным данным (табл.) значения общей жёсткости снизились с 1998 г. по 2019 г. в 2 раза, значения рН за исследуемый период также стали ниже. Это свидетельствует о подкислении воды в оз. Большое Голубое.

В результате исследования отмечено повышение перманганатной окисляемости воды от 34 до 50 мгО/дм³ в 2014 г. (на 32%), а затем – до 79 мгО/дм³ в 2019 г. (на 36% по сравнению с 2014 г.). Повышение значения перманганатной окисляемости связано с увеличением содержания органических примесей в воде по причине зарастания и заболачивания водоёма.

Содержание сульфатов в воде озера изменяется незначительно и имеет достаточно высокое значение, что объясняется происхождением озера и поступлением сульфатсодержащих грунтовых вод в водоём.

В результате сравнения содержания железа в 2019 г. установлено увеличение концентрации в 24 раза по сравнению с 1998 и 2014 гг. Повышение содержания железа может быть обусловлено заболачиванием озера.

В результате сравнения значений показателя БПК₅ в 2014 и 2019 гг. установлено увеличение его значения на 40%, что также как и значения перманганатной окисляемости свидетельствует о повышении содержания органических примесей в оз. Большое Голубое.

Исходя из вышесказанного, на сегодняшний день озеро остро нуждается в восстановлении. Для биологической очистки и восстановления экологического баланса оз. Большое Голубое в данной работе предлагается использовать карбонатный шлам ТЭС.

Значения исследуемых показателей за 1998, 2014 и 2019 гг.
The values of the studied indicators (1998, 2014 and 2019 years)

Показатель Indicator	Значения / Value		
	1998	2014	2019
Общая жёсткость, мг-экв/дм ³ Total hardness, mEq/dm ³	36,1±0,1	32,5±0,1	18,3±0,1
pH	6,9±0,1	6,9±0,1	6,6±0,1
Перманганатная окисляемость, мгО/дм ³ Permanganate oxidation, mgO/dm ³	34,2±0,5	50,5±0,5	79,3±0,5
Концентрация сульфатов, мг/дм ³ Sulfate concentration, mg/dm ³	1752,4±1,5	1782,7±1,9	1788,5±1,1
Концентрация железа (суммарно), мг/дм ³ Iron concentration (total), mg/dm ³ .	0,010±0,001	0,010±0,001	0,240±0,001
БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³ BOD ₅ , mgO ₂ /dm ³	не определялось not determined	32,4±0,1	54,6±0,3

Карбонатный шлам представляет собой отход водоподготовки ТЭС, содержит 97–99% влаги. Для его использования и дозирования материал предварительно обезвоживается в цехе термоосушки до влажности 3%. Согласно [12], шлам имеет следующий химический состав, %: кальцит CaCO₃ – 70, брусит Mg(OH)₂ – 11, портландит Ca(OH)₂ – менее 2, кварц SiO₂ – 0,8, прочие вещества – 16,2. Шлам содержит соединения никеля, свинца, меди, кадмия и хрома, однако водная вытяжка шлама не оказывает токсичное действие на гидробионтов, шлам относится к V классу опасности. Содержание гуминовых веществ составляет до 11% общей массы шлама. На поверхности шлама присутствует типовой набор функциональных групп гуминовых веществ – OH, =NH, –CH₃, =CH₂, ароматических связей, карбоксильных и спиртовых групп. Основные физико-технические характеристики шлама [12]: насыпная плотность – 535 кг/м³; зольность – 86% (масс.); влагоёмкость – 53% (масс.); pH водной вытяжки – 8,8. Гранулометрический состав представлен в основном фракцией 0,09–0,50 мм (более 61%), имеющей развитую удельную поверхность.

Показано [13], что карбонатный шлам является сорбционным материалом с ориентировочной эффективной дозой – 600 мг/дм³. Данная доза установлена ранее авторами на основании модельного эксперимента, воспроизводящего работу сооружений биологической очистки. В ходе эксперимента высушенный шлам вводили в модельные растворы природной воды из оз. Большое Голубое в количестве от 100 до 900 мг/дм³, после чего в модельных растворах определяли БПК₅, общую жёсткость и pH. Полученные результаты по определению БПК₅ в модельных растворах представлены на рисунке 1.

Максимальный эффект биосорбции при очистке природных вод по показателю БПК₅ достигается при дозе 600 мг/дм³ (рис. 1). После введения карбонатного шлама в модельный раствор жёсткость составила 34,57 мг-экв./дм³, а показатель pH повысился до 7,9.

Так как карбонатный шлам при дозировании в воду создаёт щелочную реакцию среды, то введение его в водоём в количестве 600 мг/дм³ позволит повысить pH до фоновых значений для водоёмов рыбохозяйственного назначения, а также снизить содержание органических веществ и повысить общую жёсткость воды.

Процесс адсорбционно-биологической очистки природных и сточных вод карбонатным шламом представляет собой совокупность процессов биохимического окисления и сорбции загрязнений, находящихся в воде. Как показали наши исследования, он является эффективным для повышения pH, снижения содержания органических веществ, а также повышения самовосстанавливающей способности озера.

Для проведения экологической экспертизы предлагаемой технологии очистки природных вод оз. Большое Голубое карбонатным шламом и токсикологической оценки вод, содержащих карбонатный шлам (600 мг/дм³), проведён экспресс-контроль качества воды на острую летальную токсичность для рыб (*Poecilia reticulata* Pet.) и ракообразных (*Daphnia magna* Str.). Для биотестирования использовали воду из оз. Большое Голубое без добавок шлама и воду из озера, в которую добавляли карбонатный шлам в концентрации 600 мг/дм³. Согласно результатам биотестирования водная вытяжка шлама не оказывает острого токсического действия на рыб и ракообразных данных видов. Полученные

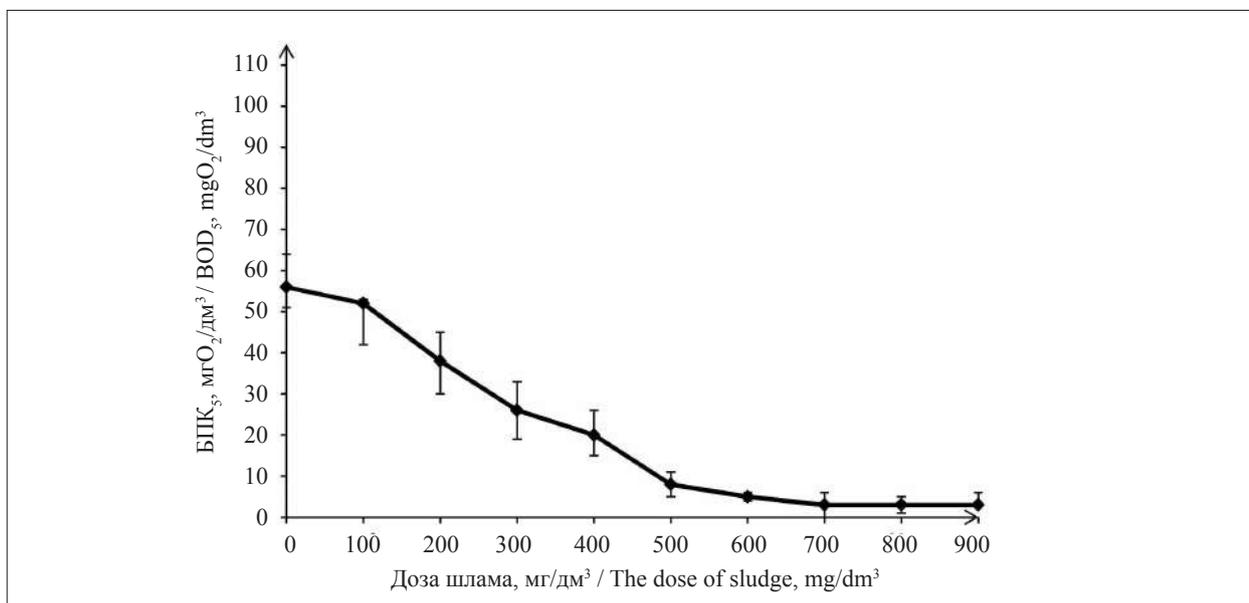


Рис. 1. Изменение показателя БПК₅ природной воды при биосорбционной очистке шламом
Fig. 1. Changing the BOD₅ index by biosorption cleaning with sludge

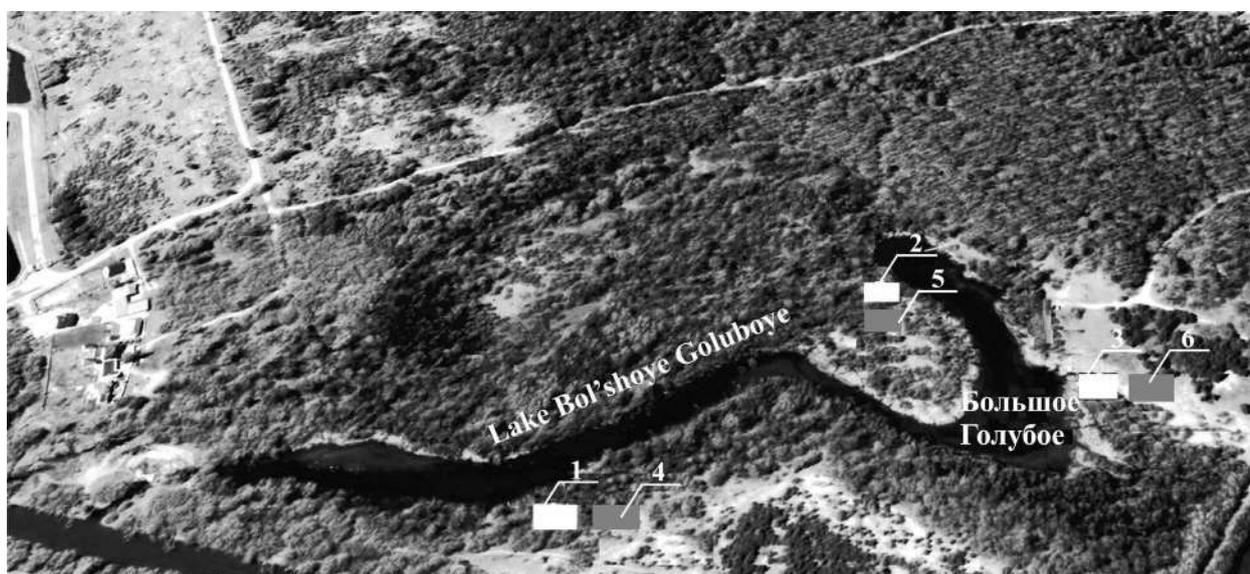


Рис. 2. Расположение разбрасывателей и бункеров хранения карбонатного шлама на территории оз. Большое Голубое: 1, 2, 3 – разбрасыватели «Simpra N-049»; 4, 5, 6 – бункеры хранения шлама
Fig. 2. The location of spreaders on the territory of Lake Bol'shoje Goluboye: 1, 2, 3 – Simpra N-049 spreaders; 4, 5, 6 – sludge storage bunkers

результаты подтверждают, что отход относится к V классу опасности для окружающей природной среды [12] и его внесение в водоём не повлечёт за собой изменение видового состава флоры и фауны озера.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности поверхностного внесения карбонатного шлама в оз. Большое Голубое. Для внесения шлама предлагается применять разбрасыватели. Расположение разбрасывателей и бункеров хранения шлама представлено на рисунке 2.

Места установки разбрасывателей и бункеров хранения определены исходя из наиболее заиленных мест озера. Шлам предлагается вводить в водоём путём поверхностного внесения при помощи двухдисковых разбрасывателей «Simpra N-049», предназначенных для минеральных, гранулированных, кристаллических удобрений и материалов. Объём бункера одного разбрасывателя составляет 1000 дм³, максимальная грузоподъёмность – 1100 кг, скорость вращения дисков – 706 об./мин, рабочая скорость – 6–12 км/ч, расход мощнос-

ти – 108,77 л. с. Предполагается вносить шлам в озеро во время летней межени с частотой 1 раз в год. Общая масса шлама, вводимого в водоём ежегодно в период межени, составит 35800 кг. Для хранения карбонатного шлама предполагается установка бункеров хранения рядом с каждым разбрасывателем.

По результатам проведённых исследований был оценён предотвращённый экологический ущерб оз. Большое Голубое. Он составляет 390,6 тыс. руб./год. При расчёте предотвращённого ущерба учитывалось возможное изменение по показателю БПК₅, а также величина предотвращённого в результате природоохранной деятельности ущерба от деградации почв и земель.

Заключение

Таким образом, эффективным решением для подщелачивания и «оздоровления» оз. Большое Голубое является поверхностное внесение карбонатного шлама в количестве 600 мг/дм³ с помощью двухдисковых разбрасывателей, которое позволит повысить эффективность природных процессов биологической очистки и будет выступать в качестве известкового материала для подщелачивания вод. Также карбонатный шлам может быть использован в качестве сорбционного материала для повышения эффективности очистки воды от органических веществ, а также для интенсификации самовосстанавливающей способности озера, увеличения рН и общей жёсткости воды.

Для улучшения экологического состояния оз. Большое Голубое необходимо запретить мероприятия, ведущие к антропогенному эвтрофированию водоёма: выпас скота, несанкционированное размещение бытовых отходов; уменьшить туристическую нагрузку на озеро, усилить экологический контроль для поддержания гидрохимического режима озера. Необходимо провести восстановительные мероприятия: изымать из озера гниющие маты водорослей, преимущественно представленные отмирающими зелёными водорослями рода *Cladophora*, очищать побережье от мусора, не допускать попадания продуктов жизнедеятельности крупного рогатого скота в озеро путём установки ограждений, способствовать восстановлению зелёных мхов.

References

1. Unique ecosystems of brackish-water karst lakes of the Middle Volga / Eds. A.F. Alimov, N.M. Mingazova. Kazan: Izd-vo Kazansk. un-ta, 2001. 256 p. (in Russian).
2. Palagushkina O.V., Zaripova N.R., Mingazova N.M., Yartukin T.O. Influence of unreasoned economic activity on the condition of macrophytes of the Bol'shoye Goluboye Lake // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2017. No. 107. P. 1–4. doi: 10.1088/1755-1315/107/1/012133
3. Hansen E., Doehne E., Fidler J., Larson J. A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials // Studies in Conservation. 2003. No. 4. P. 13–25. doi: 10.1179/sic.2003.48
4. Krasnova T.A., Gorelkina A.K., Gora N.V., Golubeva N.S., Timoschuk I.V., Buyanova I.V. Study of the adsorption kinetics of trichlorethylene from aqueous solution // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 51–56 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-051-056
5. Nageeb Rashed M. Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater, organic pollutants – monitoring, risk and treatment. IntechOpen, 2013. 156 p. doi: 10.5772/54048
6. Shaheed R., Melini W.H., Mohtar W., El-Shafie A. Ensuring water security by utilizing roof-harvested rainwater and lake water treated with a low-cost integrated adsorption-filtration system // Water Science and Engineering. 2017. No. 10. P. 115–124. doi: 10.1016/2017.05.0021674-2370
7. Tikhomirova E.I., Plotnikova O.A., Atamanova O.V., Istrashkina M.V., Koshelev A.V., Podolsky A.L. The use of multicomponent adsorption filters in water purification systems and luminescent control of ecotoxicant content // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 1. P. 73–81 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-1-073-081
8. Xie F., Wu F., Liu G., Mu Y., Feng Ch., Wang H., Giesy J. Removal of phosphate from eutrophic lakes through adsorption by *in situ* formation of magnesium hydroxide from diatomite // Environ. Sci. Technol. 2014. No. 48. P. 582–590. doi: 10.1021/es4037379
9. Zhang Y., Wang C., He F., Liu B., Xu D., Xia S., Zhou Q., Wu Z. *In situ* adsorption-biological combined technology treating sediment phosphorus in all fractions // Scientific Reports. 2014. No. 6. P. 297–325. doi: 10.1038/srep29725
10. Glushankova I.S., Kalinina E.V., Demina E.N. Modified sorbents based on soda production sludge for extracting ions of heavy metals from aqueous solutions waste water // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 3. P. 100–108 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-100-108
11. Danilov-Danilyan V.I. Temporary method for determining prevented environmental damage. Moskva: Gosudarstvennyj komitet Rossijskoj Federacii po ohrane okruzhayushchej sredy, 1999. 41 p. (in Russian).
12. Nikolaeva L.A., Iskhakova R.Ya. Integrated wastewater treatment for a GRES // Thermal Engineering. 2019. V. 66. No. 8. P. 587–592. doi: 10.1134/S00406015190007X
13. Nikolaeva L.A., Iskhakova R.Ya. Environmental aspects of waste management, wastewater treatment and gas emissions in industrial enterprises. Kazan: KGEU, 2015. 120 p. (in Russian).

Сравнительная оценка эффективности твёрдых и жидких диспергентов в условиях моделирования разливов нефти и нефтепродуктов

© 2022. С. Г. Литвинец¹, к. с.-х. н., доцент, проректор,
Е. А. Мартинсон¹, к. т. н., доцент, директор института,
С. М. Кузнецов¹, д. м. н., профессор, Е. О. Задорина¹, инженер,
О. А. Новикова¹, микробиолог, В. Г. Комоско¹, руководитель НОЦ,
А. В. Николаева², к. г. н., начальник отдела,
М. А. Трошин², к. т. н., в. н. с., М. Т. Гайсин², зав. лабораторией,
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: litvinets@vyatsu.ru

Изучена эффективность разработанного в интересах ПАО «Транснефть» твёрдого диспергента «Димэкс» для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов за счёт диспергирования, в том числе в зимних (ледовых) условиях. В качестве препарата сравнения использовали разрешённый для применения в России жидкий диспергент «Finasol OSR 52» производства компании «Total Fluides» (Франция).

Показана возможность использования модифицированного теста Warren Spring Laboratory (WSL-тест) в качестве метода оценки эффективности диспергирования для твёрдых диспергентов.

В условиях широкого диапазона изменяющихся параметров, включающих: солёность модельной морской воды, температуру воды, наличие шуги и битого льда, отношение диспергент:нефть, вид нефтепродукта показана высокая эффективность твёрдого диспергента «Димэкс», которая составила для средней сернистой нефти с плотностью 870,0 кг/м³ – 35,7–60,7%, для лёгкой, малосернистой нефти с плотностью 844,0 кг/м³ – 39,2–58,7%, для дизельного топлива с плотностью 830,8 кг/м³ – 50,7–72,2%, для керосина с плотностью 785,5 кг/м³ – 52,3–60,5%, для бензина с плотностью 739,2 кг/м³ – от 40,4 до 49,8%. Полученные значения сопоставимы со значениями для зарегистрированного на территории Российской Федерации жидкого диспергента «Finasol OSR 52», что позволяет рекомендовать твёрдый диспергент «Димэкс» для применения при ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на морских акваториях в условиях Севера.

Ключевые слова: твёрдый диспергент, жидкий диспергент, диспергирующая активность, нефть и нефтепродукты, бензин, керосин, дизельное топливо, метод оценки диспергирующей активности, WSL-тест.

Comparative evaluation of the efficiency of solid and liquid dispersants in simulation of oil and oil product spills

© 2022. S. G. Litvinets¹ ORCID: 0000-0001-8583-5274, E. A. Martinson¹ ORCID: 0000-0002-0364-4106,
S. M. Kuznetsov¹ ORCID: 0000-0002-4444-5170, E. O. Zadorina¹ ORCID: 0000-0002-2509-8193,
O. A. Novikova¹ ORCID: 0000-0003-0735-1607, V. G. Komosko¹ ORCID: 0000-0002-2083-6169,
A. V. Nikolaeva² ORCID: 0000-0001-7345-8416, M. A. Troshin² ORCID: 0000-0002-6749-7248,
M. T. Gaysin² ORCID: 0000-0002-9301-4289,
¹Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
²Pipeline Transport Institute,
47A, Sevastopolskiy Prospekt, Moscow, Russia, 117186,
e-mail: litvinets@vyatsu.ru

The effectiveness of the “Dimex” solid dispersant developed in the interests of PJSC “Transneft” for cleaning the water surface from films of oil and oil products through dispersion, including in winter (ice) conditions, has been studied. Liquid dispersant “Finasol OSR 52”, manufactured by Total Fluides, France, approved for use in Russia, was used as a reference drug.

The possibility of using the modified Warren Spring Laboratory test as a method for evaluating the effectiveness of dispersion for solid dispersants is shown.

Under conditions of a wide range of changing parameters, including: salinity of model seawater, water temperature, presence of sludge and broken ice, dispersant:oil ratio, type of oil product, the high efficiency of the solid dispersant "Dimex" was shown, which was for medium sulphurous oil with a density of 870.0 kg/m³ – from 35.7 to 60.7%, for light, sweet oil with a density of 844.0 kg/m³ – from 39.2 to 58.7%, for diesel fuel with a density of 830.8 kg/m³ – from 50.7 to 72.2%, for kerosene with a density of 785.5 kg/m³ – from 52.3 to 60.5%, for gasoline with a density of 739.2 kg/m³ – from 40.4 to 49.8%. The obtained values are comparable with the values for the "Finasol OSR 52" liquid dispersant registered in the territory of the Russian Federation, which makes it possible to recommend the "Dimex" solid dispersant for use in the elimination of emergency oil and oil products spills in offshore areas in the North.

Keywords: solid dispersant, liquid dispersant, dispersant activity, oil and oil products, gasoline, kerosene, diesel fuel, dispersant activity assessment method, WSL-test.

По мере роста степени освоения ресурсов арктических регионов возрастает и потребность в появлении новых методов снижения степени антропогенного воздействия на уникальные экосистемы Арктики [1]. Моря арктического континентального плато содержат в своих глубинах основную долю (почти 80%) начальных суммарных углеводородных ресурсов всего российского шельфа [2]. Активное освоение нефтяных месторождений приведёт к увеличению объёма нефтяных углеводородов, поступающих в моря в случае чрезвычайной аварийной ситуации. Известно, что полярные регионы наиболее восприимчивы к загрязнению окружающей среды (ОС) [3]. Утечка углеводородов в арктических условиях, даже в незначительных количествах, может привести к непоправимому экологическому ущербу. Для предотвращения негативного воздействия на ОС в результате нарушений в добыче и транспортировке углеводородов требуется разработка комплекса мер по предупреждению загрязнения воды, почвы и атмосферного воздуха в результате разработки новых месторождений [4].

В настоящее время в условиях Арктики для ликвидации нефтяных разливов предложены механические, термические и химические способы [5–7]. Основным является механический, который позволяет проводить сбор нефтепродуктов (НП) с использованием нефтесборщиков, откачку смеси НП и воды триммерами, локализацию нефти с последующим удалением при применении сорбентов. Использование термического метода, основанного на сжигании НП, проводится при толщине нефтяного слоя, превышающего 3 см, при безветренной погоде до начала смешения нефти с водой. Применение данного метода затруднено из-за необходимости быстрого реагирования на разлив НП, в особенности при значительной удалённости месторождения и неблагоприятных метеоусловиях. Химические способы устранения разливов нефти и НП предполагают использование

веществ, диспергентов, применение которых разрушает целостность плёнки нефти или НП, что приводит к распределению нефти или НП в объёме и повышению скорости микробиологической биодеструкции [8].

Диспергенты возможно применять для борьбы с разливами нефти в морях и океанах при высоком волнении и ветре, когда затруднён сбор НП механическим методом. Их можно наносить с самолёта или с судна с помощью распылительных насадок при помощи насосов или самотёком. Диспергенты возможно наносить непосредственно на пятно, рассчитывая при этом необходимую концентрацию, исходя из типа нефти, солёности воды, температуры и погодных условий. В связи с вступившими в силу 1 января 2021 г. изменениями в экологическом законодательстве становится актуальным применение в Российской Федерации (РФ) диспергентов в качестве независимого способа ликвидации разливов нефти или дополнительного к механическому сбору для возможности доочистки акватории от нефтяного разлива [9].

Применение диспергентов в РФ производится в соответствии с СТО 318.4.02-2005 [10]. В данном документе указаны сведения об эффективности и токсичности трёх диспергентов: «ОМ-6», «ОМ-84» и «Corexit 9527», однако отечественные диспергенты из приведённого перечня не производятся, а диспергент «Corexit 9527» фактически не доступен. На сегодняшний день при ликвидации аварийных разливов нефти на территории РФ одобрены для применения два иностранных диспергента – «Corexit 9527А» (США) и «Finasol OSR 52» (Франция), имеющие свидетельство о государственной регистрации продукции Таможенного союза.

Твёрдые диспергенты являются перспективными препаратами для устранения последствий нефтяных загрязнений. Как правило, в их основе используются природные материалы, способные образовывать стабильные

эмульсии в водной среде. Твёрдые диспергенты являются многокомпонентными смесями и отличаются от традиционных жидких диспергентов механизмом действия. Входящие в состав твёрдых диспергентов мелкодисперсные порошки нерастворимых материалов являются стабилизатором эмульсий [11]; вещества, обладающие поверхностно-активным действием, разрушают плёнки углеводородов и обеспечивают эмульгирование [12].

Одним из первых примеров, демонстрирующих возможность использования мелкодисперсных нерастворимых материалов, стала обработка разлива мазута в Канаде на реке Св. Лаврентия около г. Матана, Квебек. Для обработки мазутного пятна использовалась смесь мела с морской водой, которую распыляли на мазутное пятно, дополнительно перемешивая образующуюся эмульсию винтами ледокола. Авторы констатируют, что при 0,5 °С через 56 дней подверглось биодеструкции 56% НП [12].

За последние несколько лет ПАО «Транснефть» совместно с ООО «НИИ Транснефть», ООО «Транснефть-порт Приморск» и ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» разработали твёрдый диспергент «Димэкс» (патент № RU2752312C1). Особенностью твёрдого диспергента является использование природных соединений на основе монтмориллонита, входящего в состав бентонитовых глин, образующих стабильные прямые эмульсии в системах вода–нефть [13].

В соответствии с [10], максимальное эффективное отношение диспергент:нефть (ОДН) – 1:10. Применяемое ОДН зависит от условий применения и соотносится с токсичностью диспергента, измеряемого в ПДК. Для зарубежных диспергентов «Corexit 9527A» и «Finasol OSR 52» установлены значения ПДК 0,02 и 0,80 мг/л соответственно [14]. Для твёрдого диспергента «Димэкс» ПДК в настоящее время находится в стадии разработки. Информация о токсичности всех его компонентов представлена в [14], что позволяет предполагать, что разработанный норматив ПДК для смеси охарактеризует твёрдый диспергент «Димэкс» как безопасный для морских экосистем.

Целью данной работы стала оценка эффективности диспергирования нефти и нефтепродуктов твёрдым диспергентом «Димэкс» в сравнении с эффективностью диспергирования под воздействием традиционного жидкого диспергента «Finasol OSR 52» в различных сочетаниях вида нефтепродукта, солёности и температуры воды.

Объекты и методы исследования

Для оценки эффективности диспергирования в мире одновременно используются несколько основных методов: методы с низкой энергией воздействия, например, IFP-тест [15], SF-тест [16], методы со средней или высокой энергией воздействия, например, MNS-тест [17] и методы с высокой энергией воздействия, например, Labofina/WSL-тест [18].

В качестве метода сравнительной оценки эффективности твёрдого диспергента «Димэкс» и жидкого диспергента «Finasol OSR 52» был выбран метод WSL-тест (Warren Spring Laboratory test) [19]. Выбор метода обусловлен следующими причинами. WSL-тест характеризуется высокой скоростью рассеивания энергии, что важно для твёрдых диспергентов, частицы которых могут препятствовать истечению жидкости, в особенности в местах сужения путей перемещения жидкости. Для WSL-теста используются стандартные делительные воронки, что снижает стоимость серийных экспериментов. Метод стандартизован для определения эффективности диспергирования и предполагает использование определённых параметров вязкости НП, температуры, солёности модельной воды и т. д. Методику можно легко модифицировать, оставляя неизменным всего лишь один параметр – скорость вращения делительных воронок вокруг своей оси. При этом модифицированный WSL-тест становится своеобразным переходным методом между лабораторными методами и натурными испытаниями, так как позволяет в меняющихся условиях солёности воды, температуры и ОДН делать выводы о тенденциях поведения того или иного диспергента в условиях совокупности параметров, характерных для определённой акватории, а наличие препарата сравнения позволяет подтвердить, что данные, полученные для испытываемого диспергента, являются достоверными с сохранением воспроизводимости опытных данных в нескольких повторях. Кроме того, фактически единственным документом в РФ, в котором упоминается методика лабораторной оценки эффективности диспергирования, является инструкция по применению диспергентов нефти ОМ-6, ОМ-84 и Корексит 9527 [20]. Методика ЦНИИМФ, указанная в инструкции [20], как основной метод оценки эффективности диспергирования, по большому счёту является переводом на русский язык методики WSL-тест.

На территории РФ разрешены только диспергенты с известной эффективностью диспергирования, которая определяется как отношение количества диспергировавшейся, перешедшей в объём воды нефти к вносимому количеству нефти [18].

Методика WSL-тест предполагает нанесение исследуемого диспергента, предназначенного для очистки поверхности воды от плёнок углеводородов, на поверхность известного количества углеводорода, находящегося на поверхности модельной морской воды в стандартной конической делительной воронке объёмом 250 мл. После герметизации и выдерживания системы в течение 2,5 мин осуществляют перемешивание путём вращения делительной воронки вокруг горизонтальной оси в течение 2 мин со скоростью 33 об./мин. Количество углеводородов, перешедших в объём модельной морской воды, определяют в пробе объёмом 50 мл спектрофотометрическим методом при длине волны 580 нм после экстракции хлороформом [19]. Эффективность диспергирования определяется по формуле:

$$\text{Процент эффективности} = \frac{\text{вес нефти в 50 мл образце} \cdot 500}{\text{вес нефти, введённой в 250 мл воды}}$$

Технически метод WSL-тест был реализован путём изготовления лабораторного

смесителя, позволяющего стандартизировать время и частоту вращения и обеспечить удобное и безопасное закрепление делительных воронок (рис. 1).

При определении эффективности диспергирования предлагаемой композиции для очистки поверхности воды от плёнок нефти и НП использовали НП, транспортируемые ПАО «Транснефть»: средняя нефть, сернистая, степень подготовки 1. 201 ГОСТ Р 51858-2002, плотность при 20 °С 870,0 кг/м³ (далее – «Нефть Порт Приморск»); лёгкая, малосернистая, степень подготовки 1. 111 ГОСТ Р 51858-2002, плотность при 20 °С 844,0 кг/м³ (далее – «Нефть Порт Козмино»); топливо дизельное ЕВРО, летнее, сорта С, экологического класса К5 (ДТ-Л-К5) плотность при 15 °С 830,8 кг/м³ (далее – «Дизельное топливо»); бензин неэтилированный марки АИ-92-К5, плотность при 15 °С 739,2 кг/м³ (далее – «Бензин»); топливо для реактивных двигателей марки ТС-1, высший сорт по ГОСТ 10227-86 с изменениями 1-6, плотность при 15 °С 785,5 кг/м³ (далее – «Керосин»).

Перечень изменяемых условий диспергирования включал в себя солёность морской воды, температуру воды, наличие шуги и битого льда, ОДН; вид НП.

Исследования проводили в термокамере, в которой поддерживалась температура, заданная для конкретного испытания. Все реагенты,

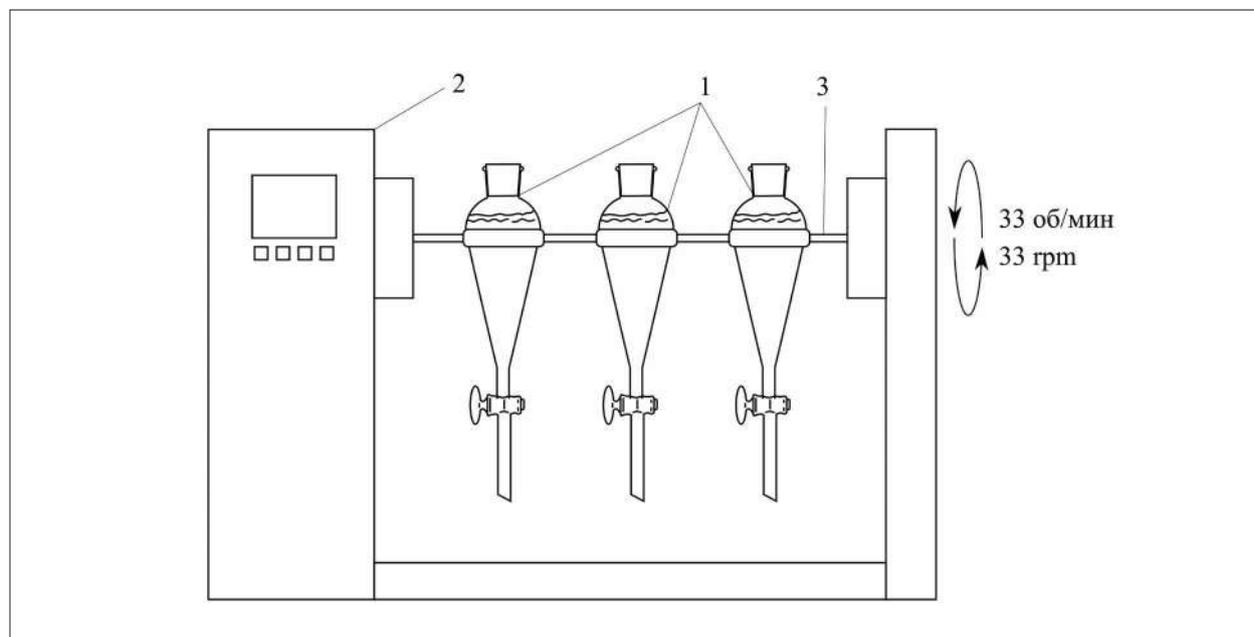


Рис. 1. Схема установки для проведения испытаний по оценке эффективности диспергентов по методике WSL-тест: 1 – делительные воронки; 2 – двигатель и блок управления; 3 – вал с креплениями для делительных воронок

Fig. 1. Scheme of equipment for testing the effectiveness of dispersants using the WSL-test method: 1 – dividing funnels; 2 – engine and control unit; 3 – shaft with fasteners for dividing funnels

тестовые материалы и аппаратура хранились в термокамере в течение 24 ч перед проведением теста. В экспериментах использовали модельную морскую воду солёностью 3, 15 и 33‰, приготовленную за 24 ч до проведения эксперимента из сухих компонентов по ГОСТ 31959-2012 (ISO 14669:1999).

В экспериментах, предполагавших проведение испытаний в ледовых условиях, на поверхность воды в каждую из делительных воронок добавляли колотый лёд, приготовленный из модельной морской воды солёности, соответствующей солёности воды в делительной воронке. Лёд замораживали в морозильнике при температуре -5°C в формах объёмом 10 мл. Перед применением лёд измельчали до частиц с диаметром 0,5–1,5 см и добавляли в делительные воронки так, чтобы поверхность воды была полностью покрыта льдом.

Последовательность нанесения компонентов, массу добавляемой нефти или НП, время перемешивания, число оборотов, время выдерживания устанавливали в соответствии с методикой WSL-тест [19]. Эксперимент проводили при ОДН равном 1:10 и 1:3. Каждое исследование проводили в трёх повторностях, рассчитывая среднее значение.

Твёрдый диспергент «Димэкс» использовали в сухом виде. В качестве препарата сравнения использовали жидкий диспергент «Finasol OSR 52» производства компании «Total Fluides» (Франция).

Результаты и обсуждение

Исследование сравнительной эффективности твёрдого диспергента «Димэкс» и жидкого диспергента «Finasol OSR 52» методом WSL-тест показало, что при ОДН, равном 1:10, твёрдый диспергент «Димэкс» в целом проявляет эффективность диспергирования, идентичную традиционному жидкому диспергенту «Finasol OSR 52» (рис. 2).

При ОДН, равном 1:10, твёрдый диспергент «Димэкс» проявлял эффективность в диапазоне от 35,7 (диспергирование нефти Порт Приморск в ледовых условиях -2°C , лёд, солёность 33‰) до 70,6% (диспергирование дизельного топлива, -2°C , лёд, солёность 33‰). По сравнению с жидким диспергентом «Finasol OSR 52» эффективность диспергирования твёрдым диспергентом «Димэкс» при ОДН 1:10 была выше при всех сочетаниях условий. Наибольшую сравнительную эффективность (на 33,7% по сравнению с жидким диспергентом «Finasol OSR 52»)

твёрдый диспергент «Димэкс» показал при диспергировании бензина в ледовых условиях при солёности 33‰. По-видимому, это связано со снижением вязкости лёгких НП в ледовых условиях и преобладании диспергирования над испарением в условиях низких температур.

Для оценки возможности повышения эффективности диспергирования количество вносимого диспергента было увеличено до ОДН, равного 1:3 (в 3,33 раза). Результаты эксперимента показывают, что увеличение количества вносимого диспергента не даёт ощутимого прироста эффективности диспергирования (рис. 3).

В целом для всего эксперимента повышение эффективности диспергирования для твёрдого диспергента «Димэкс», при увеличении ОДН до 1:3 находилось в диапазоне от 1,5 до 25,0%. Максимальное увеличение (на 25,0%) эффективности диспергирования наблюдалось для средней сернистой нефти (нефть Порт Приморск) при температуре -2°C , наличии колотого льда и солёности модельной морской воды 33‰.

Диапазон полученных значений эффективности диспергирования для твёрдого диспергента «Димэкс» при ОДН 1:3 составил от 40,8 до 72,2%, что в целом несколько выше, чем значения для жидкого диспергента «Finasol OSR 52», которые составили 35,7–70,6%. Максимальное увеличение сравнительной эффективности диспергирования для твёрдого диспергента «Димэкс» по сравнению с жидким диспергентом «Finasol OSR 52» составило 33,7% и наблюдалось при диспергировании бензина при температуре -2°C и солёности модельной морской воды 33‰.

Заключение

В результате выполненной работы можно сделать заключение о возможности использования модифицированного метода оценки эффективности диспергирования Warren Spring Laboratory test для твёрдого диспергента в ледовых условиях с получением воспроизводимых результатов.

Твёрдый диспергент «Димэкс» проявляет высокую диспергирующую активность в отношении различных видов нефти, дизельного топлива, бензина и керосина, что позволяет рекомендовать его в качестве средства для ликвидации аварийных разливов нефти и НП на морских акваториях, в том числе в ледовых условиях.

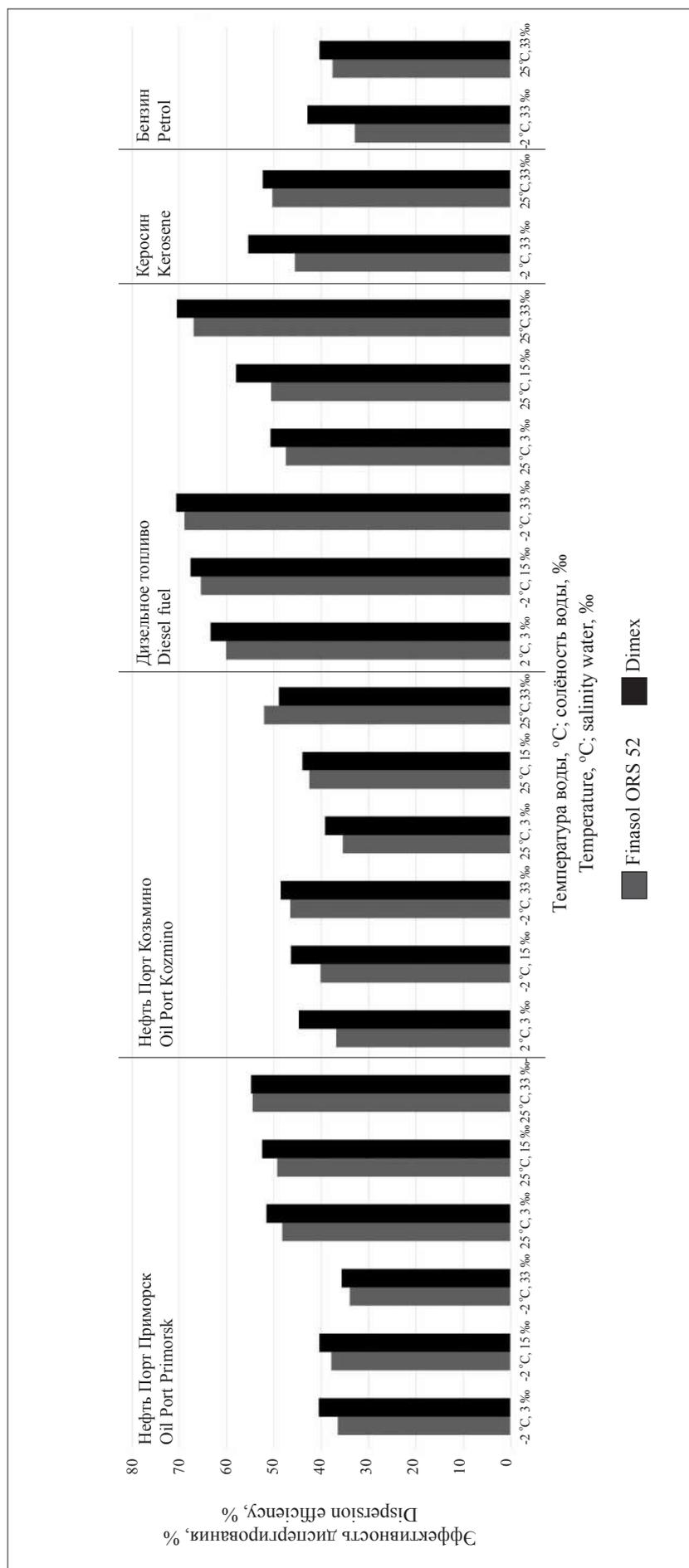


Рис. 2. Результаты сравнительной оценки эффективности диспергирования нефти и нефтепродуктов твёрдым диспергентом «Димэкс» и жидким диспергентом «Финасол ОРС 52» при ОДН равном 1:10.
Fig. 2. The results of a comparative assessment of the efficiency of dispersing oil and oil products with “Dimex” solid dispersant and “Finasol ORS 52” liquid dispersant at a dispersant:oil (oil product) ratio of 1:10.

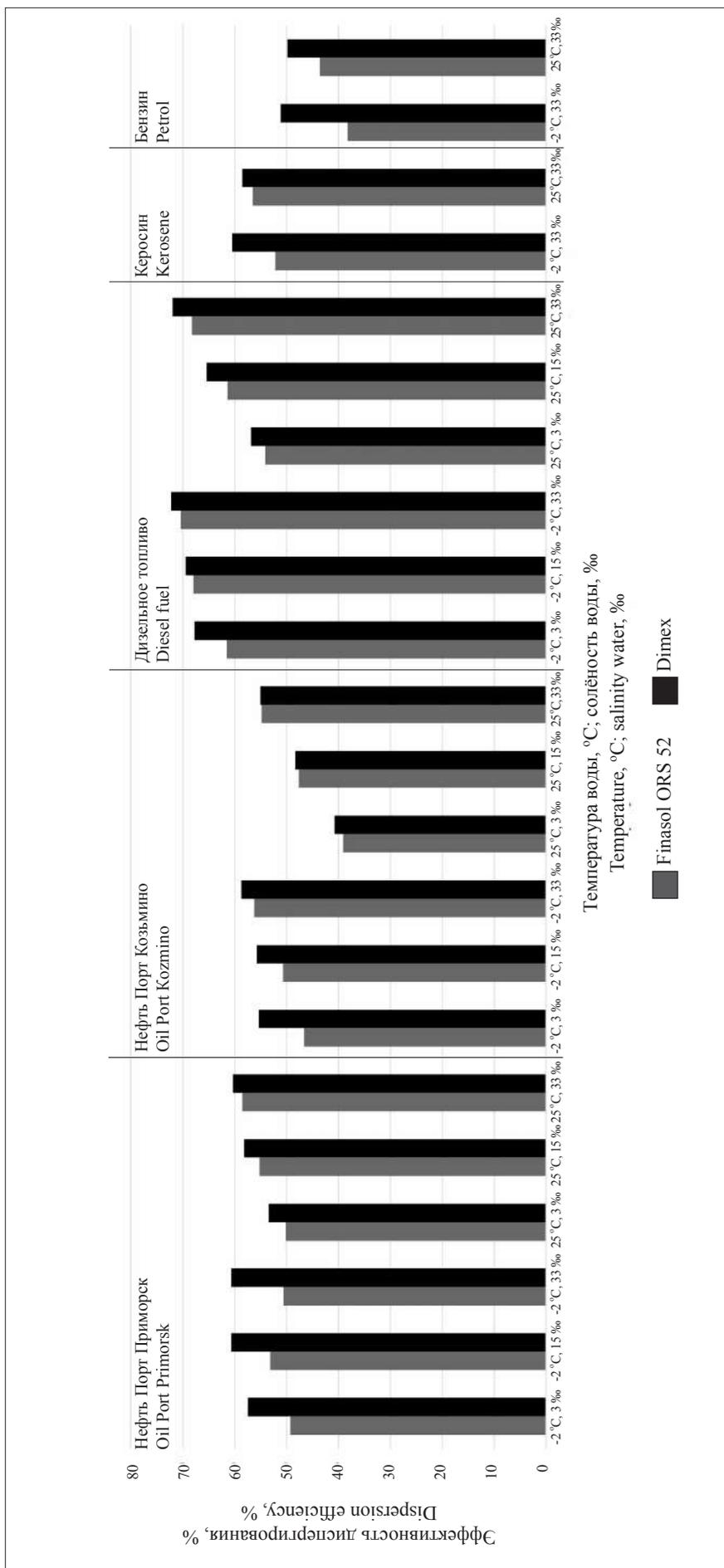


Рис. 3. Результаты сравнительной оценки эффективности диспергирования нефти и нефтепродуктов твёрдым диспергентом «Димэкс» и жидким диспергентом «Финасол ОРС 52» при ОДН 1:3
 Fig. 3. The results of a comparative assessment of the efficiency of dispersing oil and oil products with “Dimex” solid dispersant and “Finasol ORS 52” liquid dispersant at a dispersant: oil (oil product) ratio of 1:3

Значения эффективности диспергирования твёрдого диспергента «Димэкс» находятся в диапазоне для средней сернистой нефти с плотностью 870,0 кг/м³ – от 35,7 до 60,7%, для лёгкой малосернистой нефти с плотностью 844,0 кг/м³ – от 39,2 до 58,7%, для дизельного топлива с плотностью 830,8 кг/м³ – от 50,7 до 72,2%, для керосина с плотностью 785,5 кг/м³ – от 52,3 до 60,5%, для бензина с плотностью 739,2 кг/м³ – от 40,4 до 49,8% и сопоставимы со значениями, полученными для зарегистрированного на территории РФ жидкого диспергента «Finasol OSR 52».

Как твёрдый диспергент «Димэкс», так и жидкий диспергент «Finasol OSR 52» проявили наибольший диспергирующий эффект на дизельном топливе (плотность при 15 °С 830,8 кг/м³), что подтверждает литературные данные о том, что при снижении плотности НП диспергирование с участием диспергентов становится более эффективным. При этом для бензина (плотность при 15 °С 739,2 кг/м³) и керосина (плотность при 15 °С 785,5 кг/м³) эффективность диспергирования была ниже, что объясняется преобладанием испарения над диспергированием у легколетучих типов НП.

Традиционное для диспергентов ОДН, равное 1:10, является эффективным, увеличение количества диспергента в 3,33 раза (ОДН 1:3) при исследовании с использованием метода WSL-тест повышает эффективность диспергирования на 1,5–25,0%, что в натуральных условиях будет приводить к перерасходу препарата и значительному повышению стоимости работ по ликвидации аварийных разливов нефти и НП.

References

1. Eremin N.A., Kondratyuk A.T., Eremin A.N. Resource base of oil and gas of the Arctic shelf of Russia // *Georesursy. Geoenergetika. Geopolitika*. 2010. No. 4. P. 23 (in Russian).
2. Selin V.S., Cukerman V.A., Vinogradov A.N. Economic conditions and innovative opportunities to ensure the competitiveness of hydrocarbon deposits on the Arctic shelf. Apatity: Kolsky Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 2008. 267 p. (in Russian).
3. Gramberg I.S., Dodin D.A., Laverov N.P., Pogrebickij Ju.E. The Arctic on the threshold of the third millennium (resource potential and environmental problems). Sankt-Peterburg: Science, 2000. 247 p. (in Russian).
4. Reshetnikova L.M., Poroh A.N. The current situation in the Arctic and the Caspian: a comparative analysis and prospects for cooperation in solving global problems // *Istoricheskie, filosofskie, politicheskie i*

juridicheskie nauki, kul'turologiya i iskusstvovedenie. Voprosy teorii i praktiki. 2012. No. 24. Part 1 (10). P. 142–153 (in Russian).

5. Beskid P.P., Duryagina E.G. Characterization of oil transformation processes in the marine environment and their impact on oil spill response operations // *Ekspluatatsiya morskogo transporta*. 2011. No. 63 (1). P. 71–75 (in Russian).

6. Ivanova M.A., Chikina N.S., Zenitova L.A. Elimination of oil pollution // *Butlerovskie chtenija*. 2012. V. 3 (29). P. 1–12 (in Russian).

7. Oil spills. Problems associated with the elimination of the consequences of oil spills in the Arctic seas. Nuka Research and Planning Group report [Internet resource] https://wwf.ru/upload/iblock/011/arctic_oil.pdf (Accessed: 19.12.2021).

8. Dispersants: surface application. Practical recommendations for personnel responsible for the management and liquidation of emergency situations. IPIECA-IOGP. 2015 [Internet resource] <https://www.ipieca.org/resources/good-practice/dispersants-surface-application> (Accessed: 21.12.2021).

9. Mokochunina T.V., Osipov K., Maryutina T.A. Rules for the use of dispersants for the elimination of emergency oil spills in the offshore areas of the Russian Federation // *Zashchita okruzhayushchey sredy v neftegazovom komplekse*. 2021. No. 3 (3). P. 38–44 (in Russian). doi: 10.33285/2411-7013-2021-3(300)-38-44

10. STO 318.4.02-2005. Rules for the use of dispersants for oil spill response. Sankt-Peterburg: CNIIMF, 2005. 30 p. (in Russian).

11. Pickering S.U. Emulsions // *J. Chem. Soc.* 1907. V. 91. P. 2001–2021.

12. Lee K., Li Z., Robinson B., Kepkay P.E., Ma X., Cobanli S., King T., Blouin M., Doyon B. *In situ* remediation of oil spills in ice-packed waters: Enhanced dispersion and biodegradation of petroleum hydrocarbons // *Proceedings of the 10th International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium*. Baltimore: Battelle Memorial Institute, Columbus, OH, 2009. P. 1–8.

13. Savostjanova M.Ju., Nikolaeva A.V., Troshin M.A., Salnikov A.V., Litvinets S.G., Martinson E.A. Composition for cleaning the surface of water from films of oil and oil products // Patent RU 2752312 C1. Application: 2020140939, 11.12.2020. Date of publication: 26.07.2021. Bull. 21 (in Russian).

14. On approval of water quality standards for water bodies of fishery significance, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of water bodies of fishery significance. Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation, December 13, 2016. No. 552 [Internet resource] <https://base.garant.ru/71586774/> (Accessed: 19.12.2021) (in Russian).

15. 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

16. 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: 21.12.2021).

17. Crowley S. An assessment of the Mackay apparatus for testing oilspill dispersants // Oil and Petrochemical Pollution. 1984. No. 1 (2). P. 47–56. doi: 10.1016/S0143-7127(84)90717-8

18. Ananchenko B.A., Litvinets S.G., Martinson E.A., Nikolaeva A.V., Troshin M.A. Laboratory methods for

assessing the effectiveness of dispersants used in various countries for oil spill response in offshore conditions // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 1. P. 40–52 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-1-040-052

19. Specification for oil spill dispersant. Appendix A to WSL Report LR 448 (OP). Revised February 2007 [Internet resource] https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/915352/002_approval_lr448.pdf (Accessed: 21.12.2021).

20. RD 31.04.24-86. Guidance document. Instructions for the use of oil dispersants OM-6, OM-84 and Corexit 9527. Moskva: CNIIMF, 1987. 8 p. (in Russian).

**Очистка модельных вод от ионов алюминия
сточными водами натронной варки целлюлозы
из плодовых оболочек злаковых культур**

© 2022. С. В. Степанова, к. т. н., доцент,
А. А. Алексеева, к. т. н., доцент,

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68,
e-mail: annank90@mail.ru

Ионы алюминия, содержащиеся в воде, не относятся к ионам с явно выраженным токсическим действием. Растворы солей алюминия отличаются высокой стабильностью, но при постепенном накоплении в организме человека и животных оказывают вредное действие, особенно при наличии дисфункций выделительной системы. Поэтому проблема очистки промышленных стоков и подготовки воды для технических и хозяйственно-питьевых целей с каждым годом приобретает всё большее значение. Авторами изучена возможность применения щелочных сточных вод, образующихся при получении целлюлозы из отходов сельского хозяйства (плодовых оболочек пшеницы, овса и ячменя) натронным способом в качестве реагентов-флокулянтов для очистки сточных вод от загрязнения ионами алюминия. Определены значения pH, при которых происходит наиболее полное осаждение аквагидроксокомплексов алюминия: при применении щелочных сточных вод pH 6,0, а для раствора NaOH – pH 5,0. Показано увеличение скорости осаждения частиц, образующихся при очистке модельных вод от ионов алюминия щелочными реагентами из отходов злаковых культур, и укрупнение образующихся флокулов на 35%. Определено, что по эффективности удаления ионов Al^{3+} из модельных вод из предложенных реагентов не уступает традиционным щелочная сточная вода производства целлюлозы из плодовых оболочек овса (при низких концентрациях ионов Al^{3+} – на 20% возрастает). Очистка вод происходит в результате взаимодействия ионов Al^{3+} с функциональными группами целлюлозы и лигнина, пентозанов и других полисахаридов, а также с непрореагировавшим NaOH, придающим щёлочность реагентам из отходов злаковых культур.

Ключевые слова: ионы алюминия, щелочные сточные воды, флокуляционная очистка.

**Purification of model waters from aluminum ions by wastewater
from the soda pulping of cellulose from the shells of cereals**

© 2022. S. V. Stepanova ORCID: 0000-0003-4831-313X^{*}

A. A. Alekseeva ORCID: 0000-0002-6119-1934^{*}

Kazan National Research Technological University,
68, Karla Marksa St., Kazan, Russia, 420015,
e-mail: annank90@mail.ru

Aluminum ions contained in water do not belong to substances with a pronounced toxic effect. Solutions of aluminum salts are highly stable, but with gradual accumulation in human and animal organisms have a harmful effect, especially in the presence of dysfunctions of the excretory system. Therefore, the problem of industrial wastewater treatment and water treatment for technical and drinking purposes is becoming more and more important every year. The authors have studied the possibility of using alkaline wastewater formed while obtaining cellulose from agricultural waste (shells of wheat, oats, and barley) by the natron method as flocculant reagents for wastewater treatment from contamination with aluminum ions. The pH values at which the most complete deposition of aluminum hydroxocomplexes occurs are determined: when using alkaline wastewater, the pH is 6.0, and for a NaOH solution, the pH is 5.0. An increase in the precipitation rate of particles formed during the purification of model waters from aluminum ions with alkaline reagents from waste cereals and the enlargement of the resulting floccules by 35% is shown. It was determined that the efficiency of removing aluminum ions from the model water from the proposed reagents is not inferior to traditional alkaline wastewater from the production of cellulose from oat husks (at low concentrations of aluminum ions it is 20% higher). Water purification occurs due to the interaction of Al^{3+} ions with the functional groups of lignin and cellulose, pentosans, and other polysaccharides, as well as unreacted NaOH, which gives alkalinity to reagents from waste cereals.

Keywords: aluminum ions, alkaline wastewater, flocculation refinery.

Алюминий является одним из самых распространённых элементов в земной коре. В природные воды алюминий поступает естественным путём при частичном растворении глин и алюмосиликатов и в результате вредных выбросов ряда производств (электротехнической, авиационной, химической и нефтеперерабатывающей промышленности, машиностроения, строительства, оптики, ракетной и атомной техники) с атмосферными осадками или сточными водами. Кроме того, соединения алюминия широко используются в процессах водоочистки и подготовки в качестве коагулянтов.

В загрязнённых стоках с большим содержанием примесей и взвесей растворение в воде солей алюминия проходит быстрее. В водоёмы он попадает в виде взвешенных форм, ионов и коллоидов. Именно ионы и оксиды обладают повышенной токсичностью. Они оказывают губительное влияние на большинство живых организмов, обитающих в природных источниках. Согласно нормам, концентрация Al^{3+} в природных водах не должна превышать $0,5 \text{ мг/дм}^3$. При избыточной концентрации алюминия в воде возникают заболевания неврологического характера, нарушается кальциево-фосфорный обмен, что приводит к снижению выработки гемоглобина. Последствия наступают не сразу в связи с кумулятивным накоплением ионов алюминия в организме человека [1].

Для очистки вод от Al^{3+} применяют различные методы: нейтрализация промывочной воды, обезвреживание промывочных вод с последующим осаждением, электролиз, коагуляция и др. Однако эффективное удаление алюминия из сточной и природной воды может быть достигнуто более тонкими методами очистки.

Наибольшее распространение в практике очистки сточных вод от ионов металлов получил реагентный метод, который включает в себя окислительно-восстановительные реакции, процессы нейтрализации, комплексобразования, осаждения и др. [2–5]. Недостатком реагентных методов является высокая стоимость, обусловленная использованием химических реагентов. Выходом из создавшегося положения может быть использование в качестве источника реагентов сточных вод других производств [6–10].

В качестве реагентов по выведению из стоков коллоидных и взвешенных частиц чаще всего применяются флокулянты, при введении которых резко ускоряется процесс образо-

вания и осаждения хлопьев, увеличивается плотность агрегатов и осадков, расширяется диапазон рН.

Большую группу флокулянтов составляют высокомолекулярные вещества растительного происхождения. К этой группе относят крахмал, декстрин, эфиры целлюлозы, альгинат натрия и гуаровые смолы. Преимущество флокулянтов природного происхождения заключается в отсутствии у них токсических свойств и полной безвредности для организма человека.

Некоторые флокулянты выделяют непосредственно из растений. Эфиры целлюлозы, включая карбоксиметилцеллюлозу, декстрин и другие производные крахмала получают последующей химической переработкой природных продуктов. При переработке получают разнообразные флокулянты с различными функциональными группами, электрическими свойствами и молекулярными массами [11].

Россия является ведущим в мире производителем зерновых культур (пшеница, рожь, ячмень), отходы от производства и переработки в данном секторе значительные в регионах средней полосы. При переработке зерна образуется большое количество отходов (солома, шелуха до 3–5% от общего объёма). Использование отходов сельского хозяйства для очистки сточных вод является актуальной задачей.

В связи с вышеизложенным, в данной работе для извлечения ионов Al^{3+} предложено использовать щелочные сточные воды производства целлюлозы из отходов переработки сельскохозяйственных культур – плодовых оболочек зёрен ячменя (ПОЗЯ), пшеницы (ПОЗП) и овса (ПОЗО), – содержащие в своём составе функциональные группы лигнина и целлюлозы, пентозанов и других полисахаридов, а также непрореагировавший NaOH, придающий щёлочность.

Цель исследования – изучение возможности использования реагентов, полученных из плодовых оболочек злаковых культур, для очистки сточных вод от ионов Al^{3+} .

Материалы и методы исследования

Варку целлюлозы проводили из необработанных отходов однолетних растительных культур: ПОЗЯ, ПОЗП, ПОЗО, средняя влажность которых составляла 3–8%. Способ варки заключался в обработке растительного сырья разбавленным раствором гидроксида натрия при повышенной температуре (соотношение растительных отходов к 20% раствору NaOH

1 : 100 при температуре 100 °С и времени выдержки 60 мин) [12].

Эксперименты по очистке воды проводили на модельной воде (МВ) с концентрацией ионов Al^{3+} 1, 10, 25, 50 и 100 мг/дм³. В качестве источника ионов Al^{3+} использовали алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Эксперимент осуществляли следующим образом: в стакан с МВ 50 см³, помещённый на магнитную мешалку, добавляли щелочные сточные воды натронной варки целлюлозы из плодовых оболочек злаковых культур (ПОЗК) при этом контролировали рН (электроды погружали в стакан). Эксперимент проводили в трёхкратной повторности, совокупность результатов исследуемых измерений обрабатывали с помощью программы Microsoft Excel. После очистки МВ замеряли изменение диаметра образующихся флокулов на приборе Horiba LA950, принцип работы которого основан на рассеивании и детектировании отражённого/преломлённого лазерного света красного и синего спектров (650 и 405 нм) в соответствии с ISO 13320-1.

Измерение значения химического потребления кислорода (ХПК) для определения содержания органических веществ проводили фотометрическим методом в соответствии с ГОСТ 31859-2012. Погрешность измерений остаточной концентрации ионов алюминия в воде не превышала 3%, ХПК – 5%.

Результаты и обсуждение

Первоначальной задачей исследования являлось получение целлюлозы из ПОЗК согласно методу, предложенному авторами [13], натронным способом.

При натронном способе варки часть щёлочи расходуется на взаимодействие с лигнином, органическими кислотами и оксикислотами, образующимися при распаде пентозанов и других полисахаридов растительного сырья. Компонентный состав растительного

сырья приведён в таблице 1. В результате образовывалось большое количество сточных вод, содержащих щелочной лигнин, остатки целлюлозы, жиры и смолы, а также непрореагировавший NaOH (щелочные сточные воды из ПОЗК имеют среднее значение рН 13,3). Поэтому нами рекомендовано их применение в качестве реагентов для очистки вод, содержащих ионы металлов.

При добавлении к МВ щелочного реагента наблюдалось образование в реакционном сосуде мелкодисперсной фазы, обусловленное получением аквагидроксокомплексов $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$, $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$, $[Al(H_2O)_3(OH)_3]$, $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$. Содержимое отстаивалось в течение 20 мин. Для сравнения применялся 20%-ный раствор NaOH.

Известно, что образующийся $Al(OH)_3$ устойчив в области рН от 5,2 до 7,8 [15], поэтому на следующем этапе работы определяли значения рН, при котором происходит наиболее полное осаждение аквагидроксокомплексов алюминия $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, $[Al(H_2O)_3(OH)_3]$: при применении щелочных сточных вод рН 6,0, а для раствора NaOH – рН 5,0.

На рисунке представлена кинетика осаждения флокулов $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$ и $[Al(H_2O)_3(OH)_3]$, образующихся при очистке модельных вод раствором NaOH и щелочными сточными водами производства целлюлозы из ПОЗП. Из рисунка видно, что осаждение частиц протекает быстрее при использовании реагента из ПОЗК за счёт укрупнения частиц аквагидроксокомплексов алюминия, которое возникает в результате взаимодействия ионов Al^{3+} с функциональными группами лигнина и целлюлозы, пентозанов и других полисахаридов, а также с NaOH, придающего щёлочность.

При добавлении раствора NaOH диаметр образующихся частиц составил 16,4; ПОЗП – 25,4; ПОЗЯ – 22,8; ПОЗО – 23,2 мкм.

Далее в работе проводили исследования по очистке МВ от ионов алюминия различной

Таблица 1 / Table 1

Компонентный состав плодовых оболочек зёрен овса, ячменя и пшеницы [14]
Component composition of fruit shells of oats, barley and wheat grains [14]

Компонент, % / Component, %	Плодовые оболочки / Fruit shells		
	зёрен овса of oat grains	зёрен ячменя of barley grains	зёрен пшеницы of wheat grains
Лигнин / Lignin	26,62	18,40	31,53
Целлюлоза / Cellulose	50,43	39,02	44,68
Пентозаны / Pentosans	21,18	40,57	21,79
Зола / Ash	1,77	2,01	2,00

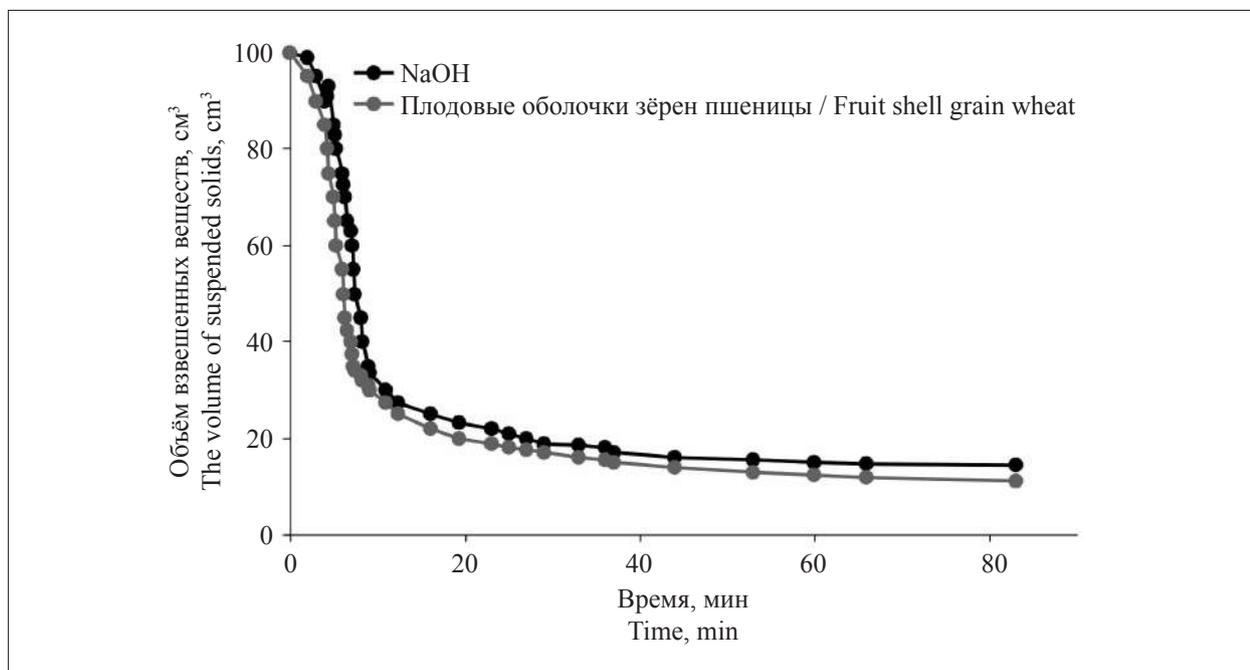


Рис. Кинетика осаждения взвешенных веществ при добавлении щелочных реагентов
Fig. Kinetics of sedimentation of suspended substances with the addition of alkaline reagents

Таблица 2 / Table 2

Результаты очистки от ионов Al^{3+} с использованием щелочных реагентов
 Al^{3+} ion purification results using alkaline reagents

$C_{in},$ мг/дм ³ $C_{in},$ mg/dm ³	$C_{осч.},$ мг/дм ³ $C_{res.},$ mg/dm ³	ХПК, мгО/дм ³ COD, mgO/dm ³	Масса осадка, г/дм ³ Sediment mass, g/dm ³	Эффективность очистки, % Efficiency, %
NaOH				
100	2,7	150,32	0,287	97,26
50	1,3	96,21	0,143	97,35
25	5,0	44,02	0,071	79,94
10	5,4	31,20	0,028	44,64
1	0,5	15,06	0,003	48,17
Реагент из плодовых оболочек зёрен овса / Reagent from fruit shells of oat grains				
100	5,0	103,64	0,610	95,16
50	5,0	51,48	0,486	90,02
25	4,5	27,20	0,235	82,06
10	2,7	10,79	0,181	72,63
1	0,3	1,49	0,162	69,95
Реагент из плодовых оболочек зёрен пшеницы / Reagent from fruit shells of wheat grains				
100	5,0	170,12	0,537	95,04
50	9,2	83,24	0,196	81,70
25	7,4	55,08	0,191	70,22
10	7,5	18,24	0,133	24,52
1	0,9	9,17	0,092	12,20
Реагент из плодовых оболочек зёрен ячменя / Reagent from fruit shells of barley grains				
100	8,0	162,34	0,953	91,96
50	5,3	148,31	0,615	89,49
25	2,4	116,03	0,385	90,58
10	2,3	87,16	0,154	76,89
1	0,6	79,27	0,009	39,20

концентрации щелочными сточными водами получения целлюлозы из ПОЗК. Результаты представлены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что при сравнении результатов очистки вод раствором NaOH и щелочными реагентами эффективность удаления ионов Al^{3+} реагентом из ПОЗО не уступает традиционному. Следует отметить, что предлагаемый реагент более эффективен при концентрациях Al^{3+} от 1 до 25 мг/дм³. Кроме того, при очистке вод реагентом из ПОЗО масса образующегося осадка возрастает с ростом объёма щелочного реагента, содержащего в своем составе не только непрореагировавший NaOH, но высокомолекулярные природные полимеры, которые проявляют свойства флокулянтов, что способствует снижению концентрации поллютанта и значений ХПК. Возможно, что лучший эффект очистки модельных вод от Al^{3+} щелочным реагентом из ПОЗО связан с большим количеством целлюлозы в составе данного отхода по сравнению с ПОЗЯ и ПОЗП. Однако сточные воды с такими параметрами не соответствуют нормативам для сброса в поверхностные водные объекты (СанПин 2.1.5.980-00), поэтому их необходимо доочищать и предварительно разбавлять перед сбросом в канализацию.

Заключение

В ходе проведенного эксперимента показано, что при начальной концентрации ионов алюминия 100 мг/дм³ эффективность очистки СВ при использовании щелочного реагента из ПОЗО достигает 95%, что сопоставимо с традиционным реагентом, при этом степень очистки при меньших концентрациях загрязнителя (1–25 мг/дм³) заметно выше, чем при использовании NaOH. При добавлении щелочного реагента в МВ наблюдалось заметное увеличение размеров флокул (в среднем на 40%) по сравнению с NaOH. Таким образом, использование щелочных сточных вод, образующихся при получении целлюлозы натронным способом из плодовых оболочек зёрен овса, в качестве флокулянта для локальной очистки алюмосодержащих вод, и возможность его альтернативного применения взамен традиционного снижает себестоимость очистки сточных вод, не уменьшая эффективность очистки.

References

1. Aluminum in water: content standards and the impact on human nature [Internet resource] [http://oskada.](http://oskada.ru/analiz-i-kontrol-kachestva-vody/alyuminij-v-vode-normy-soderzhaniya-i-vliyanie-na-cheloveka-prirodu.html)

[ru/analiz-i-kontrol-kachestva-vody/alyuminij-v-vode-normy-soderzhaniya-i-vliyanie-na-cheloveka-prirodu.html](http://oskada.ru/analiz-i-kontrol-kachestva-vody/alyuminij-v-vode-normy-soderzhaniya-i-vliyanie-na-cheloveka-prirodu.html) (Accessed: 30.01.2019).

2. Smirnov D.N., Genkin V.E. Wastewater treatment in metal processing. Moskva: Metallurgiya, 1989. 15 p. (in Russian).

3. Nermen N.M., George F.N., Wan W.K. Removal of heavy metals from wastewater by adsorption and membrane processes: a comparative study // International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering. 2010. V. 4. No. 4. P. 125–130. doi: 10.5281/zenodo.1080125

4. Kovacheva-Ninova V. Electrochemical treatment of mine waste waters containing heavy metal ions // Mining and Mineral Processing, Sofia. 2003. V. 46. Part II. P. 215–220. doi: 10.1002/jccs.201600266

5. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // Journal of Environmental Management. 2011. No. 92. P. 407–418. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011

6. Fazullin D.D., Stepanova S.V., Shaikhiev I.G., Mavrin G.V. Investigation of the treatment from ions of heavy metals with wastewater of pulp production technology from husk of grain varieties // Journal of Advanced Research in Dynamical and Control Systems. 2018. V. 10. No. 13. P. 547–552.

7. Shaikhiev I.G., Minlegulova G.A. Wastewater treatment of industrial wastewater with wastewater from other industries // Water and ecology: problems and solutions. 2008. V. 3. No. 36. P. 3–13 (in Russian).

8. Minligulova G.A., Shaikhiev I.G. Investigation of wastewater treatment, containing heavy metal ions, by wastewater from petrochemical industries // Vestnik Kazan Technological University. 2011. V. 6. P. 166–171 (in Russian).

9. Koganovsky A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Marutovsky R.M., Roda I.G. Wastewater treatment and use in industry. Moskva: Chemistry, 1983. 288 p. (in Russian).

10. Vaysman Y.I., Glushankova I.S., Shirinkina E.S., Davletova S.F. Method for processing lignin-containing wastes from the paper industry to produce sorbents for wastewater treatment // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 3. P. 93–99. doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-093-099

11. Veytser Y.I., Mints D.M. High molecular weight flocculants in water purification processes. Moskva: Stroyizdat, 1975. 191 p. (in Russian).

12. Alekseeva A.A., Stepanova S.V., Orlov D.V. Water purification from metal ions with reagents from plant waste of cereal crops of the Republic of Tatarstan // Stroitelstvo i tekhnogennaya bezopasnost. 2019. No. 17 (69). P. 103–110 (in Russian).

13. Kondalenko O.A., Stepanova S.V., Shaikhiev I.G. Receiving cellulose from barley waste // Research Journal of International Studies. 2013. V. 5 (12). No. 3. P. 116–118.

14. Chemist's Handbook 21. Chemistry and Chemical Technology [Internet resource] <https://chem21.info/page/007128182204248160108159183061007190004192118109> (Accessed: 13.08.2020) (in Russian).

15. Metals in wastewater: sources, harm, treatment methods [Internet resource] http://ekotsentr.ru/popup_menu.php?id=44 (Accessed: 11.12.2018).

Упрочнение углеродных сорбентов введением минеральных присадок

© 2022. Е. С. Ушакова, к. т. н., доцент,
Л. В. Соловьева, студент,
А. Г. Ушаков, к. т. н., доцент,

Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачёва,
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28,
e-mail: SLilya.httt@mail.ru

Рассмотрены существующие способы упрочнения углеродных сорбентов, среди которых наиболее подробно разобран метод введения минеральных присадок. Исследования проводили с использованием углеродных сорбентов, изготовленных на основе углеродсодержащих отходов – опилок и избыточного активного ила биологических очистных сооружений. Минеральные присадки вводили в состав сорбента на стадии составления смеси, после чего последнюю гранулировали, а полученные гранулы сушили и подвергали процессу пиролиза при 600–650 °С, затем сорбент охлаждали. Введение минеральных присадок оказало существенное влияние на свойства сорбентов: в 2 раза увеличилась зольность и плотность сорбентов в связи с увеличением содержания минеральных примесей, в 2,5 раза увеличилась прочность, уменьшилась сорбционная ёмкость, причём в большей степени уменьшилась влагоёмкость сорбента, что связано с уменьшением количества пор и удельной поверхности сорбента.

Ключевые слова: углеродный сорбент, отходы, упрочнение, нефть.

Strengthening of carbon sorbents by the introduction of mineral additives

© 2022. E. S. Ushakova ORCID: 0000-0002-4583-2690[†]
L. V. Solovyova ORCID: 0000-0003-2040-4072[†]
A. G. Ushakov ORCID: 0000-0002-0252-8031[†]

T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University,
28, Vesennyaya St., Kemerovo, Russia, 650000,
e-mail: SLilya.httt@mail.ru

The existing methods of strengthening carbon sorbents are considered, the method of introducing mineral additives is analyzed in detail. The research was carried out on carbon sorbents made on the basis of carbon-containing waste: sawdust and excess active sludge of biological treatment facilities. Mineral additives were added to the sorbent at the mixture preparation stage, after which the mixture was granulated. Preparing granules were dried and pyrolyzed at 600–650 °C. Hot sorbent were cooled to 200 °C by inert gas (CO₂) and air to room temperature. The introduction of mineral additives in an amount of 4% by weight of the mixture, had a significant influence on the properties of sorbents: a 2-fold increase in the ash content and the density of the sorbents, because of increasing content of mineral impurities (calcium oxide, silica, alumina, iron and magnesium oxides), which have the relative dense lattice structure. Compressive strength rose from 0.40 to 1.02 kg per granule due to the content of tricalcium silicate (for cement) and kaolinite (for clay) increasing. The moisture sorption decreased from 2.1 to 0.54 g/g for sorbent with cement and to 0.03 g/g for clay.

The introduction of cement and clay in the sorbent composition in an amount of 4% by weight of the mixture greatly increases their strength, which can solve the problem of their destruction during water treatment, the collection of oil-products and transportation, reduces the moisture sorption. It is necessary for collecting oil-products from water surface.

But at the same time, the oil capacity of the sorbent decreases to 2.1 g/g for sorbent with cement and to 1.55 g/g for clay. The further research will be aimed at studying ways to increase the sorption capacity of hardened sorbents (modification with organic functional groups; demineralization with acid treatment and so on).

Keywords: carbon sorbent, waste, strengthening, oil.

В результате активной промышленной деятельности наблюдается тенденция уменьшения и ухудшения водных ресурсов Земли, что наносит значительный ущерб как окружающей среде, так и человеку. Негативное влияние загрязнённых вод привело к необходимости разрабатывать экономически выгодные и эффективные методы для их очистки.

В настоящее время широкое распространение получили сорбенты, которые используются для очистки слабоконцентрированных сточных вод и вод, содержащих несколько веществ, а также для дальнейшей рекуперации этих веществ. В качестве сорбентов используются разные природные и искусственные пористые материалы, но наиболее дешёвым и экологически чистым материалом для разработки сорбентов являются органические природные вещества – торф, опилки, сельскохозяйственные отходы (отруби, солома, рисовая шелуха и др.) [1–7].

На кафедре химической технологии твёрдого топлива Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачёва разработаны сорбенты на основе углеродсодержащих отходов угольных, деревообрабатывающих предприятий и активного ила биологических очистных сооружений. Разработанные сорбенты хорошо себя показали при очистке воды от нефти и нефтяных продуктов, но существенным их недостатком оказалась недостаточная прочность, из-за чего каркас углеродного сорбента разрушался [8–10]. Для упрочнения углеродных гранул традиционно используют следующие методы: ведение дополнительных компонентов и высокотемпературные методы упрочнения.

Введение мелассы способствует упрочнению гранул за счёт образования сахара кальция; лигносульфоната – образованию плёнки за счёт высокодисперсных гидратных фаз; дифурфурилиденацетон способен образовывать сетчатые пространственные структуры, что значительно увеличивает прочность и выход углеродного продукта. Также для упрочнения используют минеральные присадки такие, как цемент и глина [11, 12].

Одними из главных характеристик цемента являются его прочность, морозостойкость, водостойкость и коррозионная стойкость.

Главными минералами, определяющими свойства глины, являются: каолит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), монтмориллонит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), иллит ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Каолинит имеет относительно плотное и неподвижное строе-

ние кристаллической решётки с наименьшим расстоянием из закономерно повторяющихся групп ионов. Поэтому он не способен присоединять и удерживать большое количество воды. Содержание каолинита в глине объясняет понижение влагоёмкости и увеличение плотности сорбентов. Монтмориллонит обладает значительной ёмкостью катионного обмена. Его главной особенностью является способность к адсорбции различных ионов, а также к ионному обмену.

Упрочнение гранул высокотемпературными методами осуществляется за счёт осаждения на каркасе сорбента углерода, образующегося при пиролизе жидких или газообразных углеводородов [13].

С учётом преимуществ и недостатков перечисленных методов наиболее перспективным является метод с введением минеральных присадок, так как перечисленные выше материалы-присадки являются легкодоступными и безопасными.

Цель работы – изучение процесса упрочнения углеродных сорбентов на основе отходов деревообрабатывающей промышленности и избыточного активного ила биологических очистных сооружений путём введения минеральных добавок.

Объекты и методы исследования

Процесс изготовления сорбентов включал несколько последовательных стадий. В качестве основного исходного сырья в работе рассматривались углеродсодержащие отходы деревообрабатывающих предприятий – опилки (табл.).

Для грануляции углеродсодержащих отходов деревообрабатывающих предприятий вводили связующий компонент – остаток анаэробного сбраживания избыточного активного ила биологических очистных сооружений, составляющее 80% всей массы смеси для гранулирования (табл. 1). В качестве модифицирующих добавок, которые теоретически должны увеличить прочность исследуемых гранул, добавляли минеральные присадки (цемент или глина) в количестве 2–4 масс.%. Готовую смесь после предварительного перемешивания загружали в гранулятор барабанного типа, где методом окатывания образовывались гранулы.

Сушку гранул проводили в инфракрасном сушильном шкафу. Температура внутри установки поддерживалась на уровне 40–60 °С.

Таблица 1 / Table 1

Характеристика сырья / Characteristics of raw materials

Определяемый параметр Determined parameter	Древесные опилки Sawdust	Кек Cake	Глина Clay	Цемент Cement
Влажность, % / Humidity, %	4,0–6,0	90,0–94,0	2–8	0,1–0,5
Зольность, % / Ash content, %	5–7	34–40	–	–
Плотность, кг/м ³ / Density, kg/m ³	105–117	1190–1210	900–1000	1100–1300
Размер частиц, мм / Particle size, mm	0,5–2,0	–	1–5	0,005–0,050
Выход летучих веществ, % Volatiles output, %	70–80	84–86	–	–
pH единиц / units	–	6,3–7,3	–	–

Примечание: «–» – параметр не определён.
Note: “–” – parameter is not defined.

Высушенные гранулы сортировали для выделения фракции 0,5–1,0 см. Остальные гранулы подвергали разрушению и повторному процессу грануляции.

Для проведения пиролиза гранулы загружали в металлическую реторту диаметром 3 см и длиной 79 см, которую помещали в трубчатую печь и постепенно нагревали до температуры 600 °С. В результате пиролиза гранул из реторты удалялась парогазовая смесь, состоящая из паров воды и смолы, а также таких газообразных веществ, как углеводороды непредельного ряда (группы этилена).

После окончания проведения пиролиза через реторту пропускали CO₂ для мягкого охлаждения сорбента в инертной среде до температуры 200 °С, дальнейшее охлаждение проводили на воздухе [10].

Массовую долю влаги определяли по ГОСТ 12597-67 «Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе», массовую долю золы в сорбенте – по ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твёрдое минеральное. Определение зольности».

Определение плотности сорбентов проводили расчётным методом, зная средний диаметр и массу гранул.

Выход летучих веществ определяли по ГОСТ 55660-2013 «Топливо твёрдое минеральное. Определение выхода летучих веществ».

Прочность на сжатие определяли следующим образом: над гранулой устанавливали пластину, на которую помещали калибровочные гири, постепенно увеличивая их массу до момента разрушения каркаса сорбента. Сумма масс всех гирь и представляла собой значение «прочности на сжатие». Для определения среднего значения показателя анализу подвергали не менее 25 образцов.

Влагоёмкость и нефтеёмкость определяли по величине массы поглощённой воды или

нефти. Для этого измеряли массу исходного сорбента и массу сорбента после 15 мин нахождения в воде или нефти. Полученные данные подставляли в формулу:

$$W_{\max} = \frac{m_c - m_{c_0}}{m_{c_0}},$$

где m_c – масса сорбента после 15 мин впитывания воды или нефти, г; m_{c_0} – масса исходного сорбента, г.

Для определения среднего значения показателя анализу подвергали не менее 15 образцов.

Результаты и обсуждение

Как показали эксперименты, в случае использования в качестве добавки цемента, смесь становилась сыпучеобразной, из-за чего процесс грануляции становился затруднительным. Причина указанного явления заключается в понижении влажности смеси из-за увеличения содержания сухого составляющего. Для того, чтобы происходило дальнейшее гранулообразование, необходимо было добавлять дополнительное количество связующего компонента и/или воды для повышения влажности смеси.

В остальном процесс окатывания с цементом и глиной был идентичен, а гранулы и сорбенты с присадками внешне не отличались от исходных сорбентов.

Влажность сорбентов с глиной (табл. 2) понизилась из-за содержания в глине каолинита, который не способен присоединять и удерживать большое количество воды.

При проведении опытов было выявлено, что зола, полученная из сорбентов с глиной, в отличие от золы из исходных сорбентов держала первоначальную форму, но при прикосновении разрушалась. Это можно объяснить способностью компонентов глины при тер-

Таблица 2 / Table 2

Усреднённые характеристики сорбентов / Average parameter of the sorbent

Определяемый параметр Determined parameter	Сорбент без минеральных присадок / Sorbent without additives	Сорбент с 4% цемента Sorbent with 4% cement	Сорбент с 4% глины Sorbent with 4% clay
Влажность, % / Humidity, %	2,0±0,2	1,9±0,3	1,1±0,2
Зольность, % / Ash content, %	22,4±0,2	46,5±1,2	57,4±1,0
Плотность, кг/м ³ / Density, kg/m ³	195±2	312±5	516±4
Выход летучих веществ, % Volatiles output, %	35,2±1,2	45,2±0,9	14,7±0,3
Прочность на сжатие, кг/гранула Compressive strength sorbents, kg/granule	0,4±0,10	1,0±0,3	1,0±0,3
Нефтеёмкость, г/г / Oil capacity, g/g	3,5±0,3	2,1±0,2	1,60±0,10
Влагоёмкость, г/г / Water capacity, g/g	2,1±0,3	0,54±0,10	0,030±0,002

мической обработке спекаться и формировать единый керамический слиток, устойчивый к проникновению влаги и деформациям. Также сорбенты с глиной после термообработки приобретали красноватый цвет, который имела используемая глина. Данный эффект наблюдался из-за наличия в составе глины Fe₂O₃.

Из полученных результатов (табл. 2) видно, что зольность сорбентов с минеральными присадками, в отличие от исходных сорбентов, повысилась, так как содержание минеральных примесей увеличилось из-за добавления цемента или глины, в составе которых имеются: оксид кальция, диоксид кремния, глинозём, оксид железа и оксид магния.

При добавлении минеральных присадок плотность сорбентов увеличивается (табл. 2) из-за повышения содержания минеральных соединений, которые имеют относительно плотное строение кристаллической решётки, что также уменьшает пористость исходных сорбентов.

Значительное снижение выхода летучих веществ у сорбентов с глиной (табл. 2) связано с тем, что при температуре 900–1000 °С происходит перестройка решётки минералов, которая заключается в разрыве слоя кремнекислородных тетраэдров и частичном повышении координационного числа ионов Al³⁺ и Mg²⁺, в результате образуются системы изолированных тетраэдров, составляющих основу муллитовой структуры. Таким образом, при термической обработке глины способны связывать летучие вещества.

При исследовании прочности исходные сорбенты после достижения максимальной нагрузки рассыпались до состояния пыли, сорбенты с глиной или цементом при этом разрушались до кусочков. Набор прочности у модифицированных сорбентов обусловлен

повышением их плотности, а также содержанием трёхкальциевого силиката в цементе и каолинита в глине (табл. 2).

При определении влагоёмкости исходных сорбентов наблюдалось отшелушивание частичек сорбента в виде пыли, которая плавала на поверхности воды, чего не происходило с сорбентами, в составе которых имелись минеральные присадки.

Влагоёмкость и нефтеёмкость сорбентов с минеральными присадками уменьшается из-за повышения их плотности, следствием чего является снижение количества пор (табл. 2).

Заключение

В ходе проведённого исследования установлено, что введение цемента и глины в состав сорбента в количестве 4% от массы смеси значительно увеличивает его прочность, что может решить проблему разрушения при очистке вод, сборе нефти и нефтепродуктов и транспортировке, уменьшает влагоёмкость нефтесорбента, что полезно при сборе нефти и нефтепродуктов с водной поверхности. Но при этом уменьшается и нефтеёмкость сорбента, для восстановления которой необходимо применять дополнительные меры: модифицирование сорбента функциональными группами, проведение деминерализации обработкой кислотами.

References

1. Stepanova E.V., Chaplina T.O. Modeling of oil spills on the water surface and a method for eliminating surface contamination with hydrocarbons using sheep wool // Theoretical and Applied Ecology. 2015. No. 2. P. 86–93 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-2-042-086-093

2. Weissman Ya.I., Glushankova I.S., Shirinkina E.S., Davletova S.F. Method for processing lignin-containing waste from the pulp and paper industry to obtain sorbents for wastewater treatment // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 3. P. 93–99 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-093-099
3. Abit K.E., Carlsen L., Nurzhanova A.A., Nauryzbaev M.K. Activated carbons from miscanthus straw for cleaning water bodies in Kazakhstan // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2019. No. 21. P. 259–267. doi: 10.18324/ectj867
4. Wang B., Sun Y., Sun R. Fractional and structural characterization of lignin and its modification as biosorbents for efficient removal of chromium from wastewater: a review // *Journal of Leather Science and Engineering*. 2019. V. 1 (1). Article No. 5. doi: 10.1186/s42825-019-0003-y
5. Gallios G.P., Tolkou A.K., Katsoyiannis I.A., Stefusova K., Vaclavikova M., Deliyanni E.A. Adsorption of arsenate by nano scaled activated carbon modified by iron and manganese oxides // *Sustainability*. 2017. V. 9. No. 10. Article No. 1684. doi: 10.3390/su9101684
6. Abbas M., Kaddour S., Trari M. Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. No. 20. P. 745–751. doi: 10.1016/j.jiec.2013.06.030
7. Papurello D., Gandiglio M., Kafashan J., Lanzini A. Biogas purification: a comparison of adsorption performance in D4 siloxane removal between commercial activated carbons and waste wood-derived char using isotherm equations // *Processes*. 2019. V. 7. No. 10. Article No. 774. doi: 10.3390/pr7100774
8. Sveshnikova E.S. Obtaining oil sorbents from renewable agricultural raw materials // *Izvestiya Saratovskogo universiteta. New series. Chemistry series. Biology. Ecology*. 2018. No. 4. P. 390–392 (in Russian). doi: 10.18500/1816-9775-2018-18-4-390-392
9. Ushakova E.S., Ushakov A.G., Solovieva L.V. Influence of the hydrophobization process on the properties of magnetic carbon sorbents // *South Siberian scientific Bulletin*. 2020. No. 1. P. 39–44 (in Russian). doi: 10.25699/SSSB.2020.29.56924
10. Ushakova E.S., Kvashevaya E.A., Ushakov A.G. Innovative environment-saving technology using magnetic sorbents based on carbon-containing waste from coal // *E3S Web of Conferences. IIIrd International Innovative Mining Symposium*. 2018. V. 41. Article No. 02004. doi: 10.1051/e3sconf/20184102004
11. Ghaedia M., Montazerzohoria M., Saidib H., Rajabic M. Chemical modification of activated carbon and its application for solid phase extraction of copper(II) and iron(III) ions // *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*. 2014. No. 1. P. 50–61. doi: 10.22036/abcr.2014.5968
12. Ostrovsky V.S., Starichenko N.S. Change of properties of coal pitches by additives // *Chemistry*. 2018. No. 1. P. 22–31 (in Russian). doi: 10.3103/S1068364X18010052
13. Staroverov E.N. Method of modification of carbon fibers and carbon nanotubes // *Patent RU 2578283 C1. Application: 2015106734/05, 2015.02.26. Date of publication: 27.03.2017 (in Russian)*.

Утилизация лигносульфонатов с получением композиционных строительных материалов

© 2022. А. Е. Жуланова, аспирант, м. н. с.,
И. С. Глушанкова, д. т. н., профессор,
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29,
e-mail: 79194776224@yandex.ru

Исследована возможность применения отходов целлюлозно-бумажной промышленности – порошкообразных лигносульфонатов – для производства композиционных строительных материалов с использованием в качестве связующего малотоксичной эпоксидной смолы ЭД-20.

Проведённые исследования показали возможность получения композиционных материалов на основе лигносульфонатов и связующего – эпоксидной смолы – ЭД-20. При доле лигносульфонатов 40% полученный композит характеризуется следующими физико-механическими свойствами: водопоглощение – 8,2%; поверхностная прочность – 9,0 МПа; разрушающее напряжение при сжатии – 45,0 МПа; разрушающее напряжение при изгибе – 23,7 МПа.

Сравнительный анализ показал, что по основным эксплуатационным характеристикам полученные в работе материалы не уступают промышленным образцам древесно-стружечных и древесно-эпоксидных плит. Лигноэпоксидные материалы характеризуются более высоким сроком эксплуатации, износостойкостью и могут конкурировать с известными промышленными аналогами.

Ключевые слова: лигносульфонаты, композиционные строительные материалы, эпоксидная смола, водопоглощение, механические свойства.

Utilization of lignosulfonates to obtain composite construction materials

© 2022. А. Е. Zhulanova ORCID: 0000-0002-7733-2279
I. S. Glushankova ORCID: 0000-0003-3376-8000
Perm National Research Polytechnic University,
29, Komsomolsky prospect, Perm, Russia, 614990,
e-mail: 79194776224@yandex.ru

When cellulose is obtained by the sulfite method, waste cooking solutions are formed-sulfite liquors containing lignosulfonates and their derivatives, the processing and disposal of which is a complex environmental problem for the pulp and paper industry. Lignosulfonates practically do not undergo biological destruction, therefore, the discharge of liquors into the industrial sewerage system leads to disruption of the biological treatment facilities and deterioration of the sanitary and hygienic state of water bodies.

The main way of using waste liquors is their evaporation and/or drying to obtain technical lignosulfonates, which are used as a raw material in various industries. However, the demand for products is well below the production of lignosulfonates, resulting in the accumulation of highly hazardous waste. In this regard, it is important to expand the use of lignosulfonates with the production of marketable products.

At present, the pace of construction is increasing in Russia, and various types of derivative materials are widely used in the production of building composite materials, including lignosulfonates, which can be a promising source of raw material in the production of environmentally friendly composite materials.

The possibility of using powdered lignosulfonates in composite materials using low toxicity ED-20 epoxy resin as a binder was studied.

The conducted studies show the possibility of obtaining composite materials based on lignosulfonates and the epoxy resin ED-20 as a binder. With a proportion of lignosulfonates 40%, the resulting composite effect is manifested by the physical and mechanical properties: water absorption – 8.2%; surface strength – 9.0 МПа; total stress during compression – 45.0 МПа; total bending stress – 23.7 МПа.

A comparative analysis was carried out, which showed that, by inheritance, the characteristics are manifested in work that is not inferior to industrial samples of chipboard and wood-epoxy boards. The production of lignoepoxy materials is characterized by a higher service life, corrosion resistance and can compete with the production of industrial analogues.

Keywords: lignosulfonates, composite building materials, epoxy resin, water absorption, mechanical properties.

В целлюлозно-бумажной промышленности при получении целлюлозы кислотными методами (сульфитный, бисульфитный, нейтрально-сульфитный), в процессе варки в варочный раствор – сульфитный щёлок переходят лигнин в виде лигносульфонатов и их производных, гемицеллюлозы, водорастворимые и экстрактивные вещества. Состав сульфитных щёлоков может быть разделён на биохимически утилизируемые (моносахариды, уксусная кислота) и трудноокисляемые биорезистентные – лигносульфонаты. При этом доля лигносульфонатов в сульфитных щёлоках достигает от 30–37% (при получении целлюлозы из древесины лиственных пород деревьев) до 55–60% (при получении целлюлозы из древесины хвойных пород) [1]. Удельный объём образования сульфитных щёлоков зависит от производительности предприятия и в среднем составляет 6–8 м³/т целлюлозы.

Утилизация и обезвреживание сульфитных щёлоков остаётся одной из сложно решаемых экологических и технологических проблем целлюлозно-бумажной промышленности России.

Лигнин и лигносульфонаты практически не подвергаются биологической деструкции. Отведение щёлоков совместно с производственными сточными водами на биологические очистные сооружения приводит к нарушению их работы, значительному снижению эффективности очистки сточных вод, загрязнению объектов гидросферы.

В настоящее время основным способом утилизации отработанных щёлоков является их упаривание и/или сушка с получением технических лигносульфонатов.

Лигносульфонаты находят применение в литейном производстве [2], в сельском хозяйстве при получении кормов и удобрений [3, 4], в нефтяной промышленности [5–7], также известно применение лигносульфонатов в качестве антипиренов [8] и углеродных сорбентов [9].

Использование лигносульфонатов в качестве различных продуктов требует их дополнительной модификации, сопровождается усложнением процессов их переработки, что часто технологически и экономически нецелесообразно.

Следует отметить, что спрос на продукты, в состав которых входят лигносульфонаты, значительно ниже объёмов их образования, что приводит к накоплению лигносульфонатов в окружающей среде (ОС), вызывая длительное негативное воздействие на ОС. В этой

связи актуально расширение областей использования лигносульфонатов с получением товарных продуктов.

В настоящее время в России возрастают темпы строительства. В производство строительных материалов широко вовлекаются различные отходы, в том числе лигносульфонаты, которые используются в строительной индустрии в качестве пластификаторов строительных смесей [10], диспергаторов при производстве пигментов и красителей [11], стабилизаторов эмульсий [12], связующего компонента в производстве композиционных материалов (древесно-стружечных и древесно-волоконистых плит) [13] и др.

Композиционный материал представляет собой смесь дисперсного наполнителя и связующего. При производстве композиционных материалов чаще всего в качестве связующего применяют фенолформальдегидные и карбамидформальдегидные смолы. Известно, что получение и применение композиционных материалов на основе этих смол сопровождается эмиссиями токсичных компонентов в объекты ОС (фенол, формальдегид), поэтому актуальным является разработка способов получения экологически безопасных композиционных строительных материалов с использованием менее опасного связующего.

В настоящее время в производстве строительных материалов всё более широкое применение в качестве связующего находят эпоксидные смолы. Композиты на основе эпоксидных смол характеризуются высокой прочностью, химической стойкостью, малой проницаемостью по отношению к газам и жидкостям, высокой износостойкостью [14].

Отверждённая эпоксидная смола не токсична и не выделяет загрязняющих веществ в ОС, что особенно актуально при получении экологически безопасных композиционных материалов.

Производство композиционных материалов с использованием в качестве связующего эпоксидных смол близко к технологиям получения традиционных бетонов. Это обусловлено наличием дисперсного наполнителя, обеспечивающего высокие степени наполнения (до 90–95 масс.%), сходством процессов его смешения со связующими и методов формования.

Анализ научно-технической информации и патентный поиск показал, что эпоксидные смолы находят применение в качестве связующего при получении композиционных материалов на основе техногенных, сельскохозяйственных, органических и других отходов

[15–17]. Порошкообразные лигносульфонаты могут быть применены при получении композиционных материалов с использованием в качестве связующего эпоксидных смол. Разработка способов получения композиционных материалов на основе лигносульфонатов позволит увеличить как объёмы сбыта отходов, так и создать новые экологически безопасные строительные материалы.

Цель работы – исследование возможности получения композиционных биорезистентных строительных материалов на основе лигносульфонатов.

Объекты и методы исследования

В исследовании использовали порошкообразные лигносульфонаты производства АО «Соликамскбумпром», представляющие собой натриевые соли лигносульфоновых кислот, образующиеся в результате сушки отработанных бисульфитных щелоков. Физико-химические свойства лигносульфонатов, согласно ТУ 2455-028-00279580-2014, представлены в таблице 1.

В качестве связующего использовали эпоксидную смолу марки ЭД-20, с содержанием эпоксидных групп 19–22%. Отверждение эпоксидных материалов проводили широко используемым в практике производства композиционных материалов полиэтиленполиамином (ПЭПА).

Образцы композиций готовили путём тщательного смешивания порошкообразных лигносульфонатов и эпоксидной смолы, затем порционно вводили отвердитель. Процесс проводили при постоянном перемешивании. Эпоксидные композиции заливали в формы. Отверждение композиций проводили при 23 °С в течение 24 ч.

Исследовали влияние доли лигносульфонатов на физико-механические свойства полученных образцов композиционных строительных материалов, качество которых контролировали по следующим показателям: водопоглощение (ГОСТ 4650; ISO 62:2008); поверхностная прочность, разрушающее напряжение при сжатии (ГОСТ 4651-2014; ISO604:2002) и при изгибе (ГОСТ Р 57843-2017). Определение показателей проводили в соответствии с требованиями ГОСТ при проведении шести параллельных опытов.

Разрушающее напряжение при сжатии и изгибе образцов определяли на испытательном гидравлическом малогабаритном приборе ПГМ-МГ4. При обработке результатов использовали стандартную программу для статистической обработки данных MS Excel.

Для оценки физико-механических свойств полученных лигноэпоксидных композиций проводили сравнение с известными композиционными материалами, широко используемыми в строительстве: древесно-стружечными плитами первого сорта марки П-А, изготовленными по ГОСТ 10632-2014 и содержащими 30% связующего – фенолформальдегидных смол и 10% модифицирующих добавок и антипиренов, а также древесно-эпоксидными плитами, содержащими 50% наполнителя – измельчённых древесных опилок, свойства которых представлены в работе [18].

Результаты и обсуждение

Для проведения исследований были приготовлены композиции, состав которых представлен в таблице 2. Исследовано влияние доли порошкообразных лигносульфонатов в образцах лигноэпоксидных композиций на их физико-механические свойства (рисунки 1, 2).

Таблица 1 / Table 1
Физико-химические свойства порошкообразных лигносульфонатов
Physicochemical properties of lignosulfonates

Наименование показателей / The name of indicators	Значение показателя / Indicator value
Массовая доля основного вещества, % Mass fraction of the main substance, %	58,0±3,0
Массовая доля сухих веществ, % Mass fraction of dry substances, %	92±5
Массовая доля золы к массе сухих веществ, % Mass fraction of ash to mass of dry substances, %	25,0±1,3
рН водной вытяжки / pH of the aqueous extract	4,6±0,3
Плотность, кг/м ³ / Density, kg/m ³	450±23
Температура самовоспламенения, °С Autoignition temperature, °С	490±25

Анализ полученных данных показал, что при получении эпоксидных композиций доля лигносульфонатов не должна превышать 40%, так как при более высоком содержании резко снижаются физико-механические характеристики полученных композитов. Например, при доле лигносульфонатов 50% прочность на изгиб снижается на 55%.

Проведённые исследования показали возможность получения композиционных материалов на основе лигносульфонатов и связующего – эпоксидной смолы – ЭД-20.

При доле лигносульфонатов – 40% полученный композит характеризуется следующими физико-механическими свойствами: водопоглощение – 8,2%; поверхностная прочность – 9,0 МПа; разрушающее напряжение при сжатии – 45,0 МПа; разрушающее напряжение при изгибе – 23,7 МПа.

Проведён сравнительный анализ свойств полученных лигноэпоксидных композиций с известными композиционными строительными материалами – древесно-стружечными плитами первого сорта марки П-А (ГОСТ 10632-2014) и древесно-эпоксидными композициями. Сравнение свойств материалов проводили по показателям: водопоглощение и прочность на изгиб. Полученные результаты сравнительного анализа представлены в таблице 3.

Установлено, что водопоглощение лигноэпоксидной композиции в 6 раз ниже, чем для древесно-стружечной плиты и в 2,8 раза – для древесно-эпоксидного композита.

Физико-механические свойства полученной композиции, определённые по показателю прочность на изгиб (табл. 3), сравнимы с промышленным образцом древесно-стружечной плиты и значительно превышают прочность

Таблица 2 / Table 2

Состав полученных образцов композиционных материалов на основе технических порошкообразных лигносульфонатов (ПЛСТ) / The composition of the obtained samples of composite materials based on powdered lignosulfonates (PLST)

№ No.	Наполнитель (ПЛСТ), масс. % Filler (PLST), mass. %	Связующее (ЭД-20), масс. % Binder (ED-20), mass. %	Отвердитель (ПЭПА), масс. % Hardener (PEP), mass. %
1	0	100±5	10,0±0,5
2	15,0±0,8	85±5	8,5±0,5
3	20,0±0,8	80±5	8,0±0,5
4	30,0±0,8	70±5	7,0±0,5
5	40,0±0,8	60±5	6,0±0,5
6	50,0±0,8	50±5	5,0±0,5

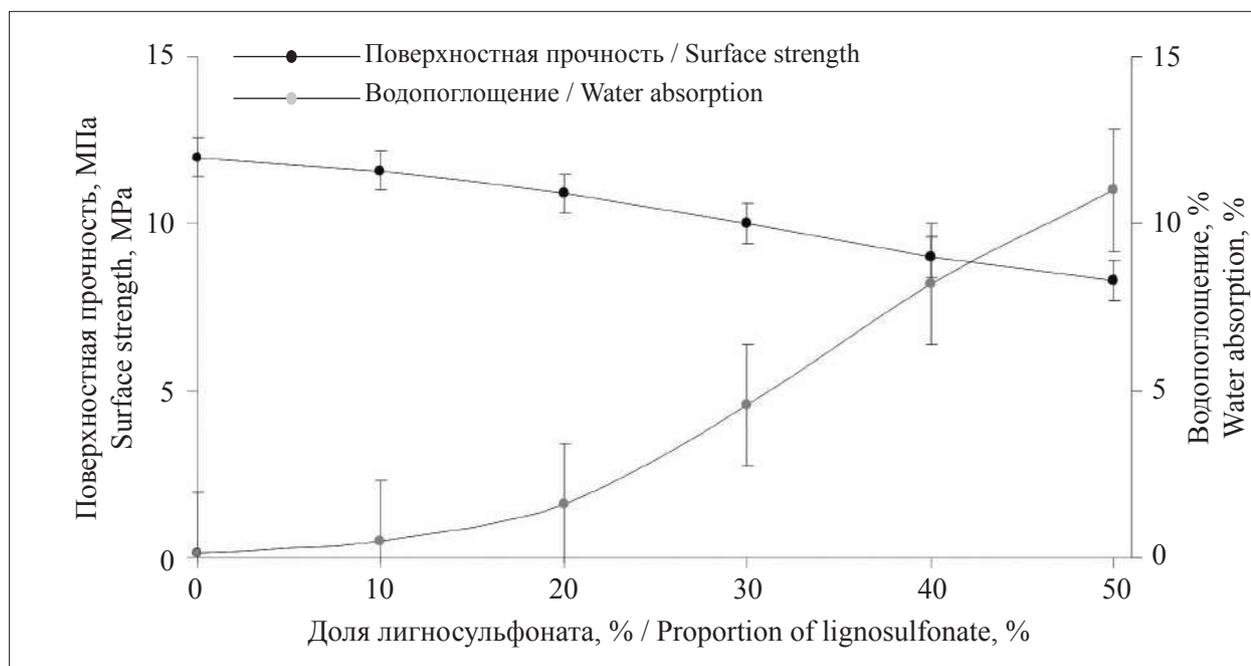


Рис. 1. Зависимость поверхностной прочности и водопоглощения от доли лигносульфонатов
Fig. 1. Dependence of surface strength and water absorption on the proportion of lignosulfonates

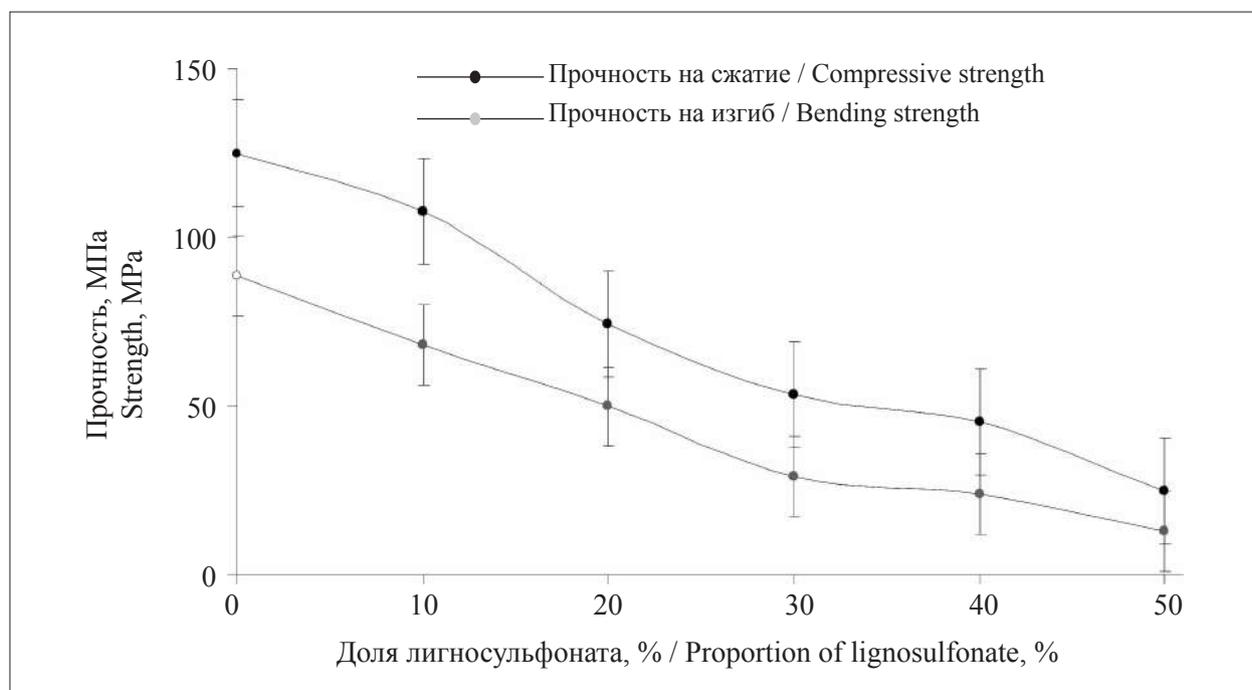


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие и прочности на изгиб от доли лигносульфонатов
 Fig. 2. Compressive strength and flexural strength versus the fraction of lignosulfonates

Таблица 3 / Table 3

Сравнительный анализ физико-механических свойств композиционных материалов
 Comparative analysis of physical and mechanical properties of composite materials

Композиционный материал Composite material	Физико-механические свойства образцов Physical and mechanical properties of samples	
	водопоглощение, % water absorption, %	прочность на изгиб, МПа bending strength, MPa
Лигноэпоксидные композиции Lignoepoxide compositions	0,8±0,2	24,0±1,0
Древесно-стружечные плиты (ДСП) Chipboard (Chb)	4,8±0,2	27,0±1,0
Древесно-эпоксидные композиции (ДЭК) Wood-epoxy compositions (WEC)	2,0±0,2	3,0±1,0

на изгиб древесно-эпоксидной композиции (в 8 раз).

Анализ свойств полученных лигноэпоксидных композиций показал, что материал обладает лёгкостью, низким водопоглощением, прочностью и биорезистентностью, что позволяет полагать о возможности их использования в строительстве для внутренней и наружной облицовки стен зданий и сооружений, а также в качестве напольного покрытия, террасной доски и др.

В отличие от изготовления древесно-стружечных плит использование в качестве наполнителя порошкообразных мелкодисперсных лигносульфонатов исключает стадии предварительной подготовки древесного наполнителя: сортировки, измельчения, сепарации,

сушки, что значительно упрощает процесс производства композиционного материала.

Следует отметить, что стоимость эпоксидного связующего несколько выше по сравнению с фенолформальдегидными смолами, но использование в качестве наполнителя отходов, долговечность, низкая токсичность и водопроницаемость, экологичность и пожаробезопасность материалов обеспечивают экономическую целесообразность их применения в промышленности.

Выводы

1. Установлена возможность получения композиционных экологически безопасных

строительных материалов на основе лигно-сульфонатов и связующего – эпоксидной смолы ЭД-20.

2. Определено оптимальное содержание лигносульфонатов в составе эпоксидной композиции – 40 масс.%

3. Проведённые исследования показали принципиальную возможность получения экологически безопасных строительных плит на основе порошкообразных лигносульфонатов и эпоксидной смолы, что позволит расширить области применения лигносульфонатов, а также снизить экологическую нагрузку целлюлозно-бумажного производства за счёт увеличения количества используемых лигнинсодержащих отходов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90032.

References

1. Sapotnitskiy S.A. Use of sulfite liquors. Moskva: Forestryindustry, 1981. 224 p. (in Russian).
2. Shelontsev V.A., Gorichev I.G., Kuzin A.V., Eliseeva E.A. Technical lignosulfonates effect on weld corrosion in a coal-water slurry // Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences. 2019. No. 86. P. 89–98. doi: 10.18698/1812-3368-2019-5-89-98
3. Reyes D.C., Annis S.L., Rivera S.A., Leon-Tinoco A.Y., Wu C., Perkins L.B., Perry J.J., Ma Z.X., Knight C.W., Castillo M.S., Romero J.J. In vitro screening of technical lignin to determine their potential as hay preservatives // Journal of Dairy Science. 2020. No. 7. P. 6114–6134. doi: 10.3168/jds.2019-17764
4. Cieschi M.T., Benedicto A., Hernández-Apaolaza L., Lucena J.J. EDTA shuttle effect vs. lignosulfonate direct effect providing Zn to navy bean plants (*Phaseolus vulgaris* L. ‘Negro Polo’) in a calcareous soil // Front. Plant Sci. 2016. V. 7. P. 1–12. doi: 10.3389/fpls.2016.017672016
5. Chen G., Zhang J., Yang N.-W., Ma Y.F. The evaluation of sodiumhydroxymethyl lignosulfonate as an ecofriendly drilling fluid additive // Petroleum Science and Technology. 2014. No. 32. P. 1816–1823. doi: 10.1080/10916466.2011.64291
6. Zhuravlev I.S., Vurasko A.V., Stoyanov O.V. Chemical modification of lignosulfonates to increase binding properties // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2014. No. 15. P. 37–39 (in Russian).
7. Teptereva G.A., Loginova M.S., Konesev V.G. Spectrophotometric characteristics of lignosulfonates of

various production methods // Neftegazovoye delo. 2018. No. 5. P. 90–114 (in Russian).

8. Angelini S., Barrio A., Cerruti P., Scarinzi G., Garcia-Jaca J., Savy D., Piccolo A., Malinconico M. Lignosulfonates as fire retardants in wood flour-based particleboards // International Journal of Polymer Science. 2019. Article No. 10 (in Russian). doi: 10.1155/2019/6178163

9. Vaysman Y.I., Glushankova I.S., Shirinkina E.S., Davletova S.F. Method for processing lignin-containing wastes from the paper industry to produce sorbents for wastewater treatment // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 3. P. 93–99 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-093-099

10. Arpitha D., Sudarshan V.J., Thilak Kumar Y.T., Rajasekaran C. Influence of superplasticizers on blended cement and their effect on flow characteristics by incorporating PGBS as partial replacement for fine // Lecture Notes in Civil Engineering. International Conference on Advanced Research and Innovations in Civil Engineering. 2019. V. 83. P. 471–480. doi: 10.1007/978-981-15-5644-9_35

11. Sysoyev A.K., Charukhina V.A. Influence of lignosulfonate on the basic physical and mechanical properties of pigmented gypsum // Inzhenernyy vestnik Dona. 2017. No. 3. P. 1–13 (in Russian).

12. Ruwoldt J., Planque J., Øye G. Lignosulfonate salt tolerance and the effect on emulsion stability // ACS Omega. 2020. No. 25. P. 15007–15015. doi: 10.1021/acsomega.0c00616

13. Deyneko I.P. Utilization of lignins: achievements, problems, prospects // Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 2012. No. 1. P. 5–20 (in Russian).

14. Kovaleva E.G., Radoutsky V.Yu. Epoxy polymers in construction: problems and prospects // Vestnik BSTU im. V.G. Shukhov. 2011. No. 2. P. 39–42 (in Russian).

15. Sorokin V.V., Sharapov O.N., Shun'kin N.M., Kiryushina N.Yu. New polymer compositions based on epoxy resin filled with man-made waste // Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova. 2019. No. 6. P. 8–13 (in Russian). doi: 10.34031/article_5cfe59014559c5.13817036

16. Chelyshev I.A., Panova L.G. The use of crop production methods as fillers of polymer compositions // Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2016. No. 1. P. 41–46 (in Russian).

17. Maysuradze N.V., Abdrakhmanova L.A. Filling of epoxy compositions with dispersed organo-inorganic waste // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta. 2015. No. 18. P. 179–181 (in Russian).

18. Yartsev V.P., Kiseleva O.A., Lotts N.S. Epoxy-wood composite // Patent RU 2288929 C1. Application: 2005129416/04, 20.05.2005. Date of publication: 10.12.2006. Bull. 34 (in Russian).

Климатическое моделирование потенциального ареала *Pulsatilla turczaninonii* Kryl. et Serg. (Ranunculaceae) на территории Евразии

© 2022. В. Ф. Зайков¹, аспирант, м. н. с.,
А. В. Ваганов^{1,2}, к. б. н., доцент, А. И. Шмаков¹, д. б. н., профессор,
¹Южно-Сибирский ботанический сад,
Алтайский государственный университет,
656049, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 61,
²Сахалинский филиал Ботанического сада-института ДВО РАН,
693023, Россия, г. Южно-Сахалинск, ул. А. М. Горького, д. 25,
e-mail: vz1703@mail.ru

Вид *Pulsatilla turczaninonii* Kryl. et Serg. является раннецветущим, декоративным растением, которое активно собирается человеком. Благодаря наличию лекарственных свойств у вида, сырьё используется в практике народной медицины. В связи с этим *P. turczaninonii* является редким и внесён в некоторые региональные Красные книги Российской Федерации. Исследование фондов ведущих Гербариев Евразии (LE, MW, B, VLA, NS (NSK), ALTB, PE), специальных литературных источников и личных наблюдений авторов в природе, позволило детализировать современный ареал вида. *Pulsatilla turczaninonii* занимает территорию Западной и Восточной Сибири, Дальнего Востока, Китая и Монголии, не выходя за пределы Северной Азии. Методом климатического моделирования на основе данных современного распространения вида и восьми биоклиматических переменных (отсевание коррелирующих переменных произведено в приложении SDMtoolbox) в программе MaxEnt был получен потенциальный ареал *P. turczaninonii*. По индексу AUC тестовой выборки прогнозная модель показала высокое качество интерпретации результата. Значение AUC составило 0,879±0,016. Тест пермутации выявил факторы, которые оказали наибольшее влияние на распределение *P. turczaninonii*. Среди этих факторов BIO1 (32,5%) – среднегодовая температура, BIO12 (21,9%) – среднегодовые осадки, BIO15 (16,4%) – сезонность осадков, BIO19 (11,5%) – осадки наиболее холодного квартала, самый низкий показатель – BIO8 (0,4%) – средняя температура наиболее влажного квартала.

Ключевые слова: ареал, Гербарий, климат, моделирование, редкий вид.

Climate modeling of the potential distribution area of *Pulsatilla turczaninonii* Kryl. et Serg. (Ranunculaceae) in Eurasia

© 2022. V. F. Zaykov¹ ORCID: 0000-0003-1641-9458^{*}
A. V. Vaganov^{1,2} ORCID: 0000-0002-7584-5150^{*} A. I. Shmakov¹ ORCID: 0000-0002-1052-4575^{*}
¹South-Siberian Botanical Garden, Altai State University,
61, Prospekt Lenina, Barnaul, Russia, 656049,
²Sakhalin Branch of the Botanical Garden Institute of the Far Eastern Branch
of the Russian Academy of Sciences,
25, Gorkogo St., Yuzhno-Sakhalinsk, Russia, 693023,
e-mail: vz1703@mail.ru

Pulsatilla turczaninonii Kryl. et Serg. is an early flowering, ornamental plant species collected actively by people. Due to the medicinal properties of the species, the raw material is used in traditional medicine. In this regard, *P. turczaninonii* is rare and is listed in some regional Red Data Books of the Russian Federation. A study of the funds of the leading Eurasian Herbaria (LE, MW, B, VLA, NS (NSK), ALTB, PE), special literary sources and personal observations of the authors in nature made it possible to detail the current distribution area of the species. *Pulsatilla turczaninonii* occupies the territory of Western and Eastern Siberia, the Far East, China and Mongolia, without going beyond the borders of North Asia. The potential area of *P. turczaninonii* was obtained using the climate modeling method based on the data of the modern distribution of the species and eight bioclimatic variables (screening out correlated variables was done in the SDMtoolbox application) in the MaxEnt program. According to the AUC index of the test sample, the predictive

model showed high quality of the result interpretation. The AUC value was 0.879 ± 0.016 . The permutation test revealed the factors with the greatest influence on the distribution of *P. turczaninovi*. The most important factors were: BIO1 (32.5%) – an average annual temperature, BIO12 (21.9%) – an average annual precipitation, BIO15 (16.1%) – a precipitation seasonality, BIO19 (11.5%) – a precipitation of the coldest quarter, the lowest factor was BIO8 (0.4%) – an average temperature of the wettest quarter.

Keywords: area, Herbarium, climate, modeling, rare species.

Геоинформационные системы помогают сегодня решать ряд важных задач, в том числе в ботанике. Одной из таких задач является оценка пространственного распределения объектов растительного мира. Как отмечается в [1], в настоящее время широко применяется моделирование пространственного распределения видов (экологическая ниша), которое позволяет установить связь местонахождений видов в природе и факторов окружающей среды, тем самым прогнозировать их распространение [2]. Тем не менее, нужно подчеркнуть, что речь идёт лишь о моделировании вероятностного распределения климатических условий, благоприятных для произрастания вида, не учитывая биологические особенности, конкурентные способности вида и прочие факторы.

Существует несколько методов климатического моделирования, таких как BIOCLIM [3], DOMAIN [4], MaxEnt [5, 6] и др. Наиболее эффективный и широко распространённый из перечисленных, как отмечает ряд авторов [1, 5–8], является MaxEnt (Maximum Entropy Species Distribution Modelling). Его важным достоинством является то, что для построения прогнозных карт достаточно лишь наличия участков присутствия вида. Данная возможность позволяет уточнить местонахождение того или иного таксона на территории с труднодоступной местностью.

Программа MaxEnt используется для решения природоохранных задач [1, 9, 10], выявления потенциального распространения инвазивных видов [1, 11, 12], оценки рисков для нативных видов при изменениях окружающей среды [1, 13], картографирования растительности [1, 14], исследования континуальных смен растительных сообществ [1, 15], исторических аспектов формирования биоразнообразия [1, 16], выявления параметров распределения видового богатства [1, 17].

Цель исследования – климатическое моделирование пригодных для расселения местообитаний *Pulsatilla turczaninovi*.

Объекты и методы исследования

Род *Pulsatilla* Mill. имеет голарктический ареал и насчитывает около 35–45 видов, из

которых половина являются эндемичными для отдельных территорий. Представители рода являются раннецветущими, декоративными, а некоторые виды – лекарственными. Ввиду того, что они активно собираются человеком на букеты и как лекарственное сырьё, большая часть представителей рода являются редкими и внесены в Красную книгу Российской Федерации [18], региональные Красные книги страны и некоторых стран Северной Азии. Одним из таких видов является и *Pulsatilla turczaninovi* Kryl. et Serg. (Прострел Турчанинова), описанный П.Н. Крыловым и Л.П. Сергиевской в 1930 г. [19] из степной части Алтайского края. Согласно данным [20–23] и уточнённых сведений по материалам ведущих гербариев Евразии (LE, MW, B, VLA, NS (NSK), ALTB, PE), *P. turczaninovi* представлен на территории Западной и Восточной Сибири, Дальнем Востоке, Китае и Монголии, не выходя сильно за пределы Северной Азии.

Анализ современного ареала *P. turczaninovi* и климатическое моделирование позволит произвести оценку экологических ниш на территории Евразии для установления новых местонахождений редкого вида.

Для подготовки карты распространения исследуемого вида использовали программу DIVA-GIS 7.5 [24] и Google Earth [25]. Моделирование прогнозного распространения вида производили методом максимальной энтропии в программе MaxEnt 4.4.1 [6]. Климатические данные 19 переменных были взяты из базы WORLDCLIM [26] (Bioclimatic variables: BIO1–BIO19: BIO1 – среднегодовая температура; BIO2 – суточные колебания температуры (среднемесячные); BIO3 – изотермальность (BIO1/ BIO7) $\times 100$; BIO4 – сезонность температуры (коэффициент вариации); BIO5 – максимальная температура наиболее тёплого периода; BIO6 – минимальная температура наиболее холодного периода; BIO7 – среднегодовая амплитуда колебания температуры (BIO5 – BIO6); BIO8 – средняя температура наиболее влажного квартала; BIO9 – средняя температура наиболее сухого квартала; BIO10 – средняя температура наиболее тёплого квартала; BIO11 – средняя температура наиболее

холодного квартала; BIO12 – среднегодовые осадки; BIO13 – осадки наиболее влажного периода; BIO14 – осадки наиболее сухого периода; BIO15 – сезонность осадков (коэффициент вариации); BIO16 – осадки наиболее влажного квартала; BIO17 – осадки наиболее сухого квартала; BIO18 – осадки наиболее тёплого квартала; BIO19 – осадки наиболее холодного квартала) за временной интервал с 1950 по 2000 гг., использовали климатическую модель с разрешением 2,5 arc-minutes (5 км на пиксель). Оценку вклада климатических параметров для моделирования производили по показателю «permutation importance» [6]. Произведена оценка вклада каждой переменной по «jackknife test» [5].

При работе с MaxEnt использовали следующие настройки: логистический выходной формат, 25% точек использовали как тестовую выборку, 75% – как обучающую. Оставшиеся настройки по умолчанию. Полученная модель в программе MaxEnt была спроецирована на карту, построенную с помощью программы DIVA-GIS.

Данные о распространении *P. turczaninonii* выявлены на основе этикеточных данных гербарных коллекций (LE, MW, B, VLA, NS (NSK), ALTB, PE). Данные о геопривязках с Гербариев MW, PE, B и NS(NSK) выгружены в формате Darwin Core с ресурса GBIF (Global Biodiversity Information Facility, www.gbif.org) [27]. Всего было учтено 122 участка местонахождения вида с геопривязками. Не использовались повторы координат. Определение вида произведено авторами.

Территория для моделирования прогнозного ареала *P. turczaninonii* в среде MaxEnt была выбрана шире, чем ареал обитания вида и ограничена следующим диапазоном координат Северной Азии: 63–142 в. д., 28–71 с. ш.

Между биоклиматическими переменными существует корреляция, способная исказить оценку вклада той или иной переменной в модель [28–30], в связи с чем в анализ были включены восемь биоклиматических переменных, корреляция между которыми не превышала значение 0,7. Высокоррелированные переменные выявлены с помощью программы SDMtoolbox [29], являющейся приложением к программе ArcGIS 10.5. Приложение позволяет также улучшить данные о присутствии (участки местонахождений).

Результаты и обсуждение

Обобщённые данные о распространении *P. turczaninonii* в 122 локациях позволили

детализировать и уточнить современное распространение вида на территории Евразии (рис. 1, см. цв. вкладку V).

По индексу AUC тестовой выборки прогнозная модель показала высокое качество интерпретации результата (рис. 2, см. цв. вкладку V). Значение AUC для *P. turczaninonii* составило $0,879 \pm 0,016$ (рис. 2б) (коэффициент оmissии + 0,04; кумулятивный порог + 1,6). На графике «а» – по оси ординат – фракционное значение, по оси абсцисс – кумулятивный порог (тестовая выборка – бирюзовая кривая, обучающая выборка – синяя кривая, исходные данные – красная кривая, предсказанная эмиссия – чёрная прямая), на графике «б» – по оси ординат – чувствительность, по оси абсцисс – специфичность (тестовая выборка – синяя кривая, обучающая выборка – красная кривая, случайное предсказание – чёрная прямая). На рисунке 2а можно увидеть, что тестовая кривая и обучающая кривая не совпадают со случайным предсказанием (чёрная прямая), что свидетельствует о достаточной ожидаемой способности полученной модели. Пороговое значение для 10 перцентилей обучающей выборки составило 0,337. Полученная модель прогнозного распространения вида в MaxEnt представлена на рисунке 3 (см. цв. вкладку VI), далее она была импортирована в DIVA-GIS (рис. 4, см. цв. вкладку VI).

Тест пермутации позволил выявить факторы, которые оказали наибольшее влияние на распределение *P. turczaninonii*. Наиболее важными факторами являются: BIO1 (32,5%) – среднегодовая температура, BIO12 (21,9%) – среднегодовые осадки, BIO15 (16,1%) – сезонность осадков, BIO19 (11,5%) – осадки наиболее холодного квартала, самый низкий показатель – BIO8 (0,4%) – средняя температура наиболее влажного квартала. Ещё одним из способов оценки вклада переменных в модель является «jackknife test», согласно ему, BIO1 так же является самым значительным фактором, на последнем месте – BIO7.

Заключение

Таким образом, в результате исследования был уточнён современный ареал *P. turczaninonii* и впервые проведён анализ климатического моделирования его экологических ниш на территории Евразии. Определены факторы, в наибольшей степени ограничивающие распространение вида: среднегодовая температура и среднегодовые осадки, дающие в сумме более 50%. Полученные данные могут служить

В. Ф. Зайков, А. В. Ваганов, А. И. Шмаков
«Климатическое моделирование потенциального ареала *Pulsatilla turczaninonii* Kryl. et Serg. (Ranunculaceae) на территории Евразии». С. 140.

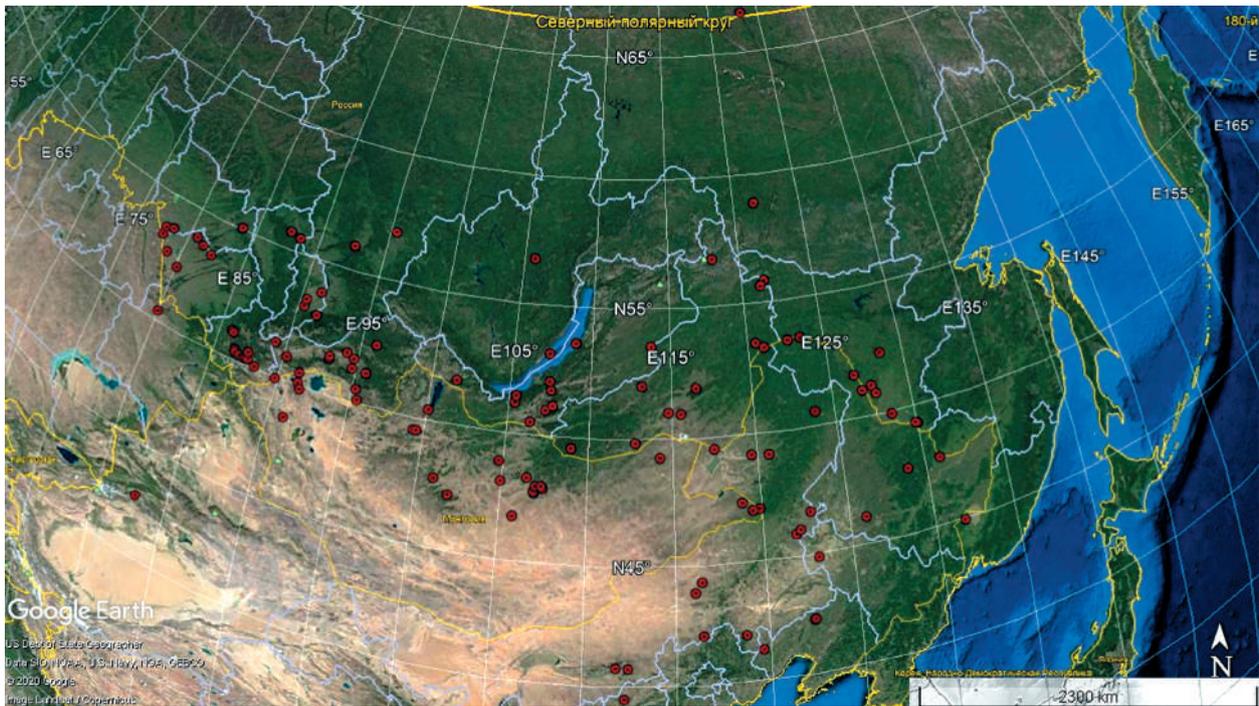


Рис. 1. Карта распространения *Pulsatilla turczaninonii* (Google Earth) (масштаб указан на карте). Границы государств отмечены жёлтым цветом
Fig. 1. Distribution map of *Pulsatilla turczaninonii* (Google Earth) (the scale is indicated on the map). State borders are marked in yellow

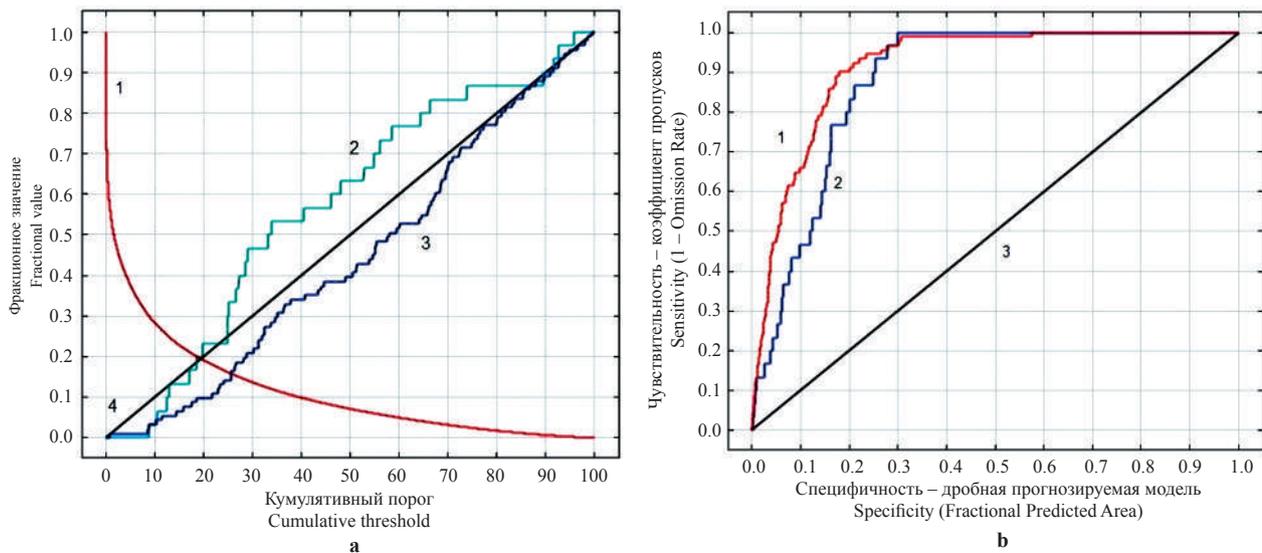


Рис. 2. Тестирование достоверности полученных данных для *Pulsatilla turczaninonii* (BIO1, BIO2, BIO3, BIO7, BIO8, BIO12, BIO15, BIO19):
 а) 1 – исходные данные; 2 – тестовая выборка; 3 – обучающая выборка; 4 – предсказанная эмиссия; б) 1 – обучающая выборка (AUC = 0,915); 2 – тестовая выборка (AUC = 0,879); 3 – случайное предсказание (AUC = 0,5)
Fig. 2. Testing of the reliability of the data obtained for *Pulsatilla turczaninonii* (BIO1, BIO2, BIO3, BIO7, BIO8, BIO12, BIO15, BIO19): a) 1 – fraction of background predicted; 2 – omission on test samples; 3 – omission on training samples; 4 – predicted omission; б) 1 – training date (AUC = 0.915); 2 – test date (AUC = 0.879); 3 – random prediction (AUC = 0.5)

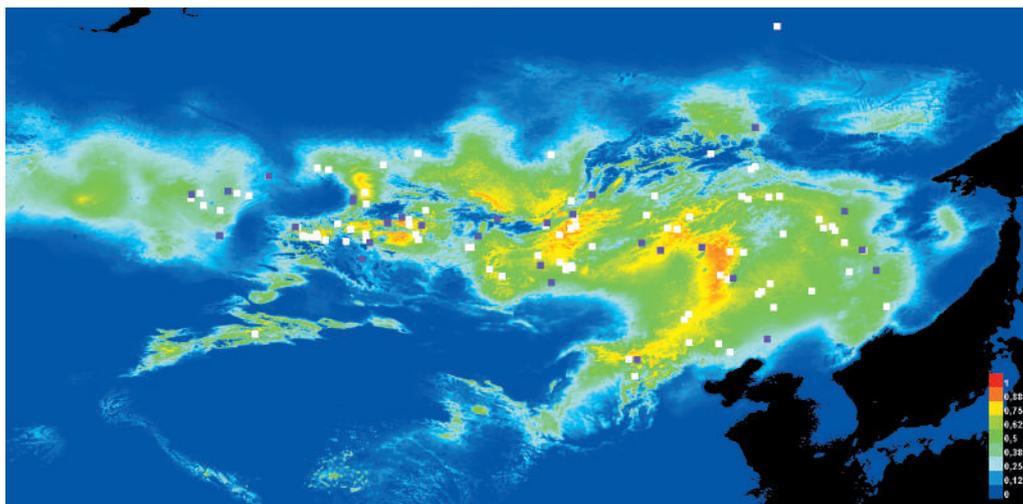


Рис. 3. Потенциальный ареал *Pulsatilla turczaninovii*, полученный на основании 8 биоклиматических переменных: WORLCLIM (Bioclimatic variables: BIO1, BIO2, BIO3, BIO7, BIO8, BIO12, BIO15, BIO19 интерполяция данных с 1950 по 2000 гг.). Качество модели по индексу пригодности местообитания таксона (AUC): 0,9–1 = «отлично», 0,8–0,9 = «хорошо», 0,7–0,8 = «удовлетворительно», 0,6–0,7 = «плохо», < 0,6 – «очень плохо» [6, 31].

Fig. 3. Potential distribution area of *Pulsatilla turczaninovii* based 8 bioclimatic variables: WORLCLIM (Bioclimatic variables: BIO1, BIO2, BIO3, BIO7, BIO8, BIO12, BIO15, BIO19 data interpolation from 1950 to 2000). Model quality by taxon habitat suitability index (AUC): 0.9–1 = “excellent”, 0.8–0.9 = “good”, 0.7–0.8 = “satisfactory”, 0.6–0.7 = “bad”, < 0.6 = “very bad” [6, 31].
 The points of the training sample are white squares, the test sample is purple

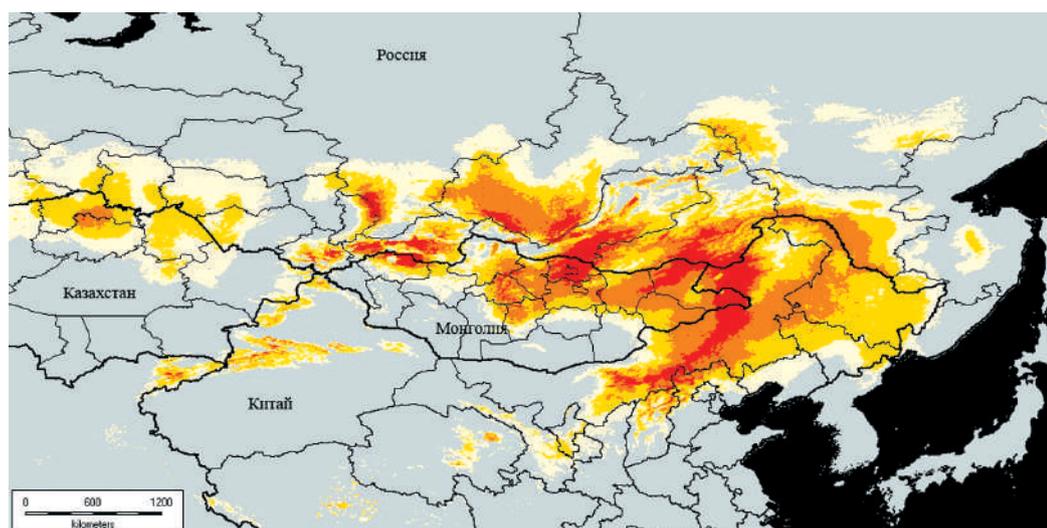


Рис. 4. Потенциальный ареал *Pulsatilla turczaninovii*, построенный в DIVA-GIS (масштаб указан на карте) на основе биоклиматических переменных: BIO1, BIO2, BIO3, BIO7, BIO8, BIO12, BIO15, BIO19 (интерполяция данных с 1950 по 2000 гг.). Качество модели по индексу пригодности местообитания таксона (AUC): 0,9–1 = «отлично» (красный), 0,8–0,9 = «хорошо» (оранжевый), 0,7–0,8 = «удовлетворительно» (жёлтый), 0,6–0,7 = «плохо» (светло-жёлтый), < 0,6 = «очень плохо» (серый)

Fig. 4. Potential distribution area of *Pulsatilla turczaninovii* made at DIVA-GIS (the scale is indicated on the map) using bioclimatic parameters BIO1, BIO2, BIO3, BIO7, BIO8, BIO12, BIO15, BIO19 (data interpolation from 1950 to 2000). Model quality by taxon habitat suitability index (AUC): 0.9–1 = “excellent” (red), 0.8–0.9 = “good” (orange), 0.7–0.8 = “satisfactory” (yellow), 0.6–0.7 = “bad” (light yellow), < 0.6 = “very bad” (gray)

опорой для поиска новых местонахождений вида. Настоящая работа дополняет исследования по мониторингу состояния растительности на территории Евразии [32]. Климатическая модель показала свою состоятельность ввиду высокого итогового значения AUC (0,879±0,016) и факта того, что прогнозная территория отражает современный ареал вида.

Работа поддержана средствами программы развития ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет» «Приоритет-2030».

References

- Dudov S.V. Modeling of species distribution using topography and remote sensing data, with vascular plants of the Tukhuringra Range low mountain belt (Zeya Nature Reserve, Amur Region) as a case study // *Journal of General Biology*. 2016. V. 7. No. 1. P. 16–28 (in Russian).
- Elith J., Leathwick J.R. Species distribution models: ecological explanation and prediction across space and time // *Annual Rev. Ecol. Evol. Systematics*. 2009. V. 40. P. 677–697. doi: 10.1146/annurev.ecolsys.110308.120159
- Nix H. A biogeographic analysis of Australian Elapid snakes / Ed. R. Longmore. *Snakes: atlas of Elapid snakes of Australia*. 1986. No. 7. P. 4–15. doi: 10.1371/journal.pone.0050358
- Carpenter G., Gillison A.N., Winte J. DOMAIN a flexible modeling procedure for mapping potential distributions of plants, animals // *Biodivers. Conserv.* 1993. V. 2. P. 667–680. doi: 10.1007/BF00051966
- Phillips S.J., Anderson R.P., Schapire R.E. Maximum entropy modeling of species geographic distributions // *Ecol. Model.* 2006. V. 190. P. 231–259. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2005.03.026
- Phillips S.J., Dudik M. Modeling of species distributions with MaxEnt: new extensions and a comprehensive evaluation // *Ecography*. 2008. V. 31. P. 161–175. doi: 10.1111/j.2007.0906-7590.05203.x
- Olonova M.V., Gorina N.V., Mezina N.S. Using GIS technologies to assess the potential for establishment of alien plants in new territories // *Rogov Readings. Problems of Engineering Geology, Hydrogeology and Geoecology of Urbanized Territories: Materialy Vserossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem, posvyashchenoy 85-letiyu so dnya rozhdeniya professora Gennadiya Markelovicha Rogova*. Tomsk: Izdatelstvo Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta, 2015. P. 229–234 (in Russian).
- Sandanov D.V., Naidanov B.B. Spatial modeling of East-Asian plant species distribution: current condition and future dynamic under climatic change // *Rastitelnyy mir Aziatskoy Rossii*. 2015. No. 3 (19). P. 30–35 (in Russian).
- Murray-Smith C., Brummitt N.A., Oliveira-Filho A.T., Bachman S., Moat J., Lughadha E.M., Lucas E.J. Plant diversity hotspots in the Atlantic coastal forests of Brazil // *Conserv. Biol.* 2009. V. 23. No. 1. P. 151–163. doi: 10.1111/j.1523-1739.2008.01075.x
- Moran-Ordycze A., Suarez-Seoane S., Elith J., Calvo L., de Luis E. Satellite surface reflectance improves habitat distribution mapping: a case study on heath and shrub formations in the Cantabrian Mountains (NW Spain) // *Divers. Distrib.* 2012. V. 18. No. 6. P. 588–602. doi: 10.1111/j.1472-4642.2011.00855.x
- Peterson E.B. Estimating cover of an invasive grass (*Bromus tectorum*) using tobit regression and phenology derived from two dates of Landsat ETM plus data // *International J. Remote Sensing*. 2005. V. 26. P. 2491–2507. doi: 10.1080/01431160500127815
- Zimmermann H., Von Wehrden H., Damascos M.A., Bran D., Welk E., Renison D., Hensen I. Habitat invasion risk assessment based on Landsat 5 data, exemplified by the shrub *Rosa rubiginosa* in southern Argentina *Austral Ecology* // *Austral Ecology*. 2011. V. 36. No. 7. P. 870–880. doi: 10.1111/j.1442-9993.2010.02230.x
- Thomas C.D., Cameron A., Green R.E., Bakkenes M., Beaumont L.J., Collingham Y.C., Erasmus B.F., De Siqueira M.F., Grainger A., Hannah L., Hughes L., Huntley B., Van Jaarsveld A.S., Midgley G.F., Miles L., Ortega-Huerta M.A., Peterson A.T., Phillips O.L., Williams S.E. Extinction risk from climate change // *Nature*. 2004. V. 427. P. 145–148. doi: 10.1038/nature02121
- Dobrowski S.Z., Safford H.D., Cheng Y.B., Ustin S.L. Mapping mountain vegetation using species distribution modeling, image-based texture analysis, and object-based classification // *Applied Vegetation Sci.* 2008. V. 11. P. 499–508. doi: 10.3170/2008-7-18560
- Duff T.J., Bell T.L., York A. Recognising fuzzy vegetation pattern: the spatial prediction of floristically defined fuzzy communities using species distribution modelling methods // *J. Veg. Sci.* 2014. V. 25. P. 323–337. doi: 10.1111/jvs.12092
- Svenning J.C., Normand S., Kageyama M. Glacial refugia of temperate trees in Europe: insights from species distribution modelling // *J. Ecology*. 2008. V. 96. No. 6. P. 1117–1127. doi: 10.1111/j.1365-2745.2008.01422.x
- Cord A.F., Klein D., Gernandt D.S., Perez de la Rosa J.A., Dech S. Remote sensing data can improve predictions of species richness by stacked species distribution models: a case study for Mexican pines // *J. Biogeography*. 2014. V. 41. No. 4. P. 736–748. doi: 10.1111/jbi.12225
- Red Book of the Russian Federation / Eds. L.V. Bardunov, V.S. Novikov: Moskva: Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2008. 500 p. (in Russian).
- Krylov P.N., Sergievskaya L.P. *Pulsatilla turczaninowii* Kryl. et Serg. sp. n. // *Sistematische zametki Gerbariya Tomskogo Universiteta*. 1930. No. 5–6. P. 1–2 (in Russian).

20. Yuzepchuk S.V. Rod prostrel – *Pulsatilla* Adans // Flora SSSR. Moskva, Leningrad: Izd-vo AN SSSR, 1937. V. 7. P. 294 (in Russian).
21. Wang W.T., Bartholomew B. *Pulsatilla* // Flora of China / Eds. Z.Y. Wu, P.H. Raven, D.Y. Hong. Science Press, Beijing & Missouri Botanical Garden Press, St. Louis, 2001. V. 6. P. 329–333.
22. Timokhina S.A. *Pulsatilla* Miller – Prostrel // Flora Sibiri. Novosibirsk: Nauka, 1993. V. 6. P. 154 (in Russian).
23. Voroshilov V.N. Flora Sovetskogo Dalnego Vostoka. Moskva: Nauka, 1996. 476 p. (in Russian).
24. Hijmans R.J., Guarino L., Mathur P. DIVA-GIS, version 7.5. Manual. 2012 [Internet resource] http://www.diva-gis.org/docs/DIVA-GIS_manual_7.pdf (Accessed: 21.12.2019).
25. Google earth pro, Version: 7.3.2.5776 [Internet resource] <https://www.google.com/intl/ru/earth/> (Accessed: 18.12.2019).
26. WorldClim. Global climate and weather data [Internet resource] <https://www.worldclim.org/> (Accessed: 21.12.2019).
27. Global Biodiversity Information Facility (GBIF) Occurrence Download [Internet resource] (Accessed: 20.12.2019). doi: 10.15468/dl.4khq61
28. Austin M. Species distribution models and ecological theory: A critical assessment and some possible new approaches // *Ecol. Model.* 2007. V. 200. P. 1–19. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2006.07.005
29. Brown J.L. SDMtoolbox: a python-based GIS toolkit for landscape genetic, biogeographic and species distribution model analyses // *Methods in Ecology and Evolution.* 2014. V. 5. No. 7. P. 694–700. doi: 10.1111/2041-210X.12200
30. Korznikov K.A. Climate Envelope Models of *Kalopanax septemlobus* and *Phellodendron amurense* var. *sachalinense* in the insular part of the Russian Far East // *Izvestiya RAN. Seriya biologicheskaya.* 2019. No. 6. P. 648–657 (in Russian). doi: 10.1134/S1062359019040083
31. Swets J.A. Measuring the accuracy of diagnostic systems // *Science.* 1988. V. 240. P. 1285–1293.
32. Domnina E.A., Adamovich T.A., Timonov A.S., Ashikhmina T.Ya. Reforestation study based on high resolution satellite imagery // *Theoretical and Applied Ecology.* 2021. No. 3. P. 38–43 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-038-043

Влияние видовых различий бактерий родов *Bacillus* и *Pseudomonas*, суспендированных в физиологическом растворе, на скорость восстановления иоднитротетразолия хлорида

© 2022. А. А. Калинина, к. х. н., доцент, Н. В. Гурский, аспирант,
Т. Н. Соколова, д. х. н., профессор, О. В. Кузина, к. х. н., доцент,
В. Ф. Смирнов, д. б. н., профессор,

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева,
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. К. Минина, д. 24,
e-mail: 777aleksa777_87@mail.ru

Соли тетразолия широко используются как неселективные индикаторы жизнеспособности клеток в экологических исследованиях. Методы и математический аппарат химической кинетики позволяют количественно определить восстановительную активность бактерий по отношению к солям тетразолия. Выявлено, что в ряду грамположительных бактерий рода *Bacillus* эффективные константы скорости восстановления иоднитротетразолия хлорида (ИНТ) близки по своим значениям при различном характере зависимости накопления продукта иодмоноформаза с течением времени. Бактерии видов *B. pumilus* и *B. stearothermophilus* при низких клеточных концентрациях иоднитротетразолия хлорида восстанавливают соль тетразолия по классической экспоненте при конверсии реагента 98–99%. Бактерии *B. subtilis* восстанавливают ИНТ не полностью до конверсии реагента 75% из-за влияния продукта восстановления. Сделано предположение, что различия в кинетике восстановления солей тетразолия связаны со сродством (субстантивностью) иодмоноформаза к мембранным компонентам бактерий.

В роду грамотрицательных бактерий *Pseudomonas* выявлен небольшой индукционный период при восстановлении ИНТ видом *P. aeruginosa*. Различий в значениях эффективных констант скорости восстановления ИНТ видами *P. aeruginosa* и *P. fluorescens* не выявлено. Сделано предположение, что липопротеиновая мембрана *P. aeruginosa* оказывает большие затруднения для транспорта ИНТ в клетку.

Ключевые слова: иоднитротетразолия хлорид, иодмоноформаза, бактерии, восстановление, эффективные константы скорости.

The effect of species differences in bacteria of the genera *Bacillus* and *Pseudomonas*, suspended in saline, on the rate of recovery iodonitrotetrazolium chloride

© 2022. A. A. Kalinina ORCID: 0000-0002-1551-5790, N. V. Gurskiy ORCID: 0000-0002-5161-4876,
T. N. Sokolova ORCID: 0000-0002-5975-2608, O. V. Kuzina ORCID: 0000-0002-8425-7887,
V. F. Smirnov ORCID: 0000-0002-9023-8690

Nizhny Novgorod State Technical University n. a. R. E. Alekseev,
24, Minina St., Nizhny Novgorod, Russia, 603950,
e-mail: 777aleksa777_87@mail.ru

Tetrazolium salts are widely used as non-selective indicators of cell viability in environmental studies. The methods and mathematical apparatus of chemical kinetics make it possible to quantify the reducing activity of bacteria with respect to tetrazolium salts. It was found that in the series of gram-positive bacteria of the genus *Bacillus*, the effective rate constants for the reduction of iodonitrotetrazolium chloride (INT) are close in their values with different character of the dependence of the accumulation of the product of iodomonoformazan over time. Bacteria of the species *B. pumilus*, *B. stearothermophilus* at low cellular concentrations of iodonitrotetrazolium chloride reduce the tetrazolium salt according to the classical exponent at a reagent conversion of 98–99%. *B. subtilis* bacteria partially reduce INT up to a reagent conversion of 75% due to the effect of the reduction product. It has been suggested that the differences in the reduction kinetics of tetrazolium salts are associated with the affinity (substantivity) of iodomonoformazans for membrane components of bacteria.

In the genus of gram-negative bacteria *Pseudomonas*, a short induction period was found during the reduction of INT by the species *P. aeruginosa*. Differences in the values of the effective rate constants of INT reduction by *P. aeruginosa* and *P. fluorescens* species were not revealed. It has been suggested that the lipoprotein membrane of *P. aeruginosa* makes it difficult for the transport of INTs into the cell.

Keywords: iodonitrotetrazolium chloride, iodine monoformazan, bacteria, reduction, effective rate constants.

Использование солей тетразолия в научных и практических целях основано на их способности к восстановлению с образованием окрашенных формазанов. Впервые возможность применения этих солей для выявления жизнеспособности клеток и одноклеточных организмов была продемонстрирована в 1941 г. [1]. Начиная с середины прошлого столетия, происходит постоянное совершенствование методик использования солей тетразолия в разных областях научно-хозяйственной деятельности человека. Особенно широкое распространение тетразолиевые индикаторы получили в экологии, что связано с необходимостью постоянного мониторинга состояния почвы, воды, особенно после негативных воздействий на окружающую среду техногенных катастроф и природных катаклизмов [2–4].

В настоящее время в исследованиях применяются как непосредственно соли тетразолия, в основном нитросиний тетразолия хлорид [5–6], так и адаптированная к экологическим проблемам система мультисубстратного тестирования (МСТ) «Эколог» на основе трифенилтетразолия бромид [7]. Вместе с тем известно, что в отдельных случаях тетразолиевые индикаторы дают отрицательный результат при наличии в исследуемом объекте жизнеспособных бактерий. На этот эффект, в частности, указывали и разработчики системы МСТ «Эколог» [8] и более ранней системы «Biolog» [8–9].

Таким образом, возникает проблема поиска причин различной восстановительной способности бактерий, решение которой позволит организовать процесс использования тетразолиевых индикаторов более продуктивно и с меньшими погрешностями. Методы и математический аппарат формальной кинетики могут быть успешно использованы для выявления причин различного отклика микроорганизмов на тетразолиевые индикаторы [10–12]. Так, было установлено, что эффективная константа скорости $k_{эф.}$ восстановления иоднитротетразолия хлорида (ИНТ) грамположительными бактериями *Bacillus subtilis*, суспендированными в физиологическом растворе, рассчитанная по уравнению реакции первого порядка, существенно превышает

соответствующие значения, определённые при использовании грамотрицательных бактерий. Был сделан вывод, что определяющей в различиях восстановительной способности бактерий является диффузия соли тетразолия к мембранным сайтам восстановления, которая зависит от строения клеточной стенки [11].

Целью работы явилось определение влияния видовых различий на скорость восстановления ИНТ суспендированными в физиологическом растворе бактериями родов *Bacillus* и *Pseudomonas*.

Объекты и методы исследования

В качестве тест-организмов использовались музейные штаммы бактерий *Bacillus pumilus*, *B. stearothermophilus* и *Pseudomonas fluorescens*, *P. aeruginosa* (Всероссийская коллекция микроорганизмов, г. Пушкино Московской обл.).

Методика кинетического эксперимента описана в работах [10–11]. Смыв суточной бактериальной культуры со скошенного мясопептонного агара (МПА) физиологическим раствором (0,9% водный раствор хлорида натрия) доводили до оптической плотности $1,00 \pm 0,05$ (670 нм). К 12 мл бактериальной суспензии в стерильных условиях добавляли аликвоту 1,0 мМ водного раствора соли ИНТ в соответствии с начальной концентрацией, и смесь выдерживали в термостате при температуре эксперимента. По истечении определённого времени 5 мл анализируемой смеси отбирали в пробирку с *B. pumilus* и *B. stearothermophilus* и 0,2 мл раствора лизоцима – для *P. fluorescens*. Через 30 с смесь экстрагировали этилацетатом, сушили хлоридом кальция, после фильтрования анализировали спектрофотометрически при длине волны 490 нм, характерной для продукта восстановления – иодмоноформаза. Коэффициент экстинкции определяли по калибровочному графику. Его величина, равная $1,9 \cdot 10^4$ л/(моль · см), согласуется с литературными данными [12].

Текущие концентрации продукта восстановления ИНТ иодмоноформаза (ИМФ) определяли по результатам 5–6 независимых

экспериментов, среднеквадратичная ошибка определения составила 10–15%.

Спектры регистрировали на спектрофотометре «2802 UV/VisUnico». Исследования с применением культуры бактерий проводили в термостате марки «ТС-1/80 СПУ». В работе использовали следующие реактивы: иодтритетразолия хлорид (95%, Aldrich), иодмоноформаза (crystalline, Sigma), лизоцим (препарат «Лизобакт» Bosnalijek), этилацетат (ч. д. а.) в виде коммерческих препаратов.

Результаты и обсуждение

Известно, что в качестве доноров электронов в восстановлении ИНТ жизнеспособными бактериями выступают восстановленные формы коферментов мембранной электронно-транспортной цепи. В работе [11] с использованием ингибиторов и разобщителей электронного транспорта была определена их возможная природа. Нами установлено, что одним из главных мембранных доноров электронов у бактерий *B. subtilis* является флавинадениндинуклеотид (ФАДН₂), кофермент мембранной сукцинатдегидрогеназы. Кинетическим методом найдена константа обратимого конкурентного ингибирования малоновой кислотой нативной сукцинатдегидрогеназы.

На рисунках 1 и 2 представлены кинетические кривые накопления продукта восстанов-

ления ИМФ суспензией бактерий *B. pumilus* и *B. stearotherophilus*.

Как следует из полученных данных, изученные виды бактерии р. *Bacillus* практически полностью восстанавливают ИНТ в течение 35–45 мин. Для сравнения кинетическая кривая накопления ИМФ с течением времени под воздействием суспензии бактерий *B. subtilis* имеет вид монотонно возрастающей зависимости, переходящей в плато [11]. Процесс протекал до конверсии реагента не более 75%, после чего замедлялся, вплоть до отрицательной динамики в накоплении продукта. Аналогичную зависимость наблюдали и при работе с культурой *P. aeruginosa* [11], когда восстановление ИНТ уже приостанавливалось при конверсии реагента 55–60%.

Нами было сделано предположение, что причиной такого поведения бактерий *B. subtilis* и *P. aeruginosa* может быть адсорбция ИМФ на окислительно-восстановительных центрах, вследствие чего происходит их экранирование для взаимодействия с реагентом.

Но, как показывают данные, приведённые на рисунках 1 и 2, явление замедления реакции не является общим даже в ряду бактерий одного рода. Если эффективные константы скорости восстановления ИНТ суспензией бактерий *B. subtilis* рассчитывались по модифицированному уравнению реакции первого порядка с учётом вида кинетической кривой и достижения плато [10], то полученные

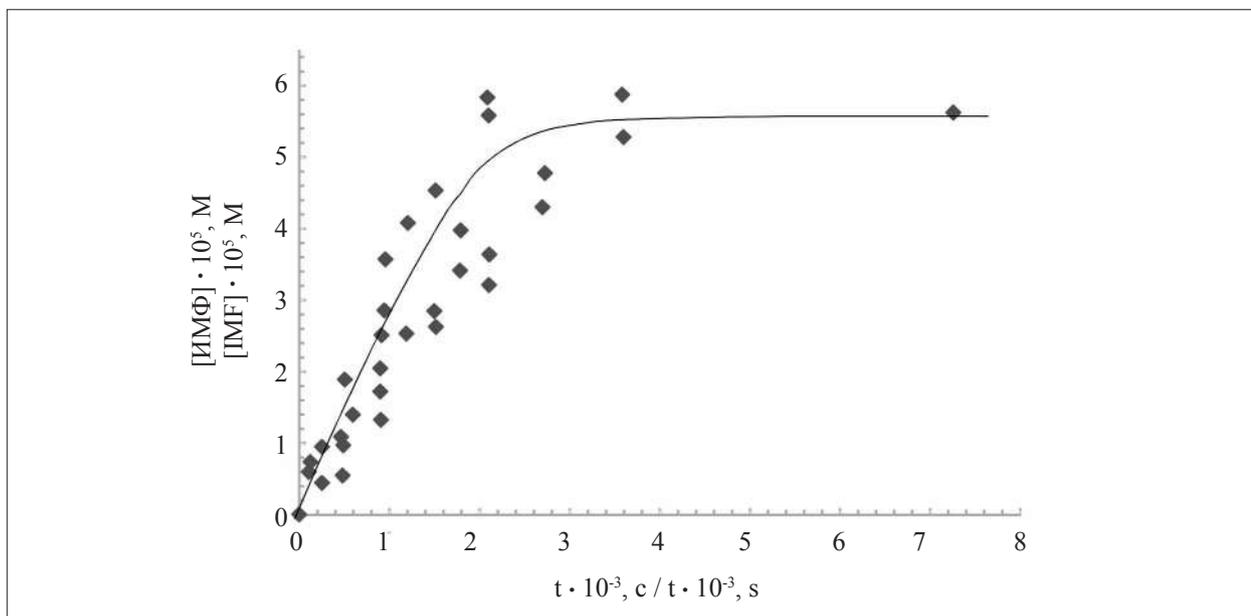


Рис. 1. Кинетическая кривая накопления ИМФ в присутствии бактерий *Bacillus pumilus* ([ИНТ]₀ = 5,88 · 10⁻⁵ М; 37 °С)

Fig. 1. Kinetic curve of IMF accumulation in the presence of bacteria *Bacillus pumilus* ([INT]₀ = 5,88 · 10⁻⁵ M; 37 °C)

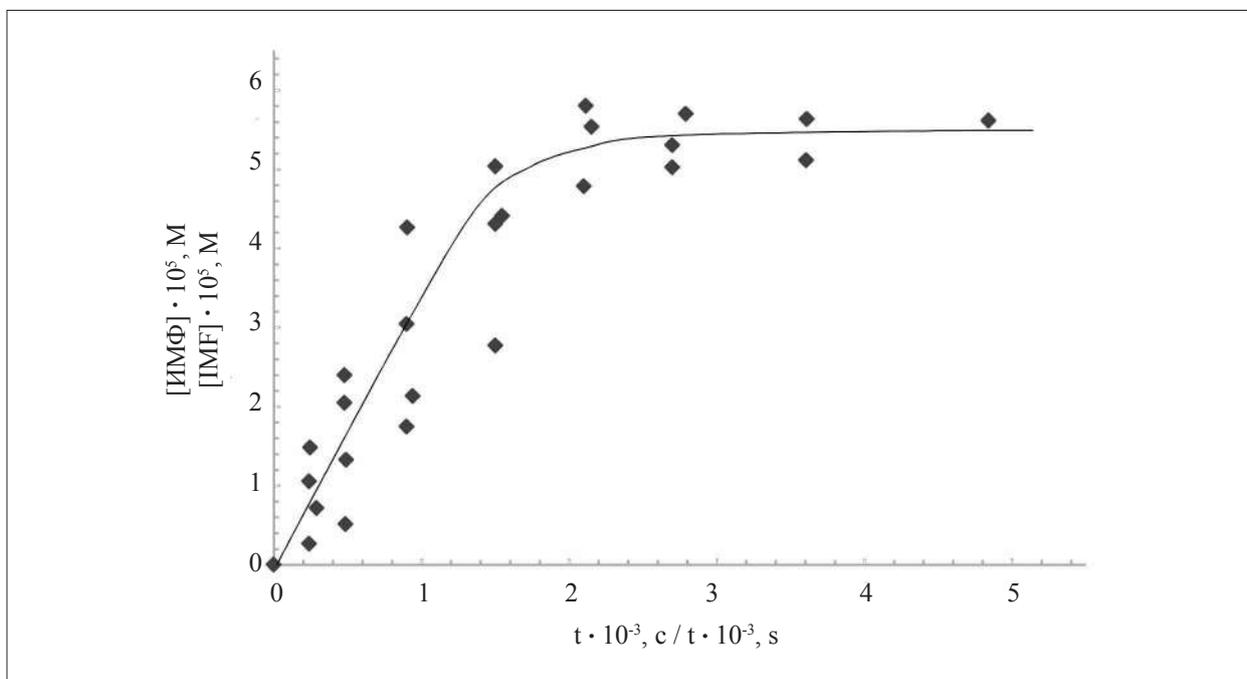


Рис. 2. Кинетическая кривая накопления ИМФ в присутствии бактерий *Bacillus stearothermophilus* ($[INT]_0 = 5,88 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 37°C)
Fig. 2. Kinetic curve of IMF accumulation in the presence of bacteria *Bacillus stearothermophilus* ($[INT]_0 = 5,88 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 37°C)

Таблица 1 / Table 1

Эффективные константы скорости восстановления иоднитротетразолия хлорида (ИНТ) суспензией бактерий *Bacillus pumilus* ($[INT]_0 = 5,88 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 37°C)
 Effective rate constants for the reduction of INT by a suspension of *Bacillus pumilus* bacteria ($[INT]_0 = 5,88 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 37°C)

Время, с (t) Time, s (t)	Текущая концентрация [ИМФ] $_t \cdot 10^5, \text{ M}$ Current concentration [IMF] $_t \cdot 10^5, \text{ M}$	$([INT]_0 - [ИМФ]_t) \cdot 10^5, \text{ M}$ $([INT]_0 - [IMF]_t) \cdot 10^5, \text{ M}$	Эффективная константа скорости $k \cdot 10^4, \text{ c}^{-1}$ Effective rate constant $k \cdot 10^4, \text{ s}^{-1}$
255	0,64	5,24	4,52
465	1,09	4,79	4,41
598	1,39	4,49	4,51
900	2,04	3,84	4,73
1191	2,53	3,35	4,72
1500	2,84	3,04	4,40
1786	3,41	2,47	4,85
2109	3,64	2,24	4,58
2730	4,77	1,11	4,51
7260	5,62	0,26	4,29
			$k_{cp.} = 4,55 \cdot 10^{-4}, \text{ c}^{-1}$

в настоящей работе кинетические данные удовлетворительно описываются классическим экспоненциальным уравнением реакции первого порядка следующего вида:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[INT]_0}{([INT]_0 - [ИМФ]_t)} \quad (1)$$

В таблицах 1 и 2 представлены значения эффективной константы скорости, рассчитан-

ные по уравнению (1), для отдельных экспериментов из проведённой серии кинетических исследований.

Средние значения эффективной константы скорости, определённые по результатам 6 независимых экспериментов, представлены в таблице 3.

Как следует из данных (табл. 3), в ряду одного рода бактерий различия в значениях эффективной константы скорости вос-

Таблица 2 / Table 2

Эффективные константы скорости восстановления иоднитротетразолия хлорида (ИНТ) суспензией бактерий *Bacillus stearothermophilus* ($[ИНТ]_0 = 5,88 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $t = 37 \text{ }^\circ\text{С}$)
 Effective rate constants for the reduction of INT by a suspension of bacteria *Bacillus stearothermophilus* ($[ИНТ]_0 = 5,88 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $t = 37 \text{ }^\circ\text{С}$)

Время, с Time, s	Текущая концентрация [ИМФ] _t · 10 ⁵ , М / Current concentration [IMF] _t · 10 ⁵ , М	([ИНТ] ₀ – [ИМФ] _t) · 10 ⁵ , М ([INT] ₀ – [IMF] _t) · 10 ⁵ , М	Эффективная константа скорости $k \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$ Effective rate constant $k \cdot 10^4, \text{ s}^{-1}$
240	1,05	4,83	8,20
480	2,05	3,83	8,93
900	3,04	2,84	8,09
1500	4,31	1,57	8,80
2100	4,78	1,10	7,98
2510	5,16	0,72	8,37
3120	5,48	0,40	8,61
3610	5,64	0,24	8,86
			$k_{\text{ср.}} = 8,48 \cdot 10^{-4}, \text{ с}^{-1}$

Таблица 3 / Table 3

Эффективные константы скорости восстановления иоднитротетразолия хлорида (ИНТ) суспензией бактерий рода *Bacillus* (37 °С) / Effective rate constants for the reduction of INT by a suspension of bacteria of the genus *Bacillus* (37 °С)

Бактерия Bacterium	Кинетическое уравнение Kinetic equation	Эффективная константа скорости $k \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$ Effective rate constant $k \cdot 10^4, \text{ s}^{-1}$
<i>B. subtilis</i>	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{([ИНТ]_0 - [ИМФ]_\infty)}{([ИНТ]_t - [ИМФ]_\infty)}$	9,58±1,24 [10]
<i>B. pumilus</i>	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[ИНТ]_0}{([ИНТ]_0 - [ИМФ]_t)}$	4,68±0,42
<i>B. stearothermophilus</i>	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[ИНТ]_0}{([ИНТ]_0 - [ИМФ]_t)}$	8,75±0,96

становления ИНТ незначительные. Однако кинетические закономерности описываются разными формами уравнения реакции первого порядка.

В то же время кинетическая кривая накопления ИМФ под воздействием грамотрицательных бактерий *P. fluorescens*, суспендированных в физиологическом растворе (рис. 3), повторяет вид кинетической кривой восстановления ИНТ суспензией бактерий *P. aeruginosa* [11].

Как видно из данных, представленных на рисунке 3, кинетический эксперимент завершён при конверсии реагента около 50%. После чего достоверные количественные данные из-за сложностей экстракции ИМФ и невозможности его полного извлечения из клеток получить не удалось.

Учитывая характер восстановления ИНТ, эффективную константу скорости восстановления определяли при использовании линейной анаморфозы кинетики первого порядка следующего вида:

$$\ln \frac{[ИМФ]_\infty - [ИМФ]_t}{[ИМФ]_\infty} = -k_{\text{эф.}} t. \quad (2)$$

При этом величину $[ИМФ]_\infty$ оценивали графической экстраполяцией кинетической кривой, представленной на рисунке 3, в область «плато» по аналогии с обработкой экспериментальных данных, полученных в работах [10–11], в которых участок «плато» был явно выраженным. Экстраполяционное значение $[ИМФ]_\infty$, равное $4,20 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, в пределах ошибки согласуется с максималь-

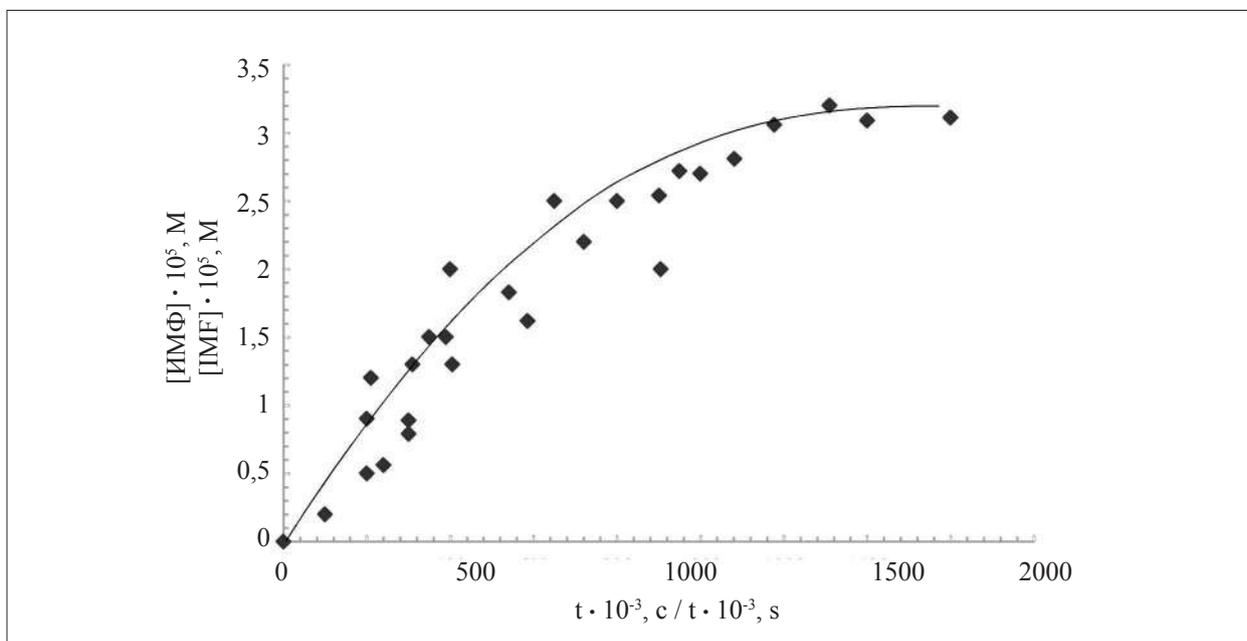


Рис. 3. Кинетическая кривая накопления ИМФ в присутствии бактерий *Pseudomonas fluorescens* ($[INT]_0 = 5,88 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 27°C)
Fig. 3. Kinetic curve of IMF accumulation in the presence of bacteria *Pseudomonas fluorescens* ($[INT]_0 = 5,88 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 27°C)

Таблица 4 / Table 4

Эффективные константы скорости восстановления иоднитротетразолия хлорида в среде суспендированными в физиологическом растворе бактериями *Pseudomonas fluorescens* ($[INT]_0 = 5,88 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$; 27°C)
 Effective rate constants for the reduction of iodonitrotetrazolium chloride in the medium by bacteria *Pseudomonas fluorescens* suspended in physiological solution ($[INT]_0 = 5,88 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$; 27°C)

Время, с Time, s	Текущая концентрация $[ИМФ]_t \cdot 10^5, \text{ M}$ Current concentration $[IMF]_t \cdot 10^5, \text{ M}$	Эффективная константа скорости $k \cdot 10^4, \text{ c}^{-1}$ Effective rate constant $k \cdot 10^4, \text{ s}^{-1}$
3590	1,22	0,96
5410	1,83	1,05
5860	1,62	0,83
7210	2,21	1,03
9010	2,59	1,06
10820	2,76	0,99
11770	3,06	1,11
16800	3,47	1,04
21100	3,68	0,99
		$k_{cp} = 1,01 \cdot 10^{-4}, \text{ c}^{-1}$

ным значением концентрации ИМФ, которое было зафиксировано экспериментально при длительной экспозиции реакционной смеси (более 15 ч) до проявления отрицательной динамики в накоплении ИМФ.

В таблице 4 представлены значения эффективной константы скорости, рассчитанные по уравнению (2).

Среднее значение эффективной константы скорости, определённое по шести независимым экспериментам, составило $(1,12 \pm 0,19) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Для сравнения эффективная константа скоро-

сти восстановления ИНТ суспензией бактерий *P. aeruginosa* равна $(0,86 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ [11]. Однако следует отметить, что в работе [11] результаты восстановления ИНТ мембранными компонентами бактерий *P. aeruginosa* представлены в масштабе времени, удобном для представления экспериментальных данных при длительной экспозиции и расчёта эффективной константы скорости реакции, при этом нивелировался небольшой по продолжительности индукционный период. При выявлении возможных видовых различий

в р. *Pseudomonas* был повторно исследован начальный период восстановления ИНТ суспендированными бактериями *P. aeruginosa* (рис. 4).

Как видно из рисунка 4, на котором представлен фрагмент начального участка кинетической кривой восстановления ИНТ суспендированными в физиологическом растворе бактериями вида *P. aeruginosa*, реакция протекает с непродолжительным индукционным периодом (примерно 10 мин при общей экспозиции более 6 ч).

Заключение

Установлено, что эффективные константы скорости восстановления ИНТ суспензией в физиологическом растворе бактерий *B. pumilus* и *B. stearothermophilus* рассчитываются по экспоненциальному уравнению реакции первого порядка. Выявлено отсутствие существенных различий в значениях эффективных констант скорости в ряду грамположительных бактерий рода *Bacillus*. Показано, что видовые различия бактерий проявляются через характер кинетических кривых и конверсию реагента при его клеточной концентрации, не превышающей $5,88 \cdot 10^{-5}$ М. При использовании бактерий вида *B. subtilis* кривая накопления ИМФ носит монотонно возрастающий характер, переходя в плато при конверсии реагента около 75% [10], в то время как бактерии видов

B. pumilus и *B. stearothermophilus* восстанавливают ИНТ по классической экспоненте с конверсией реагента 98–99%. В работах [10, 11] было высказано предположение, что причиной неполного восстановления ИНТ клеточными компонентами бактерий может быть блокирование продуктами восстановления редокс-центров бактерий. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что бактерии рода *Bacillus* разных видов отличаются своей субстантивностью к ИМФ. Бактерии вида *B. subtilis* сильнее необратимо адсорбируют нейтральные продукты восстановления оксидоредуктазными центрами, чем бактерии *B. pumilus* и *B. stearothermophilus*. Можно предположить, что мембранные оксидоредуктазы, как ключевые восстановители ИНТ, в рамках одного рода представлены разными генетическими вариантами, различающимися по гидрофобности: $B. subtilis > B. pumilus > B. stearothermophilus$. Вследствие чего экраняющий эффект продукта по отношению к окислительно-восстановительным центрам бактерий *B. pumilus* и *B. stearothermophilus* не проявляется, и восстановление протекает до практически полной конверсии реагента.

В ряду грамотрицательных бактерий рода *Pseudomonas*, обладающего низкой восстановительной способностью к ИНТ, особых кинетических различий не выявлено. Кинетические кривые накопления ИМФ под влиянием бактерий видов *P. aeruginosa* [11]

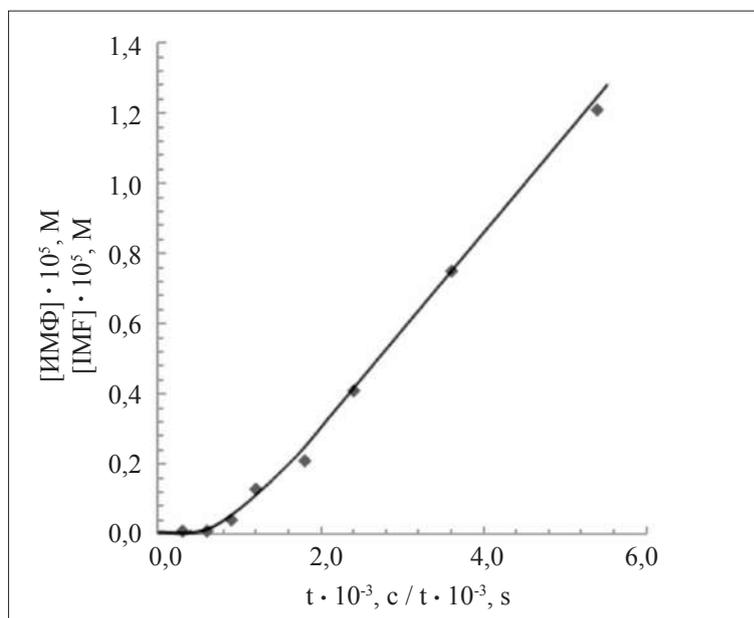


Рис. 4. Фрагмент кинетической кривой накопления ИМФ в присутствии бактерий *Pseudomonas aeruginosa* ($[INT]_0 = 8,82 \cdot 10^{-5}$ М; 37 °С)

Fig. 4. Fragment of the kinetic curve of IMP accumulation in the presence of *Pseudomonas aeruginosa* bacteria ($[INT]_0 = 8,82 \cdot 10^{-5}$ М; 37 °С)

и *P. fluorescens* имеют одинаковый характер с тем отличием, что на кинетической кривой *P. aeruginosa* можно выявить индукционный период в шкале времени, удобной для представления экспериментальных данных начального периода реакции. Вероятно, что липопротеиновая мембрана грамотрицательных бактерий *P. aeruginosa* в большей степени вызывает диффузионные затруднения к сайтам восстановления, чем бактерий вида *P. fluorescens*.

References

1. Kuhn R., Jerchel D. Reduktion von Tetrazoliumsalzen durch Bakterier gärende Hefe und keimende Samen // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 1941. V. 74. P. 949–970 (in Germany). doi: 10.1002/cber.19410740615
2. Wasoh M.H., Lutfi W., Syahir A., Yunus A.S.M., Azwady A., Shahrudin N.A., Muskhazli M. Development of a bacterial-based tetrazolium dye (MTT) assay for monitoring of heavy metals // International Journal of Agriculture and Biology. 2014. V. 16. No. 6. P. 1123–1128. doi: 13-317/2014/16-5-112
3. Testolin R.C., Almeida T.C.M., Polette M., Branco J.O., Fischer L.L., Niero G., Poyer-Radetski G., Silva V.C., Somensi C.A., Corrêa A.X.R., Corrê R., Rörig L.R., Itokazu A.G., Férard J.-F., Cotelle S., Radetski C.M. Comparing different methods for fast screening of microbiological quality of beach sand aimed at rapid-response remediation // Marine Pollution Bulletin. 2017. V. 118. No. 1–2. P. 206–212. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.02.069
4. Fokina A.I., Domracheva L.I., Zykhova Yu.N., Skugoreva S.G., Lyalina E.I., Trefilova L.V. Improvement of the tetrazole-topographic method of bioassay using cyanobacteria // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 1. P. 31–41 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-1-031-041
5. Auclair C., Voisin E. Nitroblue tetrazolium reduction // Handbook of methods for oxygen radical research / Ed. R.A. Greenwald. CRC Press, Boca Raton, 1985. P. 123–132. doi: 10.1201/9781351072922
6. Belov D.V., Kalinina A.A., Sokolova T.N., Chelnokova M.V., Kartashov V.R., Smirnov V.F. Role of superoxide anion radicals in the bacterial corrosion of metals // Applied Biochemistry and Microbiology. 2012. V. 48. No. 3. P. 270–274. doi: 10.1134/S00036838120300273
7. Gorlenko M.V., Terekhov A.S., Marchenko S.A., Marchenko A.I., Vorobyov A.V., Kozhevnikov P.A. Multisubstrate testing of natural microbial communities in the soil // Bulletin of Moscow University. Soil Science. 2003. No. 17. P. 46–49 (in Russian).
8. Kruglov Yu.V. Soil microbial community: physiological diversity and research methods (review) // Agricultural Biology. 2016. V. 51. No. 1. P. 46–59 (in Russian). doi: 10.15389/agrobiology.2016.1.46rus
9. Garland J.L., Mills A.L. Classification and characterization of heterotrophic microbial communities on the basis of patterns of community-level sole-carbon-source utilization // Applied and Environmental Microbiology. 1991. V. 57. P. 2351–2359. doi: 10.1128/AEM.57.8.2351-2359.1991
10. Kalinina A.A., Makedoshin A.S., Radostin S.Yu., Gursky N.Yu., Sokolova T.N., Kartashov V.R. Application of methods of chemical kinetics in the study of the reduction of iodinitrotetrazolium chloride in the presence of bacterial cells *Bacillus subtilis* // Moscow University Chemistry Bulletin. 2019. V. 74. No. 1. P. 20–24. doi: 10.3103/S0027131419010048
11. Kalinina A.A., Makedoshin A.S., Gursky N.V., Sokolova T.N., Smirnov V.F. Kinetic study of the reduction of iodinitrotetrazolium chloride by a suspension in physiological solution of gram-negative bacteria *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 1. P. 25–32 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-1-025-032
12. Seidler E. The tetrazolium-fonnazan system: Design and histochemistry // Prog Histochem Cytochem. 1991. V. 24. No. 1. P. 1–86. doi: 10.1016/s0079-6336(11)80060-4

Определение весенней численности бурого медведя (*Ursus arctos*) в тундровой зоне методом авиаучёта его следов

© 2022. В. В. Ануфриев, к. б. н., в. н. с.,

В. Н. Мамонтов, к. б. н., с. н. с., Е. А. Пунанцев, м. н. с.,

Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН (ФИЦКИА УрО РАН), 163060, Россия, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 23, e-mail: vvanufriev@yandex.ru

Обсуждаются результаты определения численности бурого медведя (*Ursus arctos* (Linnaeus 1758)) в тундровой зоне по данным авиаучёта его следов после выхода этого хищника из берлог. Авиаучёт следов бурого медведя проводился в сроки, когда максимальное количество хищников, включая медведиц с медвежатами, покинуло свои берлоги. На авиамаршрутах протяжённостью 2290 км было зарегистрировано 37 следов взрослых особей бурого медведя, из которых 34 (92%) размещались вблизи рек, крупных озёр и морских побережий и находились на расстоянии в среднем 1,2 км от береговой линии этих водоёмов. Выдвинуто предположение, что плотность населения этого вида можно рассчитать по показателям густоты береговой линии водоёмов (км/км²) и количеству пересечённых следов хищника, принадлежащих разным особям, на авиамаршрутах, заложенных вдоль береговой линии водоёмов. Плотность населения бурого медведя вычислена как произведение показателя густоты береговой линии водоёмов (км/км²) и количества регистраций следов, принадлежащих разным особям, на 1 км авиамаршрутов, выполненных вдоль водоёмов. Авиаучёт показал полное отсутствие бурого медведя весной в северных тундрах. Максимальная плотность населения (3,8 особи на 1000 км²) отмечена в таёжной зоне, минимальная (1,8 особи на 1000 км²) – в южных тундрах.

Ключевые слова: авиаучёт численности, *Ursus arctos*, тундровая зона.

Estimate of brown bear (*Ursus arctos*) spring population size using an aerial census method of bear tracks in tundra

© 2022. V. V. Anufriev ORCID: 0000-0002-5252-9614[†]

V. N. Mamontov ORCID: 0000-0002-2611-8942[‡]

E. A. Punantsev ORCID: 0000-0002-1262-2363[‡]

N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Science, 23, Severnoy Dviny Qy., Arkhangelsk, Russia, 163060, e-mail: vvanufriev@yandex.ru

The results of determining the number of brown bears (*Ursus arctos* (Linnaeus 1758)) in the tundra based on the data of the aerial survey of their tracks after the release of this predator from the dens are discussed. The aerial survey of brown bear tracks was conducted at the time when the maximum number of bears including a females with cubs, left their dens. Thirty-seven tracks of adult brown bears were recorded during air routes with a total length of 2,290 km, of which 34 (92%) were located near rivers, large lakes and sea coasts and were located at an average distance of 1.2 km from the shoreline of these reservoirs. It is suggested that the population density of brown bear can be calculated from the indicators of the density of the shoreline of reservoirs (km/km²) and the number of crossed bear tracks belonging to different individuals are located for the flying transects laid along the shoreline of reservoirs. The population density of the brown bear is calculated as the product of the density of the shoreline of the reservoirs (km/km²) and the number of registered bear tracks belonging to different individuals per 1 km of fly transects along the reservoirs. According to the results of the aerial survey in the spring season, the maximum bear density (3.8 individuals per 1000 km²) in the taiga zone, the minimum (1.8 individuals per 1000 km²) – in the southern tundra. In the northern tundra, the brown bear was absent.

Keywords: aerial census, *Ursus arctos*, tundra.

Необходимость мониторинга охотничьих ресурсов закреплена в законах Российской Федерации «О животном мире» (1995) и «Об охоте и о сохранении охотничьих ресурсов, и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» (2009). В северных регионах РФ для учёта численности бурого медведя рекомендовано использование методов авиаучёта [1]. В тундровой зоне использование этого метода малоэффективно, как в связи с низкой численностью этого хищника, так и с попытками этого зверя укрыться при звуке приближающегося воздушного судна. Авиаучёт наследов, а не самих животных, позволяет в короткий период получить необходимые данные для оценки обилия этого зверя и решить многие проблемы, связанные с организацией и проведением учётных работ.

Цель работы – описать методику определения весенней численности бурого медведя в тундровой зоне методом авиаучёта его наследов.

Материалы и методы исследования

Авиаучёт бурого медведя в Ненецком автономном округе (НАО) выполнен в соответствии с рекомендациями Методических указаний по учёту численности бурого медведя [1] во второй декаде мая 2020 г. Авиаучёт проведён на двухместном легкомоторном самолёте Remos пилотом-наблюдателем и учётчиком. Высота полёта составляла 100–120 метров при скорости 100–120 км/ч. Общая протяжённость авиамаршрутов, которые располагались во всех природных зонах (подзонах) материковой части НАО, составила 2290 км. Во время проведения учёта визуально не было обнаружено ни одного бурого медведя, но с использованием GPS-навигатора фиксировались все встреченные наследы этого хищника, отчётливо видимые на талом снегу. Всего было зарегистрировано 37 наследов взрослых особей бурого медведя, в том числе 2-х самок с медвежатами.

Авиаучёт наследов бурого медведя проводится в срок, когда максимальное количество хищников, включая медведиц с медвежатами, покинуло свои берлоги [1]. Для получения информации о сроках выхода медведя из берлог была достигнута договорённость с Союзом оленеводов НАО о передаче нам оперативных данных о фактах регистрации бурого медведя в районах расположения оленеводческих бригад. Анализ этих данных показал, что большая

часть зверей, о которых сообщали оленеводы, отмечалась вблизи берегов водоёмов. Исходя из этой особенности размещения наследов бурого медведя в весенний период было сделано предположение, что плотность населения этого вида можно рассчитать по показателям густоты береговой линии водоёмов (км/км²) и количеству отмеченных наследов, принадлежащих разным особям, на авиамаршрутах, заложенных вдоль береговой линии водоёмов. Поэтому 65% учётных маршрутов проложено вдоль береговых линий водоёмов. Для расчёта плотности населения бурого медведя при авиаучёте его наследов вдоль водоёмов используется формула:

$$P = R \cdot N \cdot K,$$

где P – плотность населения (особей/1000 км²), R – показатель густоты речной сети и других водоёмов (км/км²), N – количество регистраций наследов, принадлежащих разным особям (шт. на 1000 км авиамаршрута вдоль водоёмов), K – коэффициент, учитывающий извилистость береговой линии водоёмов.

Расчёт показателя густоты речной сети и других водоёмов (озёр и морских побережий) в разных природных зонах и подзонах (типичные тундры, южные тундры, лесотундра, северная тайга) проводился по топографическим картам масштаба 1:200 000. В каждой зоне рассчитывалась густота речной сети и других водоёмов на трёх участках площадью 1600 км² каждый. Итоговый показатель густоты речной сети в природной зоне определялся как среднее значение по трём участкам. При выполнении авиаучёта вдоль водоёмов, длина береговой линии этих водоёмов, как правило, превышает протяжённость авиамаршрута на этом участке, поэтому в формулу был введён коэффициент, учитывающий извилистость береговой линии водоёмов. Этот коэффициент (K) меньше 1 и рассчитывается как отношение протяжённости авиамаршрутов вдоль водоёмов к длине береговой линии этих водоёмов. В нашем случае он равен 0,7.

Принадлежность наследов одной или разным особям устанавливалась с учётом протяжённости участка реки, используемого одной особью бурого медведя в течение сезона. С этой целью в сентябре был выполнен учёт следов жизнедеятельности этого вида в двухкилометровой полосе вдоль рек, расположенных в лесной и лесотундровой зонах. Общая протяжённость водных маршрутов составила 240, пеших – 160 км. Всего было зарегистрировано

37 следов бурого медведя, которые по ширине пальмарной подушки были идентифицированы, как принадлежащие 12 разным особям.

Расчёт численности бурого медведя выполнен с учётом различий плотностей населения в разных природных зонах. Природные зоны (подзоны) материковой части НАО представлены северными и южными тундрами, лесотундрой и северной тайгой. Пространственная обработка данных выполнена с использованием ГИС OziExplorer 4.95 и QGIS 3.16.0.

Результаты и обсуждение

Наиболее ранние встречи бурого медведя в тундрах отмечались в первой декаде апреля 2020 г. (9% от числа всех сообщений), а наиболее массовые встречи этого хищника – в период с 25 по 26 апреля (55%). Учитывая, что медведицы с медвежатами выходят из берлог примерно на две недели позже одиночных особей [2], авиаучёт был выполнен на 2 недели позднее указанного срока, т. е. в начале 2-й декады мая. Необходимо отметить, что сроки схода снежного покрова в разных природных зонах и подзонах НАО различаются. Наиболее ранние сроки схода снежного покрова отмечаются в открытых ландшафтах, т. е. на территориях южных (кустарниковых) и северных (типичных) тундр. В зонах лесотундры и северной тайги снег, находясь в тени древостоя, сходит позже. Учитывая, что для учёта наследов необходимым условием является наличие снежного покрова, период учёта оказывается довольно узким. Оптимально авиаучёт наследов бурого медведя с целью определения его численности в тундровой зоне целесообразно начинать, когда доля проталин в ландшафтах южных тундр достигает 40%. К этому времени большинство самок покидает берлоги, при этом снежный покров ещё покрывает большую часть территории, что позволяет уверенно фиксировать наследы животных.

Как уже отмечалось, на авиамаршрутах было зарегистрировано 37 наследов взрослых особей бурого медведя, из которых 34 (92%) отмечены на расстоянии в среднем 1,2 км от береговой линии водоёмов. Учитывая, что вдоль берегов водоёмов проложено 65% маршрутов, отмечено явное предпочтение зверем прибрежных территорий, коэффициент предпочтения [3] около 1,4. Следует заметить, что наследы медведя, отмеченные вне маршрутов, проложенных вдоль водоёмов, тем не

менее находились вблизи береговой линии пересекаемых маршрутами водотоков и озёр на расстоянии в среднем около 2,8 км от них.

Учёт следов жизнедеятельности бурого медведя в двухкилометровой полосе вдоль рек показал, что протяжённость русла реки, используемого одним зверем, составляет в среднем $18,6 \pm 2,7$ км или $8,1 \pm 0,8$ км на прямом отрезке (от 2,5 до 13,5 км). При проведении наземных учётов нами отмечено, что индивидуальные участки медведей практически не перекрываются. Лишь на двух участках реки отмечено совместное обитание двух разных особей. В близких по природным условиям местообитаниях на Аляске размер индивидуального участка бурых медведей в зависимости от пола изменялся в среднем от 30 до 109 км², при этом существенных различий в весенний и летне-осенний периоды не выявлено [4]. Это соответствует размерам индивидуального участка от 6 до 11,5 км в поперечнике. Другие исследователи отмечают также, что в весенний период бурые медведи менее активны, скорость и дальность их суточных перемещений примерно на 20% меньше [5, 6]. Учитывая меньшую активность перемещений бурых медведей в период активного таяния снежного покрова, вероятность перекрытия участков обитания разных зверей при низких плотностях населения на северной границе распространения в этот сезон крайне мала. Допустив, что наследы медведей, зафиксированные на расстоянии более 6,5 км друг от друга, принадлежат разным особям, было установлено, что в полосе авиаучёта отмечено 35 особей бурого медведя, в т. ч. на авиамаршрутах, проложенных вдоль водоёмов, – 31 особь (89%). Средняя плотность населения составила 2,9 особи на 1000 км². Максимальная плотность населения в весенний период наблюдается в северной тайге и лесотундре, в северных тундрах следы бурых медведей в этот период не отмечены (табл. 1).

С целью верификации полученных результатов мы провели расчёт плотности населения бурого медведя на обследованной территории с использованием фиксированной ширины полосы учёта, используя принцип зимнего маршрутного учёта [7]. Период проведения авиаучёта совпал со сроками интенсивного схода снежного покрова, в результате следы медведей сохранялись и были различимы не более двух суток. Учитывая это обстоятельство, оказалось возможным при расчёте плотности населения использовать формулу для обработки материалов зимнего маршрутного учёта

с применением поправки на количество суток. Ширина полосы учёта в этом случае будет соответствовать средней протяжённости суточного наследа за двое суток с учётом поправочного коэффициента В.И. Малышева [8] и С.Д. Перелешина [9]. Определения протяжённости суточного наследа бурых медведей в весенний период на данной территории не проводилось, но мы считаем возможным использовать данные о суточных перемещениях зверей на других, сходных по природно-климатическим условиям территориях.

Наиболее подробно вопрос суточных перемещений бурого медведя изучен в условиях Аляски. В весенний период суточные перемещения взрослых особей составляют около 4,0 км. В остальное время года средняя дальность перемещений взрослых медведей достигает около 5,3 км [5]. По результатам исследования W.B. Ballard с соавторами [10], самки

бурого медведя в течение суток перемещались в среднем на расстояние 7,0 км, самцы – 7,7 км. В горных условиях провинции Альберта (Канада) средняя протяжённость суточного хода весной составляет около 6,9 км, в остальной период года возрастает до 8,4 км [6]. В центральной части Швеции средняя дальность перемещений в осенний период составляет около 4,5 км [11]. Таким образом, суточные перемещения взрослых особей бурого медведя существенно отличаются в разных частях ареала. Исследователи отмечают также, что в весенний период бурый медведь менее активен, скорость и дальность его суточных перемещений примерно на 20% меньше [5, 6]. Таким образом, средняя протяжённость суточного наследа взрослого бурого медведя в условиях тундры в весенний период составляет около 6,0 км/сут. Принимая во внимание, что при учёте фиксировались следы бурого медведя за

Таблица 1 / Table 1

Расчёт плотности населения бурого медведя по показателю регистрации его следов вдоль береговой линии водоёмов / Calculation of the population density of the brown bear by the registration of its tracks along the coastline of water bod

Природная зона Terrestrial ecosystem	Протяжённость авиамаршрутов вдоль береговой линии водоёмов (км) length of air routes along the coastline of water bodies (km)	Количество зарегистрированных следов разных особей бурых медведей (шт.) Number of registered tracks of different individuals of brown bears (pcs)	Количество следов разных особей на 1000 км маршрута Number of tracks of different individuals per 1000 km of the route	Показатель густоты береговой линии водоёмов (км/км ²) Indicator of the density of the coastline of water bodies (km per km ²)	Плотность населения бурых медведей (ос./1000 км ²) Population density of brown bears, ind. per 1000 km ²
Северные тундры North tundra	220	–	0,0	0,175	0,0
Южные тундры South tundra	427	4	9,0	0,290	1,8
Лесотундра Forest-tundra	419	13	31,0	0,140	3,0
Северная тайга North boreal forest	422	14	33,0	0,175	3,8
Всего Total	1488	31	21,0	–	2,9

Примечание: прочерк означает отсутствие данных.
Note: a dash means no data.

Таблица 2 / Table 2

Расчёт плотности населения бурого медведя при фиксированной ширине полосы учёта
Calculation of the population density of the brown bear by the using fixed widthbands

Природная зона Terrestrial ecosystem	Протяжённость авиамаршрутов (км) Length of air routes (km)	Площадь полосы учёта (км ²) Area of a fixed strip (km ²)	Количество зарегистрированных наследов разных особей бурых медведей (шт.) Number of registered tracks of different individuals of brown bears (pcs)	Плотность населения бурых медведей (ос./1000 км ²) Population density of brown bears (ind. per 1000 km ²)
Северные тундры North tundra	290	1466,8	0	0,0
Южные тундры South tundra	766	3980,8	6	1,5
Лесотундра Forest-tundra	796	4622,1	14	3,0
Северная тайга North boreal forest	438	3746,8	17	4,5
Всего / Total	2290	13816,5	37	2,7

последние двое суток, ширина полосы учёта взрослых особей будет составлять удвоенную протяжённость суточных перемещений зверей с учётом поправочного коэффициента Малышева-Перелешина, то есть 7,6 км. Площадь, охваченная учётом в каждой природной зоне, вычислена с использованием инструмента «Буфер» в программе QGIS 3.16.0. Плотность населения не существенно отличается от вычисленной предыдущим методом (табл. 2).

Результаты расчёта плотности населения бурого медведя по показателям регистрации наследов на авиамаршрутах, проложенных вдоль водоёмов, и с фиксированной шириной полосы учёта близки по значениям, что в общем свидетельствует о достоверности результатов учёта. По нашему мнению, некоторые расхождения в определении плотностей населения в разных природных подзонах связаны с разным соотношением протяжённости маршрутов, проложенных вдоль водотоков и через водоразделы. Как уже упоминалось, на водоразделах плотность населения бурых медведей существенно ниже, чем вблизи водотоков, поэтому большая протяжённость маршрутов на водоразделах может снизить общий показатель плотности населения, вычисленный с использованием фиксированной ширины полосы учёта. Тем не менее, достоверность выявления численности достаточна для целей мониторинга и определения объёма допустимого изъятия.

Заключение

В результате исследования нам не удалось выявить следы бурого медведя в северных тун-

драх Ненецкого автономного округа. Вероятно, он отсутствует на этих территориях в весенний период, либо плотность населения его здесь крайне низка. Поэтому при выполнении работ по мониторингу состояния популяции вида в арктической зоне допустимо пренебречь обследованием северных тундр. Достаточно провести авиаобследование южных тундр, лесотундры и северной тайги. Оптимальным временем проведения авиаучёта является период активного таяния снега, при котором снежный покров в южных тундрах сохраняется на 40% площади. Большая часть бурых медведей (92%) в этот период отмечена вблизи водоёмов, в среднем на расстоянии 1,2 км. Сравнение результатов расчёта плотности населения, выполненного разными методами, показало несущественные различия. Считаем целесообразным выполнение мониторинговых работ с привязкой авиамаршрутов к береговым линиям водоёмов, что позволяет провести учёт бурого медведя в более короткие сроки с наименьшими материальными затратами.

Статья подготовлена в рамках выполнения темы государственного задания ФГБУН ФИЦ-КИА УрО РАН «Научные основы и социокультурные факторы сохранения и использования потенциала биологического разнообразия на Европейском Севере и в Арктике» (регистрационный номер – 122011400382-8).

References

1. Gubar Yu.P. Guidelines for determining the number of brown bears. Moskva: Glavokhota RSFSR, 1990. 32 p. (in Russian).

2. Danilov P.I., Tirronen K.F., Belkin V.V., Panchenko D.V., Fedorov F.V. Brown bear and an estimate of its abundance in the European taiga. Petrozavodsk: PetroPress, 2014. 59 p. (in Russian).

3. Mamontov V.N. The preference coefficient and its use in assessing the quality of wild animal habitats // *Ekologiya*. 2009. No. 2. P. 155–156 (in Russian).

4. Mangipane L.S., Belant J.L., Hiller T.L., Colvin M.E., Gustine D.D., Mangipane B.A., Hilderbrand G.V. Influences of landscape heterogeneity on home-range sizes of brown bears // *Mammalian Biology*. 2018. No. 88. P. 1–7. doi: 10.1016/j.mambio.2017.09.002

5. Crupi A.P., Flynn R.W., Beier LV.R., Gregovich D.P., Waite J.N. Movement patterns, home range size, and resource selection of brown bears near the Malashpina Glacier, southeast Alaska // *Wildlife Research report ADF&G/DWC/WRR-2014-2*. Juneau: Alaska Department of Fish and Game, 2014. 60 p.

6. Graham K., Stenhouse G.B. Home range, movements, and denning chronology of the Grizzly Bear (*Ursus*

arctos) in west-central Alberta // *Canadian Field-naturalist*. 2014. V. 128. No. 3. P. 223–234.

7. Prikloński S.G. Instructions for winter route study of hunting animals. Moskva: Izdatelstvo Kolos, 1972. 16 p. (in Russian).

8. Malyshev V.I. The quantitative accounting of mammals in the traces // *Vestnik DV filiala AN SSSR*. 1936. No. 16. P. 177–179 (in Russian).

9. Pereleshin S.D. Analysis of the formula for quantifying mammals in their tracks // *Byulleten MOIP. Otdelenie Biologicheskoe*. 1950. V. 55. No. 3. P. 17–20 (in Russian).

10. Ballard W.B., Miller S.D., Spraker T.H. Home range, daily movements, and reproductive biology of the brown bear in southcentral Alaska // *The Canadian Field-Naturalist*. 1982. No. 96. P. 1–5.

11. Manchi S., Swenson J.E. Denning behaviour of Scandinavian brown bears *Ursus arctos* // *Wildlife Biology*. 2005. No. 11. P. 123–132.

Streptomyces geldanamycininus Z374 – новый штамм с биоцидной активностью в отношении цианобактерий

© 2022. Т. Б. Зайцева¹, к. б. н., с. н. с.,

В. И. Сафронова², к. б. н., зав. коллекцией,

Н. Г. Медведева¹, д. т. н., зав. лабораторией,

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук» (СПб ФИЦ РАН),

Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук, 197110, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Корпусная, д. 18,

²Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной микробиологии, 196608, Россия, г. Санкт-Петербург, Пушкин-8, ш. Подбельского, д. 3, e-mail: zaytseva.62@list.ru

Из почвенного образца выделен штамм *Streptomyces geldanamycininus* Z374 с антагонистической активностью в отношении цианобактерий. Установлено, что штамм *S. geldanamycininus* Z374 подавляет рост цианобактерий *Aphanizomenon flos-aquae*, *Microcystis aeruginosa*, *Nodularia spumigena*, *Planktothrix agardhii*, вызывающих «цветение» водоёмов. Из клеток *S. geldanamycininus* выделен сырец биоцидных соединений Z374, предположительно содержащий в своём составе 2 компонента, один из которых имеет гептаеновую структуру. Определены параметры токсичности сырца для цианобактерий. Сырец биоцидных соединений Z374, подавляя рост цианобактерий, вызывает снижение содержания микроцистинов в клетках цианобактерий *Microcystis aeruginosa* и *Planktothrix agardhii* и снижение концентраций токсинов в среде. Представленная работа является первым сообщением о биоцидной активности почвенной актинобактерии *S. geldanamycininus* в отношении цианобактерий.

Ключевые слова: *Streptomyces geldanamycininus*, сырец биоцидных соединений, цианобактерии, микроцистины.

Streptomyces geldanamycininus Z374 – a novel strain with biocidal activity against cyanobacteria

© 2022. Т. В. Zaytseva¹ ORCID: 0000-0003-1617-0971¹

V. I. Safronova² ORCID: 0000-0003-4510-1772²

N. G. Medvedeva¹ ORCID: 0000-0003-0588-8427¹

¹St. Petersburg Federal Research Center

of the Russian Academy of Sciences (SPC RAS),

Scientific Research Centre for Ecological Safety of the Russian Academy of Sciences, 18, Korpusnaya St., Saint-Petersburg, Russia, 197110,

²All-Russia Research Institute for Agricultural Microbiology, 3, Sh. Podbelskogo, Pushkin-8, Saint-Petersburg, Russia, 196608, e-mail: zaytseva.62@list.ru

The mass development of cyanobacteria causing the “bloom” of water in water bodies, leads to a significant deterioration in the quality of water and the environment of coastal areas, causes great economic losses and poses serious ecological problems. Among the known methods eliminating the growth of cyanobacteria biological method has been recognized as the most efficient and ecologically sound method. As a result of the screening of soil actinobacteria, the strain Z374, producing metabolites with biocide activity against cyanobacteria was isolated. Based on the complex of phenotypic traits and the results obtained by sequencing a fragment of the 16S rRNA gene sequence, we identified the isolate Z374 as *Streptomyces geldanamycininus* and deposited it in the Departmental Collection of Agricultural Microorganisms of the All-Russia Research Institute for Agricultural Microbiology under registration number RCAM 05297. The rrs sequence of the isolate *S. geldanamycininus* Z374 (RCAM05297) gene was deposited in the GenBank database under the number MT437400.

Analysis of the UV absorption spectrum of a 1% methanol solution of crude biocide (CB) Z374 isolated from the cells of *S. geldanamycininus* Z374 suggested the presence of at least 2 compounds in its composition, one of which has the heptaene structure. Crude biocide Z374 inhibits the growth of bloom-forming cyanobacteria *Aphanizomenon flos-aquae*, *Microcystis aeruginosa*, *Nodularia spumigena*, *Planktothrix agardhii* and causes a decrease in the content of microcystins in the cells of the toxic cyanobacteria *Microcystis aeruginosa* and *Planktothrix agardhii* and a decrease in the total toxins concentrations in the medium. The presented work is the first report on the biocidal activity of soil actinobacterium *S. geldanamycininus* against cyanobacteria. The obtained results showed that the CB Z374 synthesized by *S. geldanamycininus* can be considered as a potential regulator of the mass development of bloom-forming cyanobacteria including toxic ones.

Keywords: *Streptomyces geldanamycininus*, crude biocide, cyanobacteria, microcystins.

Цианобактерии (Cyanobacteria) относятся к основным и наиболее опасным возбудителям «цветения» воды вследствие их способности продуцировать токсины, опасные для человека и животных. Массовое развитие токсичных цианобактерий может приводить к заморам рыб, гибели бентосных и планктонных животных, птиц, млекопитающих. У людей цианотоксины вызывают аллергические заболевания, оказывают негативное влияние на функционирование печени, сердечно-сосудистой, нервной и иммунной систем, могут приводить к развитию онкологических заболеваний [1, 2].

Для борьбы с массовым развитием цианобактерий (ЦБ) наиболее перспективным и экологически безопасным способом является использование биоцидных соединений биологического происхождения [3, 4]. При этом большое внимание уделяется метаболитам актинобактерий рода *Streptomyces*, обладающим широким спектром активностей в отношении микроорганизмов различных таксономических групп [2, 3, 5–8].

Стрептомицеты ингибируют рост ЦБ, синтезируя различные метаболиты с биоцидными свойствами: производные индола триптомин и триптолин [2], нанаомицин А метиловый эфир [3], антрацидин А [8] и др. Биоцидные соединения, образуемые стрептомицетами, ингибируя рост ЦБ, могут воздействовать на их фотосинтетическую активность и токсинообразование, вызывать морфологические изменения клеток, индуцировать в клетках окислительный стресс [2, 3, 8].

Целью работы было выделение и идентификация штамма актинобактерии р. *Streptomyces*, обладающего биоцидной активностью в отношении ЦБ; изучение воздействия выделенного сырца биоцидных соединений на культуру ЦБ, в том числе токсичные.

Объекты и методы исследования

Выделение штамма Z374, относящегося к р. *Streptomyces*, в чистую культуру проводили из почвенного образца, отобранного в Рузском

районе Московской области (55°45'25''N, 36°02'55''E). Десорбцию клеток микроорганизмов с почвенных частиц проводили в ультразвуковой ванне Ultrasonic Cleaner DA-963 (КНР) (40 КГц, 10 мин) с последующим встряхиванием на роторном шейкере Certomat BS-1 («ВВИ», Германия) при 230 об./мин в течение 1 ч. При изоляции штамма использовали метод посева почвенной суспензии на плотную питательную среду Чапека с 2% крахмала (рН 7,0–7,4) [9], содержащую нистатин (50 мкг/мл) в качестве селективного компонента. Биоцидные свойства штамма Z374 в отношении ЦБ выявляли методом агаровых блоков [2].

Фенотипические признаки изолята Z374 определяли стандартными методами, принятыми для изучения стрептомицетов [9, 10]. Микроморфологию изолята Z374 изучали сканирующей электронной микроскопией (микроскоп JSM-35С («JEOL», Япония), ускоряющее напряжение 15 кВ). Образцы готовили по [11].

Идентификацию штамма Z374 проводили с помощью метода секвенирования по Сэнгеру фрагмента последовательности гена 16S рРНК (*rrs*). Для амплификации участка гена 16S рРНК (около 1500 пн) применяли праймеры fD1 (5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3') и rD1 (5'-CTTAAGGAGGTGATCCAGCC-3') [12]. Нуклеотидную последовательность ПЦР-продукта определяли на генетическом анализаторе ABI 3500xl («Applied Biosystems», США). Поиск гомологичных последовательностей проводили с помощью базы данных NCBI GenBank (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov>) и программы BLAST (<https://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>). Для конструирования филогенетического дерева использовали программу MEGA 6.0 и метод Neighbor-Joining [13]. Эволюционные расстояния рассчитывали с использованием модели Maximum Composite Likelihood. Статистическую значимость кластеров оценивали с помощью бутстреп-анализа (1000 реплик).

Поверхностное культивирование штамма Z374 проводили на агаризованной среде Чапека (2% крахмала). В качестве посевной и ферментационной среды для глубинного культивирования использовали среду следующего состава (г/л): соевая мука – 15,0, глюкоза – 15,0, крахмал – 10,0, глицерин – 3,0 мл, NaCl – 5,0, CaCO₃ – 1,0, pH среды – 6,5–7,2. Культивирование штамма Z374 проводили в колбах Эрленмейера объёмом 250 мл (объём среды 50 мл) при непрерывном перемешивании на роторном шейкере Certomat BS-1 («ВБИ», Германия) (230 об./мин) при 28 °C в течение 5 сут.

Сырец бицидных соединений (СБС) выделяли из клеток штамма Z374 после двукратной экстракции этанолом (96%) по методике, представленной ранее [5]. Полученный порошкообразный осадок светло-коричневого цвета представляет собой СБС Z374 первичной очистки. УФ-спектр поглощения 1%-го метанольного раствора СБС Z374 регистрировали на спектрофотометре Genesys 10 UV (США) ($\lambda = 200\text{--}440$ нм).

В качестве тест-объектов использовали ЦБ – возбудители «цветения» воды: *Aphanizomenon flos-aquae* (L.) Ralfs (CALU 1033), *Microcystis aeruginosa* Kütz. (CALU 973 = PCC 7820), *Nodularia spumigena* Mert (CALU 795) и *Planktothrix (=Oscillatoria) agardhii* Gom Anagnostidis et Komarek (CALU 1113) из Ресурсного центра «Культивирование микроорганизмов» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета (Россия).

Цианобактерии культивировали на среде BG 11 [14] в условиях, описанных ранее [15]. В качестве контроля использовали культуры ЦБ без внесения СБС Z374. Сырец бицидных соединений Z374 вносили в среду в виде растворов в диметилсульфоксиде (ДМСО). Содержание ДМСО во всех вариантах, включая контрольные, составляло 0,02 об.%. Рост ЦБ контролировали по сухой массе.

В качестве основных токсикологических параметров влияния СБС Z374 на рост ЦБ использовали НОЕС – наиболее высокие концентрации СБС Z374, при которых не наблюдался статистически значимый ингибирующий эффект ($p \geq 0,05$), ЕС₅₀ и ЕС₉₀ – концентрации СБС Z374, вызывающие соответственно 50 и 90%-ное ингибирование роста ЦБ. Для расчёта параметров токсичности СБС Z374 использовали линейный регрессионный анализ.

Концентрации внутри- и внеклеточных микроцистинов MC-LR и MC-dm-RR, син-

тезируемых ЦБ *M. aeruginosa* и *P. agardhii* соответственно, определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе HP1090 («Hewlett-Packard», США) с диодно-матричным детектором (длина волны 238 нм, разрешение 1,2 нм) по методике, представленной ранее [15]. Стандартный раствор MC-LR получен от Alexis Corporation (Lausen, Швейцария), стандартный раствор MC-dm-RR – от Sigma-Aldrich (St. Louis, MO).

Статистическую обработку результатов проводили с использованием пакета компьютерных программ StatSoft Statistica 10.0. Статистическую значимость различий между вариантами выявляли с помощью *U*-критерия Манна-Уитни, различия считались статистически значимыми при $p < 0,05$. В таблицах и на графиках полученные данные представлены в виде средней арифметической величины со стандартным отклонением ($M \pm SD$) трёх независимых биологических и трёх аналитических повторностей ($n = 9$).

Результаты и обсуждение

Из почвенного образца выделен штамм Z374, проявивший высокую бицидную активность в отношении ЦБ: диаметр зон лизиса тест-культур достигал 17–38 мм в зависимости от штамма ЦБ.

Штамм Z374 рос на всех использованных диагностических средах [9], образуя складчатые колонии. Изолят Z374 является медленно растущим, образование воздушного мицелия наблюдалось после 9 сут культивирования. Окраска воздушного мицелия варьировала от светло-серой до чёрной, а субстратного – от жёлто-серой до оливковой и коричневой в зависимости от состава среды. На глюкозо-пептонной и глицерин-нитратной средах субстратный мицелий образовывал растворимый коричневый пигмент.

Изолят Z374 является аэробным, грамположительным, использует в качестве источников углерода галактозу, глюкозу, лактозу, мальтозу, маннозу, сахарозу, рамнозу, раффинозу, фруктозу, крахмал, не использует арабинозу и рибозу. Способен разжижать желатин, при росте на пептонно-дрожжевой среде с железом меланоидные пигменты не образует.

Субстратный и воздушный мицелии штамма Z374 представляют собой плотное переплетение хорошо развитых, интенсивно ветвящихся гиф диаметром 0,35–0,40 мкм. На

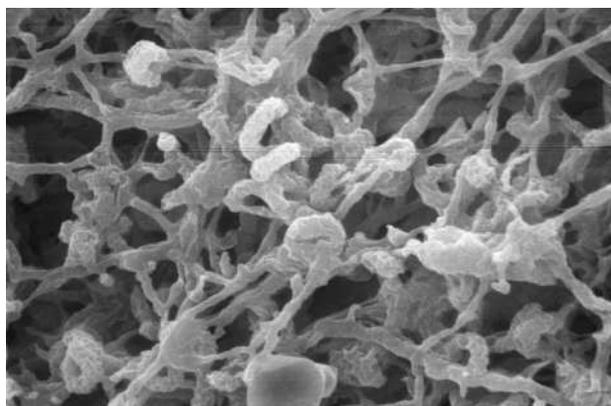


Рис. 1. Мицелий и спороносцы, образуемые *S. geldanamycinus* Z374 ($\times 4000$)
Fig. 1. Mycelium and spore carriers formed by *S. geldanamycinus* Z374 ($\times 4000$)

воздушном мицелии выявлены спороносцы спиральной формы (рис. 1).

С помощью метода секвенирования показано, что фрагмент *rrs* гена штамма Z374 имеет высокий уровень сходства ($> 98\%$) с аналогичным фрагментом ближайших типовых штаммов актинобактерий р. *Streptomyces* (табл. 1), что позволяет отнести изучаемый изолят к этому роду.

Максимальное сходство наблюдалось между исследуемым изолятом и типовым штаммом *S. geldanamycinus* NRRL 3602T (99,65%). *Rrs*-дендрограмма, демонстрирующая таксономическое положение штамма Z374 в пределах р. *Streptomyces*, представлена на рисунке 2. Изолят Z374 сформировал единый кластер с типовым штаммом *S. geldanamycinus* NRRL 3602T, хотя уровень статистической

поддержки этой группы был не очень высок (81%).

По совокупности фенотипических признаков и результатов, полученных при секвенировании фрагмента последовательности гена 16S рРНК, изолят Z374 предварительно идентифицирован как *S. geldanamycinus* и депонирован в Ведомственной коллекции микроорганизмов сельскохозяйственного назначения ФГБНУ ВНИИСХМ под регистрационным номером RCAM 05297. Последовательность *rrs* гена изолята *S. geldanamycinus* Z374 (RCAM05297) депонирована в базе данных GenBank под номером MT437400.

Известно, что различные штаммы *S. geldanamycinus* (синоним *S. hygrosopicus* subsp. *geldanus*) способны продуцировать ряд биологически **активных соединений, различающихся** по химической структуре и спектру биологического действия [16–18]. Кроме того, ранее показана способность актинобактерий вида *S. hygrosopicus* продуцировать полиеновые антибиотики с различным количеством двойных связей [19].

В рамках настоящей работы выделение, очистку и идентификацию индивидуальных бицидных метаболитов, образуемых штаммом *S. geldanamycinus* Z374, не проводили, однако анализ УФ-спектра поглощения 1%-го метанольного раствора СБС, выделенного из клеток *S. geldanamycinus* Z374, позволил предположить наличие в его составе, как минимум, 2-х соединений: 1 – с максимумом поглощения при 220 нм и 2 – с максимумами поглощения при 358, 378 и 400 нм (рис. 3).

Таблица 1 / Table 1

Сходство фрагмента *rrs* гена (около 1500 пн) штамма актинобактерий Z374 с аналогичными генами типовых штаммов ближайших видов *Streptomyces*
The similarity of fragments of the *rrs* gene (about 1500 bp) of actinobacteria Z374 with similar genes of typical strains of the nearest species *Streptomyces*

Типовой штамм Type strain	Номер доступа Genbank NCBI Accession number	Сходство <i>rrs</i> гена с изолятом Z374, % The similarity of <i>rrs</i> gene with isolate Z374, %
<i>S. geldanamycinus</i> NRRL 3602	NR 043722	99,65
<i>S. melanosporofaciens</i> NBRC 13061	NR 112353	99,58
<i>S. antimycoticus</i> NBRC 12839	NR 041080	99,51
<i>S. yatensis</i> NBRC 101000	NR 041427	99,31
<i>S. mordarskii</i> NRRL B-1346	NR 044200	99,30
<i>S. rhizosphaericus</i> NBRC 100778	NR 041415	98,96
<i>S. indonesiensis</i> A4R2	NR 043724	98,89
<i>S. cangkringensis</i> NBRC 100775	NR 112598	98,82
<i>S. griseiniger</i> NRRL B-1865	NR 042099	98,75
<i>S. hygrosopicus</i> NBRC 13472	NR 041145	98,61

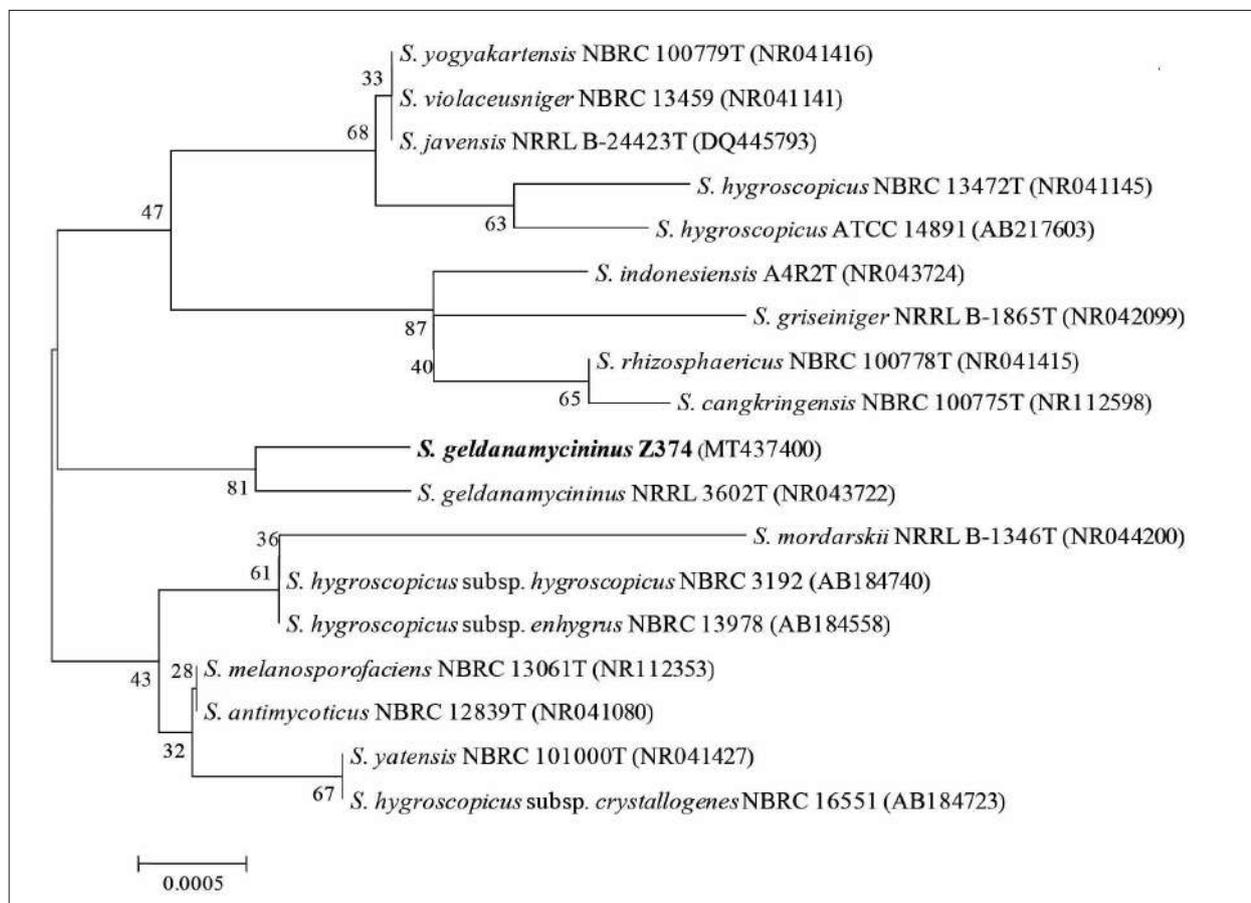


Рис. 2. Rrs-филограмма, отражающая таксономическое положение штамма Z374 в пределах рода *Streptomyces*. Исследуемый штамм выделен жирным шрифтом. Литерой «Т» отмечены типовые штаммы.

Указаны уровни поддержки кластеров более 30%

Fig. 2. Rrs-phylogram reflecting the taxonomic position of the strain Z374 within the genus *Streptomyces*. The studied strain is shown in bold.

The letter "T" indicates typical strains. Cluster support levels above 30% are indicated

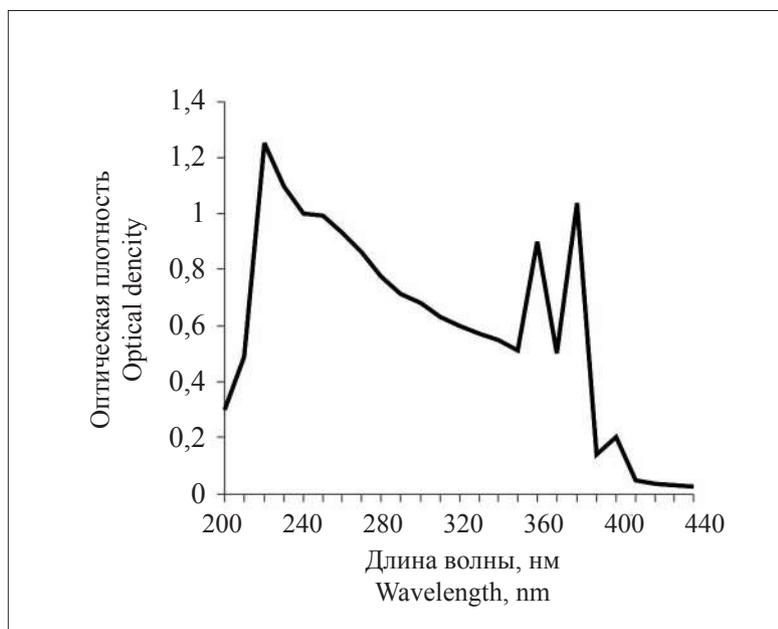


Рис. 3. УФ-спектр поглощения 1%-го метанольного раствора сырца биоцидных соединений Z374

Fig. 3. UV absorption spectrum of 1% methanol solution of the crude bioicide Z374

Таблица 2 / Table 2

Параметры токсичности сырца биоцидных соединений Z374 для роста цианобактерий
Toxicity parameters of the crude algicide Z374 for cyanobacterial growth

Штамм цианобактерий Cyanobacterial strain	Концентрация сырца биоцидных соединений Z374, мкг/мл Concentration of crude biocide Z374, µg/mL		
	NOEC	EC ₅₀	EC ₉₀
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i> (CALU 1033)	7,8±0,5	42±4	69±5
<i>Microcystis aeruginosa</i> (CALU 973)	2,22±0,21	6,1±0,7	9,1±1,1
<i>Nodularia spumigena</i> (CALU 795)	7,2±1,1	15±3	64±7
<i>Planktothrix agardhii</i> (CALU 1113)	16,1±1,9	50±6	77±8

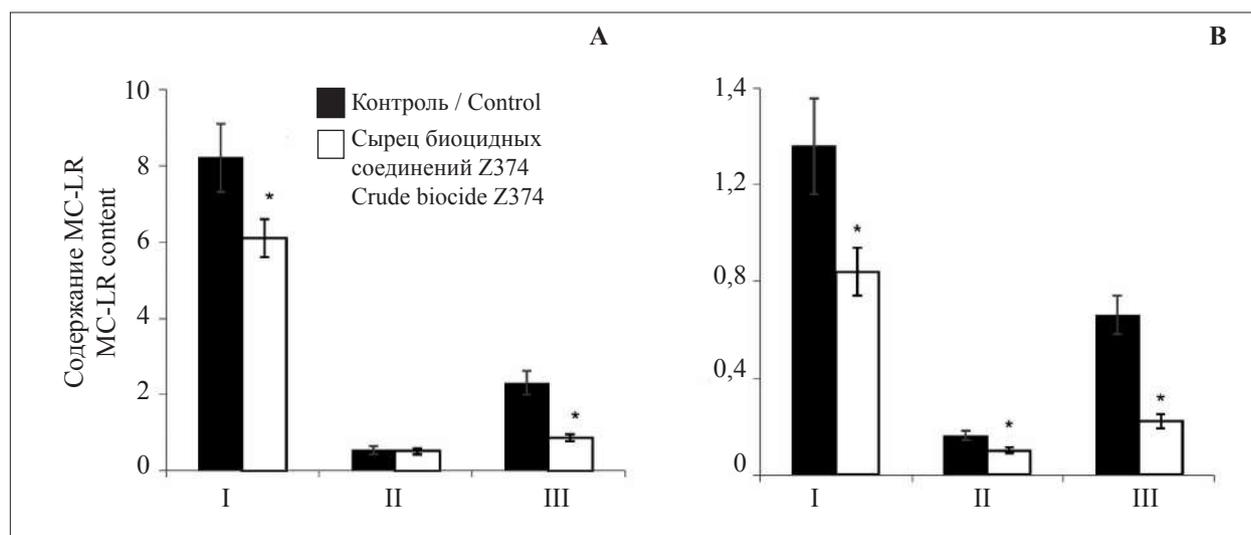


Рис. 4. Влияние сырца биоцидных соединений Z374 на содержание микроцистина MC-LR, образуемого *M. aeruginosa* (A) и микроцистина MC-dm-RR, образуемого *P. agardhii* (B): I – содержание внутриклеточных микроцистинов, мг/г а.с.б.; II – содержание внеклеточных микроцистинов, мг/л; III – суммарное содержание микроцистинов в среде, мг/л;

* – различия с контролем достоверны при $p < 0,05$

Fig. 4. Effect of crude biocide Z374 on the content of microcystin MC-LR produced by *M. aeruginosa* (A) and microcystin MC-dm-RR produced by *P. agardhii* (B):

I – intracellular microcystins content, mg/g dw; II – concentration of extracellular microcystins, mg/L; III – the total microcystins content in medium, mg/L;

* – differences with control are significant at $p < 0.05$

Следует отметить, что чётко выраженные пики при 358, 378 и 400 нм в спектре соединения 2 свидетельствуют о его гептаеновой структуре [19].

Сырца биоцидных соединений Z374 оказывал существенное дозозависимое влияние на рост ЦБ. Параметры его токсичности представлены в таблице 2.

По уровню чувствительности к СБС исследуемые ЦБ можно расположить в ряд *M. aeruginosa* > *N. spumigena* > *A. flos-aquae* > *P. agardhii*. Различия в чувствительности к биоцидам могут быть связаны с физиологическими различиями штаммов ЦБ [20].

При практическом использовании биоцидов одной из проблем является возможное увеличение синтеза и экскреции цианотоксинов из клеток токсичных штаммов, что, в свою очередь, может значительно повысить

уровень токсинов в водной среде и привести к снижению качества воды. Так, например, известно, что химические альгициды CuSO_4 и H_2O_2 , пестициды диурон и 2-метилацетоацетат, природные альгициды триптамин и триптолин вызывают увеличение концентрации внеклеточного микроцистина MC-LR при снижении его содержания в клетках *M. aeruginosa* [2, 21].

Изучение влияния СБС Z374 на токсинообразование проводили с использованием токсичных штаммов ЦБ *M. aeruginosa* 973, образующего микроцистины, основным из которых является микроцистин-LR (MC-LR) [22], и *P. agardhii* 1113, продуцирующего микроцистины, основным из которых является микроцистин-dm-RR (MC-dm-RR) [15].

Сырца биоцидных соединений Z374, ингибируя рост *M. aeruginosa* 973 на 50%, вызывал снижение внутриклеточного содержания

МС-LR и концентрации токсина в среде в 1,3 и 2,7 раза соответственно по сравнению с контролем. При этом статистически достоверных различий в содержании внеклеточного токсина МС-LR в вариантах как обработанных, так и необработанных альгицидом не выявлено (рис. 4А).

Аналогично под воздействием СБС Z374 в концентрации, вызывающей 50%-ное ингибирование роста ЦБ *P. agardhii*, внутриклеточное содержание МС-dm-RR и его концентрация в среде снижались в 1,6 и 3,0 раза соответственно. В данном случае отмечено и уменьшение концентрации внеклеточного токсина (в 1,6 раза) по сравнению с не содержащим СБС Z374 контрольным вариантом (рис. 4В).

Заключение

Из почвенного образца выделен штамм актинобактерий, идентифицированный как *S. geldanamycininus* Z374, продуцирующий метаболиты с биоцидной активностью в отношении ЦБ – возбудителей «цветения» водоёмов. Сырец биоцидных соединений Z374, подавляя рост ЦБ, вызывал снижение содержания микроцистинов, образуемых штаммами *M. aeruginosa* и *P. agardhii*, в клетках ЦБ и в среде культивирования.

Выделенный штамм депонирован в Ведомственной коллекции микроорганизмов сельскохозяйственного назначения ФГБНУ ВНИИСХМ под регистрационным номером RCAM 05297. Последовательность *rrs* гена изолята *S. geldanamycininus* Z374 (RCAM05297) депонирована в базе данных GenBank под номером MT437400.

Представленная работа является первым сообщением о биоцидной активности почвенной актинобактерии *S. geldanamycininus* в отношении ЦБ. Полученные результаты показали, что сырец биоцидных соединений Z374, синтезируемых *S. geldanamycininus*, можно рассматривать как потенциальный регулятор массового развития ЦБ, вызывающих «цветение» воды в водоёмах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFZF-2022-0012).

Авторы выражают благодарность доктору биологических наук, профессору кафедры физиологии О. В. Рыбальченко (медицинский факультет, Санкт-Петербургский государственный университет) за проведе-

ние электронно-микроскопических исследований.

References

- Pearl H.W., Fulton R.S., Moisaner P.H., Dyble J. Harmful freshwater algal blooms, with an emphasis on cyanobacteria // The Scientific World. 2001. No. 1. P. 76–113. doi: 10.1100/tsw.2001.16
- Zhang B.H., Ding Z.G., Li H.Q., Mou X.Z., Zhang Y.Q., Yang J.Y., Zhou E.M., Li W.J. Algicidal activity of *Streptomyces eurocidicus* JXJ-0089 metabolites and their effects on *Microcystis* physiology // Applied and Environmental Microbiology. 2016. V. 82. No. 11. P. 5132–5143. doi: 10.1128/AEM.01198-16
- Feng Y., Chang X., Zhao L., Li X., Li W., Jiang Y. Nanaomycin A methyl ester, an actinomycete metabolite: Algicidal activity and the physiological response of *Microcystis aeruginosa* // Ecological Engineering. 2013. V. 53. P. 306–312. doi: 10.1016/j.ecoleng.2012.12.066
- Shao J., Li R., Lepo J.E., Gu J.D. Potential for control of harmful cyanobacterial blooms using biologically derived substances: Problems and prospects // The Journal of Environmental Management. 2013. V. 125. P. 149–155. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.04.001
- Kuzikova I.L., Sukharevich V.I., Shenin Yu.D., Medvedeva N.G. Biological abilities and identification of the polyene antifungal antibiotic perspective for protection from fungi biodeterioration // Biology Bulletin. 2010. V. 37. No. 2. P. 193–202. doi: 10.1134/S1062359010020159
- Kim S.H., Ha T.K., Oh W.K., Shin J., Oh D.C. Antiviral Indolosesquiterpenoid Xiamycins C–E from a Halophilic Actinomycete // Journal of Natural Products. 2016. V. 79. No. 1. P. 51–58. doi: 10.1021/acs.jnatprod.5b00634
- Shirokikh I.G., Nazarova Ya.I., Bakulina A.V., Abubakirova R.I. New *Streptomyces* strains as promising biofungicides // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 1. P. 172–180 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-1-172-180
- El-Sherbiny S.A., El-Avoty Y.M., Graly M.F., Fleafil N.S. Evaluation for the production of antialgal substances from *Streptomyces neyagawaensis* // Biotechnology. 2009. V. 8. No. 4. P. 405–415. doi: 10.3923/biotech.2009.405.415
- Gauze G.F., Preobrazhenskaya T.P., Sveshnikova M.A., Terekhova L.P., Maksimova T.S. Keys to actinomycetes. Genera *Streptomyces*, *Streptoverticillium*, *Chainia*. Moskva: Nauka Publ., 1983. 248 p. (in Russian).
- Holt J.G. Bergey's manual of determinative bacteriology. Baltimore: Williams & Wilkins, 1994. 787 p.
- Black J.T. The scanning electron microscopy: Principles and techniques of scanning electron microscopy // Biological application / Ed. M.A. Hayat. N.Y.: Van Nostrand Reinhold Co., 1974. P. 422–426.
- Weisburg W.G., Barns S.M., Pelletier D.A., Lane D.J. 16S ribosomal DNA amplification for phylogenetic study // Journal of Bacteriology. 1991. V. 173. P. 697–703.

13. Tamura K., Peterson D., Peterson N., Stecher G., Nei M., Kumar S. MEGA5: Molecular evolutionary genetics analysis using Maximum Likelihood, evolutionary distance, and Maximum Parsimony methods // *Molecular Biology and Evolution*. 2011. V. 28. P. 2731–2739. doi: 10.1093/molbev/msr121
14. Rippka R., Deruelles J., Waterbury J.B., Herdman M., Stanier R.Y. Genetic assignments, strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria // *Journal of General Microbiology*. 1974. V. 111. P. 1–61. doi: 10.1099/00221287-111-1-1
15. Medvedeva N., Zaytseva T., Kuzikova I. Cellular responses and bioremoval of nonylphenol by the bloom-forming cyanobacterium *Planktothrix agardhii* 1113 // *Journal of Marine Systems*. 2017. V. 171. P. 120–128. doi: 10.1016/j.jmarsys.2017.01.009
16. De Boer C., Meulman P.A., Wnuk R.J., Peterson D.H. Geldanamycin, a new antibiotic // *Journal of Antibiotics (Tokyo)*. 1970. V. 23. P. 442–447. doi: 10.7164/antibiotics.23.442
17. De Boer C., Dietz A. The description and antibiotic production of *Streptomyces hygrosopicus* var. *geldanus* // *Journal of Antibiotics (Tokyo)*. 1976. V. 29. No. 11. P. 1182–1188. doi: 10.7164/antibiotics.29.1182
18. Tovstik E.V., Sazanov A.V., Bakulina A.V., Shirokikh I.G., Ashikhmina T.Ya. Identification and study of the properties of *Streptomyces geldanamycininus* 3K9, isolated from the soil under the bush of *Heracleum sosnowskyi* // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 2. P. 53–60 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-2-053-060
19. Vetlurina L.A., Nikitina E.T. Antifungal polyene antibiotics. KazSSR, Alma-Ata: Nauka Publ., 1980. 248 p. (in Russian).
20. Choi H., Kim B., Kim J., Han M. *Streptomyces neyagawaensis* as a control for the hazardous biomass of *Microcystis aeruginosa* (Cyanobacteria) in eutrophic freshwaters // *Biological Control*. 2005. V. 33. P. 335–343. doi: 10.1016/j.biocontrol.2005.03.007
21. Zhou S., Shao Y., Gao N., Deng Y., Qiao J., Ou H., Deng J. Effects of different algaecides on the photosynthetic capacity, cell integrity and microcystin-LR release of *Microcystis aeruginosa* // *Science of the Total Environment*. 2013. V. 463–464. P. 111–119. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.064
22. Sandonato B.B., Santos V.G., Luizete M.F., Bronzel J.L., Eberlin M.N., Milagre H.M.S. MALDI imaging mass spectrometry of fresh water cyanobacteria: spatial distribution of toxins and other metabolites // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2017. V. 28. No. 4. P. 521–528. doi:10.5935/0103-5053.20160191

Применение аминокислот и их хелатных комплексов с микроэлементами в питании растений (обзор)

© 2022. Д. В. Петухов¹, м. н. с., Е. С. Измest'ев^{1,2}, к. х. н., доцент, с. н. с.,
 А. В. Сазанов¹, к. б. н., руководитель центра компетенций, доцент,
 М. А. Зайцев¹, к. п. н., зав. кафедрой, доцент,
 Е. В. Товстик¹, к. б. н., с. н. с., доцент,
¹Вятский государственный университет,
 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
²Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
 167000, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48,
 e-mail: usr20941@vyatsu.ru

В последнее десятилетие применение хелатных комплексов с микроэлементами в качестве удобрений приобретает всё большую популярность в сельском хозяйстве. Преимущество их использования заключается в том, что они способны предотвращать протекание нежелательных процессов, которые могут происходить в почве или на поверхности листьев растений и приводить к уменьшению растворимости соединений металлов, снижая их биодоступность.

В производстве хелатов используются такие комплексообразователи, как ионы цинка, железа(II), меди(II), марганца(II), молибдена(VI), кобальта(II). В качестве хелатирующих агентов широкое применение нашли синтетические органические соединения, такие как этилендиаминтетрауксусная, диэтилентриаминпентауксусная, этидроновая кислоты или их натриевые и калиевые соли. Несмотря на важную роль в доставке необходимых элементов растениям, у них есть существенный недостаток: при контакте таких хелатных комплексов с растительной клеткой микроэлемент попадает внутрь без хелатора. Разложение происходит абиотически и протекает очень медленно, вследствие чего хелаторы накапливаются в почве, загрязняя её.

Интерес к экологической безопасности удобрений стимулирует исследования по поиску и применению альтернативных хелатирующих агентов для включения их в состав хелатных комплексов с микроэлементами. В качестве перспективных кандидатов в настоящее время рассматриваются такие биоразлагаемые природные органические соединения как лигносульфонаты, гуматы, фульваты, а также аминокислоты и низкомолекулярные пептиды, полученные гидролизом белков. За счёт эффективной адсорбции достигается высокая биодоступность хелатного комплекса, при этом появляется возможность снизить вносимую дозу удобрения на его основе. Экзогенные L-аминокислоты в составе комплексов могут «распознаваться» растительными клетками, проникать внутрь их и включаться в метаболические пути растения. Также опыт применения удобрений на основе хелатных комплексов аминокислот с микроэлементами показывает, что они являются одним из перспективных способов борьбы с последствием воздействия стрессовых факторов окружающей среды на сельскохозяйственные культуры.

Ключевые слова: удобрения, питание растений, хелаты, аминокислотные хелаты, аминокислоты, микроэлементы.

The use of amino acids and their chelate complexes with trace elements in plant nutrition (review)

© 2022. D. V. Petukhov¹ ORCID: 0000-0002-7733-5250¹
 E. S. Izmet'sev^{1,2} ORCID: 0000-0001-5698-6292² A. V. Sazanov¹ ORCID: 0000-0002-6934-3330¹
 M. A. Zaitsev¹ ORCID: 0000-0001-8726-6714¹ E. V. Tovstik¹ ORCID: 0000-0003-1861-6076¹

¹Vyatka State University,
 36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
²Institute of Chemistry FRC Komi SC UB RAS,
 48, Pervomaiskaya St., Syktyvkar, Russia, 167000,
 e-mail: usr20941@vyatsu.ru

In the recent decade, the use of chelate complexes with microelements as fertilizers has become increasingly popular in agriculture. The advantage of their use lies in the fact that they are able to prevent the occurrence of undesirable processes that can occur in the soil or on the surface of leaves and lead to a decrease in the solubility of metal compounds, reducing their bioavailability.

In the production of chelates, such complexing agents are used as ions of zinc, iron (II), copper (II), manganese (II), molybdenum (VI), cobalt (II). Synthetic organic compounds such as ethylenediaminetetraacetic, diethylenetriaminepentaacetic, etidronic acids or their sodium and potassium salts have found widespread use as chelating agents. Despite the important role in the delivery of the necessary elements to plants, they have a significant drawback: when such chelate complexes come into contact with the plant cell, the microelement gets inside without a chelator. Decomposition occurs abiotically and proceeds very slowly, as a result of which chelators accumulate in the soil and cause negative consequences for the environment, being persistent pollutants.

Interest in the ecological safety of fertilizers stimulates research on the search and application of alternative chelating agents for their inclusion in the composition of chelate complexes with microelements. Biodegradable natural organic compounds such as lignosulfonates, humates, fulvates, as well as amino acids and low molecular weight peptides obtained by hydrolysis of proteins are currently considered as promising candidates. Due to effective adsorption, a high bioavailability of the chelate complex is achieved, while it becomes possible to reduce the applied dose of fertilizer based on it. Exogenous L-amino acids in the complexes can be "recognized" by plant cells, penetrate into them, and be included in the plant's metabolic pathways. Also, the experience of using fertilizers based on chelated complexes of amino acids with microelements shows that they are one of the most promising ways to combat the consequences of the impact of environmental stress factors on agricultural crops.

Keywords: fertilizers, plant nutrition, chelates, amino chelates, amino acids, trace elements.

В настоящее время проблема повышения биодоступности элементов питания для растений является одной из ключевых в растениеводстве [1]. Значительный успех в этом направлении достигнут за счёт применения хелатных комплексов с микроэлементами [2].

В течение последних десятилетий были синтезированы и внедрены в практику растениеводства удобрения с различными хелатирующими агентами [3, 4]. Преимущество применения аминокислот в качестве хелаторов заключается в повышении устойчивости растений к абиотическим факторам внешней среды и, следовательно, увеличении их урожайности [5, 6]. Увеличивающийся рост применения аминокислот в основном был обусловлен новым пониманием их роли в метаболизме растений [7].

Однако несмотря на то, что данная форма удобрений занимает одно из доминирующих положений на рынке агрохимикатов во многих странах, данные об эффекте их использования неоднозначны. Частично это связано с разным набором питательных элементов и аминокислот, входящих в состав удобрений, каждый из которых способен оказывать специфическое действие на растения. Несмотря на это, возможность использования аминокислот в качестве хелатирующих агентов для получения комплексов с микроэлементами не вызывает сомнений.

Целью настоящего обзора является обобщение данных о применении в качестве удобрений хелатных комплексов аминокислот с микроэлементами.

Объекты и методы исследования

Для достижения цели использовали поисковые системы по полным текстам научных

публикаций Google Scholar, ACS Publications, ScienceDirect. Поисковые запросы производили по ключевым словосочетаниям: «amino acids chelates», «amino acids in plant nutrition», «amino acids and trace elements», «transition metals amino acids complexes», «amino acids fertilizers» за период с 2000 по 2021 гг.

Аминокислотные хелаты

Развитие растениеводства на современном этапе немыслимо без применения хелатных комплексов с микроэлементами [8, 9]. К хелатам (от лат. *chela* – клешня) относят координационные соединения, в составе которых ионы металлов-комплексобразователей связаны одновременно с двумя или более донорными атомами би- или многодентатного лиганда. Аминокислоты бидентатны за счёт наличия в их молекуле двух атомов-доноров электронных пар – кислорода карбоксильной группы и азота аминогруппы. Связываясь с ионом комплексобразователя, они образуют комплексное соединение, состоящее из одного или нескольких гетероциклов [4, 10, 11].

Потенциал применения хелатных комплексов с микроэлементами в качестве удобрений был признан относительно недавно [12]. Например, хелаты железа были впервые использованы для корректировки питания растений в начале 50-х годов прошлого века [13].

Термин «аминокислотный хелат» был впервые введён в 1996 г. Национальной ассоциацией пищевой продукции (National Nutritional Foods Association, или NNFA) для обозначения хелатных комплексов аминокислот с микроэлементами. На тот момент данная группа соединений была одобрена для

обогащения пищевых продуктов макро- и микроэлементами [14]. В настоящее время аминокислотные хелаты используются и в растениеводстве.

Аминокислоты, входящие в состав данных комплексов, в отличие от чужеродных растительной клетке этилендиаминтетрауксусной (ЭДТУ) и диэтилентриаминпентауксусной кислот (ДТПУ) представляют собой более экологически безопасные хелаторы, не проявляющие фитотоксичных свойств [15–18]. В качестве микроэлементов для получения удобрений на основе аминокислотных хелатов используют чаще всего ионы цинка, железа(II), меди(II), марганца(II), молибдена(VI), кобальта(II) и др.

Следует отметить, что не любые комбинации аминокислот с микроэлементами могут приводить к образованию прочных хелатных комплексов и, соответственно, применяться в качестве удобрений. Наиболее перспективными являются аминокислотные хелаты, молекулярная масса которых не превышает 800 Да. Относительно небольшой размер обеспечивает им свободное проникновение в растения через листья или корни [9]. В связи с этим для производства хелатных комплексов актуально использование аминокислот с молекулярной массой до 150–200 Да. Среди них глицин, аланин и другие аминокислоты [9, 19].

Важным свойством аминокислотных хелатов является их стабильность и электронейтральность. Последняя способствует их лучшему передвижению по растению, так как исключает химическое взаимодействие до адсорбции клетками растения, которая происходит за счёт действия транспортных белков [9, 18, 20–24].

Для производства удобрений на основе хелатных комплексов с микроэлементами в качестве источника аминокислот могут использоваться различные сырьевые ресурсы, в том числе отходы пищевой промышленности. Среди них гидролизат белка, который был получен в ходе переработки куриных перьев или молочной сыворотки [25, 26].

Применение аминокислотных хелатов в питании и защите растений от стресса

Различные исследования применения аминокислотных хелатов для предпосевной обработки семян и внекорневой подкормки растений неоднократно доказывали их эффективность по сравнению с минеральными

и прочими удобрениями на основе хелатных комплексов с микроэлементами [25, 27–31].

Эффективность цинка, хелатированного с гистидином и метионином, была показана на примере фасоли. Положительная роль заключалась в повышении урожайности и его питательной ценности [32]. Установлено, что хелатные комплексы этого же микроэлемента с такими аминокислотами как триптофан, глицин и лизин, способствуют повышению биомассы побегов фасоли и кукурузы; с глицином и аланином – накоплению цинка в различных структурных частях растений [5, 33]. Цинк, хелатированный с лизином, способствует увеличению содержания фотосинтетических пигментов в растениях кукурузы, значительно уменьшает повреждения, вызванные окислительным стрессом [5]. По результатам полевого эксперимента с применением аминокислотных хелатов лизина, метионина и треонина с цинком показано ускорение роста и повышение урожайности двух сортов лука «Behbahan» и «Perimavera» [34]. При этом комплекс Zn-лизин оказался наиболее перспективным хелатом, способствующим повышению концентрации цинка в тканях лука. Следует отметить, что применение одного лизина или его комплекса с Zn приводило к уменьшению содержания нитрат-ионов в луковичках по сравнению с контролем, а также в сравнении с обработкой неорганической солью цинка ($ZnSO_4$).

Использование в качестве индикатора такого морфологического признака растений, как окраска листьев, позволило установить, что аминокислотные хелаты перспективны в качестве стимуляторов биосинтеза хлорофилла и последующей его защиты от разрушения при неблагоприятных условиях [17, 35]. Кроме этого доказано, что включение аминокислот в состав удобрений позволяет повышать концентрацию хлорофилла в растениях [36].

Положительная роль удобрений на основе аминокислотных хелатов показана не только на примере синтеза хлорофилла, но и по таким морфологическим параметрам роста растений, как высота, количество листьев и размер боковых побегов [8, 29, 37]. Однако, несмотря на данные о благоприятном влиянии аминокислотных хелатов на развитие листьев, описаны случаи развития хлороза у некоторых растительных культур, например, огурца, в случае внекорневой подкормки [17].

В отдельных исследованиях показано влияние удобрений с аминокислотными хелатами на количество цветков и плодов, размер

семян [29, 30, 35]. Например, применение смеси пролина и триптофана под культуру граната в условиях засухи снижает долю потрескавшихся плодов [36]. В ряде исследований в условиях применения аминокислотных хелатов отмечено увеличение содержания L-аскорбиновой кислоты, титруемой кислотности, общего содержания каротиноидов и антиоксидантов в плодах [17, 28]. Установлено, что совместное применение хелатных комплексов железа на основе аргинина и глицина по сравнению с комплексом Fe(II)-ЭДТА способствует повышению активности антиоксидантных ферментов и аскорбатпероксидазы в побегах томатов [38].

В ряде работ, посвящённых исследованию аминокислотных хелатов, показана их роль в преодолении растениями стресса, вызванного факторами абиотической природы: климатом [8], высокой засоленностью почвы [16, 27, 28, 30, 39–44]. Доказано, что аминокислоты действуют как осмолиты, в связи с чем играют важную роль в открытии устьиц, синтезе белков, повышении активности некоторых антиоксидантных ферментов, сохранении целостности биомембран, а также транспорте ионов [21, 45]. На примере смеси аланина, серина, фенилаланина и тирозина показано её влияние на увеличение концентрации кальция, калия, железа, марганца и меди в листьях растений [42]. В отдельных исследованиях установлена эффективность применения аминокислотных хелатов на основе глицина и глутаминовой кислоты для усиления поглощения клетками корневой системы ионов кальция, железа(II), марганца(II) и цинка [37, 39, 41–48].

Потенциал применения аминокислотных хелатов в засоленных почвах и засушливом климате описан на примере железа(II). Использование хелатного комплекса на его основе с аргинином, глицином и гистидином, по сравнению с ЭДТА, в значительной степени снижает повреждение плодов томатов, вызванное засолением почв [40]. Кроме того, применение аминокислотных хелатов железа(II) в данных опытах позволило вернуть в норму содержание железа, цинка, азота и калия в побегах испытываемых культур, которое снижалось под действием солевого стресса. Проведённое исследование выявило изменение активности каталазы и аскорбатпероксидазы в листьях томатов, подвергшихся солевому стрессу. При этом подобное неблагоприятное воздействие частично облегчило применение аминокислотных хелатов Fe(II) [38, 40].

Подобные исследования в условиях солевого стресса с применением гидропоники были проведены на культурах *Lactuca sativa*. Сравнение проводилось между аминокислотными хелатами на основе цинка с аргинином, глицином и глутамином и сульфатом цинка [48]. Повреждение корней и снижение роста побегов в большей степени предотвращалось за счёт применения аминокислотного хелата цинка с глицином. Поступающий в растения цинк значительно снижал концентрацию натрия и увеличивал содержание калия в корнях и побегах растений, подвергшихся солевому стрессу.

Известно, что вода является основным ограничивающим фактором роста и развития растений в засушливом климате и на сухих почвах. Во многих странах, где наблюдается данная проблема, на сельское хозяйство приходится более 90–95% водопотребления [49, 50]. Управление питанием растений – одна из эффективных стратегий повышения эффективности использования воды в сельскохозяйственных системах. В связи с этим важно вносить удобрения с восстановленной формой азота (мочевина, соли аммония и аминокислоты), так как их применение повышает эффективность использования воды растениями в условиях её дефицита [51]. Преимуществом аминокислот в этой стратегии, по сравнению с прочими, является их способность непосредственно включаться в метаболизм растений [41].

Растения способны поглощать корневой системой или листьями широкий спектр аминокислот [52, 53]. Однако только некоторые аминокислоты способствуют росту высших растений [52]. В защите растений от засухи наибольшую роль отводят пролину и бетаину [11, 54]. Их положительная роль, заключающаяся в выведении растений из водного стресса, показана на примере *Solanum tuberosum* [55].

Входящие в состав удобрений аминокислотные хелаты с микро- и макроэлементами способствуют их накоплению в тканях растений, и, следовательно, повышают устойчивость растений к водному стрессу за счёт ингибирования перекисного окисления липидов (ПОЛ). Аминокислоты, поступившие в растения в виде хелатного комплекса, могут влиять на межклеточное распределение ионов натрия и хлорид-ионов и снижать их токсическое действие на метаболизм растения [8, 56, 57].

Удобрения с аминокислотными хелатами могут снижать негативное воздействие на растения и других факторов окружающей

среды. Среди них: значительные перепады температур, высокие концентрации тяжёлых металлов в почве, биотические стрессы, вызванные вредителями и болезнями сельскохозяйственных культур. Установлено, что растения, выращенные с использованием таких удобрений, содержат больше углеводов, осмолитов и питательных веществ, что позволяет им лучше переносить низкие температуры или заморозки.

Положительная роль экзогенных аминокислот в ингибировании процессов ПОЛ мембран показана не только при солевом стрессе, но и стрессе, вызванном высокими концентрациями тяжёлых металлов в почве [58]. Установлено, что аминокислоты непосредственно не влияют на поглощение ионов кадмия корнями растений из почвы, но при этом они играют важную роль в межклеточном распределении ионов кадмия [59].

Показано, что комплекс Zn-лизин препятствует накоплению кадмия в зерне, побегах и корнях пшеницы, а также способствует снижению окислительного стресса пропорционально дозировке его применения [43]. Внекорневая подкормка, включающая комплекс Zn-лизин, значительно увеличивает скорость фотосинтеза, урожай зерна, активность ферментов и содержание цинка в различных тканях пшеницы, подвергнутой токсическому воздействию кадмия [43].

Эффективность аминокислот показана и в условиях применения гербицида глифосата при выращивании сои. Известно, что глифосат способен ингибировать процессы фотосинтеза, снижать концентрацию питательных веществ и сухую биомассу растений. Внекорневая обработка растений смесью аминокислот позволила предотвратить негативные эффекты, вызванные данным стресс-фактором [60].

Положительная роль аргинина и путресцина, а также аминокислотных хелатов цинка с глицином и аланином показана на культуре пшеницы. Она заключалась в повышении скорости деления клеток в тканях тестируемой культуры, влиянии на её рост и развитие [61, 62].

Аналогичные испытания аминокислотных хелатов цинка в гидропонной культуре позволили доказать их роль в обеспечении доступности микроэлементов растениям, развитии корней и побегов. Среди испытуемых аминокислотных хелатов в случае комплекса Zn-аланин установлен наиболее высокий коэффициент транслокации цинка от корней к

побегам. Использованные в опытах аминокислоты способствовали росту растений. При этом триптофан и глицин оказывали наибольшее влияние на рост растений и уровень хлорофилла и каротиноидов в них [33].

В полевых испытаниях внекорневая подкормка озимой пшеницы хелатными комплексами аминокислот с микроэлементами в дозах 1,5 и 3,0 л/га позволила повысить урожайность на 17,4–17,8% по сравнению с контролем. Также улучшались хлебопекарные качества полученного зерна и его питательная ценность. Установлено снижение содержания глютена и повышение содержания белка от 16,4 в контроле до 17,5–17,9% в вариантах опыта с удобрениями. Максимальное содержание белка в зерне пшеницы отмечали в варианте опыта с дозой удобрения 2 л/га. В дозе 3,0 л/га содержание цинка в зерне пшеницы увеличилось на 7,5%, марганца – на 4,3%, меди – на 13,3% по сравнению с контролем [63].

Заключение

Результаты исследований, продемонстрированные в данном обзоре, позволяют заключить, что применение аминокислотных хелатов в качестве удобрений оказывает положительное действие на рост и развитие растений. Они помогают растениям справиться со стрессами, вызванными факторами как абиотической, так и биотической природы; защищают их от интоксикации тяжёлыми металлами. Применение хелатных комплексов аминокислот с микроэлементами позволяет снизить вносимую дозу удобрений за счёт большей биодоступности микроэлементов в их составе.

Аминокислотные хелаты представляют собой более эффективную и безопасную форму удобрений в силу отсутствия побочных эффектов, в том числе и для окружающей среды. Имеется перспектива их использования при решении определённых задач, например, для борьбы с дефицитом железа в карбонатных почвах.

Исследование роли компонентного состава удобрений на основе хелатных комплексов с микроэлементами и аминокислот, полученных из доступных сырьевых источников, в том числе из отходов пищевой промышленности, в будущем может привести к увеличению их доли на рынке агрохимикатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-316-90019.

References

1. Niu J., Liu C., Huang M. Effects of foliar fertilization: a review of current status and future perspectives // *Soil Sci Plant Nutr.* 2021. V. 21. P. 104–118. doi: 10.1007/s42729-020-00346-3
2. Haydon M.J., Cobbett C.S. Transporters of ligands for essential metal ions in plants // *New Phytol.* 2007. V. 174. P. 499–506. doi: 10.1111/j.1469-8137.2007.02051.x
3. Jeppsen R.B. Mineral supplementation in plants via amino acid chelation // *ACS Symposium Series.* 1992. V. 445. P. 320–331. doi: 10.1021/bk-1991-0445.ch025
4. Sekhon B.S. Chelates for micronutrient nutrition among crops // *Resonance.* 2003. V. 8. No. 7. P. 46–53. doi: 10.1007/bf02834402
5. Ahmad R., Ishaque W., Khan M., Ashraf U., Riaz M.A., Ghulam S., Ahmad A., Rizwan M., Ali S., Alkahtani S., Abdel-Daim M.M. Relief role of lysine chelated zinc (Zn) on 6-week-old maize plants under tannery wastewater irrigation stress // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2020. V. 17. No. 14. P. 1–18. doi: 10.3390/ijerph17145161
6. Baghaie A., Keshavarzi M. The effectiveness of foliar applications of synthesized zinc-amino acid chelates and ZnSO₄ on the nutritional status of wheat plant cultivated in a soil contaminated with Cd and diesel oil // *International Archives of Health Sciences.* 2021. V. 8. No. 1. P. 37–44. doi: 10.4103/iahs.iahs_81_20
7. Wang W., Xu M., Wang G. New insights into the metabolism of aspartate-family amino acids in plant seeds // *Plant Reprod.* 2018. V. 31. P. 203–211. doi: 10.1007/s00497-018-0322-9
8. Souri M.K., Yarahmadi B. Effect of amino chelates foliar application on growth and development of marigold (*Calendula officinalis*) plants // *Iranian J. of Plant Prod. Techn.* 2016. V. 15. No. 2. P. 109–119.
9. Souri M.K. Chelates and aminochelates; and their role in plant nutrition. Tehran: Agriculture Education and Extension Press, 2015. 188 p.
10. Shooshtari F., Souri M., Hasandokht M., Jari S. Glycine mitigates fertilizer requirements of agricultural crops: case study with cucumber as a high fertilizer demanding crop // *Chemical and Biological Technologies in Agriculture.* 2020. V. 7. P. 1–10. doi: 10.1186/s40538-020-00185-5
11. Marschner H. Marschner's mineral nutrition of higher plants. Amsterdam: Elsevier/Academic Press, 2012. 684 p. doi: 10.1017/S001447971100130X
12. Pieterse A.H., Bhalla P.R., Sabharwal P.S. Investigations on the effects of metal ions and chelating agents on growth and flowering of *Lemna gibba* G3 // *Plant Cell Physiol.* 1970. V. 11. No. 6. P. 879–889. doi: 10.1093/oxfordjournals.pcp.a074579
13. Jacobson L. Maintenance of iron supply in nutrient solutions by a single addition of ferric potassium ethylenediamine tetraacetate // *Plant Physiol.* 1951. V. 26. No. 2. P. 411–413. doi: 10.1104/pp.26.2.411
14. Pawlos M., Znamirowska A., Zaguła G., Buniowska M. Use of calcium amino acid chelate in the production of acid-curd goat cheese // *Foods.* 2020. V. 9. No. 8. P. 1–13. doi: 10.3390/foods9080994
15. Garcia A.L., Madrid R., Gimeno V., Rodriguez-Ortega W.M., Nicolas N., Garcia-Sanchez F. The effects of amino acids fertilization incorporated to the nutrient solution on mineral composition and growth in tomato seedlings // *Spanish Journal of Agricultural Research.* 2011. V. 9. No. 3. P. 852–861. doi: 10.5424/sjar/20110903-399-10
16. Ghasemi S., Khoshgoftarmanesh A.H., Hadadzadeh H., Jafari M. Synthesis of iron-amino acid chelates and evaluation of their efficacy as iron source and growth stimulator for tomato in nutrient solution culture // *J. Plant Growth. Regul.* 2012. V. 31. No. 4. P. 498–508. doi: 10.1007/s00344-012-9259-7
17. Fahimi F., Souri M.K., Yaghoubi Sooraki F. Growth and development of greenhouse cucumber under foliar application of biomin and humifolin fertilizers in comparison to their soil application and NPK // *Journal of Science and Technology of Greenhouse Culture.* 2016. V. 7. No. 25. P. 143–152.
18. Souri M.K. Aminochelate fertilizers: the new approach to the old problem; a review // *Open Agriculture.* 2016. V. 1. No. 1. P. 118–123. doi: 10.1515/opag-2016-0016
19. Mirbolook A., Lakzian A., Rasouli Sadaghiani M., Sepehr E., Amir L., Hakimi M. Fortification of bread wheat with iron through soil and foliar application of iron-organic-complexes // *Journal of Plant Nutrition.* 2021. V. 44. No. 10. P. 1386–1403. doi: 10.1080/00103624.2020.1744635
20. El-Nasharty A.B., Rezk A.I., El-Nwehy S.S. Amino acids and its role in plant nutrition and crop production. A review // *Middle East Journal of Applied Sciences.* 2021. V. 11. No. 2. P. 400–413. doi: 10.36632/mejas/2021.11.2.32
21. Haydon M.J., Cobbett C.S. Transporters of ligands for essential metal ions in plants // *The New Phytologist.* 2007. V. 174. No. 3. P. 499–506. doi: 10.1111/j.1469-8137.2007.02051.x
22. Svennerstam H., Ganeteg U., Bellini C., Nasholm T. Comprehensive screening of *Arabidopsis* mutants suggests the lysine histidine transporter 1 to be involved in plant uptake of amino acids // *Plant Physiol.* 2007. V. 143. No. 4. P. 1853–1860. doi: 10.1104/pp.106.092205
23. Tegeder M. Transporters involved in source to sink partitioning of amino acids and ureides: Opportunities for crop improvement // *Journal of Experimental Botany.* 2014. V. 65. No. 7. P. 1865–1878. doi: 10.1093/jxb/eru012
24. Rizwan M., Ali S., Hussain A., Ali Q., Shakoob M.B., Zia-Ur-Rehman M., Farid M., Asma M. Effect of zinc-lysine on growth, yield and cadmium uptake in wheat (*Triticum aestivum* L.) and health risk assessment // *Chemosphere.* 2017. V. 187. P. 35–42. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.08.071
25. Jie M., Raza W., Xu Y.C., Shen Q.R. Preparation and optimization of amino acid chelated micronutrient

- fertilizer by hydrolyzation of chicken waste feathers and the effects on growth of rice // *Journal of Plant Nutrition*. 2008. V. 31. No. 3 P. 571–582. doi: 10.1080/01904160801895092
26. Terentyev Yu.N., Sychina N.V., Ashikhmina T.Ya., Sazanov A.V., Sazanova M.L., Kozvonin V.A., Petukhov D.V. Technology for conversion of whey into organic-mineral fertilizers with amino acids // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 2. P. 87–93. doi: 10.25750/1995-4301-2018-2-087-093
27. Zhou Z., Zhou J., Li R., Wang H., Wang J. Effect of exogenous amino acids on Cu uptake and translocation in maize seedlings // *Plant and Soil*. 2007. V. 292. No. 1–2. P. 105–117. doi: 10.1007/s11104-007-9206-8
28. Keutgen A., Pawelzik E. Contribution of amino acids to strawberry fruit quality and their relevance as stress indicators under NaCl salinity // *Food Chemistry*. 2008. V. 111. No. 3. P. 642–647. doi: 10.1016/j.foodchem.2008.04.032
29. Amin A.A., Gharib F.A.E., El-Awadi M., Rashad E.-S.M. Physiological response of onion plants to foliar application of putrescine and glutamine // *Scientia Horticulturae*. 2011. V. 129. No. 3. P. 353–360. doi: 10.1016/j.scienta.2011.03.052
30. Ghasemi S., Khoshgoftarmanesh A.H., Afyuni M., Hadadzadeh H. The effectiveness of foliar applications of synthesized zinc-amino acid chelates in comparison with zinc sulfate to increase yield and grain nutritional quality of wheat // *European Journal of Agronomy*. 2013. V. 45. P. 68–74. doi: 10.1016/j.eja.2012.10.012
31. Ghoname A.A., El-Bassiouny A.M., Abdel-Mawgoud A.M.R., El-Tohamy W.A., Gruda N. Growth, yield and blossom-end rot incidence in bell pepper as affected by phosphorus level and amino acid applications // *Gesunde Pflanzen*. 2012. V. 64. No. 1. P. 29–37. doi: 10.1007/s10343-012-0272-3
32. Tabesh M., Kiani S., Khoshgoftarmanesh A.H. The effectiveness of seed priming and foliar application of zinc-amino acid chelates in comparison with zinc sulfate on yield and grain nutritional quality of common bean // *Journal of Plant Nutrition*. 2020. V. 43. No. 14. P. 2106–2116. doi: 10.1080/01904167.2020.1771579
33. Mirbolook A., Rasouli Sadaghiani M., Sepehr E., Lakzian A., Hakimi M. Synthesized Zn(II)-amino acid and -chitosan chelates to increase Zn uptake by bean (*Phaseolus vulgaris*) // *Journal of Plant Growth Regulation*. 2021. V. 40. P. 831–847. doi: 10.1007/s00344-020-10151-y
34. Rafie M.R., Khoshgoftarmanesh A.H., Shariatmadari H., Darabi A., Dalir N. Influence of foliar-applied zinc in the form of mineral and complexed with amino acids on yield and nutritional quality of onion under field conditions // *Scientia Horticulturae*. 2017. V. 216. P. 160–168. doi: 10.1016/j.scienta.2017.01.014
35. Saeedi R., Etemadi N., Nikbakht A. Calcium chelated with amino acids improves quality and postharvest life of lisianthus (*Eustoma grandiflorum* cv. Cinderella lime) // *HortScience*. 2015. V. 50. P. 1394–1398. doi: 10.21273/HORTSCI.50.9.1394
36. El Sayed O.M., El Gammal O.H.M., Salama A.S.M. Effect of proline and tryptophan amino acids on yield and fruit quality of manfalouty pomegranate variety // *Scientia Horticulturae*. 2014. V. 169. P. 1–5. doi: 10.1016/j.scienta.2014.01.023
37. Koksai A.I., Dumanoglu H., Gunes N.T., Aktas M. The effects of different amino acid chelate foliar fertilizers on yield, fruit quality, shoot growth and Fe, Zn, Cu, Mn content of leaves in williams pear cultivar (*Pyrus communis* L.) // *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*. 1999. V. 23. No. 6. P. 651–658.
38. Teixeira W.F., Fagan E.B., Soares L.H., Umburanas R.C., Reichardt K., Neto D.D. Foliar and seed application of amino acids affects the antioxidant metabolism of the soybean crop // *Frontiers in Plant Science*. 2017. V. 8. P. 1–14. doi: 10.3389/fpls.2017.00327
39. Sadak M., Abdoelhamid M.T., Schmidhalter U. Effect of foliar application of amino acids on plant yield and some physiological parameters in bean plants irrigated with sea water // *Acta Biol. Colomb*. 2015. V. 20. No. 1. P. 141–152. doi: 10.15446/abc.v20n1.42865
40. Ghasemi S., Khoshgoftarmanesh A.H., Afyuni M., Hadadzadeh H. Iron(II)-amino acid chelates alleviate salt-stress induced oxidative damages on tomato grown in nutrient solution culture // *Scientia Horticulturae*. 2014. V. 165. P. 91–98. doi: 10.1016/j.scienta.2013.10.037
41. Ge T., Song S., Roberts P., Jones D.L., Huang D., Iwasaki K. Amino acids as a nitrogen source for tomato seedlings: the use of dual-labeled (¹³C, ¹⁵N) glycine to test for direct uptake by tomato seedlings // *Environmental and Experimental Botany*. 2009. V. 66. No. 3. P. 357–361. doi: 10.1016/j.envexpbot.2009.05.004
42. Amira M.S. Abdul Qados Effect of arginine on growth, yield and chemical constituents of wheat grown under salinity condition // *Academic Journal of Plant Sciences*. 2009. V. 2. P. 267–278.
43. Sasse J., Martinoia E., Northen T. Feed your friends: do plant exudates shape the root microbiome? // *Trends Plant Sci*. 2018. V. 23. No. 1. P. 25–41. doi: 10.1016/j.tplants.2017.09.003
44. Thakur P.S., Rai V.K. Dynamics of amino acid accumulation in two differentially drought resistant *Zea mays* cultivar in response to osmotic stress // *Environmental and Experimental Botany*. 1982. V. 22. No. 2. P. 221–226. doi: 10.1016/0098-8472(82)90042-9
45. Forsum O., Svennerstam H., Ganeteg U., Nasholm T. Capacities and constraints of amino acid utilization in *Arabidopsis* // *The New Phytologist*. 2008. V. 179. No. 4. P. 1058–1069. doi: 10.1111/j.1469-8137.2008.02546.x
46. Sanchez A.S., Juarez M., Sanchez-Andreu J., Jorda J., Bermudez D. Use of humic substances and amino acids to enhance iron availability for tomato plants from applications of the chelate FeEDDHA // *Journal of*

- Plant Nutrition. 2005. V. 28. No. 11. P. 1877–1886. doi: 10.1080/01904160500306359
47. Souri M.K., Sooraki F.Y., Moghadamyar M. Growth and quality of cucumber, tomato, and green bean under foliar and soil applications of an aminochelate fertilizer // *Hortic. Environ. Biotechnol.* 2017. V. 58. P. 530–536. doi: 10.1007/s13580-017-0349-0
48. Mohammadi P., Khoshgoftarmanesh A.H. The effectiveness of synthetic zinc (Zn)-amino chelates in supplying Zn and alleviating salt-induced damages on hydroponically grown lettuce // *Scientia Horticulturae.* 2014. V. 172. P. 117–123. doi: 10.1016/j.scienta.2014.03.047
49. Souri M.K., Neumann G., Romheld V. Nitrogen forms and water consumption in tomato plants // *Horticulture Environment and Biotechnology.* 2009. V. 50. P. 377–383.
50. Guo F.-Q., Young J., Crawford N.M. The nitrate transporter AtNRT1.1 (CHL1) functions in stomatal opening and contributes to drought susceptibility in *Arabidopsis* // *The Plant Cell.* 2003. V. 15. No. 1. P. 107–117. doi: 10.1105/tpc.006312
51. Claussen W. Growth, water use efficiency, and proline content of hydroponically grown tomato plants as affected by nitrogen source and nutrient concentration // *Plant and Soil.* 2002. V. 247. No. 2. P. 199–209. doi: 10.1023/A:1021453432329
52. Svennerstam H., Ganeteg U., Nasholm T. Root uptake of cationic amino acids by *Arabidopsis* depends on functional expression of amino acid permease 5 // *The New Phytologist.* 2008. V. 180. No. 3. P. 620–630. doi: 10.1111/j.1469-8137.2008.02589.x
53. Nasholm T., Kielland K., Ganeteg U. Uptake of organic nitrogen by plants // *The New Phytologist.* 2009. V. 182. No. 1. P. 34–48. doi: 10.1111/j.1469-8137.2008.02751.x
54. Ashraf M., Foolad M.R. Roles of glycine betaine and proline in improving plant abiotic stress resistance // *Environmental and Experimental Botany.* 2007. V. 59. No. 2. P. 206–216. doi: 10.1016/j.envexpbot.2005.12.006
55. Knipp G., Honermeier B. Effect of water stress on proline accumulation of genetically modified potatoes (*Solanum tuberosum* L.) generating fructans // *Journal of Plant Physiology.* 2006. V. 163. No. 4. P. 392–397. doi: 10.1016/j.jplph.2005.03.014
56. Hoque M.A., Okuma E., Banu M.N.A., Nakamura Y., Shimoiishi Y., Murata Y. Exogenous proline mitigates the detrimental effects of salt stress more than exogenous betaine by increasing antioxidant enzyme activities // *Journal of Plant Physiology.* 2007. V. 164. No. 5. P. 553–561. doi: 10.1016/j.jplph.2006.03.010
57. Zeid I.M. Effect of arginine and urea on polyamines content and growth of bean under salinity stress // *Acta Physiologiae Plantarum.* 2009. V. 31. No. 1. P. 65–70. doi: 10.1007/s11738-008-0201-3
58. Sharma S.S., Dietz K.J. The significance of amino acids and amino acid-derived molecules in plant responses and adaptation to heavy metal stress // *Journal of Experimental Botany.* 2006. V. 57. No. 4. P. 711–726. doi: 10.1093/jxb/erj073
59. Zhang S., Hu F., Li H. Effects of earthworm mucus and amino acids on cadmium subcellular distribution and chemical forms in tomato seedlings // *Bioresour. Technol.* 2009. V. 100. No. 17. P. 4041–4046. doi: 10.1016/j.biortech.2009.03.028
60. Zobiolo L.H.S., de Oliveira Junior R.S., Constantin J., Kremer R.J., Biffe D.F. Amino acid application can be an alternative to prevent glyphosate injury in glyphosate-resistant soybeans // *Journal of Plant Nutrition.* 2012. V. 35. No. 2. P. 268–287. doi: 10.1080/01904167.2012.636130
61. Mirbolook A., Lakzian A., Rasouli Sadaghiani M., Sepehr E., Hakimi M. Fortification of bread wheat using synthesized Zn-Glycine and Zn-Alanine chelates in comparison with ZnSO₄ in a calcareous soil // *Communications in Soil Science and Plant Analysis.* 2020. V. 51. P. 1048–1064. doi: 10.1080/00103624.2020.1744635
62. El-Bassiouny H.M., Mostafa H.A., El-Khawas S.A., Hassanein R.A., Khalil S.I., Abd El-Monem A.A. Physiological responses of wheat plant to foliar treatments with arginine or putrescine // *Austral J Basic Appl Sci.* 2008. V. 2. P. 1390–1403.
63. Shapowal O., Mozharova I. A comparative study of application of multifunctional fertilizers based on amino acids and trace elements for winter wheat // *BIO Web of Conferences.* 2020. V. 17. P. 1–5. doi: 10.1051/bioconf/20201700251

Анализ пестицидной нагрузки при возделывании зерновых культур в Алтайском крае

© 2022. Е. В. Калюта¹, к. х. н., доцент,
М. И. Мальцев¹, к. с.-х. н., зав. кафедрой,
Н. Г. Базарнова², д. х. н., профессор,

¹Алтайский государственный аграрный университет,
656049, Россия, г. Барнаул, пр. Красноармейский, д. 98,

²Алтайский государственный университет,
656049, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 61,

e-mail: kalyuta75@mail.ru, bazarnova@chem.asu.ru

На основе статистических данных Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, Федеральной службы государственной статистики, а также Единой межведомственной информационно-статистической системы дан анализ динамики применения пестицидов при возделывании зерновых культур в Алтайском крае в период с 2010 по 2019 годы, установлено, что количество используемых средств защиты растений в регионе возросло и привело к увеличению пестицидной нагрузки на почву. В 2010 г. сельхозпроизводителями были закуплены гербициды на основе 45, а в 2019 г. – на основе 58 действующих веществ. Установлено, что на протяжении всего изученного периода наиболее востребованными гербицидами по действующему веществу являются глифосат (N-(фосфонометил)-глицин) и 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота. Количество закупленных препаратов на их основе варьировалось от 149 до 286 т, что составляет 67–75% от общего объема закупок гербицидных препаратов. В указанный период в регионе внесено 31–71 г/га основных гербицидов на единицу посевной площади, что в целом привело к повышению урожайности зерновых культур, при этом урожайность зерна варьировала от 0,9 до 1,6 т/га. Однако темпы роста применения пестицидов значительно превышают темпы роста урожайности. В соседних регионах Сибирского Федерального округа количество таких же внесённых препаратов выше по сравнению с Алтайским краем.

Ключевые слова: пестициды, глифосат, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, урожайность, зерновые культуры, Алтайский край.

Analysis of pesticide load in the Altai Region's cereal cropping

© 2022. Y. V. Kalyuta¹ ORCID: 0000-0002-5494-1354[†]

M. I. Maltsev¹ ORCID: 0000-0001-5178-5790[†]

N. G. Bazarnova² ORCID: 0000-0002-4539-2744[†]

¹Altai State Agricultural University,
98, Krasnoarmeyskiy Prospekt, Barnaul, Russia, 656049,

²Altai State University,
61, Prospekt Lenina, Barnaul, Russia, 656049,

e-mail: kalyuta75@mail.ru, bazarnova@chem.asu.ru

Based on the statistical data of the Federal Service for Hydrometeorology and Environmental Monitoring, the Federal State Statistics Service, and the Unified Interdepartmental Statistical Information System, this paper analyzes the dynamics of pesticide use in the Altai Region's cereal cropping from 2010 through 2019. It was found that the amount of plant protection products used in the Region increased and that increased the pesticide load on the soil. In 2010, the cereal crop growers purchased herbicides based on 45 active ingredients, and in 2019 – based on 58 ones. In 2019, the most commonly used products regarding the active ingredient were glyphosate, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), clopyralid, metolachlor, propisochlor, S-metolachlor, and tribenuron-methyl, while the products based on metsulfuron-methyl, MCPA (4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid), pendimethalin and trifluralin became irrelevant. It was found that throughout the studied period the most requested herbicides regarding the active ingredient were glyphosate and 2,4-D. The amount of purchased products based on the above active ingredients ranged from 149 to 286 tons that accounted for 67–75% of the total volume of herbicide products. Throughout this period, 31–71 g per hectare of the basic

herbicides per unit of sown area were applied in the Region; generally, this led to increased cereal crop yields; the grain yields ranged from 0.9 to 1.6 tons per hectare. However, the increasing rates of pesticide application were much higher than the rates of yield increase. In the neighboring regions of the Siberian Federal District, the application volumes of the same pesticides were higher than in the Altai Region.

Keywords: pesticides, glyphosate, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, yield, cereal crops, Altai Region.

В Алтайском крае земли сельскохозяйственного назначения занимают 11,5 млн га, в том числе сельскохозяйственные угодья – 10,6 млн га, из них пашня – 6,6 млн га. Это самая большая площадь пашни в Российской Федерации (РФ). Посевные площади сельскохозяйственных культур в хозяйствах всех категорий ежегодно занимают 5,1–5,5 млн га, в том числе зерновые и зернобобовые культуры – до 3,8 млн га. Площадь технических культур в последние годы возросла ввиду диверсификации производства и превышает 1 млн га. Алтайский край является крупнейшим производителем зерна в РФ [1]. Для повышения продуктивности продукции растениеводства и снижения потерь при её выращивании аграриям приходится бороться с сорняками, болезнями и вредителями сельскохозяйственных культур. По данным станции защиты растений ежегодно в Алтайском крае вредителями и болезнями поражается около пятой части от общей площади посевов [2].

Потери урожая сельскохозяйственных культур в мировом земледелии по самым скромным прогнозам составляют от 24 до 46%. По мнению [3, 4], одним из основных, экономически обоснованным средством защиты растений в настоящее время является химический метод с использованием пестицидов. Несомненно, пестициды повышают урожайность сельскохозяйственных культур и способствуют более активному росту растений, но, с другой стороны, они негативно влияют на окружающую среду и здоровье человека [3, 4], состояние почвы [5, 6], могут являться причиной биологического обеднения рек [7] и снижения видового разнообразия растений, животных, птиц, особенно вследствие уничтожения сорняков и насекомых, которые являются важными элементами пищевой цепи [8]. Многие ядохимикаты способны длительное время сохраняться в почве, поэтому при длительном применении они могут постепенно накапливаться в пахотном слое. Кроме того, невозможно предсказать долгосрочные последствия сопутствующего воздействия на окружающую среду пестицидов и загрязняющих веществ, присутствующих в воздухе и воде [9].

На государственном уровне контроль в области безопасного обращения с пестицидами и агрохимикатами осуществляется уполномоченными федеральными органами исполнительной власти. Однако с 1 августа 2011 г. Федеральным законом от 18.07.2011 № 242-ФЗ были внесены изменения в статью 15 Федерального закона от 19.07.1997 № 109-ФЗ «О безопасном обращении с пестицидами и агрохимикатами», вследствие чего с Россельхознадзора и Министерства сельского хозяйства были сняты полномочия по контролю применения пестицидов, в том числе по контролю состояния почв сельскохозяйственных угодий после применения ядохимикатов. Эти изменения нашли отражение в документе, утверждённом 24 декабря 2015 г. Приказом № 664 Министерством сельского хозяйства РФ «Порядок осуществления государственного мониторинга земель сельскохозяйственного назначения» (зарегистрирован Минюстом России 21 марта 2016 г., Регистрационный № 41470). Согласно принятым документам, при оценке состояния земель сельскохозяйственного назначения проводится мониторинг состояния их плодородия. Однако прямых указаний на необходимость проведения мониторинга загрязнения почв пестицидами в новом документе не было. Правовые основы в области обеспечения безопасного обращения с пестицидами, в том числе, с их действующими веществами, а также с агрохимикатами в Алтайском крае регулирует закон Алтайского края от 6 марта 2000 г. № 16-ЗС «О безопасном обращении с пестицидами и агрохимикатами». Согласно данному закону, организация и проведение ведомственного лабораторного контроля над содержанием остаточных количеств пестицидов в почве, сельскохозяйственной продукции, воздухе рабочей зоны при возделывании сельскохозяйственных культур с использованием пестицидов, а также при хранении и реализации сельскохозяйственной продукции входит в обязанности юридических лиц и индивидуальных предпринимателей, работающих в этой области.

Фактически рынок оборота и применения особо опасных пестицидов (ООП) в России с 2011 г. перестал контролироваться

ся государственными органами, что привело к увеличению применения химических средств в сельском хозяйстве [10]. В Государственном каталоге пестицидов и агрохимикатов, разрешённых к применению на территории РФ, на начало 2020 г. зарегистрировано 652 единицы разрешённых к применению препаративных форм пестицидов (отдельных и смешанных по действующему веществу) [11]. Это значительно больше, чем было разрешено к применению в предыдущие годы. При этом 106 пестицидов по действующим веществам (д. в.) входят в список особо опасных пестицидов, согласно критериям Сети действий против пестицидов (PAN), 38 из них не прошли регистрацию или запрещены в разных странах мира. Анализ состояния загрязнения пестицидами объектов природной среды РФ постоянно осуществляется только сетевыми подразделениями Росгидромета. Обобщённые результаты обследования почв России на содержание в них остаточных количеств (ОК) пестицидов публикуются в ежегодных отчётах Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Таким образом, в современных условиях хозяйствования система учёта применения пестицидов не даёт полной информации о фактической пестицидной нагрузке на окружающую среду РФ [12, 13].

Целью настоящей работы являлось изучение динамики применения пестицидов при возделывании зерновых культур в Алтайском крае за последние 10 лет и выявление их влияния на урожайность.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования послужили пестициды, применяемые при возделывании зерновых культур в Сибирском федеральном округе. Анализ динамики применения пестицидов при возделывании зерновых культур проведён на основе статистических данных Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, приведённых в ежегодниках «Мониторинг пестицидов в объектах природной среды Российской Федерации» (издательство «ИПМ ФГБУ «НПО «Тайфун») за 2010–2019 гг. Урожайность зерновых культур рассчитывали, используя данные Федеральной службы государственной статистики [14] и Единой межведомственной информационно-статистической системы [15] по валовому сбору и посевной площади зерновых культур.

Результаты и обсуждение

По данным Росгидромета в Алтайском крае в период с 2010 по 2019 г. значительно увеличилось количество пестицидов, используемых при выращивании сельскохозяйственных культур. Большая часть химических средств защиты относится к гербицидам, применяемым в борьбе с сорняками и засорителями посевов культурных растений. Так, в 2010 г. сельхозпроизводителями были закуплены гербициды на основе 45 д. в., а в 2019 г. – на основе 58 д. в. Наиболее используемыми по д. в. к 2019 г. стали N-(фосфонометил)-глицин (глифосат), 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д), клопиралид, метамитрон, пропизохлор, С-метолахлор, трибенурон-метил, а препараты на основе метсульфурон-метила, 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты (МЦПА), пендиметалина и трифлуралина утратили свою актуальность (рис. 1).

Лидерами в списке наиболее востребованных гербицидов по д. в. на протяжении последних 10 лет в Алтайском крае и в соседних регионах Сибирского федерального округа (СФО) остаются два: глифосат и 2,4-Д. Количество закупленных препаратов на их основе в Алтайском крае в разные годы варьировало от 149 до 286 т, что составляет 67–75% от общего объёма (рис. 2).

По данным Единой межведомственной информационно-статистической системы (ЕМИСС) и Федеральной службы государственной статистики в Алтайском крае с 2010 по 2019 гг. было применено 31–71 г/га основных гербицидных препаратов на единицу общей посевной площади. В соседних же регионах СФО количество внесённых препаратов на основе глифосата и 2,4-Д значительно выше (рис. 3).

Большую часть общей посевной площади во всех регионах занимают посевы зерновых культур. В первую очередь, именно эти поля обрабатываются гербицидными препаратами, чтобы получить высокие урожаи. На рисунке 4 представлена динамика изменения урожайности зерновых культур в Алтайском крае и соседних регионах СФО с 2010 по 2019 гг.

Из статистических данных следует, что в целом урожайность зерновых культур в Алтайском крае и соседних регионах СФО растёт. Значительное снижение показателей производства зерна в 2012 г. связано с неблагоприятными погодными условиями. В зимний сезон 2012 г. наблюдалась значительная гибель озимых, а также низкий урожай вслед-

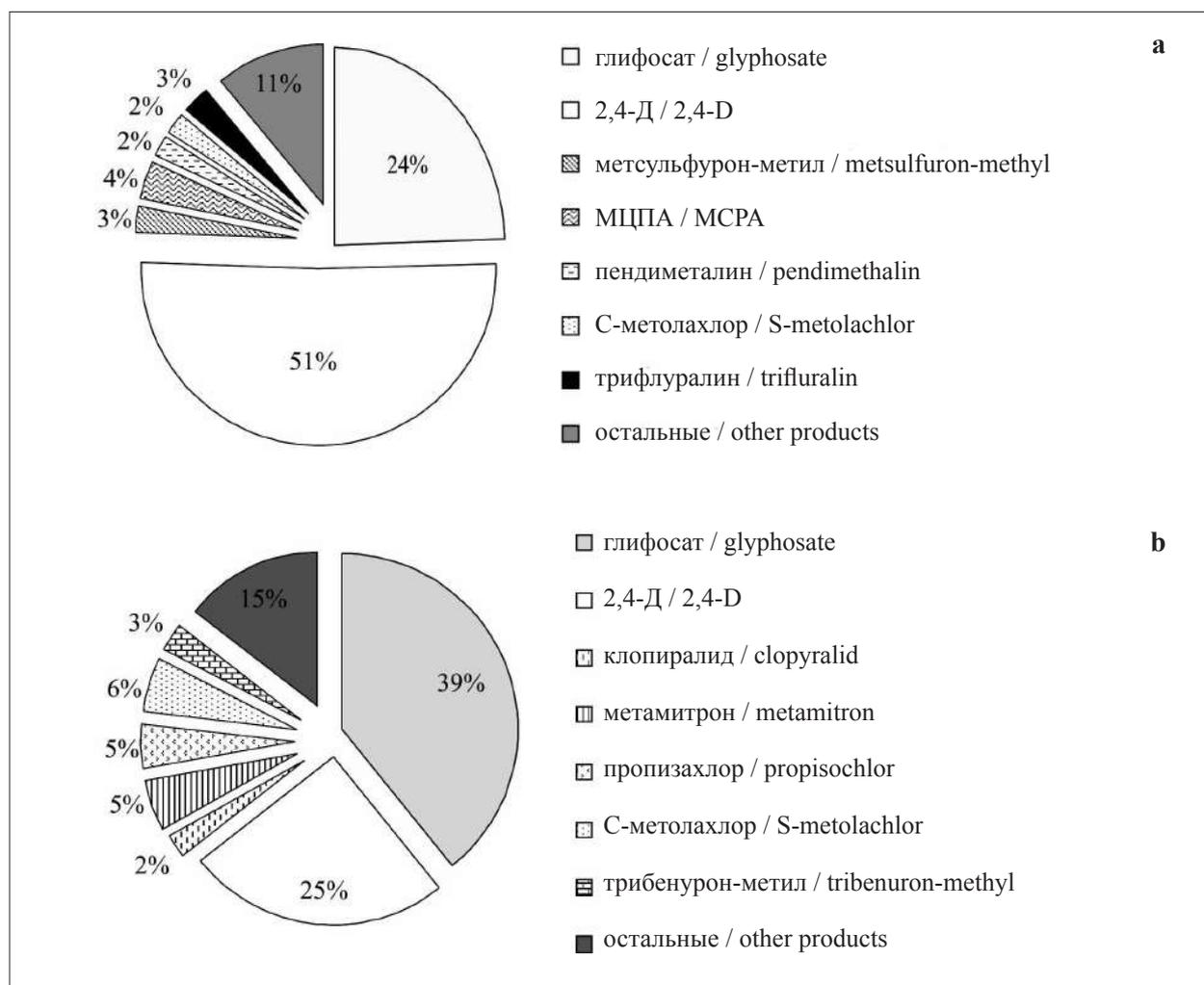


Рис. 1. Количество применённых гербицидных препаратов в Алтайском крае: а) в 2010 г., б) в 2019 г.
 Fig. 1. The amounts of herbicides applied in the Altai Region: a) in 2010, b) in 2019

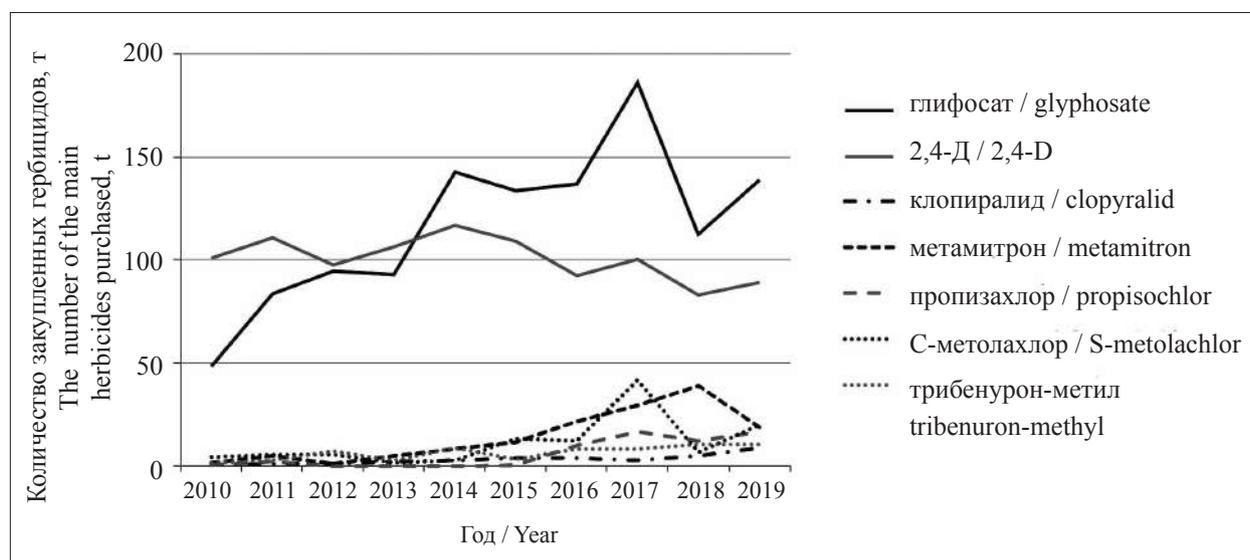


Рис. 2. Динамика закупок основных гербицидов по действующему веществу в Алтайском крае с 2010 по 2019 гг.
 Fig. 2. Purchase dynamics of the main herbicides regarding the active ingredient in the Altai Region from 2010 through 2019

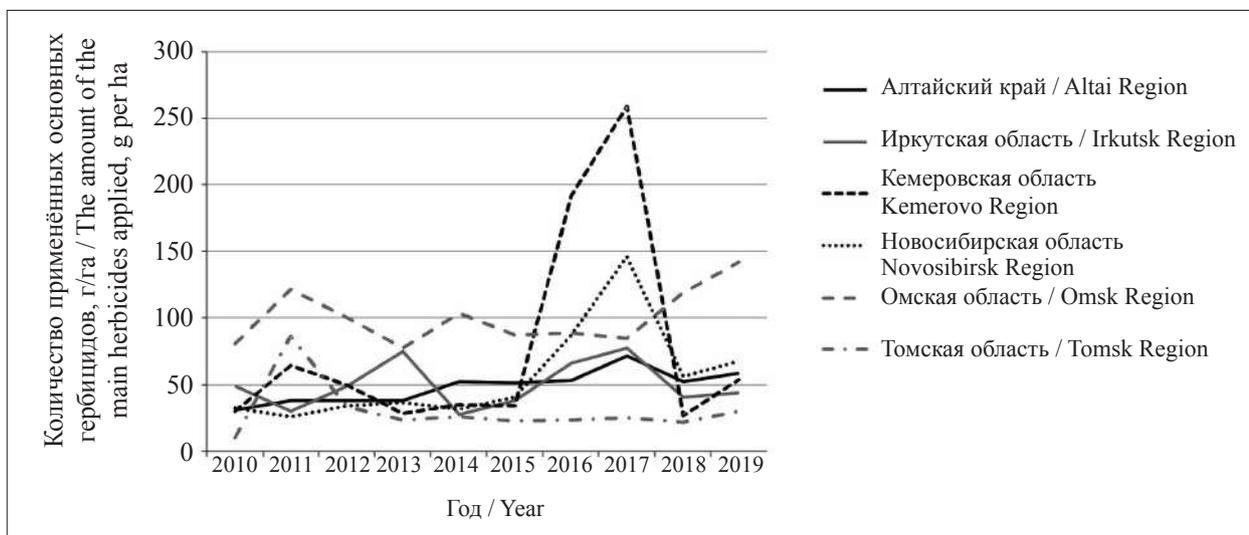


Рис. 3. Динамика применения основных гербицидов в отдельных регионах Сибирского Федерального округа с 2010 по 2019 гг. (на единицу общей посевной площади)
Fig. 3. Application dynamics of the main herbicides in certain regions of the Siberian Federal District from 2010 through 2019 (per unit of total sown area)

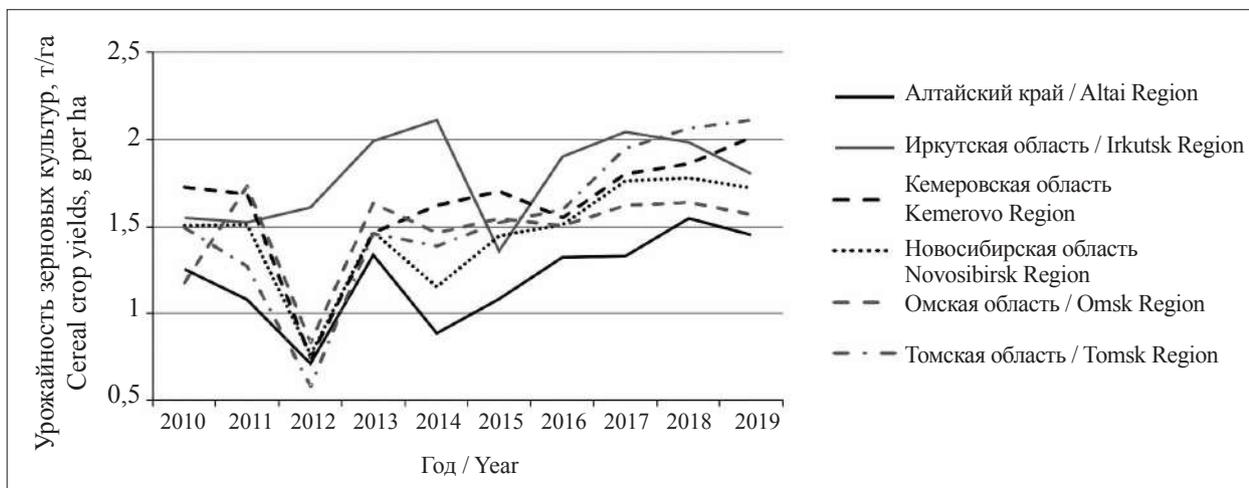


Рис. 4. Динамика изменения урожайности в отдельных регионах Сибирского Федерального округа с 2010 по 2019 гг.
Fig. 4. Yield change dynamics in certain regions of the Siberian Federal District from 2010 through 2019

ствие весенне-летней засухи [16]. Влияние засухи 2012 г. на урожайность яровой пшеницы было самым жёстким, начиная с 2000 г.

Из анализа данных, приведённых на рисунках 3 и 4, следует, что не всегда увеличение объёма внесения гербицидов приводит к существенному повышению урожайности. Так, в период с 2010 по 2019 гг. (за исключением 2012 г.) в Алтайском крае и соседних регионах СФО зерновых культур было собрано от 1,3 до 1,9 т/га. В среднем рост урожайности не превышал 32%. В Алтайском крае урожайность зерна варьировала от 0,9 до 1,6 т/га. В то же время за данный период в среднем по округу объём внесённых гербицидов увеличился в 4 раза (от

34 до 130 г/га). Минимальное значение данного показателя в Алтайском крае (увеличение в 2,3 раза), максимальное – в Кемеровской области (увеличение в 9,6 раза), т. е. темпы роста применения пестицидов значительно превышают темпы роста урожайности. Наши результаты согласуются с данными авторов [17], которые провели анализ пестицидной нагрузки на гектар пашни Кемеровской области за период с 2003 по 2014 гг. Общая пестицидная нагрузка на сельскохозяйственную территорию за рассматриваемый период в этом регионе имела повышенные показатели (0,34 кг/га) по сравнению с аналогичным показателем по всей Западной Сибири (не более 0,19 кг/га).

Ежегодно в Кемеровской области остаточные количества пестицидов обнаруживаются в пробах продуктов питания, продовольственного сырья, воды хозяйственно-питьевого назначения, почвы и воздуха рабочей зоны. В почве пестициды в количестве выше ПДК обнаруживаются в пробах, отобранных с территорий, прилегающих к складам ядохимикатов. Среди обнаруженных препаратов в сельскохозяйственной продукции и объектах окружающей среды наибольший удельный вес приходится на производные хлорорганических пестицидов. Авторами исследования сделан вывод, что широкое использование агрохимикатов в Кемеровской области приводит к загрязнению почв, природных вод и сельскохозяйственной продукции остаточными количествами пестицидов, что увеличивает возможность негативного воздействия на здоровье людей и состояние объектов окружающей среды.

Безусловно, повышение урожайности связано с применением средств защиты растений. В то же время возрастающее количество используемых пестицидных препаратов увеличивает опасность гибели популяций других растений и отравления животных, человека, а также приводит к загрязнению окружающей среды. Использование пестицидов при выращивании культурных растений сопровождается риском загрязнения сельскохозяйственных земель, водоёмов и воздушного бассейна, сохранения остаточного количества пестицидов в товарной продукции. Поэтому в современном сельском хозяйстве необходимо обоснование и разработка механизма повышения экологической безопасности химических способов защиты растений, так как за последние 20 лет количество используемых средств защиты, например, в Алтайском крае возросло на 30%, что привело к увеличению пестицидной нагрузки на почву до 77% [18].

К сожалению, пока Россия не рассматривает вопрос о снижении пестицидной нагрузки на сельскохозяйственные земли. При этом несовершенство нормативно-правового регулирования сегмента привело к появлению большого количества фальсифицированной и контрафактной продукции, объём которой оценивается в 85–100 млн долларов в год [10].

В связи со сложившейся ситуацией, по инициативе Минсельхоза контроль над обращением пестицидов и агрохимикатов после длительного перерыва вернули Россельхознадзору (Федеральный закон от 30 декабря 2020 г № 522-ФЗ). Кроме того, 1 января 2020 г. вступил в силу Федеральный закон об орга-

нической (экологически чистой) продукции в России (Федеральный закон от 03.08.2018 г. № 280-ФЗ). Документ формирует нормативно-правовую базу для выпуска и предложения в России продукции, принципы производства которой исключают использование агрохимикатов, пестицидов, антибиотиков, стимуляторов роста, откорма животных, гормональных препаратов, генно-модифицированных организмов и т. д.

Заключение

Проведённый анализ пестицидной нагрузки при возделывании зерновых культур показывает, что отмечается тенденция к увеличению как ассортимента применяемых препаратов, так и их объёмов. Если в 2010 г. сельхозпроизводителями в Алтайском крае были закуплены гербициды на основе 45 наименований по д. в., то в 2019 г. – 58. Наиболее востребованными гербицидами по д. в. до сих пор являются глифосат и 2,4-Д. Количество закупленных препаратов на их основе в разные годы варьировало от 149 до 286 т, что составляет 67–75% от общего объёма закупок. За предыдущие 10 лет в Алтайском крае было внесено 31–71 г/га основных гербицидов на единицу посевной площади зерновых культур, при этом урожайность зерна варьировала от 0,9 до 1,6 т/га. В соседних регионах СФО количество таких же внесённых препаратов значительно выше. Возможно, это не всегда оправдано, так как темпы роста применения пестицидов значительно превышают темпы роста урожайности.

В настоящее время аграрии при борьбе с сорняками, болезнями и вредителями в большинстве случаев используют только химический метод защиты растений с использованием пестицидов. Однако чрезмерное и бесконтрольное применение агрохимикатов несёт угрозу продовольственной безопасности, ухудшает экологическое состояние агробиоценозов. Кроме того, в недалеком будущем может сложиться ситуация, когда продолжающееся увеличение использования пестицидов будет приводить не к повышению урожайности, а к значительному загрязнению окружающей среды. Нужно помнить, что химический метод защиты растений от вредных объектов не является единственным. При возделывании сельскохозяйственных культур необходимо применять и другие меры борьбы (севообороты, соответствующие способы и приёмы обработки почвы, сроки и нормы

посева и др.). Для повышения урожайности пшеницы можно использовать также микробиологические удобрения на основе штаммов живых микроорганизмов и их спор [19] или различные природные средства борьбы с вредителями, привлекая птиц и других позвоночных, которые отпугивают вредителей от сельскохозяйственных культур [20].

References

1. Kalyuta E.V., Maltsev M.I., Markin V.I., Mashkina E.I. Influence of preparations obtained from carboxymethylated vegetable raw materials on growth processes, yield and biochemical parameters of wheat grain // *Chemistry of Vegetable Raw Materials*. 2021. No. 2. P. 361–368. doi: 10.14258/jcprm.2021029732
2. Zadorozhny O.G., Sutorikhin I.A. Nature management in the application of pesticides in agriculture of the Altai Territory // *Polzunovsky Vestnik*. 2005. No. 4. P. 142–147 (in Russian).
3. Damalas C.A., Eleftherohorinos I.G. Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2011. No. 8 (12). P. 1402–1419 [Internet resource] <http://www.mdpi.com/1660-4601/8/5/1402> (Accessed: 15.04.2021).
4. Pandya I.Y. Pesticides and their applications in agriculture // *Asian Journal of Applied Science and Technology (AJAST) (Open Access Quarterly International Journal)*. 2018. No. 2. P. 894–900.
5. Ashikhmina T.Ya., Kolupaev A.V., Shirokikh A.A. Biotransformation of pesticides in terrestrial ecosystems (literature review) // *Theoretical and Applied Ecology*. 2010. No. 2. P. 4–12 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2010-2-004-012
6. Domracheva L.I., Ashikhmina T.Ya., Kondakova L.V., Berezin G.I. The reaction of soil microbiota to the action of pesticides (review) // *Theoretical and Applied Ecology*. 2012. No. 3. P. 4–18 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2012-3-004-018
7. Thomas K.V., Hurst M.R., Matthiessen P., Sheahan D., Williams R.J. Toxicity characterisation of organic contaminants in stormwaters from an agricultural headwater stream in south east England // *Water Research*. 2001. No. 10. P. 2411–2416. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00535-2
8. Rogozin M.Yu., Beketova E.A. Ecological consequences of the use of pesticides in agriculture // *Young Scientist*. 2018. No. 25 (211). P. 39–43 (in Russian).
9. Aktar W., Sengupta D., Chowdhury A. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards // *Interdisciplinary Toxicology*. 2009. No. 2. P. 1–12. doi: 10.2478/v10102-009-0001-7
10. Country review of the production and use of particularly dangerous pesticides in Russia. Moskva: Center “Eco-Consent”, 2020. 44 p. (in Russian).
11. State catalog of pesticides and agrochemicals permitted for use on the territory of the Russian Federation [Internet resource] <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=EXP&n=750664#002183486580496763> (Accessed: 15.04.2021).
12. Yearbook “State of pesticide pollution of the natural environment of the Russian Federation in 2019”. Obninsk: FSBI “SPA “Typhoon”, 2020. 90 p. (in Russian).
13. State report “On the state of sanitary and epidemiological well-being of the population in the Russian Federation in 2019” [Internet resource] https://www.rosпотребнадзор.ru/documents/details.php?ELEMENT_ID=14933 (Accessed: 10.04.2021).
14. Unified Interdepartmental Information and Statistical System (EMISS) [Internet resource] <https://www.fedstat.ru/indicator/31328> (Accessed: 08.04.2021).
15. Federal State Statistics Service [Internet resource] https://rosstat.gov.ru/enterprise_economy?print=1 (Accessed: 08.04.2021).
16. Strashnaya A.I., Birman B.A., Bereza O.V. On the features of the 2012 drought in the Urals and Western Siberia and its impact on the yield of spring grain crops // *Hydrometeorological Studies and Forecasts*. 2018. No. 2. P. 154–169 (in Russian).
17. Kozhevnikov N.V., Zaushintsena A.V. Analysis of the use of pesticides in the Kemerovo region // *Bulletin of the Kemerovo State University*. 2015. No. 4 (64). P. 35–41 (in Russian).
18. Udartseva O.V. Research of various technologies for applying pesticides used in the Altai Territory // *Fundamental Research*. 2011. No. 8. P. 185–187 (in Russian).
19. Ivanova I.Yu., Dementyev D.A. The influence of microbiological preparations on the yield of spring soft wheat // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 2. P. 128–133 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-2-128-133
20. Lindell C., Eaton R.A., Howard P.H., Roels S.M., Shave M.E. Enhancing agricultural landscapes to increase crop pest reduction by vertebrates // *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 2018. No. 257. P. 1–11. doi: 10.1016/j.agee.2018.01.028

Подходы к испытанию удобрений контролируемого действия

© 2022. Е. В. Товстик¹, к. б. н., доцент, с. н. с.,
 С. Г. Скугорева², к. б. н., н. с., Т. А. Адамович¹, к. г. н., доцент,
 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
 Российской академии наук,
 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
 e-mail: tovstik2006@inbox.ru

Отчуждение элементов питания из почвы является одной из наиболее актуальных проблем растениеводства. Она приводит к дефициту элементов питания в растениях, а также к увеличению себестоимости продукции. Причиной обеднения почв может быть не только вынос питательных веществ с урожаем, но и вымывание их из почвы с атмосферными осадками и поливными водами. Восполнить дефицит элементов питания в почве возможно посредством внесения удобрений контролируемого действия (УКД). По сравнению с традиционными удобрениями, они содержат элементы питания в форме, которая позволяет отсрочить их высвобождение или удлинить срок их доступности для растений в почве. Следует отметить, что применению любых удобрений, в том числе УКД предшествуют предварительные испытания. При этом единых стандартов лабораторных испытаний УКД в настоящее время не разработано. Сложность заключается ещё и в том, что часто отсутствует корреляция между данными, полученными в результате лабораторных исследований, и фактической скоростью высвобождения питательных веществ в полевых условиях. В работе предпринята попытка оценить профиль высвобождения элементов питания из УКД и вымывание элементов питания из почвы, для чего использованы две модельные системы: стационарная с дистиллированной водой и система периодического выщелачивания элементов питания из почвенной среды. В качестве критериев оценки использовали значения удельной электропроводности и концентрации неорганических ионов в растворе. Профиль вымывания из почвы исследуемых катионов при внесении УКД имел вид: $K^+ > Mg^{2+} > NH_4^+$; анионов – $NO_3^- > SO_4^{2-} > PO_4^{3-}$. По результатам лабораторного эксперимента профиль вымывания катионов из почвы несколько отличался от профиля высвобождения из УКД в воде, что может быть связано с микробиологическими процессами в почве. За 113 суток эксперимента с дистиллированной водой, в которую было помещено УКД, доля высвободившихся ионов составила (в % от внесённого с удобрением): $PO_4^{3-} - 92,5$; $NO_3^- - 50,6$; $NH_4^+ - 48,8$; $K^+ - 41,8$; $SO_4^{2-} - 39,9$; $Mg^{2+} - 13,5$. За период наблюдений доля вымытых элементов питания в пересчёте на соответствующие ионы из удобрения в почве с учётом естественного выщелачивания составила (в % от внесённого с удобрением): $SO_4^{2-} - 5,5$; $NO_3^- - 4,7$; $Mg^{2+} - 3,5$; $PO_4^{3-} - 1,2$; $NH_4^+ - 1,2$; $K^+ - 0,97$. Способы и критерии оценки профиля высвобождения элементов питания из УКД и вымывания элементов питания из почвы, обсуждаемые в статье, могут быть использованы для испытания новых линеек удобрений в лабораторных условиях.

Ключевые слова: удобрения контролируемого действия, элементы питания, профиль высвобождения ионов, вымывание, накопительные кривые, удельная электропроводность.

Approaches to testing controlled fertilizers

© 2022. E. V. Tovstik¹ ORCID: 0000-0003-1861-6076, S. G. Skugoreva² ORCID: 0000-0002-5902-5187,
 T. A. Adamovich¹ ORCID: 0000-0002-8684-927X, T. Ya. Ashikhmina^{1,2} ORCID: 0000-0003-4919-0047,
¹Vyatka State University,
 36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
²Institute of Biology of the Komi Science Centre
 of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,,
 28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
 e-mail: tovstik2006@inbox.ru

The alienation of nutrients from the soil is one of the most urgent problems of crop production. It leads to a deficiency of nutrients in plants, as well as to an increase in the cost of production. The reason for soil depletion can be not only the removal of nutrients with the harvest, but also their leaching from the soil with atmospheric precipitation and irrigation water. It is possible to fill the deficiency of nutrients in the soil through the application of controlled release fertilizers

(CRF). Compared to conventional fertilizers, they contain the nutrients in a form that allows them to be released later or to extend their availability to plants in the soil. It should be noted that the use of any fertilizers, including CRF, is preceded by preliminary tests. At the same time, there are no unified standards for laboratory tests of CRF at present. Another difficulty is that there is often no correlation between data obtained from laboratory studies and the actual rate of release of nutrients in the field. In this work, an attempt was made to evaluate the profile of the release of nutrients from the CRF and the leaching of nutrients from the soil, for which two model systems were used: a stationary one with distilled water and a system of periodic leaching of nutrients from the soil environment. The specific electrical conductivity and concentration of inorganic ions in the solution were used as evaluation criteria. The profile of the leaching of the studied cations from the soil upon the introduction of the CRF had the form: $K^+ > Mg^{2+} > NH_4^+$; anions – $NO_3^- > SO_4^{2-} > PO_4^{3-}$. According to the results of a laboratory experiment, the profile of cation leaching from the soil differed somewhat from the release profile from the CRF in water, which may be associated with microbiological processes in the soil. For 113 days of the experiment with distilled water, in which the CRF was placed, the proportion of released ions was (in % of the amount applied with fertilizer): $PO_4^{3-} - 92.5$; $NO_3^- - 50.6$; $NH_4^+ - 48.8$; $K^+ - 41.8$; $SO_4^{2-} - 39.9$; $Mg^{2+} - 13.5$. During the observation period, the proportion of washed out nutrients in terms of the corresponding ions from the fertilizer in the soil, taking into account natural leaching, was (in % of the amount applied with fertilizer): $SO_4^{2-} - 5.5$; $NO_3^- - 4.7$; $Mg^{2+} - 3.5$; $PO_4^{3-} - 1.2$; $NH_4^+ - 1.2$; $K^+ - 0.97$. Methods and criteria for evaluating the profile of the release of nutrients from the CRF and the leaching of nutrients from the soil, discussed in the article, can be used to test new lines of fertilizers in the laboratory.

Keywords: controlled fertilizers, ion release profile, washout, accumulation curves, electrical conductivity.

Проблема обеднения почв не теряет своей актуальности, несмотря на давно известные механизмы компенсации отчуждения элементов питания с урожаем [1–5]. В настоящее время частичным решением данного вопроса является использование удобрений контролируемого действия (УКД). С каждым годом интерес к этому виду агрохимикатов возрастает, о чём свидетельствует увеличение в российской (РИНЦ) и международных базах данных Scopus (рис. 1) и Web of Science количества научных публикаций, к примеру, демонстрирующих их успешное применение в растениеводческой практике.

Особое внимание к УКД обусловлено их перспективностью [6–8]. По сравнению с тради-

ционными удобрениями, они позволяют значительно снизить потерю элементов питания в почве [9, 10]. Однако применение данных агрохимикатов всё ещё остаётся ограниченным ввиду относительной дороговизны и частичной нерешённости проблемы биоразложения их синтетических оболочек [11–13].

С точки зрения эффективности УКД ключевым вопросом является скорость высвобождения питательных веществ из их гранул, которая может зависеть от разных факторов (относительная масса оболочки, её состав, толщина и пр.) [14]. Следует отметить, что в настоящее время спектр стандартизированных методов оценки и регламент процедуры тестирования УКД ограничен. Зачастую эф-

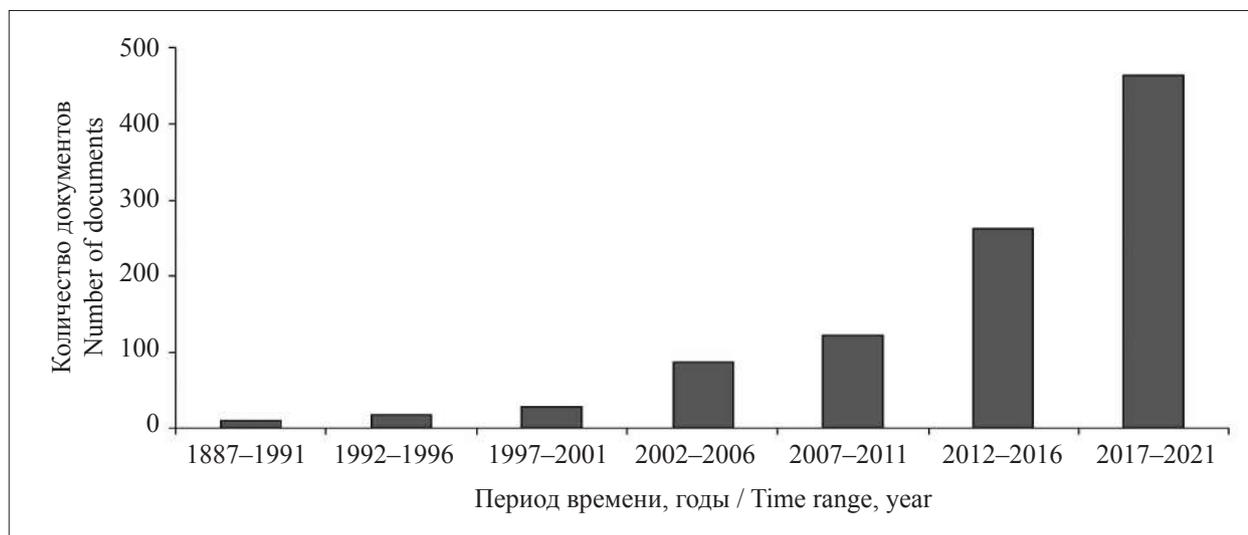


Рис. 1. Тенденции роста числа научных работ в базе данных Scopus за период с 1987 по 2021 гг. по тематическому запросу «удобрения с контролируемым высвобождением»

Fig. 1. Growth trends of scientific works in the Scopus database for the period from 1987 to 2021 by for the thematic query “controlled release fertilizers”

фективность УЖД прогнозируют с помощью математических моделей [15–20]. Методики лабораторного тестирования чаще всего опираются на испытания УЖД в двух средах: деминерализованной воде и почве. В качестве критериев оценки в случае воды используют тест на растворение, твёрдость гранул, pH, скорость поглощения влаги. Испытание УЖД в почве включает оценку содержания доступных форм питательных элементов в почве, pH и электропроводность водной вытяжки из почв [2].

Цель работы: оценить профиль высвобождения элементов питания из УЖД (в опыте с дистиллированной водой) и охарактеризовать процесс вымывания элементов питания в условиях применения УЖД (в опыте с почвой).

Объекты и методы исследования

В лабораторном эксперименте проводили испытания УЖД Osmocote Exact Standard [21], предназначенного для внесения в почву. Перед закладкой опытов анализировали химический состав УЖД методом ионной хроматографии. Для этого гранулы удобрений предварительно измельчали в лабораторной мельнице, а затем растворяли в деионизованной воде. По результатам анализа содержание неорганических ионов в УЖД составило (в г/кг удобрения): NO_3^- – 285,6; NH_4^+ – 75,9; PO_4^{3-} – 87,4; K^+ – 97,8; Mg^{2+} – 25,9; SO_4^{2-} – 184,0. Гранулы УЖД покрыты органической полупроницаемой оболочкой из биоразлагаемой смолы на основе растительных масел. Масса навески удобрения, используемая в опытах, составляла 3,00 г (количество гранул 100–110 шт.).

Испытания проводили при комнатной температуре (20 ± 2 °C) в двух средах: дистиллированной воде и дерново-подзолистой почве (табл. 1).

О высвобождении элементов питания из УЖД судили по диффузии его растворимых компонентов в дистиллированную воду в стационарных условиях. Навески удобрения помещали в контейнеры объёмом 250 см³ (площадь дна контейнера 53 см²), приливали 200 см³ дистиллированной воды и герметично закрывали крышками для предотвращения испарения воды и поглощения газов из воздуха. Контролем служила дистиллированная вода без удобрения. Повторность опыта трёхкратная. Общее число контейнеров – 54. Длительность эксперимента составила 113 сут. Диффузию растворимых компонентов удобрения в дистиллированную воду проверяли с интервалом в две недели. Контейнеры, из которых были взяты пробы на анализ, обратно в опыт не возвращали. Подготовка проб для анализа заключалась в извлечении гранул удобрений из контейнеров, перемешивании растворов и фильтровании их через бумажный фильтр «синяя лента».

Исследование вымывания элементов питания из почвы при использовании УЖД проводили в дренажных колонках путём выщелачивания проточной дистиллированной водой по методике, изложенной в работе [22]. Колонки для опыта конструировали самостоятельно из бутылей, изготовленных из модифицированного полиэтилентерефталата. Высота колонки составляла 25 см, внутренний диаметр – 10 см. На дно колонок помещали дренаж в виде полиэтиленовых гранул диаметром 4 мм, слив изолировали двойным слоем нетканого материала. В колонки вносили почву массой 1 кг таким образом, чтобы смоделировать пахотный слой толщиной 10 см. Над почвой в колонке оставляли запас свободного пространства для полива. На глубину 3 см в почву равномерно по срезу колонки вносили гранулы удобрения. Контролем служила

Таблица 1 / Table 1

Основные физико-химические показатели почвы
The main physical and chemical indicators of the soil

Показатель Indicator	Значение Value	Описание Description
pH _{KCl}	5,6±0,1	реакция близкая к нейтральной / reaction is close to neutral
pH _{H₂O}	6,5±0,1	нейтральная реакция / neutral reaction
C _{орг.} , % / C _{org.} , %	1,20±0,20	низкая обеспеченность для растений, малогумусная почва low supply for plants, low humus soil
NO ₃ ⁻ , мг/кг / mg/kg	2,60±0,30	низкая обеспеченность для растений / low supply for plants
P ₂ O ₅ , мг/кг / mg/kg	72,6±3,5	средняя обеспеченность для растений
K ₂ O, мг/кг / mg/kg	81±12	average supply for plants

Результаты и обсуждение

колонка без внесения удобрения. Сверху почву накрывали двойным слоем фильтровальной бумаги для равномерного распределения воды при поливе и исключения физического перемешивания почвы. Колонки закрепляли в штативе вертикально, сливом вниз.

Для достижения оптимальной влажности (50% от полной влагоёмкости) почву в каждой колонке однократно поливали дистиллированной водой путём разбрызгивания из пульверизатора. Далее с периодичностью в 24 ч десятикратно через колонки пропускали по 200 см³ дистиллированной воды. Каждый раз прошедшую через колонку воду с растворёнными в ней веществами собирали в ёмкость, измеряли её объём, фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента».

У полученных растворов в случае эксперимента с дистиллированной водой и фильтратов в опыте с почвой измеряли удельную электрическую проводимость с помощью кондуктометрического лабораторного анализатора жидкости «Мультитест КСЛ» (Семико НПП, Россия) согласно РД 52.24.495-2005; определяли концентрацию ионов калия, магния, аммония, нитрат-, сульфат- и фосфат-ионов на ионном хроматографе «Стайер» (НПК Аквилон, Россия) по ФР.1.31.2005.01724 и ФР.1.31.2008.01738. Пробы для хроматографического анализа предварительно фильтровали при помощи фильтрующей насадки на шприц Nylon с диаметром пор 0,45 мкм. Показатель точности ($P = 0,95$) при измерении массовой концентрации неорганических ионов составил 10–20%, удельной электропроводности – 5–10%.

Долю высвободившихся элементов питания из УЖД (v , %) рассчитывали по формуле:

$$v = \frac{C \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где C – концентрация питательных веществ в растворе, мг/мл; V – объём фильтрата, мл; m – количество питательных веществ в удобрении (по данным ионно-хроматографического анализа 3,00 г УЖД), мг.

Обработку полученных данных проводили с использованием пакетов программы Microsoft Excel 2010. Для моделирования профиля высвобождения и вымывания элементов питания из УЖД на основе полученных данных строили кривые, используя линейную и полиномиальную линии тренда. Степень соответствия трендовой модели исходным данным подтверждали путём расчёта коэффициента достоверности аппроксимации (R^2).

Опыт по исследованию профиля высвобождения элементов питания из УЖД. Известно, что удельная электрическая проводимость водных растворов обусловлена ионами, образующимися при диссоциации электролитов. Соответственно, чем больше концентрация ионов в растворе, тем выше его электропроводность. В связи с этим удельная электрическая проводимость была выбрана в качестве показателя оценки в лабораторном испытании УЖД.

С увеличением срока экспозиции УЖД в дистиллированной воде фиксировали плановое увеличение значений удельной электропроводности растворов. При этом к концу срока наблюдения в исследуемой стационарной системе однозначного равновесного состояния, когда кривая электропроводности выходит на плато, не было установлено (рис. 2).

Согласно исходным данным по ионно-хроматографическому анализу УЖД, содержание водорастворимых соединений магния, было меньше, чем аммония и калия в 3 и 4 раза соответственно.

Аналогичную зависимость наблюдали и на графике, построенном на основании данных, полученных в ходе исследования профиля высвобождения аналогичных катионов из удобрения в дистиллированную воду (рис. 3а). Однако на практике эта разница составила в среднем более, чем 10 раз. Данный факт можно объяснить разной природой ионов магния, аммония и калия. Кроме того, занижение установленных на практике значений концентрации ионов магния в исследуемом растворе, по сравнению с теоретически возможным значением, могло быть связано с отсроченной диффузией ионов магния из гранул УЖД в воду.

С течением времени концентрация ионов магния в исследуемом растворе изменялась незначительно (31,6–52,4 мг/л), что на колонку составило 6,9–10,5 мг (рис. 3а). Замедление диффузии ионов из УЖД в раствор могло быть связано с повышением их концентрации у поверхности гранул. Для других исследуемых катионов наблюдали тенденцию к увеличению их концентрации в растворе с течением времени. В среднем оно составило 1,6 раза от первоначальных значений. Профили высвобождения аммонийного азота и калия были схожи между собой, что не противоречило данным по их исходному содержанию в удобрении.

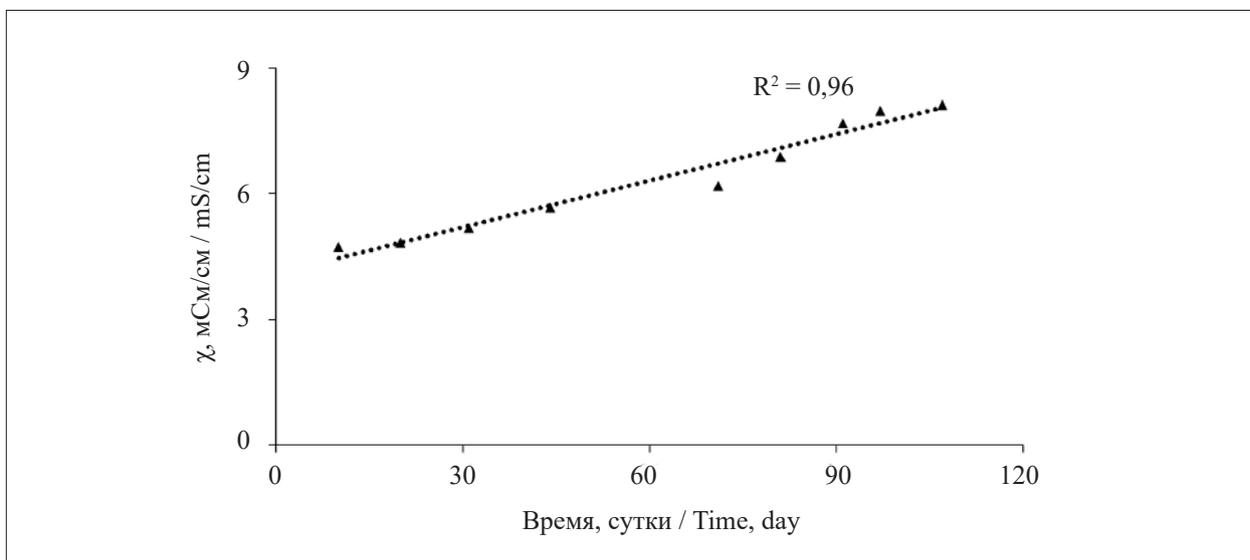


Рис. 2. Динамика удельной электропроводности воды при контакте с удобрением
 Fig. 2. Specific conductivity of water in contact with fertilizer in dynamics

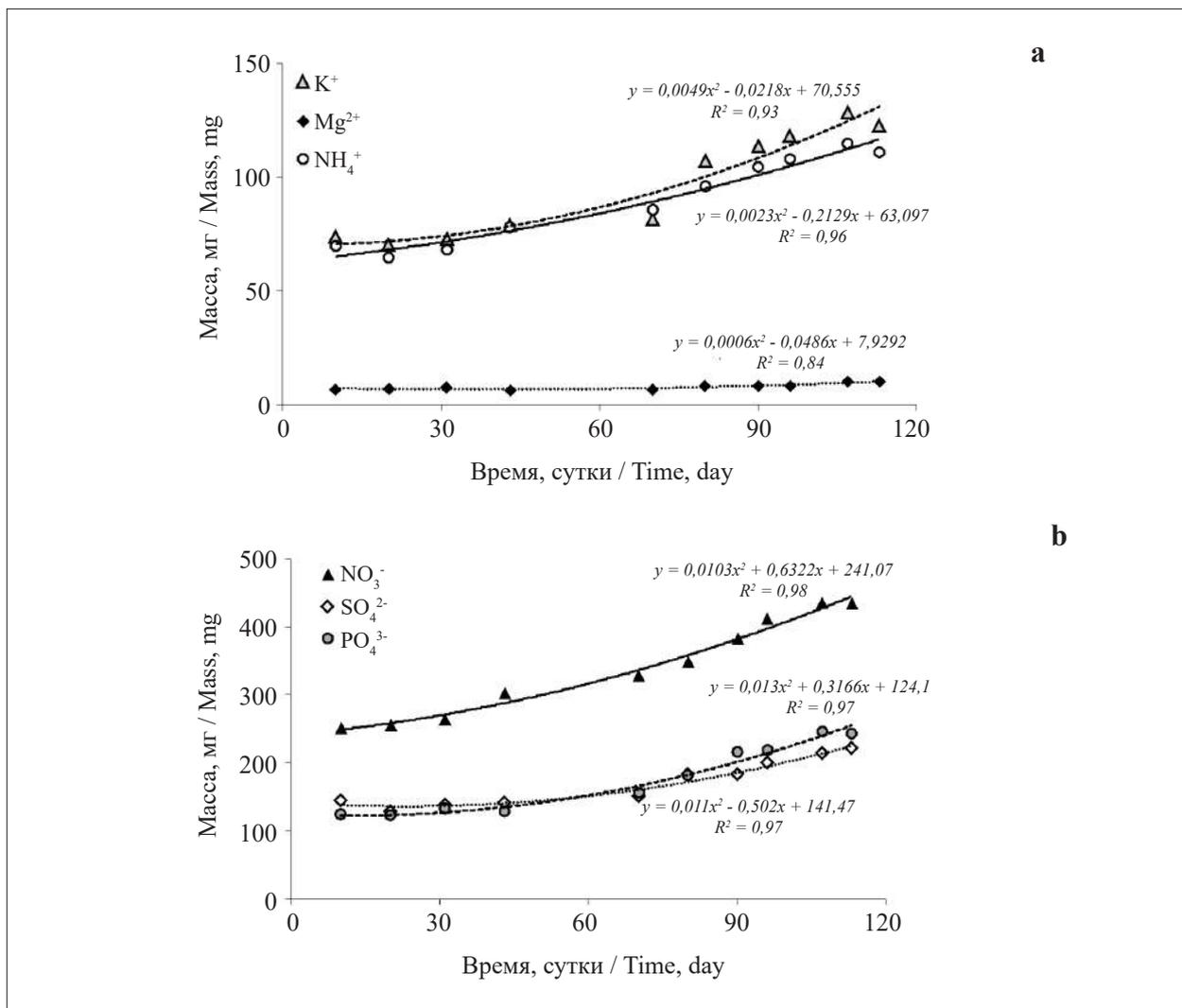


Рис. 3. Концентрация катионов (а) и анионов (б) в исследуемом растворе
 Fig. 3. The concentration of cations (a) and anions (b) in the test solution

Исследуемые анионы по их массовому содержанию в УЖД располагались в ряд: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$. Аналогичным образом кривые высвобождения данных ионов располагались на графике, построенном по экспериментальным данным (рис. 3b). Профили высвобождения фосфат- и сульфат-ионов в исследуемом растворе были практически идентичны и отличались от профиля высвобождения нитрат-ионов. За исследуемый период времени увеличение концентрации ионов в растворе составило для SO_4^{2-} – 1,5; NO_3^- – 1,7; PO_4^{3-} – 1,9 раза.

В целом за период наблюдения (113 суток) доля высвободившихся элементов питания из УЖД в пересчёте на ионы составила (в % от внесённого с удобрением): PO_4^{3-} – 92,5; NO_3^- – 50,6; NH_4^+ – 48,8; K^+ – 41,8; SO_4^{2-} – 39,9; Mg^{2+} – 13,5. По результатам анализа фосфаты, содержащиеся в удобрении к этому сроку наблюдений практически высвободились.

Опыт по исследованию вымывания элементов питания из почвы при внесении УЖД. Значения электропроводности выщелоченных из почвы растворов в варианте опыта с удобрением с каждым проливом колонки дистиллированной водой изменялись нерегулярным образом (рис. 4). В контрольном варианте (почва без удобрения) максимальные значения электропроводности отмечали после двукратного пролива. В дальнейшем происходило снижение значений показателя, что свидетельствует о постепенном вымывании из почвы ионов легкорастворимых солей.

В целом за период наблюдения в варианте опыта с удобрением отмечали увеличение удельной электропроводности выщелоченных из почвы растворов. Рост значений электропроводности объясняется высвобождением растворимых компонентов из гранул удобрения, опосредованным процессами сорбции-десорбции в почвенной колонке.

В ходе изучения динамики вымывания элементов питания из почвы при внесении УЖД учитывали естественные процессы выщелачивания ионов из почвы. С каждым проливом колонки дистиллированной водой для расчёта массы вымытых элементов питания из почвы, в том числе с удобрением, учитывали объём фильтрата. Графики строили в виде накопительных кривых, отражающих количество вымытых элементов питания в пересчёте на соответствующий ион в г из колонки, по срокам наблюдения (рис. 5).

Согласно результатам эксперимента, профили вымывания катионов из почвы контрольной колонки и колонки с удобрением имели вид: $\text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$; анионов – $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$ и были идентичны между собой. Обнаруживаемое содержание ионов калия в растворе было выше, чем других исследуемых катионов. Аналогичную зависимость наблюдали и в случае опыта с дистиллированной водой (рис. 3a). Массовая концентрация ионов аммония была ниже, чем ионов калия и магния (рис. 5c). Это может быть связано с процессами нитрификации, протекающими в условиях почвенной среды.

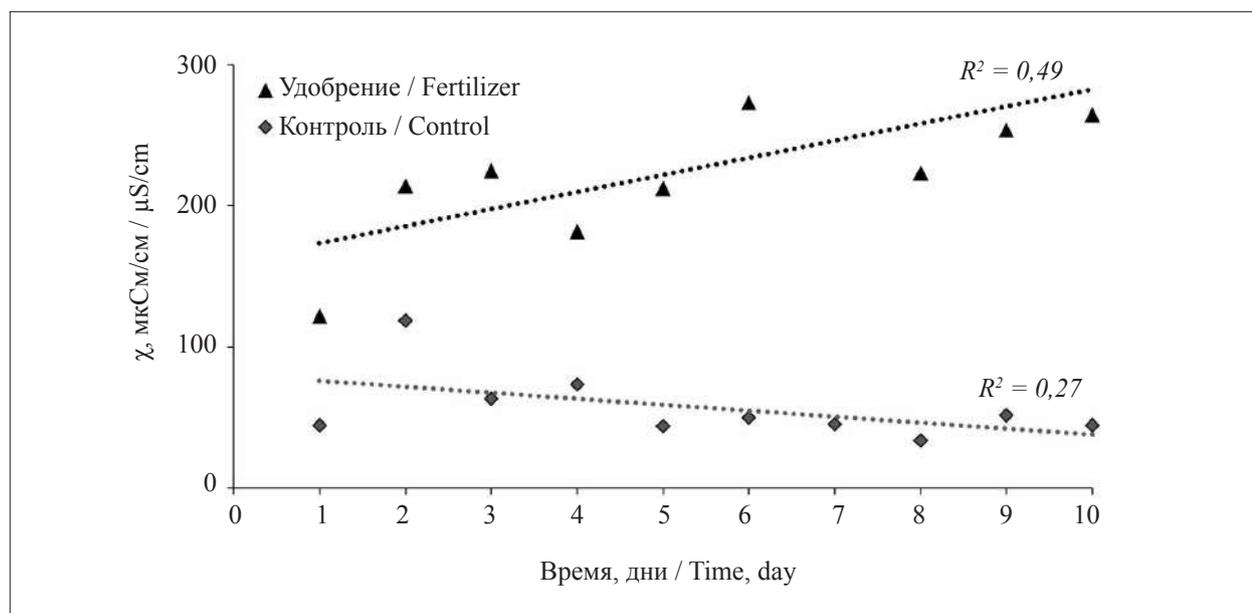


Рис. 4. Динамика удельной электропроводности выщелоченных из почвы растворов
 Fig. 4. Dynamics of specific electrical conductivity of solutions leached from soil

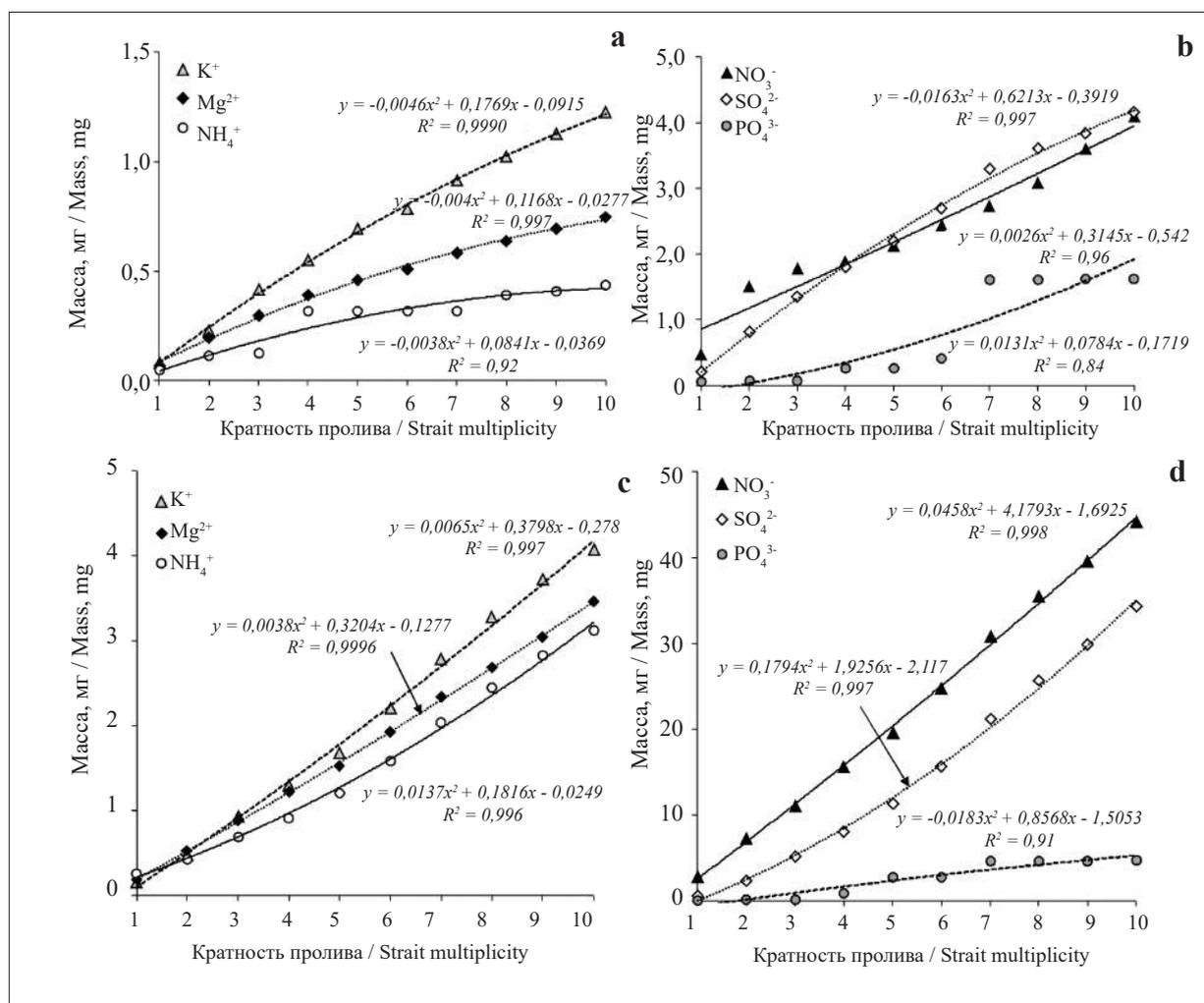


Рис. 5. Профили вымывания элементов питания из почвы в контрольной колонке (а, б) и колонке с удобрением (с, d) (по массе)

Fig. 5. Washout profiles of nutrients from soil in the control column (a, b) and the fertilizer column (c, d) (by mass)

Таблица 2 / Table 2

Коэффициент корреляции (*R*) между электропроводностью раствора и концентрацией исследуемых ионов / Correlation coefficient (*R*) between the electrical conductivity of the solution and the concentration of the studied ions

Среда, в которой находилось удобрение The environment in which the fertilizer was	Катионы / Cations			Анионы / Anions		
	K ⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
Вода / Water	+0,97	+0,89	+0,97	+0,99	+0,97	+0,99
Почва / Soil	+0,84	+0,91	+0,64	+0,83	+0,89	+0,27

Обнаруживаемое содержание фосфат-ионов в почвенном растворе было ниже, чем других исследуемых анионов, что согласуется с общеизвестными данными о малодоступных формах нахождения фосфора в почве (рис. 5d). В отличие от воды (рис. 5b), в почвенном растворе разница в содержании фосфат-ионов от других анионов была более выражена, что наглядно демонстрируют накопительные кривые по анионам (рис. 5d).

За десятикратный пролив колонки доля вымытых ионов из почвы с внесённым в неё

удобрением с учётом естественного выщелачивания составила (в % от внесённого с удобрением): SO₄²⁻ – 5,5; NO₃⁻ – 4,7; Mg²⁺ – 3,5; NH₄⁺ – 1,2; PO₄³⁻ – 1,2; K⁺ – 0,97.

В большинстве опытов наблюдалась высокая линейная корреляция между электропроводностью раствора экстрагированных компонентов удобрения и концентрациями отдельных ионов (в опыте с дистиллированной водой *R* = +0,89–+0,99) (табл. 2). В опыте с почвой корреляция была ниже (в среднем *R* = +0,83–+0,91), при этом для ионов аммония

и фосфат-ионов она была наиболее низкой, что, вероятно, обусловлено характером взаимодействия этих биофильных компонентов с почвенным поглощающим комплексом.

Заключение

С использованием кондуктометрического метода описан профиль высвобождения питательных веществ из УЖД в дистиллированной воде. Данные по электропроводности согласуются с результатами измерений массовых концентраций неорганических ионов методом ионной хроматографии. За 113 суток эксперимента с дистиллированной водой, в которую было помещено УЖД, доля высвободившихся ионов составила (в % от внесённого с удобрением): PO_4^{3-} – 92,5; NO_3^- – 50,6; NH_4^+ – 48,8; K^+ – 41,8; SO_4^{2-} – 39,9; Mg^{2+} – 13,5.

Установленные значения электропроводности выщелоченных из почвы растворов указывают на сложность процессов, происходящих в почве при внесении удобрений. Почва в отличие от дистиллированной воды является многокомпонентной системой, в которой действуют не только абиотические, но и биотические факторы. Наличие данного факта вносит свои коррективы в поведение химических соединений, в том числе агрохимикатов, в почве. При внесении УЖД в почву профиль вымывания катионов имел вид: $\text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$ и несколько отличался от профиля высвобождения катионов из УЖД в воде; анионов: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$. Массовая концентрация ионов аммония была ниже, чем ионов калия и магния. По нашему мнению, это могло быть связано с тем, что аммонийный азот, входящий в состав удобрений, способен трансформироваться в почве под действием микробиоты, и, соответственно, обнаруживаться в выщелоченном из почвы фильтрате в меньших концентрациях. В целом накопительные кривые, построенные по данным ионной хроматографии, характеризовали характер вымывания из почвы исследуемых неорганических ионов. За период наблюдений доля вымытых элементов питания в пересчёте на соответствующие ионы из удобрения в почве с учётом естественного выщелачивания составила (в % от внесённого с удобрением): SO_4^{2-} – 5,5; NO_3^- – 4,7; Mg^{2+} – 3,5; PO_4^{3-} – 1,2; NH_4^+ – 1,2; K^+ – 0,97.

Таким образом, при исследовании УЖД на предмет высвобождения элементов питания, наиболее информативными являются данные о содержании отдельных ионов, вы-

свободившихся в раствор. При этом построенные накопительные кривые, полученные в ходе определения концентрации ионов в выщелоченных из почвы растворах, позволяет проводить лабораторную оценку профиля вымывания элементов питания из почвы при внесении УЖД.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Структура и состояние компонентов техногенных экосистем подзоны южной тайги» рег. № 1021051202042-2-1.6.19.

References

1. Kidin V.V., Shibalkin A.E., Kagirova M.V. Imbalance of nutritional substances of the soil at the modern stage of development of agricultural production in Russia // Eurasian Journal of Soil Science. 2019. V. 8. No. 2. P. 167–175. doi: 10.18393/ejss.551268
2. Ashitha A., Rakhimol K.R., Jyothis M. Chapter 2 – Fate of the conventional fertilizers in environment // Controlled Release Fertilizers for Sustainable Agriculture. Academic Press, 2020. P. 25–39. doi: 10.1016/B978-0-12-819555-0.00002-9
3. Stekolnikov K.E. Organic farming in Russia – a boon or a disaster? // Biosfera. 2020. V. 12. No. 1–2. P. 53–62 (in Russian). doi: 10.24855/BIOSFERA.V.12I1.537
4. Mukhina M.T., Borovik R.A., Korshunov A.A. Fertilizers of prolonged action: the main stages and directions of development // Plodorodie. 2021. No. 4 (121). P. 77–82 (in Russian). doi: 10.25680/S19948603.2021.121.23
5. Lapteva E.M., Vinogradova Yu.A., Loskutov S.I., Puhalsky Ya.V., Perminova E.M., Kovaleva V.A., Chebotarev N.T. Influence of organic fertilizers on the structure and composition of soil microbial communities in agrocenoses of the middle taiga (on the example of the Komi Republic) // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 3. P. 168–175 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-168-175
6. Nooeaid P., Chuysinuan P., Pitakdantham W., Aryuwananon D., Techasakul S., Dechtrirat D. Eco-friendly polyvinyl alcohol/poly(lactic acid) core/shell structured fibers as controlled-release fertilizers for sustainable agriculture // J. Polym. Environ. 2021. V. 29. P. 552–564. doi: 10.1007/s10924-020-01902-9
7. Deng F., Li W., Wang L., Hu H., Liao S., Pu S.L., Tao Y.F., Li G.H., Ren W.J. Effect of controlled-release fertilizers on leaf characteristics, grain yield, and nitrogen use efficiency of machine-transplanted rice in southwest China // Archives of Agronomy and Soil Science. 2021. V. 67. No. 13. P. 1739–1753. doi: 10.1080/03650340.2020.1807519
8. Wei H.Y., Chen Z.-F., Xing Z.P., Zhou L., Liu Q.Y., Zhang Z.Z., Jiang Y., Hu Y.J., Zhu J.Y., Cui P.Y., Dai Q.G., Zhang H.C. Effects of slow or controlled release fertilizer

types and fertilization modes on yield and quality of rice // *Journal of Integrative Agriculture*. 2018. V. 17. No. 10. P. 2222–2234. doi: 10.1016/S2095-3119(18)62052-0

9. Vejan P., Khadiran T., Abdullah R., Ahmad N. Controlled release fertilizer: A review on developments, applications and potential in agriculture // *Journal of Controlled Release*. 2021. V. 339. P. 321–334. doi: 10.1016/j.jconrel.2021.10.003

10. Mukhina M.T., Borovik R.A., Korshunov A.A. Fertilizers of prolonged action: the main stages and directions of development // *Plodorodie*. 2021. No. 4 (121) [Internet resource] <https://cyberleninka.ru/article/n/udobreniya-prolongirovannogo-deystviya-osnovnyey-etapy-i-napravleniya-razvitiya> (Accessed: 28.09.2024).

11. Zhang S., Yang Y., Gao B., Li Y.C., Liu Z. Superhydrophobic controlled-release fertilizers coated with bio-based polymers with organosilicon and nano-silica modifications // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. V. 5. No. 37. P. 19943–19953. doi: 10.1039/C7TA06014A

12. Dong L., Changwen D., Fei M., Yazhen S., Ke W., Jianmin Z. Interaction between polyacrylate coatings used in controlled-release fertilizers and soils in wheat-rice rotation fields // *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 2019. V. 286. Article No. 106650. doi: 10.1016/j.agee.2019.106650

13. Fertahi S., IIsouk M., Zeroual Y., Oukarroum A., Barakat A. Recent trends in organic coating based on biopolymers and biomass for controlled and slow release fertilizers // *Journal of Controlled Release*. 2021. V. 330. P. 341–361. doi: 10.1016/j.jconrel.2020.12.026

14. Lipin A.G., Nebukin V.O., Lipin A.A. Encapsulation of granules in polymer shells as a method for creating mineral fertilizers with a controlled release rate of nutrients // *Sovremennyye naukoemkie tekhnologii. Regionalnoe prilozhenie*. 2017. No. 3 (51). P. 86–91 (in Russian).

15. Mikula K., Izydorczyk G., Skrzypczak D., Mironiuk M., Moustakas K., Witek-Krowiak A., Chojnacka K. Controlled release micronutrient fertilizers for precision

agriculture – A review // *Science of the Total Environment*. 2020. V. 712. Article No. 136365. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136365

16. Jia C., Zhang M., Lu P. Preparation and characterization of polyurethane-/MMT nanocomposite-coated urea as controlled-release fertilizers // *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 2020. V. 59. No. 9. P. 975–984. doi: 10.1080/25740881.2020.1719136

17. Lucero-Acuna A., Guzman R. Nanoparticle encapsulation and controlled release of a hydrophobic kinase inhibitor: Three stage mathematical modeling and parametric analysis // *International Journal of Pharmaceutics*. 2015. V. 494. No. 1. P. 249–257. doi: 10.1016/j.ijpharm.2015.07.049

18. Irfan S.A., Razali R., Shaari K.Z.K., Mansor N., Azeem B., Versypt A.N.F. A review of mathematical modeling and simulation of controlled-release fertilizers // *Journal of Controlled Release*. 2018. V. 271. P. 45–54. doi: 10.1016/j.jconrel.2017.12.017

19. Lawrence D., Wong S.K., Low D.Y.S., Goh B.H., Goh J.K., Ruktanonchai U.R., Soottitantawat A., Lee L.H., Tang S.Y. Controlled release fertilizers: a review on coating materials and mechanism of release // *Plants*. 2021. V. 10. No. 2. Article No. 238. doi: 10.3390/plants10020238

20. Jamnongkan T., Kaewpirom S. Potassium release kinetics and water retention of controlled-release fertilizers based on chitosan hydrogels // *Journal of Polymers and the Environment*. 2010. V. 18. P. 413–421. doi: 10.1007/s10924-010-0228-6

21. Osmokote. Osmokote Exakt Standard 5–6 months (15–9–12+2MGO+TE) – Osmocote Exact Standard, Netherlands [Internet resource] <https://xn--24-1lchjbbun.xn--p1ai/products/standart-15-9-12> (Accessed: 28.09.2024).

22. Flaten P.L., Karamanos R.E., Walley F.L. Mobility of copper from sulphate and chelate fertilizers in soils // *Canadian Journal of Soil Science*. 2004. V. 84. No. 3. P. 283–290. doi: 10.4141/S03-070

Правовой режим ограничения выбросов парниковых газов как инструмент защиты климата

© 2022. Д. Г. Домрачев, к. ю. н., доцент, зав. кафедрой,
А. А. Кирилловых, к. ю. н., доцент,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: zentr-pravo@mail.ru, kirillovykh2014@yandex.ru

Решение климатической проблемы зависит от усилий всего мирового сообщества. Важное место в этом вопросе отводится правовым механизмам, закрепляющим взаимные обязательства государств по обеспечению «углеродной нейтральности». В статье проведён анализ современного состояния и практики реализации международно-правового режима, а также положений нового отечественного законодательства об ограничении выбросов парниковых газов в рамках создания организационно-правового механизма защиты климата от неблагоприятных изменений. Показаны проблемы и перспективы реализации отдельных регулятивных инструментов, обеспечивающих проведение Российской Федерацией государственной политики в сфере выполнения климатических обязательств. В частности, обосновывается решающая роль государства в выстраивании механизмов минимизации рисков углеродного влияния с учётом использования комплекса (административных и экономических) мер стимулирования хозяйствующих субъектов. Определяется необходимость разработки компенсационного механизма, обеспечивающего проведение восстановительных мероприятий и покрытие возможного ущерба, причинённого окружающей среде. Делается вывод о том, что реализация указанных мероприятий, а также новая модель углеродного регулирования, основанная на учёте и сокращении выбросов и увеличении поглощения парниковых газов, должны быть увязаны с особенностями отраслевых секторов национальной экономики при сохранении приемлемых темпов социально-экономического развития.

Ключевые слова: правовые нормы, государственное регулирование, международные обязательства, защита климата, ограничение выбросов, экологическая функция, атмосферный воздух.

The legal regime for limiting greenhouse gas emissions as a climate protection tool

© 2022. D. G. Domrachev ORCID: 0000-0002-7967-9129
A. A. Kirillovykh ORCID: 0000-0002-0035-9035
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: zentr-pravo@mail.ru, kirillovykh2014@yandex.ru

The deterioration of the ecological situation in the world is largely a consequence of anthropogenic human activity caused by the need to achieve the necessary economic result in the economic sphere. The result of the corresponding economic activity is the accumulation of greenhouse gases in the atmosphere, which negatively affect not only weather conditions (the occurrence of natural anomalies) leading to natural disasters, but also climate change on the planet as a whole. At the present stage, the ecological function of the state and international institutions should come to the fore and determine the activities of public environmental protection mechanisms. The solution of the climate problem depends on the efforts of the entire world community. An important place in this issue is given to legal mechanisms that consolidate the mutual obligations of States to ensure “carbon neutrality”. The article analyzes the current state and practice of implementing the international legal regime, as well as the provisions of the new domestic legislation on limiting greenhouse gas emissions within the framework of creating an organizational and legal mechanism for protecting the climate from adverse changes. The problems and prospects of the implementation of certain regulatory instruments that ensure the implementation by the Russian Federation of state policy in the field of fulfilling climate commitments are shown. Climate as a public good excludes the possibility of free circulation (through civil law transactions) of quotas for emissions of harmful substances into the atmosphere. Accordingly, the general approach assumes that the regulation of limits, as well as the determination of the possible (maximum permissible) amount of emissions for a particular economic entity should be carried out by the state. In particular, the author substantiates the decisive role of the state in building mechanisms to minimize the risks of carbon impact, taking into account the use of a set of (administrative and economic) incentive measures for economic entities. The necessity of developing a compensation mechanism ensuring the implementation of restoration measures and covering possible damage caused to the environment is determined.

Such a measure will ensure the harmonization of Russian legislation with the European rules for regulating the negative effects of greenhouse gas emissions. It is concluded that the implementation of these measures, as well as a new model of carbon regulation based on accounting and reducing emissions and increasing the absorption of greenhouse gases, should be linked to the characteristics of industry sectors of the national economy while maintaining acceptable rates of socio-economic development. At the same time, the tools of “soft” regulation should be used, excluding administrative pressure on business. When implementing a new organizational model of emission restrictions, the costs relate to the implementation of a system for monitoring, reporting and verification of greenhouse gas emissions.

Keywords: legal norms, state regulation, international obligations, climate protection, emission control, environmental function, atmospheric air.

Климат и экологическая функция государства в контексте международно-правовых обязательств

Ухудшение экологической обстановки в мире во многом является следствием антропогенной деятельности человека, обусловленной потребностью достижения необходимого экономического эффекта в хозяйственной сфере [1]. Результатом соответствующей хозяйственной деятельности становится накопление в атмосфере парниковых газов (ПГ), негативным образом влияющих не только на погодные условия (возникновение природных аномалий), ведущих к природным катаклизмам, но и на изменение климата на планете в целом [2].

Обозначенная проблема уже давно признана одной из угроз сохранения человека на земле, и к настоящему времени мировым сообществом предприняты меры по регулированию процессов выброса вредных веществ в атмосферу, принят ряд важных международных правовых актов, направленных на развитие стабилизирующих факторов противодействия климатическим изменениям. К таковым документам можно отнести Конвенцию о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния 1979 г. [3], Венскую конвенцию об охране озонового слоя 1985 г. [4], Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой 1987 г. [5], Рамочную конвенцию ООН об изменении климата 1992 г. [6], Киотский протокол к ней 1997 г. [7], которые подробно проанализированы в литературе по международному и экологическому праву.

Среди международных актов, направленных на решение климатической проблемы, следует отметить «Парижское соглашение» (заключено в г. Париже 12.12.2015) [8] (далее – Парижское соглашение), предусматривающее ряд важных шагов государств на пути к обеспечению глобального реагирования на угрозу изменения климата в контексте устойчивого развития (ст. 2). Несмотря на наличие вполне понятных и чётких

формулировок, специалисты отмечают достаточно гибкий механизм в реализации ряда его положений отдельными государствами. Так, если развитые страны в полном объёме обеспечивают достижение необходимых показателей сокращения выбросов, то развивающиеся страны должны лишь сконцентрировать необходимые усилия по минимизации негативного влияния на атмосферу, т. е. обеспечить допустимый в рамках действующей экономики объём выбросов [9].

Цели и задачи исследования

Важное значение в достижении общих задач в решении климатической проблемы отводится разработке и принятию национальных программ социально-экономического развития, а также «рамочного» законодательства, призванных регламентировать обеспечение необходимого (разумного) баланса интересов экономики и экологии. В этой связи целью исследования является изучение российского опыта практической адаптации положений Парижского соглашения в части обеспечения «углеродной нейтральности» применительно к особенностям условий развития экономики, а также возникающих проблем в этой сфере. В статье решаются следующие задачи: исследовать мировую практику применения положений Парижского соглашения и дать оценку эффективности их реализации; определить ключевые элементы стратегии низкоуглеродного социально-экономического развития России, рассмотреть новую модель углеродного регулирования в рамках законодательства об ограничении выбросов ПГ, обозначить перспективы разработки компенсационных механизмов восстановления ущерба окружающей среде, причинённого в результате углеродной активности.

Объект и методы исследования

Объектом настоящего исследования являются общественные отношения в области

охраны климата. Предмет исследования составляет совокупность правовых норм, принципов и механизмов международно-правовых обязательств в области охраны климата, в том числе Парижского соглашения, регулирующих отношения по достижению общего климатического эффекта «нулевых» выбросов, а также российского законодательства, определении роли и основных (концептуальных) направлений стратегического развития государства по сокращению «углеродной нагрузки» в рамках выстраивания модели «зелёной экономики».

Методологическую основу исследования составили аналитический метод, позволяющий рассмотреть практику регламентации вопросов организации решения климатической проблемы на международном и национальном уровнях, формально-юридический метод, позволяющий раскрыть системные связи в правовом регулировании, регулятивные особенности правовых актов, правоприменительную практику в России и за рубежом. В качестве эмпирической основы исследования использованы международно-правовые акты, российское законодательство, доктринальные позиции и прикладные положения (выводы), изложенные в научных источниках.

Экологическая политика по сохранению климата и экономическое развитие: поиск баланса интересов

Обозначенная Парижским соглашением схема действий закрепляет общую, но в то же время дифференцированную ответственность государств, поскольку имплементация международно-правовых механизмов в национальные законодательства стран напрямую определяется уровнем развития экономики и финансовыми возможностями конкретного государства. В деле решения этой общегосударственной проблемы нельзя не учитывать интересы экономических субъектов, поскольку важное значение в деле противодействия изменению климата имеет бизнес-сообщество, его активная роль в экологизации производств.

Практическая реализация соответствующих мероприятий может сталкиваться с объективными противоречиями. Одной из основных проблем в выстраивании разумной экологической политики многих государств является конфликт экономики и экологии. Поиск разумного баланса между этими двумя сферами – достаточно непростая за-

дача, которую решает для себя каждое государство, ориентируясь на необходимость одновременного обеспечения публичных и частных интересов.

Тем не менее, через систему реестров государства обеспечивали публичную достоверность количества распределённых квот, владельцев, и их оборот. При этом, обеспечение транспарентности в реализации общих усилий рассматривалось ранее через механизм создания специального фонда, аккумулирующего квоты на выбросы. Однако с течением времени гибкие механизмы охраны окружающей среды посредством системы распределения лимитов обнаружили свою ущербность. В такой парадигме климат рассматривается не как общественное, а как экономическое благо, которое можно использовать, преследуя сугубо частные интересы потребительского характера.

Стоит сказать, что рамки Парижского соглашения закрепили новый механизм содействия сокращению выбросов ПГ. В результате многолетней практики решения данной проблемы этот механизм эволюционировал от механизма чистого развития [10] и проектов совместного сокращения выбросов, генерирующих Сертифицированные единицы сокращения выбросов (ССТВ) [11], предусмотренные Киотским протоколом. В рамках новой модели участия государств в деле борьбы с парниковым эффектом предусмотрена расширенная площадка стран, включающихся в борьбу с угрозой глобального потепления на добровольной основе с учётом уровня их экономического развития. Добровольность участия предполагает отсутствие жёстких инструментов давления на государства-участников, отказ от квотирования ограничений по выбросам ПГ, и связанные с этим индивидуальные цели в решении поставленных задач экологизации экономики.

В то же время справедливо отмечается отсутствие понятного и прозрачного механизма возмещения возможного ущерба, вызванного последствиями погодных аномалий. Единственным инструментом финансовой поддержки служит наличие в Соглашении отдельной статьи (ст. 8), касающейся потерей и ущерба [12]. В этой связи представляется, что при возникновении соответствующих негативных ситуаций стороны будут искать наиболее приемлемый вариант финансирования возмещения причинённого вреда. В целом, закреплена достаточная гибкость в исполнении сторонами принятых на себя обязательств, что обеспечивает необходимый баланс в их объёме

и надёжную работу всего защитного механизма на долгосрочную перспективу.

Правовые механизмы реализации стратегии экологической безопасности и новая модель углеродного регулирования

Российская Федерация (РФ), являясь частью мирового сообщества, также взяла на себя обязательства в сфере борьбы с «парниковым эффектом». Одним из направлений внешней политики РФ является международное сотрудничество по вопросам обеспечения экологической безопасности и противодействия изменениям климата [13].

Важное место в ряду нормативно-правовых актов по защите климата занимает Климатическая доктрина РФ [14], представляющая собой одновременно концепцию и стратегию долгосрочной деятельности по защите климата. В целом, доктрина закрепила не только систему взглядов, ценностей, принципов и целей, но также определила необходимый вектор деятельности уполномоченных государственных органов, научных организаций, нормативно-правовой базы, обеспечивающей реализацию государственной политики в области климата.

Российская Федерация с 1994 г. является стороной Рамочной конвенции ООН об изменении климата (РКИК ООН) и обязана принимать «соответствующие меры по смягчению изменения климата путём ограничения своих антропогенных выбросов парниковых газов, защиты и повышения качества своих поглотителей и накопителей парниковых газов» (ст. 4.2а РКИК ООН) [15].

В соответствии со Стратегией экологической безопасности РФ на период до 2025 г. [16], государственное регулирование выбросов ПГ является одним из основных механизмов реализации государственной политики в сфере обеспечения экологической безопасности.

Механизмы и мероприятия, связанные с реализацией Экологической стратегии, последовательно закреплены в ряде документов [17–22] и направлены на поэтапное сокращение выбросов ПГ с сохранением темпов развития экономики и социальной сферы. Главная задача реализации мероприятий – увязать целевой (интенсивный) сценарий развития (конкурентоспособность и устойчивый экономический рост) с последствиями глобального энергоперехода, предполагающего замещение экспорта энергоресурсов продуктами высоко-

го передела с одновременным обеспечением роста инвестиций в экономику.

На современном этапе соответствующий комплекс проблем в сфере ограничения выбросов в атмосферу с учётом принятых РФ на себя международных обязательств по защите климата призван решить Федеральный закон от 02.07.2021 № 296-ФЗ «Об ограничении выбросов парниковых газов» (далее – Закон № 296-ФЗ). Данный нормативно-правовой акт выполняет роль основы государственного регулирования эмиссии ПГ и рассматривается в качестве эколого-правового эксперимента по установлению специального регулирования в обозначенной сфере общественных отношений [23], имеет статус «рамочного» закона.

Отметим, что определение понятия «парниковые газы» закреплено в законе № 296-ФЗ и для целей его реализации под таковыми понимаются газообразные вещества природного или антропогенного происхождения, которые поглощают и переизлучают инфракрасное излучение.

Магистральная цель нового закона (ч. 2 ст. 1) – создание необходимых организационных условий для устойчивого и сбалансированного развития экономики России при снижении уровня выбросов ПГ. Меры государственного регулирования, направленные на ограничение выбросов, условно можно поделить на три самостоятельных направления: 1) государственный учёт выбросов ПГ; 2) установление целевых показателей их сокращения; 3) поддержка деятельности по сокращению выбросов и увеличению поглощения ПГ.

Новая модель углеродного регулирования ставит перед государством задачу обеспечения минимизации уровня выбросов ПГ в атмосферу при сохранении приемлемых темпов социально-экономического развития. При этом должны использоваться инструменты «мягкого» регулирования, исключающие административное давление на бизнес. При внедрении новой организационной модели ограничений выбросов издержки коснутся внедрения системы мониторинга, отчётности и верификации выбросов ПГ.

Стоит отметить, что поставленная цель является также одним из принципов ограничения выбросов ПГ (ч. 1 ст. 3 Закона № 296-ФЗ). Говоря о принципах, необходимо отметить, что среди них также выделены «обязательность выполнения целевых показателей сокращения выбросов парниковых газов» (пп. 3 ч. 1 ст. 3) и «добровольность реализации климатических

проектов» (пп. 4 ч. 1 ст. 3). Представляется, что эти базовые положения отчасти носят взаимоисключающий характер, так как достижение необходимых целевых показателей без реализации климатических проектов, т. е. комплекса мероприятий, обеспечивающих сокращение (предотвращение) выбросов ПГ или увеличение поглощения ПГ (пп. 7 ч. 1 ст. 2) – сложно выполнимая задача.

Однако законом установлено лишь право, а не обязанность реализации климатических проектов. Тем не менее, участие хозяйствующего субъекта в таком проекте имеет важное значение, поскольку информация об этом включается в реестр углеродных единиц (ст. 10 Закона № 296-ФЗ). Кроме того, по итогам проектной деятельности к её субъектам могут применяться экономические стимулы, поскольку Правительство РФ вправе определять для них меры государственной поддержки, а также условия, которым должны отвечать реализуемые климатические проекты (ч. 9 ст. 9 Закона № 296-ФЗ).

Участие в климатическом проекте предполагает компенсацию понесённых затрат углеродными единицами. При этом углеродные единицы могут быть использованы как непосредственно их владельцем, так и переданы (проданы) другой компании-партнёру. Такая модель отчасти воспроизводит механизм торговли выбросами Европейского союза. Тем самым отечественный законодатель пытается адаптировать иностранный опыт верификации и распределения углеродных единиц на российскую почву, максимально унифицировать регулятивные инструменты.

Однако в российском и международном законодательстве пока не решён вопрос о возможности трансграничной продажи углеродных единиц. Для более эффективной работы механизма необходимы совместные соглашения, предусматривающие унификацию правового режима для российских и западных компаний. В этой связи отметим, что ст. 13 Закона № 296-ФЗ определяет для РФ осуществление международного сотрудничества в области ограничения выбросов ПГ в соответствии с общепризнанными принципами и нормами международного права, международными договорами РФ. Данное положение представляет государству необходимые полномочия по участию в формировании общего «правового поля» для трансграничного взаимодействия государств и их экономических операторов.

Что касается целевых показателей для отраслей экономики, то они должны быть

определены Правительством РФ в соответствии с указами Президента РФ на основе документов стратегического планирования, т. е. соответствующих целевых программ. При этом должны быть учтены факторы поглощения ПГ в лесных, болотных и иных естественных экосистемах (ст. 6 Закона № 296-ФЗ), на что обращается внимание в литературе [24, 25]. Кроме того, особое место в обеспечении «климатической нейтральности» отдаётся вопросам рационального землепользования – сектору, где происходит абсорбция ПГ [26].

Часть 1 ст. 7 Закона № 296-ФЗ закрепляет две категории хозяйствующих субъектов в части несения обязанности по ограничению выбросов: регулируемые и нерегулируемые. Отнесение юридических лиц и индивидуальных предпринимателей к регулируемым организациям будет осуществляться на основании критериев, устанавливаемых Правительством РФ в отношении хозяйственной и иной деятельности, сопровождаемой выбросами ПГ, масса которых эквивалентна 150 и более тысячам тонн углекислого газа в год за период до 1 января 2024 г. или 50 и более тысячам тонн углекислого газа в год за период с 1 января 2024 г.

Для регулируемых субъектов закреплена обязанность представления в уполномоченный орган отчётов по выбросам ПГ (ч. 2 ст. 7 Закона № 296-ФЗ). Отметим, что для крупнейших российских компаний (например, ПАО «Газпром») исполнение данной обязанности не станет дополнительным бременем, поскольку подобного рода информация ежегодно предоставляется международным аудиторам, как правило, в целях сохранения своей инвестиционной привлекательности. В свою очередь, для всех иных, т. е. нерегулируемых субъектов, предоставление отчётов не обязательно, информация в уполномоченный орган может предоставляться по их инициативе (ч. 4 ст. 7 Закона № 296-ФЗ).

Системы контроля и управления рисками выступают важными элементами в механизме охраны климата. Речь идёт, в том числе, о распределении бремени ответственности между продавцами и покупателями, страховании сделок по торговле квотами. Следует отметить, что Законом № 296-ФЗ не предусмотрен компенсационный механизм (плата за выбросы), что на данном этапе следует рассматривать как элемент лояльной государственной политики по отношению к предпринимателям. В то же время европейская стратегия регулирования в рамках утверждённой дорожной карты

Зелёного курса Евросоюза предусматривает разработку так называемого налога на углерод. С экономической точки зрения это будет сдерживающим фактором развития экспорта, значительно снизит конкурентные преимущества отечественной продукции на европейских рынках. Кроме того, трансграничный налог на выбросы в атмосферу может серьёзным образом повлиять на рынок углеводородов.

Впрочем, сейчас также открытым остаётся вопрос о европейских требованиях к углеродёмкости нефтегазовых компаний в рамках трансграничного углеродного регулирования. При этом ключевым для России направлением в этом вопросе является повышение энергоэффективности, попутно обеспечивающей снижение затрат на создание конечного продукта. Для иностранного потребителя экологичность не только самого продукта, но всего производственного цикла при его получении имеет достаточно важное, а иногда и решающее значение. Поэтому отечественный бизнес должен быть заинтересован в приобретении углеродных единиц, чтобы предлагать иностранным партнёрам продукцию с нулевым углеродным следом (пп. 20 ч. 1 ст. 2 Закона № 296-ФЗ).

В целом, механизм снижения углеродной нагрузки на атмосферу не определяет объём расходов хозяйствующих субъектов, связанных с модернизацией своей производственной инфраструктуры для сокращения выбросов. Часть 2 ст. 6 Закона № 296-ФЗ определено, что целевой показатель сокращения выбросов ПГ для отраслей экономики определяется с учётом объёма инвестиций, выручки от реализации товаров, работ, услуг и суммы поступлений в бюджетную систему РФ в бюджет соответствующей отрасли. Можно также предположить, что в рамках реализации положений закона будет превалировать экономический фактор. В таком случае, любые технологические изменения, которые в итоге приведут к ухудшению (угрозе ухудшения) социально-экономического развития (например, в виде сокращения налоговых отчислений), могут служить основанием для пересмотра нормативов выбросов, включая возможность превышения установленного лимита.

Выводы

1. Климат как общественное благо исключает возможность свободного обращения (через гражданско-правовые сделки) квот на выбросы вредных веществ в атмосферу. Соответственно,

общий подход предполагает, что регулирование лимитов, как и определение возможного (предельно допустимого) объёма выбросов для конкретного хозяйствующего субъекта должно осуществляться государством.

2. Решение климатической проблемы в рамках управления развитием энергетики со стороны государства должно быть обеспечено посредством использования форм и методов административно-правового воздействия. При этом соответствующие меры должны носить комплексный характер, опираться как на административные рычаги (квоты, лимиты, мониторинг), так и использовать экономические стимулы (субвенции, налоговые преференции).

3. Меры государственного регулирования, направленные на ограничение выбросов, условно можно поделить на три самостоятельных направления: 1) государственный учёт выбросов ПГ; 2) установление целевых показателей их сокращения; 3) поддержка деятельности по сокращению выбросов и увеличению поглощения ПГ.

4. Новая модель углеродного регулирования, основанная на учёте и сокращении выбросов и увеличении поглощения ПГ, ставит перед государством задачу обеспечения минимизации уровня выбросов ПГ в атмосферу при сохранении приемлемых темпов социально-экономического развития. При этом должны использоваться инструменты «мягкого» регулирования, исключающие административное давление на бизнес. При внедрении новой организационной модели ограничений выбросов издержки коснутся внедрения системы мониторинга, отчётности и верификации выбросов ПГ.

5. Правовой режим ограничения выбросов ПГ, как инструмент защиты климата, требует дальнейшего развития и совершенствования. Необходима разработка и закрепление в действующем экологическом законодательстве компенсационного механизма, обеспечивающего проведение восстановительных мероприятий и покрытие возможного ущерба, причинённого окружающей среде в результате превышения установленных лимитов выбросов углекислого газа в атмосферу. Подобная мера обеспечит гармонизацию российского законодательства с европейскими правилами регулирования негативных последствий эмиссии ПГ.

References

1. Peshcherov Yu.G., Peshcherov G.I. Climatic anomalies in the modern world: causes and consequences // Ad-

- ministrativnoe pravo i protsess. 2020. No. 9. P. 68–71 (in Russian). doi: 10.18572/2071-1166-2020-9-68-71
2. Matveev L.G. Atmospheric physics. Sankt-Peterburg: Gidrometeoizdat, 2000. 778 p. (in Russian).
 3. Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, 1979 // Sbornik mezhdunarodnykh dogovorov SSSR. V. XXXIX. Moskva, 1985. P. 125–131 (in Russian).
 4. Vienna Convention for the Protection of the Ozone Layer, 1985 // Mezhdunarodnoe publichnoe pravo. Sbornik dokumentov. V. 2. Moskva: BEK, 1996. P. 181–184 (in Russian).
 5. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, 1987 // Byulleten mezhdunarodnykh dogovorov. 2006. No. 7. P. 3–56 (in Russian).
 6. UN Framework Convention on Climate Change 1992 // Byulleten mezhdunarodnykh dogovorov. 1996. No. 12. P. 23–24 (in Russian).
 7. Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change Kyoto 11.12.1997 // Byulleten mezhdunarodnykh dogovorov. 2005. No. 5. P. 3–23 (in Russian).
 8. “Paris Agreement” (Concluded in Paris on 12.12.2015) // Byulleten mezhdunarodnykh dogovorov. 2020. No. 4 (in Russian).
 9. Dubovik O.L., Averina K.N. The importance of the Paris Agreement for climate protection: large-scale plans and problems with their implementation // Mezhdunarodnoe pravo i mezhdunarodnye organizatsii. 2018. No. 4. P. 18–27 (in Russian). doi: 10.7256/2454-0633.2018.4.27597
 10. Kopylov M.N., Basyrova E.R. The clean development mechanism in the system of flexible mechanisms of the Kyoto Protocol of 1997 // Evraziyskiy yuridicheskiy zhurnal. 2011. No. 7. P. 28–30 (in Russian).
 11. Sorokina Yu.S. Application of the procedure for non-compliance with contractual obligations in the field of environmental protection // Vestnik RUDN. Seriya: yuridicheskie nauki. 2003. No. 2. P. 79–90 (in Russian).
 12. Garafova D.I. Novelty of the 2015 Paris Climate Agreement: analysis of implementation mechanisms // Elektronnoe prilozhenie k “Rossiyskomu yuridicheskomu zhurnalu”. 2018. No. 3. P. 24–32 (in Russian).
 13. Decree of the President of the Russian Federation No. 640 dated 30.11.2016 “On approval of the Concept of Foreign Policy of the Russian Federation” // Sobranie zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 2016. No. 49. Section 6886 (in Russian).
 14. Decree of the President of the Russian Federation No. 861-rp dated 17.12.2009 “On the Climate Doctrine of the Russian Federation” // Sobranie zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 2009. No. 51. Section 6305 (in Russian).
 15. United Nations Framework Convention on Climate Change (Concluded in New York on 09.05.1992) // Byulleten mezhdunarodnykh dogovorov. 1996. No. 12. P. 23–24 (in Russian).
 16. The Strategy of Environmental Safety of the Russian Federation for the period up to 2025 (approved by Decree of the President of the Russian Federation No. 176 dated 04/19/2017) // Sobranie zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 2017. No. 17. Section 2546 (in Russian).
 17. Decree of the Government of the Russian Federation No. 504-r dated 02.04.2014 (ed. dated 17.06.2016) “On approval of the action plan to ensure by 2020 the reduction of greenhouse gas emissions to no more than 75 percent of the volume of these emissions in 1990” // Sobranie zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 2014. No. 15. Section 1778 (in Russian).
 18. Order of the Ministry of Natural Resources of the Russian Federation No. 15-r dated 16.04.2015 “On approval of methodological recommendations for conducting a voluntary Inventory of greenhouse Gas Emissions in the Subjects of the Russian Federation” [Internet resource] <https://www.pravo.gov.ru> (Accessed: 15.12.2021) (in Russian).
 19. Decree of the Government of the Russian Federation No. 2344-r dated 03.11.2016 “On approval of the implementation plan of a set of measures to improve state regulation of greenhouse gas emissions” // Sobranie zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 2016. No. 46. Section 6504 (in Russian).
 20. Order of the Government of the Russian Federation No. 1275-r dated 26.06.2018 “On Amendments to the Order of the Government of the Russian Federation No. 2344-r dated 03.11.2016” // Sobranie zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 2018. No. 27. Section 4123 (in Russian).
 21. Decree of the President of the Russian Federation No. 666 dated 04.11.2020 “On reducing greenhouse gas emissions” // Sobranie zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 2020. No. 45. Section 7095 (in Russian).
 22. Decree of the Government of the Russian Federation No. 3052-r dated 29.10.2021 “On Approval of the Strategy of Socio-economic development of the Russian Federation with low Greenhouse Gas Emissions until 2050” // Sobranie zakonodatelstva Rossiyskoy Federatsii. 2021. No. 45. Section 7556 (in Russian).
 23. Novikova E.V. On the practice of ecological and legal experiments // Ekologicheskoe pravo. 2021. No. 5. P. 34–40 (in Russian). doi: 10.18572/1812-3775-2021-5-34-40
 24. Syrchina N.V., Kantor G.Ya., Pugach V.N., Ashikhmina T.Ya. Contribution of carbon dioxide and water to the greenhouse effect // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 4. P. 218–223 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-218-223
 25. Zagirova S.V., Mikhailov O.A., Schneider Ju. Carbon dioxide, heat and water vapor exchange in the boreal spruce and peatland ecosystems // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 3. P. 12–20 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-3-012-020
 26. Gordeeva E.M., Pugach V.N. The Paris Agreement and “Climate neutrality”: the role for “Agriculture, forestry and other land use” sector // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 3. P. 219–227 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-219-227

Моделирование углеродного баланса полигонов твёрдых коммунальных отходов

© 2022. Г. Я. Кантор^{1,2}, к. т. н., н. с.,
Н. В. Сырчина¹, к. х. н., доцент, с. н. с.,
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
Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: nvms1956@mail.ru, ecolab2@gmail.com

В 2020 г. в Российской Федерации (РФ) масса твёрдых коммунальных отходов (ТКО), направленных на специализированные полигоны, превысила 36 млн т. Более половины этих отходов представлено биоразлагаемыми органическими компонентами. В результате биodeградации отходов образуется свалочный газ (СГ), основными составляющими которого являются CH_4 и CO_2 . Объёмная доля CH_4 в составе СГ достигает 45–75%, CO_2 – 25–55%. Потенциал глобального потепления (ПГП) CH_4 в 25 раз выше, чем ПГП CO_2 , что существенно увеличивает вклад полигонов ТКО в складывающийся углеродный баланс. Активная эмиссия парниковых газов (ПГ) на полигонах ТКО происходит не только в период их эксплуатации, но и на протяжении нескольких десятков лет после закрытия и рекультивации территории. К настоящему моменту предложен ряд математических моделей различной степени сложности, которые с успехом могут быть использованы для оценки воздействия полигонов ТКО на состояние атмосферного воздуха. Расчёты, выполненные согласно модели LandGEM для полигона на 3,55 млн т ТКО показывают, что объём CH_4 , выделенного за всё время существования полигона (100 лет), составит приблизительно 600 млн m^3 , а объём CO_2 – 490 млн m^3 . Общая масса содержащегося в СГ углерода – 560 тыс. т. Лесонасаждения санитарной защитной зоны (СЗЗ), включая рекультивированную территорию тела полигона, за 100 лет могут поглотить 48400 т углерода. Эффективность связывания углерода лесной растительностью при 500-метровой СЗЗ составит 8,6%. С учётом связывания углерода за счёт почвообразовательных процессов на рекультивированной территории сток углерода может достигнуть 9,2% от уровня его эмиссии. По данным аналитического центра при Правительстве РФ, суммарная масса выброса CO_2 от всех источников в РФ (с учётом сектора землепользования, изменения землепользования и лесного хозяйства) в 2019 г. составила 1,5 млрд т CO_2 -экв. Исходя из общей массы складируемых на полигонах отходов, вклад ТКО в общую эмиссию ПГ может достигнуть 1,6% от полной массы выбросов ПГ в CO_2 -эквиваленте.

Ключевые слова: полигоны твёрдых коммунальных отходов, эмиссия парниковых газов, сток парниковых газов, углеродный баланс, охрана окружающей среды.

Modeling carbon balance of municipal solid waste landfills

© 2022. G. Ya. Kantor^{1,2} ORCID: 0000-0002-6462-6702^{*}
N. V. Syrchina¹ ORCID: 0000-0001-8049-6760^{*}
T. Ya. Ashikhmina^{1,2} ORCID: 0000-0003-4919-0047^{*}
¹Vyatka State University,

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

²Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: nvms1956@mail.ru, ecolab2@gmail.com

In 2020, in the Russian Federation, the mass of municipal solid waste (MSW) sent to specialized landfills exceeded 36 million tons, of which more than half is represented by biodegradable organic components. As a result of biodegradation of waste, greenhouse gases (GHG) are formed – methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2). The volume fraction of CH_4 in the composition of landfill gas (LFG) reaches 45–75%, CO_2 – 25–55%. The global warming potential (GWP)

of CH_4 is 25 times higher than the GWP of CO_2 , which significantly increases the contribution of MSW landfills to the emerging carbon balance. Active GHG emissions at MSW landfills occur not only during their operation, but also for several decades after their closure and reclamation of the territory.

In this paper, on the basis of the LandGEM calculation model, the contribution of GHG emissions to the total carbon balance is estimated, taking into account the assimilation of carbon by the forest vegetation of the sanitary protection zone and the soil that forms on the surface of the landfill covered with ground after the completion of its active operation. It is shown that the contribution of MSW to the total GHG emissions on the territory of the Russian Federation can be estimated at 1.6% of the total mass of GHG emissions in CO_2 equivalent.

Keywords: municipal solid waste landfills, greenhouse gas emissions, greenhouse gas sinks, carbon balance, environmental protection.

Проблема загрязнения окружающей среды отходами производства и потребления (ОПП) относится к числу острых проблем цивилизационного развития человечества. За последние 15 лет образование ОПП в Российской Федерации (РФ) увеличилось почти в 2,3 раза и, согласно данным официальной статистики, в 2020 г. достигло 6955,7 млн т. Одним из видов ОПП являются твёрдые коммунальные отходы (ТКО), образование которых на территории РФ в 2020 г. составило 48462,0 тыс. т, из них только 1761,9 тыс. т (4% от общей массы) было утилизировано, основная доля – 36097,4 тыс. т была направлена на захоронение [1]. Специфической особенностью ТКО является сложный многокомпонентный состав, включающий легко разлагаемые пищевые отходы (до 28% общей массы), более устойчивые во внешней среде древесину, бумагу, картон, натуральный текстиль, трудно разлагаемые синтетические полимерные материалы и другие непригодные для вторичной переработки компоненты, причём общая доля биоразлагаемой органики в ТКО превышает 50% [2–4]. Попадающие на полигоны органические вещества становятся питательной средой для многочисленных групп организмов-биодеструкторов [5]. Направление процессов деградации зависит от условий, в которые попадают биоразлагаемые отходы. В присутствии кислорода органический углерод окисляется аэробными микроорганизмами до CO_2 , а в анаэробных условиях – метаболизируется метаногенными археями до CH_4 [6, 7]. Комплекс газов, выделяющихся при разложении органических отходов на свалках и полигонах в анаэробных условиях в результате жизнедеятельности метаногенных бактерий, получил название свалочного газа (СГ) [8]. Основными компонентами СГ являются CH_4 и CO_2 , соотношение которых в зависимости от складывающихся условий варьирует в широких пределах. По имеющимся оценкам, доля CH_4 в объёме СГ составляет 45–75%, доля CO_2 – 25–55%. [9]. Как CH_4 ,

так и CO_2 входят в число парниковых газов (ПГ), эмиссия которых подлежит учёту и регулированию [10]. Вклад свалок и полигонов в глобальную эмиссию CH_4 может достигать 9–70 млн т/год [11].

Скорость деструкции поступающих на свалки и полигоны органических веществ определяется их природой и условиями, в которых реализуются микробиологические процессы (температура, влажность, условия аэрации, pH, состав субстрата, возраст свалки и др.) [12, 13]. Продолжительный период деструкции и необходимость учёта множества факторов, влияющих на эмиссию ПГ, существенно затрудняют расчёты складывающегося углеродного баланса.

Согласно СП 320.1325800.2017, срок эксплуатации проектируемых полигонов не должен превышать 25 лет. После заполнения участков хранения и захоронения отходов на предусмотренную высоту полигон закрывают, а нарушенную территорию рекультивируют. Рекультивация предполагает засыпку складируемых отходов изолирующим слоем грунта толщиной не менее 0,6 м и озеленение территории. Для озеленения используют травы, кустарники, хвойные и лиственные деревья, характеризующиеся устойчивостью к загрязнению окружающей среды, хорошей способностью к поглощению выделяющихся из тела полигона газов, выраженными фитонцидными свойствами, высокой энергией роста [14].

Активная эмиссия ПГ с поверхности рекультивированных полигонов может продолжаться на протяжении нескольких десятков лет [15], однако зелёные насаждения за счёт процессов фотосинтеза будут обеспечивать определённый сток ПГ. Следует отметить, что и в период эксплуатации полигонов деревья и кустарники, произрастающие на территории их санитарно-защитных зон (СЗЗ), вносят определённый вклад в баланс ПГ, однако количественной оценке соответствующего эффекта до настоящего времени не уделялось должного внимания.

Цель настоящей работы состояла в расчёте углеродного баланса твёрдых коммунальных отходов, размещаемых на полигонах, и оценке площади зелёных насаждений, необходимой для обеспечения углеродной нейтральности соответствующих техногенных объектов.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования является динамика парниковых газов на типовом полигоне ТКО. Оценку эмиссии ПГ выполняли расчётным методом на основе опубликованных в период с 2000 по 2021 гг. данных о составе ТКО, направлениях и скорости биодegradации органических отходов, составе и объёмах эмиссии ПГ, объёмах стока ПГ, обеспечиваемого зелёными насаждениями в пределах СЗЗ действующих полигонов и зелёными насаждениями рекультивированных территорий закрытых полигонов. При оценке углеродного баланса (УБ) учитывали используемые в настоящее время методики учёта выбросов и поглощения ПГ различными природными и техногенными объектами. Поиск научных публикаций выполняли по ключевым словам в поисковых системах Google Scholar, CiteSeerX, Microsoft Academic, научных электронных библиотеках JSTOR, Taylor & Francis, Project MUSE, КиберЛенинка, eLIBRARY.RU.

Методики расчёта эмиссии продуктов деструкции органических компонентов твёрдых коммунальных отходов

К настоящему моменту предложен целый ряд математических моделей различной степени сложности, которые с успехом могут использоваться для оценки воздействия полигонов ТКО на состояние атмосферного воздуха с учётом их специфики и размеров [16]. Одна из первых практически применимых методик [17] была разработана группой российских научно-исследовательских учреждений и научно-производственных предприятий (НПП «Экопром», Академия коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова, НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина, НИИ охраны атмосферного воздуха, НПП «Логус»). Она предназначена для расчёта выбросов газообразных загрязняющих веществ (ГЗВ) в атмосферный воздух с полигонов твёрдых бытовых (коммунальных) и промышленных отходов для нормального режима их эксплуатации. В основу методики положены эмпирические закономерности,

выявленные при эксплуатации реальных объектов захоронения ТКО.

В соответствии с этой методикой удельный выход СГ за период его активной стабилизированной генерации при метановом брожении определяется по уравнению:

$$Q_w = 10^{-6} R (100 - W) (0,92Ж + 0,62У + 0,34Б),$$

где Q_w – удельный выход СГ за период его активной генерации с учётом влажности отходов, кг/кг отходов; R – содержание органической составляющей в отходах, %; $Ж$ – содержание жироподобных веществ в органике отходов, %; $У$ – содержание углеводородных веществ в органической составляющей отходов, %; $Б$ – содержание белковых веществ в органической составляющей отходов, %; W – фактическая влажность отходов в %.

Количественный выход СГ за год, отнесённый к одной тонне отходов, определяется по формуле:

$$P_{уд.} = \frac{Q_w}{t_{сбр.}} \cdot 10^3 \text{ кг/т отходов в год,}$$

где $t_{сбр.}$ – период полного сбразивания органической части отходов в годах, определяемый по приближённой эмпирической формуле:

$$t_{сбр.} = \frac{10248}{T_{менл.} \cdot (t_{ср.менл.})^{0,301966}},$$

где $t_{ср.менл.}$ – средняя из среднемесячных температура воздуха в районе полигона ТКО и промышленных отходов (ПО) за тёплый период года, в °С; $T_{менл.}$ – продолжительность тёплого периода года в районе полигона ТКО и ПО, в днях; 10248 и 0,301966 – удельные коэффициенты, учитывающие биотермическое разложение органических компонентов.

Отличительной особенностью этой методики является детальный учёт химического состава наиболее быстро разлагающихся пищевых отходов, что на практике существенно усложняет её применение.

В настоящее время в мире для расчёта эмиссии ГЗВ на полигонах захоронения ТКО наиболее широко используются математические модели, базирующиеся на кинетическом уравнении первого порядка, основанном на предположении, что скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагирующего вещества:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -k \cdot C(t) \tag{1}$$

где $C(t)$ – концентрация вещества, t – время, k – кинетический коэффициент ($k > 0$). Знак «минус» в правой части уравнения указывает, что концентрация разлагаемого вещества убывает со временем.

Решение уравнения (1) имеет вид:

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-kt} = \frac{C_0}{2^{t/\tau}},$$

где C_0 – начальная концентрация (концентрация в момент времени $t = 0$), τ – период полураспада вещества. Величины кинетического коэффициента и периода полураспада связаны соотношением $\tau = \frac{\ln 2}{k}$.

В реальном случае разложения многокомпонентных смесей веществ масса или объём выделяющегося СГ выражается суммой слагаемых, каждое из которых рассчитывается исходя из своих значений начальной массы и кинетического коэффициента.

Рассмотрим наиболее известные модели такого рода.

1. Модель LandGEM (2005). Модель эмиссии СГ (**Landfill Gas Emissions Model**), разработанная Агентством охраны окружающей среды США (US EPA) [18] – одна из первых расчётных моделей генерации CH_4 на полигонах захоронения твёрдых отходов, учитывающая поступление новых порций отходов и экспоненциальный спад их количества по мере биологической деструкции.

Расчётное уравнение имеет вид:

$$Q_{\text{CH}_4} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=0,1}^1 kL_0 \left(\frac{M_i}{10} \right) e^{-kt_{ij}} \quad (2)$$

где Q_{CH_4} – годовая генерация CH_4 в расчётном году ($\text{м}^3/\text{год}$); i – порядковый номер года (шаг – 1 год); n – (расчётный год) – (начальный год накопления отходов); j – шаг по времени 0,1 года; k – скорость генерации метана (1/год); L_0 – потенциальная ёмкость генерации CH_4 ($\text{м}^3/\text{т}$); M_i – масса отходов, принятых в i -м году (т); t_{ij} – возраст j -й части массы отхода, принятого в i -м году (в десятых долях года, например, 3,2 года).

2. Модель IPCC (2006). Эта модель генерации CH_4 на полигонах захоронения твёрдых отходов разработана Межправительственной группой экспертов по изменению климата (IPCC) и положена в основу методического документа IPCC «Emissions from solid waste disposal sites» (Выбросы от полигонов захоронения твёрдых отходов) [19]. В соответствии с этим документом масса CH_4 , выделяемого в течение y -го года эксплуатации по-

лигона, вычисляется по формуле (в пересчёте на эквивалентное количество CO_2 в соответствии с потенциалом глобального потепления CH_4 , т/год):

$$BE_{\text{CH}_4, \text{SWDS}, y} = \varphi_y \cdot (1 - f_y) \cdot GWP_{\text{CH}_4} \cdot (1 - OX) \cdot \frac{16}{12} \cdot F \cdot DOC_{f,y} \cdot MCF_y \cdot \sum_{x=1}^y \sum_j W_{j,x} \cdot DOC_j \cdot e^{-k_j \cdot (y-x)} \cdot (1 - e^{-k_j}) \quad (3)$$

где $BE_{\text{CH}_4, \text{SWDS}, y}$ – базовая эмиссия CH_4 за y -й год эксплуатации полигона; x – порядковый номер года эксплуатации полигона (от 1 до y); $DOC_{f,y}$ – массовая доля углерода в деградирующем органическом веществе, разлагаемом в специфических условиях y -го года; $W_{j,x}$ – количество твёрдого отхода типа j , размещённого на полигоне в x -м году; φ_y – корректирующий фактор модели для учёта неопределённости модели в y -м году; f_y – доля метана, собранного на полигоне и сожжённого или использованного другим образом, предотвращающим эмиссию CH_4 в атмосферу в y -м году; GWP_{CH_4} – потенциал глобального потепления CH_4 ; OX – фактор окисления, отражающий количество CH_4 с полигона, который окисляется в слое почвы или другого материала, покрывающего отходы; F – объёмная доля CH_4 в составе СГ; MCF_y – корректирующий коэффициент для CH_4 в y -м году; DOC_j – массовая доля углерода разлагаемого органического вещества в отходе типа j ; k_j – скорость разложения (кинетический коэффициент) для отхода типа j ; j – тип отхода на полигоне ТКО; 16 – молярная масса метана; 12 – молярная масса углерода.

В отличие от LandGEM, модель IPCC учитывает различную скорость разложения отходов разных типов, но требует знания большого количества разнообразных параметров, что чрезвычайно усложняет её практическое применение. Поэтому наибольшее распространение в настоящее время получили модель LandGEM и её модификации.

3. Украинская (2009) и Восточноевропейская (2013) модели. Эти модели являются модификациями LandGEM с элементами модели IPCC. Национальная модель газобразования [20], разработанная в НТЦ «Биомасса» Института технической теплофизики НАН Украины, описывается уравнением:

$$Q(t) = \sum_{x=1}^t \sum_{j=0,1}^1 2 \cdot k \cdot L_0(x) \cdot \left(\frac{R(x)}{10} \right) \cdot e^{-kt_{x,j}} \cdot (MCF) \cdot (F) \quad (4)$$

где $Q(t)$ – величина образования биогаза, $\text{м}^3/\text{год}$; k – параметр скорости образования биогаза, $1/\text{год}$; $L_0(x)$ – удельное газообразование, $\text{м}^3/\text{т ТБО}$; $R(x)$ – количество ТБО, вывезенных на полигон на протяжении года x , $\text{т}/\text{год}$; MCF – фактор коррекции метана; F – коэффициент коррекции на сжигание; t – время от начала эксплуатации полигона ТБО, год ; x – параметр суммирования, год ; j – параметр суммирования, $0,1$ года.

Восточноевропейская модель [21] полностью аналогична украинской, но некоторое отличие состоит в классификации типов отходов и принятых значениях соответствующих кинетических коэффициентов образования метана.

Расчёт углеродного баланса типичного полигона захоронения твёрдых коммунальных отходов крупного города

В качестве конкретного примера рассмотрим вариант расчёта УБ полигона ТКО, спроектированного и эксплуатируемого в соответствии с нормативным документом [22] для города с населением 500 тыс. человек. При высоте складирования отходов 25 м площадь полигона составит 31 га, а тело полигона будет иметь форму усечённой пирамиды с уклоном внешних откосов 1 : 4. В этом случае площадь верхней горизонтальной грани пирамиды составляет 12,7 га, а её объём – 5,3 млн м^3 .

После уплотнения тяжёлыми бульдозерами ТКО будут иметь плотность $0,67 \text{ т}/\text{м}^3$. Таким образом, масса ТКО на полностью заполненном полигоне составит 3,55 млн т.

Срок активной эксплуатации полигона можно оценить, исходя из норматива образования отходов, составляющих $2,5 \text{ м}^3/\text{год}$ на человека. При исходной плотности отходов $0,12 \text{ т}/\text{м}^3$ масса ежегодного поступления ТКО на полигон от населения 500 тыс. человек составит 150 тыс. т, а время полного заполнения полигона – $3550000/150000 = 23,7$ (около 24 лет).

Для расчёта величины выброса углерода в атмосферу за всё время существования полигона воспользуемся уравнением модели LandGEM со следующими исходными данными: потенциальная ёмкость генерации CH_4 $L_0 = 170 \text{ м}^3/\text{т}$; скорость генерации CH_4 (кинетический коэффициент) $k = 0,05 \text{ год}^{-1}$; ежегодное поступление ТКО на полигон $M_i = 150000 \text{ т}$ (для всех i).

Результаты расчёта по уравнению (2) с вышеуказанными параметрами полигона ТКО приведены на рисунке (в предположении, что полигон эксплуатируется с начала 2000 г.).

Вторым по объёму эмиссии в составе СГ является CO_2 . Соотношение объёмов $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$ оценивается в пределах от 60:40 до 50:50 [18]. Для дальнейшего расчёта примем среднюю величину отношения $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 55:45$. Тогда максимальный годовой объём эмиссии CO_2 с данного типового полигона составит 14,7 млн м^3 .

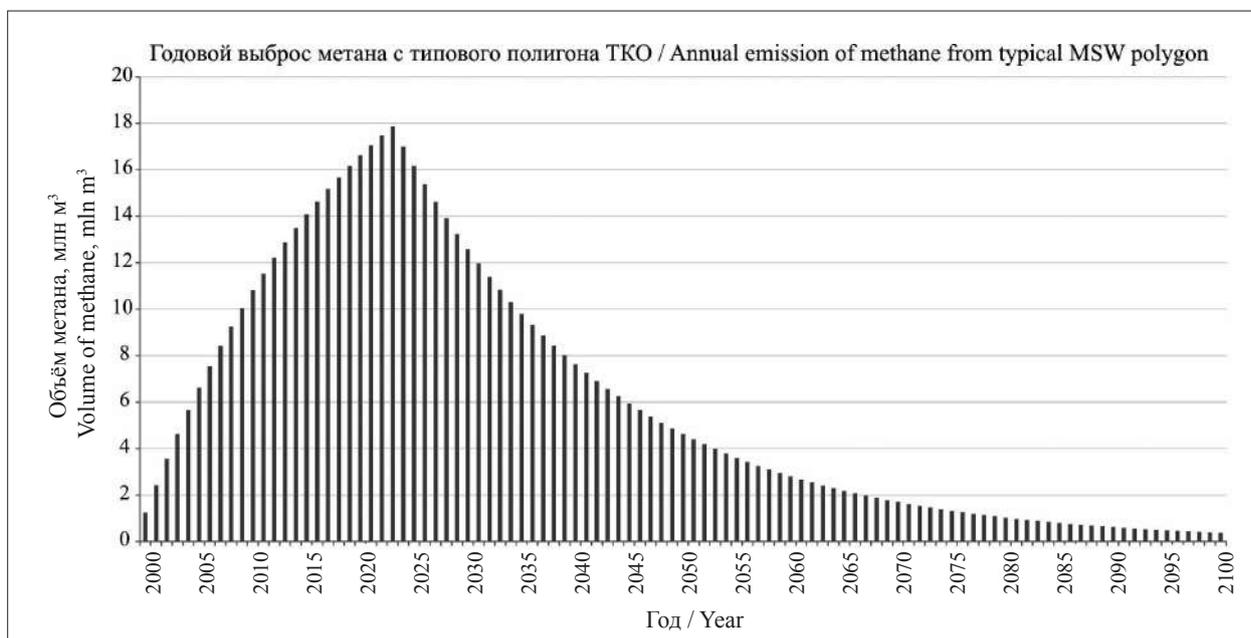


Рис. Динамика эмиссии CH_4 типовым полигоном твёрдых отходов в расчёте на 500 тыс. чел. населения в течение 100 лет (по модели LangGEM)
Fig. Dynamics of methane emissions from a typical solid waste landfill per 500 thousand people over 100 years (according to the LangGEM model)

Учитывая плотность CH_4 0,657 кг/м³, а CO_2 1,977 кг/м³, получим величину максимального выброса углерода в атмосферу приблизительно 16,8 тыс. т/год.

Наиболее распространённым способом противодействия росту концентрации CO_2 в атмосфере (и следующим за ним нежелательным изменением климата) является озеленение территорий, на которых расположены источники углекислого газа. Для полигона ТКО оптимальным мероприятием по декарбонизации может служить облесение территории как самого полигона (после прекращения активной эксплуатации), так и его СЗЗ, нормативная ширина которой в соответствии с [22] составляет 500 м. Площадь полигона вместе с СЗЗ составляет 242 га. Поглотительная способность по углероду у различных пород деревьев (берёза, ель, сосна, лиственница) в средневозрастных древостоях примерно одинакова и в климатических условиях широт 55–60° с.ш. близка к 2 т/га в год [14, 23]. Таким образом, максимальная масса ассимилированного углерода в пределах СЗЗ полигона ТКО насчитывает 484 т в год, что составляет всего 2,9% от массы углерода в газообразных выбросах полигона. Для полного поглощения максимального годового выброса углерода требуется площадь лесонасаждений 8,4 тыс. га, т.е. сплошной лес среднего возраста в радиусе 5,2 км от полигона.

Если оценивать эффективность декарбонизирующей функции СЗЗ за столетний период, то результат будет следующий. При полной массе ТКО на полигоне 3,55 млн т объём CH_4 , выделенного за всё время существования полигона, составит приблизительно 600 млн м³, а объём CO_2 – 490 млн м³. Общая масса углерода в выбросах составит 560 тыс. т. Лесонасаждения в пределах СЗЗ и рекультивированной территории полигона за 100 лет могут поглотить $2 \cdot 242 \cdot 100 = 48400$ т углерода. Таким образом, эффективность связывания углерода лесной растительностью при 500-метровой СЗЗ составит 8,6%.

Некоторое количество углерода в газообразных выбросах полигона ТКО может быть связано в процессе почвообразования в грунте, которым будет закрыт полигон после завершения его активной эксплуатации. Для приблизительной оценки эффективности этого канала стока углерода примем следующие исходные данные: плотность грунта – 1,5 т/м³; мощность гумусового горизонта – 30 см; содержание накопленного гумуса в почве – 5%; содержание углерода в гумусе – 50%. Тогда

накопление углерода на территории полигона площадью 31 га составит 3500 т, или 7% от массы углерода, ассимилированного растительностью в пределах СЗЗ полигона, а общая оценка эффективности связывания углерода на этой территории возрастет до 9,2%.

Для оценки климатического эффекта эмиссии ПГ полигонами ТКО необходимо учитывать различие потенциалов глобального потепления (ПГП) CO_2 и CH_4 . Принимая 100-летний ПГП CH_4 равным 25, получим величину полной массы выброса за 100 лет 10,9 млн т CO_2 -экв, а с учётом поглощения ПГ растительностью и почвой на территории полигона и СЗЗ – 9,9 млн т CO_2 -экв, или в среднем за год 99 тыс. т CO_2 -экв.

Общая масса ТКО, поступивших на полигоны в РФ в 2020 г., составила 36,1 млн т., что превосходит годовое поступление ТКО на типовой полигон в 241 раз. Следовательно, полная масса годового выброса CO_2 с полигонов ТКО с учётом эквивалентного количества CH_4 составит 23,9 млн т CO_2 -экв.

По данным аналитического центра при Правительстве РФ, [24], суммарная масса выбросов CO_2 от всех источников в России с учётом сектора землепользования, изменения землепользования и лесного хозяйства в 2019 г., составила 1,5 млрд т CO_2 -экв. Таким образом, эмиссия ПГ полигонами ТКО составляет 1,6% от полной массы выбросов в CO_2 -эквиваленте.

Заключение

Расчёт углеродного баланса полигонов ТКО представляет весьма сложную задачу, приблизительное решение которой в настоящее время возможно только с использованием большого количества допущений и предположений, не имеющих строгого научного и методического обоснования.

Для получения более точных данных об объёмах эмиссии и стока ПГ в пределах экосистем полигонов ТКО необходимо проведение глубоких научных исследований, направленных на детализацию динамики генерации ПГ в теле полигона в зависимости от сезона, особенностей климата, принятой технологии складирования отходов и т.д. Особое значение представляет информация о скорости деградации трудно разлагаемых отходов из синтетических органических материалов (пластмассы, резина, синтетические волокна и т.п.).

Полученные данные свидетельствуют о том, что вклад полигонов ТКО в общий объём

эмиссии ПГ от всех источников относительно невелики (ориентировочно 1,6%), причём его объём может быть уменьшен за счёт снижения доли CH_4 в СГ. Одним из перспективных направлений решения этой проблемы может быть акклиматизация метанотрофных организмов и их интродукция в видовой состав фитоценозов на поверхности закрытых полигонов ТКО.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Структура и состояние компонентов техногенных экосистем подзоны южной тайги» рег. № 1021051202042-2-1.6.19.

References

1. On the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2020. State report. Moskva: Ministry of Natural Resources of Russia; Moscow Lomonosov State University, 2021. 864 p. (in Russian).
2. Kireichikov I.V., Unzhakov V.V., Maslov D.I. What lies in the container, or what is the danger of non-hazardous MSW // Tverdyye bytovyye otkhody. 2021. No. 2 (176). P. 32–37 (in Russian).
3. Kireichikov I.V., Unzhakov V.V., Maslov D.I. Organics in MSW: what are we dealing with? // Tverdyye bytovyye otkhody. 2021. No. 4 (178). P. 34–37 (in Russian).
4. Solomin I.A., Afanas'eva V.I. Composition and properties of solid municipal waste, taken into account when choosing technical methods of waste management // Prirodoobustroystvo. 2017. No. 3. P. 82–90 (in Russian).
5. Angelidaki I., Mogensen A., Ahring B. Degradation of organic contaminants found in organic waste // Biodegradation. 2000. V. 11. P. 377–383. doi: 10.1023/A:1011643014990
6. Mindubaev A.Z., Belostotsky D.E., Minzanova S.T., Mironov V.F., Alimova F.K., Mironova L.G., Kononov A.I. Methanogenesis: biochemistry, technology, application // Uchenye zapiski Kazanskogo universiteta. Seriya Estestvennyye nauki. 2010. No. 2. P. 178–191 (in Russian).
7. Huang L.N., Chen Y.Q., Zhou H., Luo S., Lan C.Y., Qu L.H., Characterization of methanogenic Archaea in the leachate of a closed municipal solid waste landfill // FEMS Microbiology Ecology. 2003. V. 46. No. 2. P. 171–177. doi: 10.1016/S0168-6496(03)00218-6
8. Balakhchina T.K. Assessing the impact of landfill gas from solid waste landfills on humans // Nauchnyy dialog. 2012. No. 2. P. 41–57 (in Russian).
9. Sadchikov A.V. Degassing of municipal solid waste landfills // Fundamentalnyye issledovaniya. 2017. No. 2. P. 82–86 (in Russian).
10. Iwata H., Okada K. Greenhouse gas emissions and the role of the Kyoto Protocol // Environ Econ Policy Stud. 2014. V. 16. P. 325–342. doi: 10.1007/s10018-012-0047-1
11. Spokas K., Bogner J., Chanton J., Morcet M., Aran C., Graff C., Moreau-Le-Golvan Y., Hebe I. Methane mass balance at three landfill sites: What is the efficiency of capture by gas collection systems? // Waste Management. 2006. V. 26. P. 516–525. doi: 10.1016/j.wasman.2005.07.021
12. Park J.W., Shin H.C. Surface emission of landfill gas from solid waste landfill // Atmospheric Environment. 2001. V. 35. No. 20 P. 3445–3451. doi: 10.1016/S1352-2310(01)00118-2
13. Haarstrick A., Hempel D., Ostermann L., Ahrens H., Dinkler D. Modelling of the biodegradation of organic matter in municipal landfills // Waste Management. 2001. V. 19. P. 320–331. doi: 10.1177/0734242X0101900409
14. Lutsevich A.A. Selection of forest belt flora for recultivation of dumps of solid domestic waste // Forestry Engineering Journal. 2014. No. 4 (16). P. 21–26 (in Russian). doi: 10.12737/8435
15. Rada E.C., Ragazzi M., Stefani P., Schiavon M., Torretta V. Modelling the potential biogas productivity range from a MSW landfill for its sustainable exploitation // Sustainability. 2015. V. 7. P. 482–495. doi: 10.3390/su7010482
16. Volynkina E.P., Domnin K.I. Mathematical model for predictive calculations of formation and extraction of landfill gas at closed solid waste dumps // Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrialnogo universiteta. 2014. No. 3 (9). P. 62–70 (in Russian).
17. Methodology for calculating the quantitative characteristics of emissions of pollutants into the atmosphere from solid domestic and industrial waste landfills. Moskva: NPP “Ekoprom”, 2004. 20 p. (in Russian).
18. Landfill Gas Emissions Model (LandGEM) Version 3.02 User's Guide [Internet resource] <https://www3.epa.gov/ttnca1/dir1/landgem-v302-guide.pdf> (Accessed: 18.01.2022).
19. Emissions from solid waste disposal sites [Internet resource] <https://cdm.unfccc.int/methodologies/PAmethodologies/tools/am-tool-04-v6.0.0.pdf> (Accessed: 18.01.2022).
20. Ukraine Landfill Gas Model: User's Manual. Version 1.0. 2009 [Internet resource] https://www.globalmethane.org/documents/toolsres_lfg_manual.pdf (Accessed: 18.01.2022).
21. Central and Eastern Europe Landfill Gas Model V. 1. [Internet resource] https://globalmethane.org/documents/ECE%20Model%20User%20Manual_FINAL.pdf (Accessed: 18.01.2022).
22. Instructions for the design, operation and reclamation of municipal solid waste landfills (approved by the Ministry of Construction of the Russian Federation on 02.11.96) [Internet resource] <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=367199> (Accessed: 18.01.2022).
23. Karaseva M.A. Productivity and carbon sequestration functions of larch phytocenoses in the Middle Volga region // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal. 2002. No. 4. P. 22–27 (in Russian).
24. Grigorev L., Pavlyushina V., Muzychenko E., Kheyfets E., Kheyfets E. Bulletin on current trends in the Russian economy. V. 66, October. Ecology and economics: the trend towards decarbonization. Analiticheskiy tsentr pri Pravitelstve Rossiyskoy Federatsii, 2020. 18 p. (in Russian).

Экобезопасная технология переработки навозных отходов животноводства с абсорбцией парниковых газов

© 2022. Л. М. Максишко, к. с.-х. н., ассистент,
Львовский национальный университет ветеринарной медицины
и биотехнологий имени С. З. Гжицкого,
79010, Украина, г. Львов, ул. Пекарская, д. 50,
e-mail: olesya.maxishcko@gmail.com

Предложена технология очистки биогаза из навозных отходов животноводства, обеспечивающая получение очищенного, высококалорийного биогаза (95% метана). По ходу очистки биогаза, благодаря абсорбции вредных газов из биогаза, получают минеральные удобрения: жидкое азотное удобрение – аммиачная вода, с возможностью её концентрирования, сульфат аммония и сода, в качестве побочного продукта очистки биогаза.

Биогаз проходит через очистные сооружения с водой, где очищается от аммиака, углекислого газа, сероводорода. При этом многократное прохождение биогаза через воду и хемосорбенты в течение нескольких циклов ферментации, которые начинаются с закладки навоза на брожение, увеличивает концентрацию питательных веществ в воде и хемосорбентах. Пробы воды, через которые пропускали биогаз в течение 10 дней, содержали в 8 раз больше аммония ($20,8 \text{ мг/дм}^3$), в 2,3 раза больше свободного углекислого газа по сравнению с образцами воды, где очищался биогаз за 5 дней брожения. Уровень сероводорода увеличился в 10,0 и 15,6 раз. После достижения концентрации азота 16,4–20,5% в воде очистного устройства, через которое проходит биогаз, жидкость забирается в герметичные ёмкости и используется для удобрения растений. Для образования аммиачной воды быстрый эффект достигается при пропускании через воду биогаза, образовавшегося в результате брожения куриного помёта, так как он содержит аммония в 52 раза больше по сравнению со свиным навозом.

Ключевые слова: биогаз, очистка биогаза, биометан, парниковые газы, хемосорбция, рН удобрения, полезные элементы, кислые почвы.

Eco-friendly technology for the processing of livestock manure waste with greenhouse gas absorption

© 2022. L. M. Maksishko ORCID: 0000-0002-5534-4578
Stepan Gzhytskyi National University
of Veterinary Medicine and Biotechnologies,
50, Pekarskaya St., Lviv, Ukraine, 79010,
e-mail: olesya.maxishcko@gmail.com

A method of chemical absorption purification of manure biogas from harmful gases including greenhouse ones (carbon dioxide, methane, ammonia and hydrogen sulfide) is proposed, which provides its purification to obtain high-calorie combustible biogas with high (95%) methane content. In the process of biogas purification we obtain mineral fertilizers due to the absorption of harmful gases from biogas: liquid nitrogen fertilizer – ammonia water with the possibility of its concentration, ammonium sulfate and soda as a by-product of biogas purification. Biogas passes through a treatment plant with water, where it is purified from ammonia, carbon dioxide, hydrogen sulfide. Moreover, repeated passage of biogas through water and chemical absorbent during several fermentation cycles, starting with the laying of manure for fermentation, increases the concentration of nutrients in water and chemical absorbents. To implement the tested method it is required a tight connection between the elements of the biogas installation and the device for purification of biogas – the first and second chemical absorbers with a storage tank. Water samples through which purified biogas was passed for 10 days contained 8 times more ammonium (20.8 mg/dm^3), 2.3 times more free carbon dioxide, compared to water samples with biogas for 5 days, the level of hydrogen sulfide increased 10 to 15.6 times. That is, as the time of biogas passing through the water of the treatment plant increases, the water is saturated with ammonium compounds, which are suitable for soil fertilization. After reaching a nitrogen concentration of 16.4–20.5% in the water of the treatment plant through which the biogas passes, the liquid is taken into airtight containers and used for plant nutrition. For the formation of ammonia water, a quick effect will be achieved if the biogas from the fermentation of chicken manure is passed through the water, since it contains 52 times more ammonium than pork biogas. Between all treatment tanks there are discharge

pipes with clamps in case it is necessary to check the composition of biogas during the process. Purification of biogas in the first chemical absorber is carried out by conversion carbon dioxide to soda with 10% aqueous solution of sodium hydroxide. Purification in a second chemical scavenger using concentrated sulfuric acid is performed from ammonia to form ammonium sulfate, which will contain 21% nitrogen and 24% sulfur. In the case of acidic soils, a fertilizer with a more alkaline reaction should be used to neutralize their acidity. To do this, in pre-ammonia water, additionally saturated with CO_2 and H_2S , it is necessary to add slaked lime $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to obtain lime – ammonia fertilizer.

Keywords: biogas, biogas treatment, biomethane, greenhouse gases, chemisorption, pH of fertilizer, useful elements, acid soils.

Свиноводство в общей структуре животноводства Украины по объёму выбросов парниковых газов занимает второе место. Экологическая опасность навоза определяется значительной концентрацией в нём токсичных соединений, в частности аммиака, сероводорода, меркаптана, фенола [1–4]. Согласно данным Европейского Союза, более 80% аммиака, загрязняющего атмосферу, и 10% метана, который является одним из важнейших парниковых газов, поступают из навоза при несвоевременной закладке его в почву, при хранении в открытых накопителях [1–3]. Экологи Европы считают, что основной причиной кислотных дождей является неудовлетворительная работа с навозом. Вследствие этого для ускорения биохимических процессов в навозе с последующим выделением, улавливанием и утилизацией вредных газов нужно развивать и совершенствовать биотехнологии для альтернативного энергообеспечения животноводческих ферм, производства высококачественных органических удобрений, для кормопроизводства и утилизации органических отходов [2, 5].

Целью наших исследований было создание технологии очистки биогаза с получением чистого метана и минеральных удобрений путём абсорбции сорбентами сопутствующих метану парниковых газов. Технология предлагается с целью улучшения экологической обстановки в регионах ведения животноводства.

Объекты и методы исследования

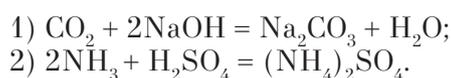
Исследование состояло из следующих этапов: создания метода обработки биогаза при его производстве, который способствовал бы снижению энергопотребления при его очистке; разработки технологической схемы производства минерального удобрения – аммонийной воды с концентрацией аммония в ней 20–25% (при содержании азота не менее 16,5–20,5%); а также производства соды и минерального удобрения – сульфата аммония, при химической абсорбции вредных примесей газа – двуокиси углерода, аммиака и сероводорода из биогаза частично водой

и химическими сорбентами – едким натрием и серной кислотой.

Основными объектами исследований являлись биогаз, полученный при ферментативном сбраживании навозной массы в биогазовой установке и жидкое минеральное удобрение, полученное при очистке биогаза водой, pH которого регулировали. Очистка биогаза осуществлялась от углекислого газа, аммиака и сероводорода.

Исследование химического состава биогаза проводили на хроматографе «Кристалл 2000». В процессе исследования определяли содержание метана и углекислого газа. Процесс брожения навоза проходил в разработанной нами лабораторной биогазовой установке [6]. Для опыта были взяты два вида биоматериалов – свиной навоз и куриный помёт. Биогаз из резервуара проходил через воду очистного устройства (герметичную ёмкость, наполненную водой, через которую пропускали биогаз), затем через первый и второй хемосорберы.

Для получения минерального удобрения – аммиачной воды нужно через кипячёную воду очистного устройства пропускать биогаз столько раз, чтобы концентрация аммония составляла 20–25% с содержанием азота 16,4–20,5%. В этом случае очистное устройство можно использовать в нескольких циклах брожения, начиная с закладки свежего навоза. После очистки водой биогаз поступает в первый хемосорбер, где хемосорбентом является 10% водный раствор едкого натра, который связывает углекислый газ, а затем по соединительной трубке поступает во второй хемосорбер, где хемосорбентом служит концентрированная серная кислота, которая связывает аммиак с образованием минерального удобрения – сульфата аммония с содержанием 21% азота и 24% серы:



При образовании этого удобрения, которое имеет нейтральное значение pH, осуществляют замену второго хемосорбера.

Исследование химического состава вод, через которые пропускали биогаз, проводили на базе Института геологии и геохимии горючих ископаемых НАНУ. В процессе работы определяли водородный показатель (рН) исследуемой воды [7], содержание в ней гидрокарбонатов [8], карбонатов [8], свободных карбонатов [9], сероводорода [10], аммиака и ионов аммония [11], фосфатов [12].

Результаты и обсуждение

Результаты проведённого химического анализа состава биогаза показали (табл. 1), что абсорбция парниковых газов хемосорбентом

по сравнению с очисткой биогаза водой была лучше. Содержание метана при очистке биогаза хемосорбентом было выше в 1,58 раза по сравнению с содержанием метана, полученного после очистки водой.

Сравнение результатов анализа химического состава опытных проб воды, через которые прошёл биогаз куриного помёта (удобрение № 1), с опытными пробами воды, через которые прошёл биогаз свиного навоза (удобрение № 2) при длительности брожения 5 сут (табл. 2) показало, что рН минерального удобрения, полученного при очистке биогаза куриного помёта в воде, смещён на 0,36 водородных единиц в сторону щелочной

Таблица 1 / Table 1

Сравнительные показатели химического состава биогаза из куриного помёта после очистки водой и хемосорбентами / The chemical composition of biogas produced from chicken manure after cleaning with water and after cleaning it by absorbents

Химический состав биогаза The chemical composition of biogas	После очистки водой After cleaning with water	После очистки хемосорбентами After purification by chemical absorbents
CH ₄ , %	60,00±0,12***	95,0±0,6
CO ₂ , %	40,00±0,09***	5,000±0,003

Примечание: * – статистически достоверные различия в показателях химического состава биогаза из куриного помёта, полученного после очистки хемосорбентами по сравнению с химическим составом биогаза, полученного после очистки водой (***p < 0,001).

Note: * – statically reliable differences in the chemical composition of biogas from chicken manure, which was obtained after absorbents, compared with the chemical composition of biogas, obtained after purification with water (***p < 0.001).

Таблица 2 / Table 2

Химический состав жидкого минерального удобрения, полученного при очистке биогаза из куриного помёта (удобрение № 1) и свиного навоза (удобрение № 2) с пятисуточным прохождением биогаза через воду, M±m (n = 3) / The chemical composition of the liquid mineral fertilizer obtained by purification of biogas from chicken manure (fertilizer No. 1) and pig manure (fertilizer No. 2) from five daily passage of biogas through water, M±m (n = 3)

Показатели Indicators	Удобрение № 1 Fertilizer No. 1	Удобрение № 2 Fertilizer No. 2
рН	5,69±0,03*	5,33±0,01
Гидрокарбонаты (HCO ₃ ⁻), мг/дм ³ Hydrocarbons, mg/dm ³	283±4***	197,7±3,2
мг CO ₂ /дм ³ (гидрокарбонатов) mg CO ₂ / dm ³ (hydrocarbonates)	204,2±0,6***	142,20±0,04
Карбонаты (CO ₃ ²⁻), мг/дм ³ / Carbonates, mg/dm ³	не обнаружено / not found	
Свободный CO ₂ , мг/дм ³ / Free CO ₂ , mg/dm ³	532,4±1,6*	792,4±3,1
Сероводород (H ₂ S), мг/дм ³ Hydrogen sulfide (H ₂ S), mg/dm ³	2,0±0,1**	4,100±0,008
Аммиак и ионы аммония (NH ₄ ⁺) (суммарно), мг/дм ³ Ammonia and ammonium ions (NH ₄ ⁺) (summarily), mg/dm ³	2,590±0,006***	< 0,05
мг N/дм ³ / mg N/dm ³	2,01±0,08***	< 0,04
Фосфаты (PO ₄ ³⁻), мг/дм ³ / Phosphates (PO ₄ ³⁻), mg/dm ³	0,51±0,05*	0,24±0,02
мг P/дм ³ / P/dm ³	0,17±0,01*	0,08±0,01

Примечание: статистически достоверные различия в показателях химического состава воды, полученной при очистке водой биогаза из куриного помёта и при очистке водой биогаза из свиного навоза по сравнению с кипячёной водой: *p < 0,05; **p < 0,01; ***p < 0,001.

Note: statically significant differences in the chemical composition of water obtained by water purification of biogas from chicken manure and water obtained by water purification of biogas from pig manure in comparison with boiled water: *p < 0.05; **p < 0.01; ***p < 0.001.

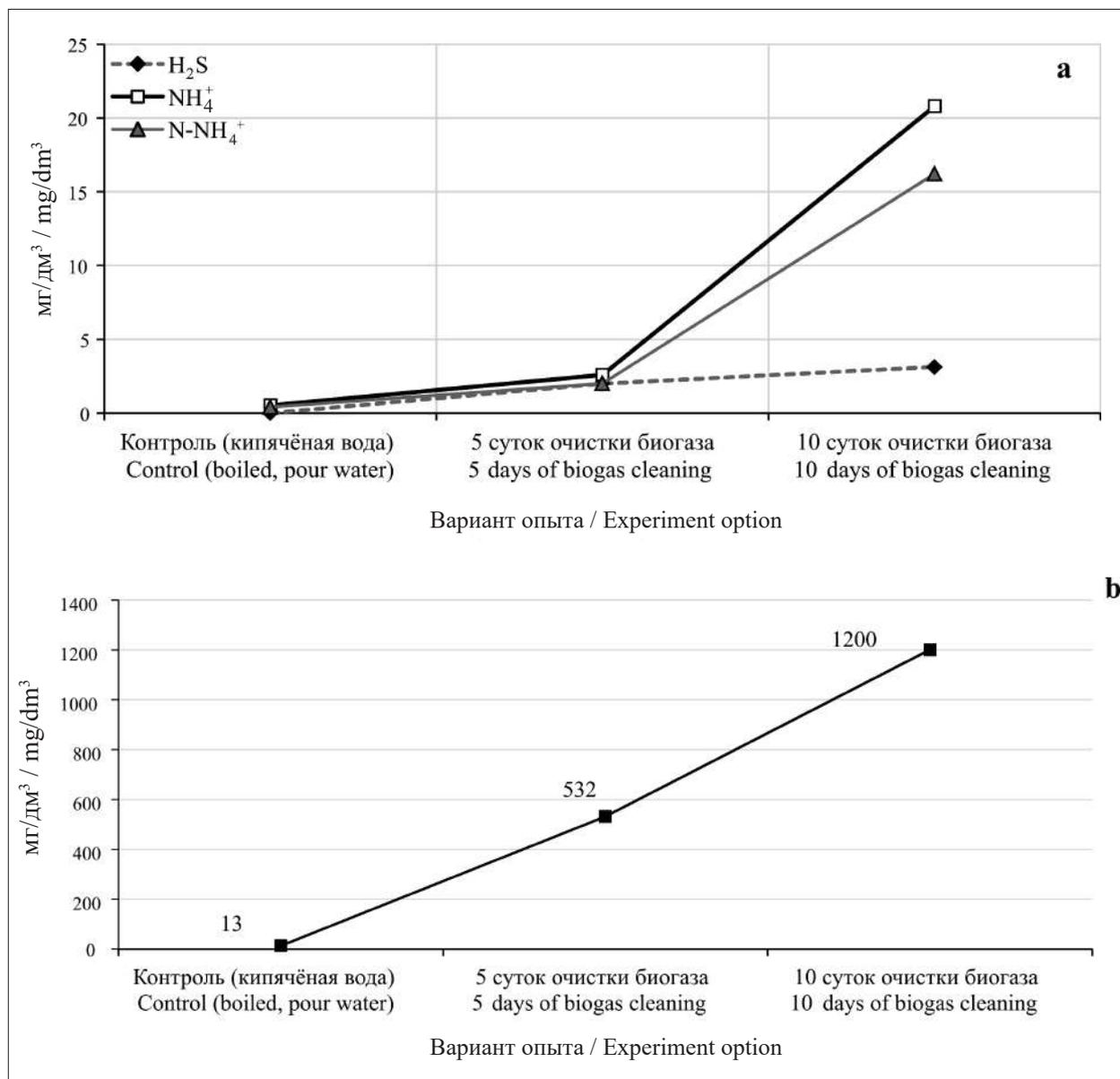


Рис. Динамика насыщения воды: а) сероводородом, аммиаком и ионами аммония (NH₄⁺), б) углекислым газом (CO₂) в зависимости от продолжительности прохождения через неё биогаза из куриного помёта, мг/дм³
Fig. Dynamics of water saturation: а) hydrogen sulfide, ammonia and ammonium ions (NH₄⁺), б) carbon dioxide (CO₂) depending on the duration of the passage of biogas from chicken manure through the water, mg/dm³

реакции, чем удобрения, полученного при очистке биогаза свиного навоза. Свободной углекислоты в удобрении, полученном при прохождении биогаза из куриного помёта, меньше в 1,5 раза (на 32,8%), а уровень фосфатов в два раза выше по сравнению с удобрением, полученным после переработки свиного навоза. В минеральном удобрении, полученном после очистки биогаза свиного навоза, сероводорода в 2 раза больше. Аммония и азота в удобрении № 1 в 52 раза больше, чем в удобрении № 2.

Для определения влияния продолжительности прохождения биогаза из куриного помёта через воду на химический состав жидкого минерального удобрения его очищали водой в течение 5 и 10 сут, что схематически показано на рисунке.

Результаты исследований показывают, что в воде, полученной при очистке биогаза из куриного помёта в течение 5 и 10 сут, кислотность соответственно повышается на 1,55 и 1,59 ед., содержание свободного CO₂ возрастает в 41,0 и 92,3 раза, сероводорода –

в 10,0 и 15,6 раза, аммиака и ионов аммония (NH_4^+) – в 4,9 и 39,2 раза. Концентрация карбонатов практически не меняется. Образцы воды, через которые пропускали очищаемый биогаз на протяжении 10 сут, содержали в 8 раз больше ионов аммония ($20,8 \text{ мг/дм}^3$), в 2,3 раза больше свободной углекислоты, по сравнению с образцами воды с 5-суточным пропуском биогаза. То есть с увеличением времени пропускания биогаза через воду очистного устройства вода насыщается аммонийными соединениями, которые пригодны для удобрения почв.

В случае кислых почв для нейтрализации их кислотности нужно применять удобрение с большим значением pH. Для этого к аммиачной воде, насыщенной дополнительно CO_2 и H_2S , добавляют гашёную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для получения известково-аммиачного удобрения.

Заключение

Представленный способ хемосорбционной очистки биогаза обеспечивает не только получение биогаза, очищенного от вредных газов: сероводорода, аммиака и углекислоты, но и дополнительное получение полезных продуктов: минерального удобрения – воды с концентрацией в ней аммония 20–25% (с содержанием азота не менее 16,5–20,5%), сульфата аммония и соды. Установлено, что при прохождении биогаза через воду, она насыщается ценными полезными элементами, после чего её можно считать удобрением. Показано, что многократные пропускания биогаза через воду способствуют увеличению насыщения её полезными элементами. Для образования аммиачной воды быстрый эффект будет достигнут при пропуске через воду биогаза, образовавшегося в результате брожения куриного помёта, так как он содержит аммония в 52 раза больше по сравнению со свиным навозом. Предложен способ регулирования pH жидкого минерального удобрения, полученного при очистке биогаза водой в сторону увеличения значений pH благодаря добавлению извести. Полученные результаты по безотходной утилизации навозных отходов дают возможность использования предложенных способов и устройств на всех объектах, где есть навозные, органические отходы для экологически безопасной их утилизации и получения биотоплива.

References

1. Sologub L.I., Antonyak G.L., Bogdanov G.A. Methane and the greenhouse effect of the atmosphere (environmental, biochemical and microbiological aspects). Lvov: PAIS, 2008. 276 p. (in Ukrainian).
2. Pilip L.V., Kozvonin V.A., Syrchina N.V., Kolevatykh E.P., Ashikhmina T.Ya. Effects of acidifying manure effluent on its microbiological characteristics // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 3. P. 161–167 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-161-167
3. Terentyev Yu.N., Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Pilip L.V. Reducing the emission of odorous substances in industrial pig breeding enterprises // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 2. P. 113–120 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-2-113-120
4. Gamkalo Z.G., Maxishko L.M. Biotechnoenergy in Ukraine: the state of the problem and prospects for the processing of agricultural waste // *Vestnik IrGSHA*. 2017. V. 79. P. 152–157 (in Russian). doi: 10.17238/issn1999-3765.2017.79
5. Sazanov A.V., Terentyev Yu.N., Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Kozvonin V.A. Production of bioorganic-mineral fertilizers as the direction of realization of waste-free technologies in pig-breeding // *Theoretical and Applied Ecology*. 2017. No. 3. P. 85–90 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-3-085-090
6. Maksishko L.M., Malik O.G. Technological way to improve the quality of biogas – an alternative renewable substitute for natural gas // *Agricultural sciences and agro-industrial complex at the turn of the century: sbornik materialov III mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. Novosibirsk: Publishing house of CRNS, 2013. P. 22–26 (in Russian).
7. State standard of Ukraine 4077–2001. Water quality. Determination of pH. Kiev: Ukrainian Research Institute of Environmental Problems, 2003. 16 p. (in Ukrainian).
8. State standard of Russia 31957–2012. Water. Methods for determination of alkalinity and mass concentration of carbonates and hydrocarbonates. Moskva: Standardinform, 2014. 25 p. (in Russian).
9. State standard of Russia CV 1.01.17–2004. Water quality. Methods for measuring the content of free carbon dioxide in samples of drinking and natural waters. Titrimetric method. Sankt-Peterburg: Center for Research and Control of Driving, 2005. 8 p. (in Russian).
10. Shitkova A.P. Methods of research of water quality of reservoirs. Moskva: Medicine, 1990. 114 p. (in Russian).
11. State standard of Russia 33045–2014. Water. Methods for determination of nitrogen-containing matters. Moskva: Standardinform, 2016. 20 p. (in Russian).
12. State standard of Russia 18309–2014. Water. Methods for determination of phosphorus-containing matters. Moskva: Standardinform, 2016. 21 p. (in Russian).

Новый подход к оценке эстетической привлекательности песен птиц

© 2022. А. А. Василевская¹, аспирант, Л. В. Маловичко¹, д. б. н., профессор, Б. И. Кочуров², д. г. н., профессор, в. н. с.,

¹Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К. А. Тимирязева,

127550, Россия, г. Москва, ул. Тимирязевская, д. 49,

²Институт географии РАН,

119017, Россия, г. Москва, Старомонетный переулок, д. 29,

e-mail: AlexVas13b@yandex.ru, l-malovichko@yandex.ru,

camertonmagazin@mail.ru

Эстетическое природопользование, в частности, эстетическое орнитопользование – новое направление, методология которого находится лишь в начальной стадии разработки. В данной работе предложена балльная система оценки эстетической привлекательности песен птиц по четырём основным критериям: мелодичности, оригинальности, звонкости и сложности. Принято допущение, что наибольшей эстетической привлекательностью обладают сложные, мелодичные, оригинальные и звонкие песни птиц. На основе данной системы оценки вводится индекс акустической привлекательности (ИАП). Индекс принимает значения от 0 до 1, что позволяет легко классифицировать песни птиц по уровню привлекательности. Оценка привлекательности песен птиц производилась с помощью онлайн-анкетирования, в котором мог принять участие любой желающий. Респонденты были условно разделены на не интересующихся птицами и на любителей птиц, в число которых вошли и профессиональные орнитологи. Песни птиц были представлены в формате видеофайлов, в которых не давались ни названия птиц, ни их внешний вид. Узнавание видов оценивалось отдельно, чтобы возможное его влияние на эстетическую оценку песни было исключено. Показано, что как любители птиц, так и люди, не интересующиеся птицами, неодинаково оценивают песни разных видов птиц. Как правило, любители птиц оценивают наиболее привлекательные песни выше, а малопривлекательные – ниже, чем остальные респонденты. Оценка акустической привлекательности песен птиц не связана ни с узнаванием видов по голосу, ни с узнаванием по внешнему виду и названию. Также полученные результаты указывают на то, что для самых привлекательных песен птиц характерно наличие примерно одних и тех же элементов, таких как трель, свист и щебет. Предлагаемая система представляется удобной, универсальной и интуитивно понятной. Метод балльной оценки показал высокую эффективность в соответствии с отобранными значимыми критериями. По такому же принципу возможна разработка системы оценки для других критериев, рассматриваемых с эстетической точки зрения.

Ключевые слова: эстетическое орнитопользование, птицы, песни птиц, индекс акустической привлекательности, узнавание видов, охрана природы, психоэмоциональное состояние человека.

Novel approach to the aesthetical evaluation of bird songs

© 2022. А. А. Vasilevskaya¹ ORCID: 0000-0003-2194-2112¹

L. V. Malovichko¹ ORCID: 0000-0003-1040-2890¹, B. I. Kochurov² ORCID: 0000-0002-8351-3658²

¹Russian State Agrarian University –

Moscow Timiryazev Agricultural Academy,

49, Timiryazevskaya St., Moscow, Russia, 127550,

²Institute Geography of Russian Academy of Sciences,

29, Staromonetny Pereulok, Moscow, Russia, 119017,

e-mail: AlexVas13b@yandex.ru, l-malovichko@yandex.ru, camertonmagazin@mail.ru

Aesthetical nature management – in particular, aesthetical ornithological use is a new direction, the methodology of which is being developed now. This article provides a score system of aesthetical evaluation of bird songs using four basic criteria: melodiousness, originality, sonority and complexity. It is assumed that complex, melodious, original and sonorous songs are the most attractive. The acoustic attractiveness index (AAI) is based on this scoring system. The index can take values from zero to one, which can help to classify bird songs easily in accordance to their attractiveness level.

The evaluation of bird songs' attractiveness was performed through an online survey, in which anyone could take part. The respondents were conventionally divided into two groups: those who are not interested in birds and bird-lovers, including professional ornithologists. The birds' songs were presented as video files that contained neither birds' names, nor their appearance. Species recognition was evaluated separately in order to exclude its possible influence on the aesthetical evaluation of songs. It is shown that both bird-lovers and people who are not interested in birds evaluate songs of different bird species in unequal ways. Bird-lovers tend to evaluate the most attractive songs higher than other respondents, while the least attractive songs are evaluated lower. Acoustic attractiveness of birds is associated neither with recognition of species by song, nor with recognition by appearance and name. The results of the research also indicate that the most attractive bird songs contain approximately the same elements including trill, whistle and twitter. The proposed evaluation system occurs to be handy, versatile and comprehensible. The score system revealed high performance in accordance with the selected significant criteria. It is possible to develop evaluation systems for other criteria considered from aesthetical point of view that could be based on the same principle.

Keywords: aesthetical nature management, birds, bird songs, acoustic attractiveness index, recognition of species, nature conservation, human mental state.

Эстетическому аспекту природопользования, по сравнению с утилитарным, в настоящее время уделяется недостаточно внимания и в отечественной, и в общемировой практике. Это обусловлено тем, что нематериальное влияние природной среды на самочувствие и психоэмоциональное состояние человека трудно оценить, и критерии такой оценки только разрабатываются [4, 2]. Но именно эстетический аспект может оказаться важнейшим при планировании и организации мероприятий по охране биоразнообразия в населённых пунктах, где невозможно ведение сельского и охотничьего хозяйства. Также особое внимание к эстетическому аспекту природопользования может быть выгодным экономически: так, сохранение разнотравья и кустарников снижает затраты на благоустройство озеленённых зон [3, 4]. Показано, что в Европе с уровнем удовлетворённости жизнью положительно коррелирует разнообразие птиц – удобный и надёжный индикатор общего биоразнообразия [5–8], а также доступность озеленённых зон [9]. Озеленённые зоны играют для городских жителей важную роль «островков природы» [3, 10], обладающих в том числе шумозащитными свойствами [11, 12]. В свою очередь, в таких антропогенных ландшафтах может повышаться репродуктивный потенциал самих птиц [13]. Вокализация птиц становится главным элементом акустической среды озеленённых зон городов [14, 15]. Поддержание пониженного уровня шума в озеленённых зонах благоприятно не только для людей, но и для самих птиц [16]. Пение птиц благотворно воздействует на психоэмоциональное состояние городских жителей [17], и поэтому важно создать благоприятную среду для певчих птиц в городах. Для этого необходимо оценить отношение людей к песням различных видов птиц. Уже предложен критерий оценки общей эстетической ценности птиц [2],

однако представляется логичным разделить визуальную и акустическую составляющую их привлекательности. Броская окраска и сложная песня у птиц эволюционируют, как правило, в противофазе [18]. К тому же, многие певчие птицы с привлекательными песнями ведут скрытный образ жизни.

Цель данного исследования – разработка критериев оценки привлекательности песен птиц на основе балльной системы.

Объекты и методы исследования

Анонимное общедоступное анкетирование проводилось в онлайн-формате на платформе Survio в феврале-марте 2021 года. Для эстетической оценки были предложены фрагменты песен 58 наиболее широко распространённых в европейской части России воробьинообразных [19] в 5 анкетах. Записи песен птиц с общедоступного портала xeno-canto.org присутствовали в анкетах в форме видеофайлов. Громкость записей была доведена до одного уровня с помощью программы Audacity. Эстетическая оценка песни включала в себя следующие критерии: мелодичность (1–5 баллов), звонкость (1–3 балла), сложность (1–3 балла) и оригинальность (1–3 балла). Принято допущение, что наибольшей эстетической привлекательностью обладают сложные, мелодичные, оригинальные и звонкие песни птиц. На основе данной системы оценки вводится индекс акустической привлекательности (ИАП), который рассчитывается по формуле:

$$\text{ИАП} = \frac{\sum \bar{x} - 4}{10},$$

где $\sum \bar{x}$ – сумма средних баллов по четырём критериям. Предлагается считать, что если $\text{ИАП} \leq 0,25$ – песня птицы практически непривлекательна, $0,3 < \text{ИАП} < 0,5$ – малопривлекательна, $0,5 < \text{ИАП} < 0,7$ – песня

среднепривлекательна, ИАП $\geq 0,7$ – весьма привлекательна. В каждой песне предлагалось выделить отдельные элементы. Далее предлагалось ответить, известна ли респонденту птица, и, если да, написать её название. Отдельно оценивалось узнавание птиц по названию и внешнему виду. Узнавание видов сопоставлялось с ИАП с помощью коэффициента корреляции Спирмена. Произведена оценка достоверности различий по t -критерию Стьюдента. Статистическую обработку проводили с использованием программного обеспечения Microsoft Office Excel 2007. Анкеты включали в себя вопросы о том, какие озеленённые зоны находятся рядом с местом проживания респондентов. Ответы на такие вопросы могут помочь связать субъективную оценку песен птиц с биотопической приуроченностью и распределением видов.

Результаты и обсуждение

Всего было получено 218 ответов на первую анкету, 58 – на вторую, 42 – на третью, 37 – на четвертую, 46 – на пятую. Некоторые респонденты заполнили все пять анкет. Большую часть всех респондентов составили жители средней полосы России (в среднем 77% опрошенных), женщины (73,1%) возрастом от 20 до 50 лет, работающие и студенты. Большинство респондентов (67,4%) проживает в мегаполисах (городах с населением более 1 млн жителей).

В таблице представлены средние результаты эстетической оценки птиц по четырём критериям (мелодичность, оригинальность, звонкость, сложность), рассчитанный по итогам этой оценки ИАП, а также результаты оценки узнавания птиц по голосу, внешнему виду и названию.

Не у всех птиц с весьма привлекательной песней высокий ИАП складывался из повышенных средних баллов по всем четырём показателям, также как и у видов с низким ИАП – из пониженных. Это указывает на то, что эстетическая оценка песен птиц может включать в себя дополнительные критерии, которые не учитывались в данном исследовании.

Особый интерес в рамках данного исследования представляло сравнение эстетической оценки пения птиц со стороны любителей птиц (к которым были отнесены также профессиональные орнитологи) и людей, не интересующихся птицами. К любителям птиц было отнесено 30,3% респондентов, заполнивших первую анкету, 43,1% – вторую, 45,2% –

третью, 56,8% – четвертую и 56,5% – пятую. Интересно, что именно любители птиц признали одну песню (обыкновенного сверчка) практически непривлекательной. У любителей высокие оценки обычно ещё выше, а низкие – ещё ниже, чем в среднем и чем у людей, не интересующихся птицами. Известно, что любители птиц предпочитают вокализацию птиц другим природным звукам [20], то есть, пение птиц для них более привычно. С этим согласуется, например, то, что оригинальность песни речного сверчка с низким ИАП необычно высоко оценили люди, не интересующиеся птицами (средний балл 2,75), в то время как любители оценили её ниже (2,05 балла). При этом, статистически значимых различий ($p < 0,05$) ни между баллами по отдельным критериям, ни между итоговыми ИАП у двух групп выявлено не было.

Узнавание по голосу и по названию и внешнему виду достоверно ($p < 0,05$) положительно коррелируют друг с другом, но эта корреляция слаба ($r = 0,45$). Узнавание и ИАП друг с другом не коррелируют. Самыми узнаваемыми по голосу видами оказались виды, широко распространённые в населённых пунктах во всей европейской части России. Можно заключить, что узнавание не могло значительно повлиять на эстетическую оценку песен птиц. Стоит также отметить, что некоторые респонденты узнавали голоса птиц (например, кукушки и большой синицы), которые звучали на фоне основных записей. При этом они указывали, что знакомый голос звучал именно на фоне, и это не влияло на оценку песни. Возможно, что результаты по узнаванию могли бы быть иными, если бы респондентам предлагалось опознавать птиц по внешнему виду и по названию отдельно: знакомое название и соответствующее ему изображение могут усилить узнаваемость, особенно у любителей птиц. Статистически значимых (при $p < 0,05$) различий между узнаванием видов у любителей птиц и людей, не интересующихся птицами, обнаружено не было. Вероятно, это связано с тем, что все респонденты примерно одинаково узнавали одни и те же виды.

Элементы песен птиц были разделены на следующие условные категории: трель, писк, свист, щелчки, треск, жужжание, пиньканье («звон колокольчика»), «тевканье» (звуки «тев», «чев», «чек») и подражание другим видам птиц. В каждой песне респонденты могли выделить любое число таких категорий элементов. Также присутствовал вариант ответа

Таблица / Table

Общие результаты эстетической оценки песен птиц и узнавания видов
Overall results of aesthetic evaluation of bird songs and species recognition

Вид Species	Средний балл Average score				ИАП AAI	Доля узнавания Proportion of species', %	Вид Species	Средний балл Average score				ИАП AAI	Доля узнавания Share of recognition, %	
	1	2	3	4				1	2	3	4		5	6
Обыкновенный соловей (<i>Luscinia luscinia</i>)	4,52	2,82	2,88	2,84	0,91	36,21	Пеночка-теньковка (<i>Phylloscopus collybita</i>)	4,17	2,28	2,58	1,31	0,63	2,38	95,24
Садовая камышовка (<i>Acrocephalus dumetorum</i>)	4,43	2,54	2,51	2,86	0,84	5,41	Поползень (<i>Sitta europaea</i>)	3,71	2,48	2,76	1,37	0,63	27,03	67,57
Славка-черноголовка (<i>Sylvia atricapilla</i>)	4,70	2,22	2,59	2,64	0,82	0,00	Зеленушка (<i>Chloris chloris</i>)	3,61	2,36	2,43	1,82	0,62	4,35	80,43
Красивник (<i>Troglodytes troglodytes</i>)	4,46	2,27	2,50	2,64	0,79	0,92	Обыкновенная овсянка (<i>Emberiza citrinella</i>)	4,02	2,20	2,22	1,75	0,62	10,87	76,09
Полевой жаворонок (<i>Alauda arvensis</i>)	4,30	2,39	2,50	2,65	0,78	10,55	Пищуха (<i>Certhia familiaris</i>)	4,17	2,07	2,07	1,71	0,60	2,38	59,52
Щегол (<i>Carduelis carduelis</i>)	4,59	2,24	2,59	2,41	0,78	2,17	Серая славка (<i>Sylvia communis</i>)	4,08	1,72	2,17	1,97	0,59	2,38	54,76
Чёрный дрозд (<i>Turdus merula</i>)	4,52	2,37	2,29	2,51	0,77	14,29	Рябинник (<i>Turdus pilaris</i>)	3,02	2,46	2,68	1,78	0,59	22,41	82,76
Белобровик (<i>Turdus iliacus</i>)	4,55	2,57	2,63	1,88	0,76	2,38	Пухляк (<i>Roecile montanus</i>)	3,88	2,22	2,34	1,41	0,59	2,70	43,24
Зарянка (<i>Eriothacus rubecula</i>)	4,50	2,12	2,49	2,39	0,75	8,62	Деревенская ласточка (<i>Hirundo rustica</i>)	3,34	2,22	1,92	2,35	0,58	4,13	70,18
Певчий дрозд (<i>Turdus philomelos</i>)	4,05	2,50	2,52	2,32	0,74	3,45	Славка-мельничек (<i>Sylvia curruca</i>)	4,03	1,78	2,24	1,70	0,58	2,70	27,03
Обыкновенная горихвостка (<i>Phoenicurus phoenicurus</i>)	4,49	2,12	2,58	2,18	0,74	9,52	Лазоревка (<i>Cyanistes caeruleus</i>)	3,85	2,00	2,34	1,53	0,57	7,14	88,10
Пеночка-весничка (<i>Phylloscopus trochilus</i>)	4,35	2,30	2,70	2,00	0,74	8,11	Луговой конёк (<i>Anthus pratensis</i>)	3,72	2,07	2,10	1,79	0,57	1,38	41,28
Зяблик (<i>Fringilla coelebs</i>)	4,22	2,46	2,70	1,98	0,73	38,1	Серая мухоловка (<i>Muscicapa striata</i>)	3,40	2,04	2,09	2,11	0,56	3,21	91,28
Большая синица (<i>Parus major</i>)	4,40	2,64	2,71	1,56	0,73	26,09	Белая трясогузка (<i>Motacilla alba</i>)	3,86	1,92	2,09	1,76	0,56	2,29	91,28

Коноплянка (<i>Linaria cannabina</i>)	4,33	2,20	2,27	2,51	0,73	0,00	67,39	Скворец (<i>Sturnus vulgaris</i>)	2,93	2,01	2,37	2,31	0,56	4,35	100,00
Чиж (<i>Spinus spinus</i>)	3,96	2,26	2,43	2,59	0,72	0,00	24,32	Снегирь (<i>Pyrrhula pyrrhula</i>)	3,33	2,33	2,15	1,81	0,56	0,00	46,55
Зелёная пересмешка (<i>Hippolais icterina</i>)	3,56	2,74	2,44	2,47	0,72	0,00	46,55	Камелка (<i>Oenanthe oenanthe</i>)	3,40	2,19	1,95	1,96	0,55	0,92	34,40
Мухоловка-пеструшка (<i>Ficedula hypoleuca</i>)	4,52	2,21	2,50	1,95	0,72	4,35	93,48	Лесная завирушка (<i>Prunella modularis</i>)	4,08	1,68	1,83	1,89	0,55	3,45	31,03
Обыкновенная иволга (<i>Oriolus oriolus</i>)	4,37	2,47	2,61	1,66	0,71	8,72	45,87	Северная бормотушка (<i>Iduna caligata</i>)	3,49	2,11	1,97	1,89	0,55	2,70	13,51
Московка (<i>Periparus ater</i>)	4,38	2,50	2,52	1,63	0,70	2,38	66,67	Домовый воробей (<i>Passer domesticus</i>)	3,38	2,23	2,66	1,15	0,54	61,90	95,24
Варакушка (<i>Luscinia svecica</i>)	4,25	2,16	2,58	1,93	0,69	1,72	53,45	Ополовник (<i>Aegithalos caudatus</i>)	4,20	1,88	1,68	1,67	0,54	3,45	39,66
Лесной конёк (<i>Anthus trivialis</i>)	4,20	2,17	2,36	2,13	0,69	3,21	47,25	Луговой чекан (<i>Saxicola rubetra</i>)	4,02	1,60	2,07	1,68	0,54	2,38	54,76
Малая мухоловка (<i>Ficedula parva</i>)	4,41	2,17	2,41	1,79	0,68	0,00	44,83	Полевой воробей (<i>Passer montanus</i>)	3,74	2,02	2,10	1,48	0,53	52,38	88,10
Обыкновенная чечвица (<i>Corrodacus erythrinus</i>)	4,33	2,43	2,49	1,50	0,68	13,04	45,65	Сойка (<i>Garrulus glandarius</i>)	2,39	2,37	2,33	1,60	0,47	0,00	85,78
Садовая славка (<i>Sylvia borin</i>)	4,49	1,92	1,89	2,44	0,67	0,00	38,99	Речной сверчок (<i>Locustella fluviatilis</i>)	2,89	2,42	1,95	1,08	0,43	6,90	41,38
Обыкновенный жулан (<i>Lanius collurio</i>)	3,65	2,14	2,25	2,63	0,67	2,7	51,35	Дубонос (<i>Coccothraustes coccothraustes</i>)	3,81	1,67	1,56	1,23	0,43	2,17	60,87
Обыкновенная чечётка (<i>Acanthis flammea</i>)	4,00	2,27	2,26	2,09	0,66	2,17	58,7	Жёлтоголовый королёк (<i>Regulus regulus</i>)	3,40	2,02	1,40	1,43	0,43	13,51	35,14
Зелёная пеночка (<i>Phylloscopus trochiloides</i>)	4,24	1,97	2,45	1,74	0,64	6,9	51,72	Воронок (<i>Delichon urbicum</i>)	3,02	1,56	1,74	1,76	0,41	0,92	66,06
Пеночка-трещотка (<i>Phylloscopus sibilatrix</i>)	4,00	2,36	2,32	1,68	0,64	8,11	43,24	Обыкновенный сверчок (<i>Locustella naevia</i>)	2,69	2,06	1,51	1,22	0,35	8,11	35,14

Примечание: 1 – мелодичность; 2 – оригинальность; 3 – звонкость; ИАП – индекс акустической привлекательности; доля узнавания по голосу (5); по названию и внешности (6).

Note: 1 – melodiousness; 2 – originality; 3 – sonority; 4 – complexity; AAI – Acoustic Attractiveness Index; share of recognition by voice (5); by name and appearance (6).

«другие элементы». Респонденты отмечали, что не всегда им удавалось отнести тот или иной элемент песни к определённой категории. В песнях скворца и сойки респонденты выделили много «других» элементов: у скворца – тьяканье, журчание, «смех» и «скрип мела по доске», у сойки – уханье, скрежет, бульканье, квакание, скрип, чавканье, «смех», взвизг, крикание, «блеяние козы». Стоит также подчеркнуть, что классификация как элементов песен, так и акустических сигналов птиц в целом до сих пор не унифицирована [20]. Но, как показывают результаты данного исследования, даже условно выделенные категории элементов воспринимаются респондентами неодинаково. Положительная корреляция обнаружена между ИАП и долей респондентов, выделивших в песне трель ($r = 0,74, p < 0,05$), свист ($r = 0,63$), щебет ($r = 0,5$) и «пиньканье» ($r = 0,35$), слабая отрицательная – ИАП и доля выделивших жужжание ($r = -0,42$). Высокая оценка мелодичности положительно коррелирует с выделением в песне трели ($r = 0,66$), свиста ($r = 0,65$), щебета ($r = 0,5$) и «пиньканья» ($r = 0,34$), отрицательно – с выделением треска ($r = -0,54$) и жужжания ($r = -0,59$). Высокая оценка оригинальности положительно коррелирует с выделением в песне свиста ($r = 0,27$), «тевканья» ($r = 0,31$) и других элементов ($r = 0,30$), отрицательно – с выделением чириканья ($r = -0,31$). Выделение свиста, трели, «пиньканья» и «тевканья» положительно коррелирует с высокой оценкой звонкости ($r = 0,45, r = 0,35, r = 0,34$ и $r = 0,27$ соответственно), отрицательно – с выделением в песне жужжания ($r = -0,36$). Высокая оценка сложности песни положительно коррелирует с выделением трели ($r = 0,72$), щебета ($r = 0,7$) и щелчков ($r = 0,57$), слабее – с выделением подражания другим птицам ($r = 0,41$), свиста ($r = 0,34$) и «тевканья» ($r = 0,31$). Можно заключить, что в среднем высокие оценки мелодичности, оригинальности, звонкости, сложности и высокий ИАП чаще получают песни, которые содержат трель, щебет, свист, «пиньканье» или «тевканье». Треск, жужжание и чириканье, вероятнее всего, снижают итоговую оценку песни. Ни положительной, ни отрицательной связи ни с одним параметром не было выявлено у писка, что можно объяснить его краткостью, простотой и однородностью. И любители, и не интересующиеся птицами респонденты выделяли в одних и тех же песнях приблизительно одни и те же элементы. Кроме того, в двух группах были выявлены одни и те же связи между

выделением различных элементов, ИАП и отдельными параметрами песен.

Чаще всего голоса птиц респонденты слышат в лесу, лесопарке или крупном парке (в среднем 37,4% опрошенных), в небольшом парке, сквере или бульваре (29%), а также в жилых кварталах (26%). Именно к озеленённым зонам, по мнению респондентов, приурочена большая часть видов. Как правило, в наиболее часто посещаемых респондентами озеленённых зонах травянистый ярус развит слабо, а кустарников либо достаточно много (37,24%), либо мало (35,1%). Многие певчие птицы приурочены именно к кустарникам и травянистому ярусу, где способны как находить корм, так и гнездиться. Для того чтобы результаты были более точными, в последующих опросах необходимо вводить выбор конкретного населённого пункта, а не обобщённый его тип.

Заключение

Разработанные критерии балльной оценки эстетической привлекательности песен птиц представляются удобными и универсальными. Итоговый показатель ИАП прост и интуитивно понятен. Однако на эстетическую оценку пения птиц могут влиять и другие критерии, такие как состав песни. Стоит подчеркнуть, что при добавлении новых критериев оценки песни способ расчёта ИАП не изменится. В небольшой степени на эстетическую оценку песен влияет отношение к птицам: так, любители птиц выше оценивают самые привлекательные песни птиц, но ниже – малопривлекательные. Не связано с эстетической оценкой пения птиц их узнавание – ни по голосу, ни по внешнему виду, что ещё раз указывает на универсальность и удобство предложенных в данной работе критериев эстетической оценки.

По такому же принципу возможна разработка критериев привлекательности внешнего вида птиц, их поведения и т. п. Разработка нескольких удобных критериев привлекательности птиц позволит комплексно оценивать их как эстетический ресурс. Одна из самых больших проблем естественнонаучного образования – преподавание «сухой» информации, фактов без эмоциональной составляющей [21], которая может подключать к охране природы гораздо более широкие слои населения. С другой стороны, встаёт другая проблема: преимущество получают наиболее эстетически привлекательные виды, в то время как малопривлекательные окажутся в невыгодном

положении. И это снова указывает на необходимость разработки отдельных критериев эстетической привлекательности по разным показателям.

References

1. Fish R., Church A., Winter M. Conceptualising cultural ecosystem services: A novel framework for research and critical engagement // *Ecosystem Services*. 2016. V. 21. P. 208–217. doi: 10.1016/j.ecoser.2016.09.002
2. Baranovskiy A.V., Kochurov B.I., Ivanov E.S., Zhaburaeva Kh.Sh., Ivaschkina I.V. Aesthetic ornithological use in the city as a new scientific direction // *Ekologiya urbanizirovannykh territoriy*. 2020. No. 2. P. 47–55 (in Russian). doi: 10.24411/1816-1863-2020-12047
3. Potapova E.V. Ecosystem service of green areas in settlements // *Byulleten nauki i praktiki*. 2016. No. 9 (10). P. 36–41 (in Russian).
4. Avilova K.V., Kiyatkina N.P. Bioeconomical aspects of ecosystem service use in the city by the example of Thrush Nightingale (*Luscinia luscinia*) // *Byulleten Moskovskogo obshchestva ispytateley prirody. Otdel biologicheskoy*. 2019. V. 124. No. 4. P. 3–9 (in Russian).
5. Gregory R. Birds as biodiversity indicators for Europe // *Significance*. 2006. V. 3. No. 3. P. 106–110. doi: 10.1111/j.1740-9713.2006.00178.x
6. Barinov S.N. Rare bird species as the index of faunistic diversity of nature areas // *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo*. 2007. No. 6. P. 116–123 (in Russian).
7. Ferrara G., Florenzano G. T., Tarasco E., Triggiani O., Lorusso L., Laforteza R., Sanesi G. L'avifauna come indicatore di biodiversità in ambito urbano: applicazione in aree verdi della città di Bari // *L'Italia Forestale e Montana*. 2008. V. 63. No 2. P. 137–159 (in Italian).
8. Astamirova M.A., Gajrabekova Kh. E. Animals as bioindicators of environment // *Ecology: Yesterday, Today, Tomorrow. Materialy vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Mahachkala: ALEF*, 2019. P. 29 (in Russian).
9. Methorst J., Rehdanz K., Mueller T., Hansjürgens B., Bonn A., Böhning-Gaese K. The importance of species diversity for human well-being in Europe // *Ecological Economics*. 2020. V. 181. Article No. 106917. doi: 10.1016/j.ecolecon.2020.106917
10. Obrist M.K., Sattler T., Home R., Gloor S., Bontadina F., Nobis M., Moretti M. Biodiversità in città per l'uomo e per la natura // *Notizie per la pratica*. 2013. V. 48. Birmensdorf: Istituto federale di ricerca WSL. P. 1–12 (in Italian).
11. Gorodkov A.V., Samokhova N.A. Acoustic conditions of recreational city areas and its optimization by means of planting of greenery in marginal zones // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Stroitel'stvo*. 2015. No. 9. P. 67–73 (in Russian).
12. Ovchinnikova E.S., Alyabysheva E.A. Assessment of noise-absorbing qualities of some trees and herbaceous plants (by the example of Yoshkar-Ola) // *Bioecological local history: world, Russian and regional problems: Materialy 5-y mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Samara: Samarskiy gosudarstvennyy social'no-pedagogicheskiy universitet*, 2016. P. 215–219 (in Russian).
13. Kuchar L., Ivanov E.S., Baranovskiy A.V., Vinogradov D.V., Lešny J., Schur A.V. Anthropogenic adaptation of reproductive biology of conditional-synanthropic birds // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 3. P. 62–68 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-062-068
14. Conte A., Balzano M., Barbieri E., Stragapede F. Indagini acustiche in aree quiete // *Atti 5a Giornata di Studio sull' Acustica Ambientale, Provincia di Genova – Fondazione MUVITA, Arenzano*, 2012. P. 1–9 (in Italian).
15. Hong X.C., Wang G.Y., Liu J., Song L., Wu E.T. Modeling the impact of soundscape drivers on perceived birdsongs in urban forests // *Journal of Cleaner Production*. 2020. V. 292. Article No. 125315. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125315
16. Masoero M., Bertetti C.A. Clima acustico delle aree naturali: accettabilità dei limiti di legge ai fini della tutela dell'avifauna presente nel parco del Ticino // *Proceedings of National Symposium AIA. Florence*, 2007. P. 1–10 (in Italian).
17. Ilijchov V.D., Silaeva O.L., Milyokhin V.N. Acoustic environment fragments in their rehabilitation use // *Vestnik Rossiyskogo universiteta druzhby narodov. Seriya: Ekologiya i bezopasnost zhiznedeyatel'nosti*. 2000. No. 4. P. 126–128 (in Russian).
18. Cooney C.R., MacGregor H.E., Seddon N., Tobias J.A. Multi-modal signal evolution in birds: re-examining a standard proxy for sexual selection // *Proceedings of the Royal Society B*. 2018. V. 285. No. 1889. Article 20181557. doi: 10.1098/rspb.2018.1557
19. Atlas of the breeding birds of European part of Russia / Eds. M.V. Kalyakin, O.V. Voltsit. Moskva: Fiton XXI, 2020. 908 p. (in Russian).
20. Miller Z.D., Hallo J.C., Sharp J.L., Powell R.B., Lanham J.D. Birding by ear: a study of recreational specialization and soundscape preference // *Human Dimensions of Wildlife*. 2014. V. 19. No. 6. P. 498–511. doi: 10.1080/10871209.2014.921845
21. Krechmar E.A., Ilijnskij I.V., Makarov A.K., Shikov A.A. The problem of creation of unified bird acoustic signals classification // *Russkiy ornitologicheskij zhurnal*. 2001. No. 168. P. 1030–1036 (in Russian).
22. Boreyko V.E. Beauty of birds as aesthetical wildlife value // *Berkut*. 1997. V. 6. No. 1–2. P. 83–86 (in Russian).

Гибель животных на автодорогах староосвоенных регионов Европейской России: оценки и рекомендации к снижению

© 2022. А. А. Тишков¹, член-корр. РАН, д. г. н., профессор, зав. лабораторией, г. н. с., Л. М. Баскин², д. б. н., г. н. с.,

¹Институт географии РАН, 119017, Россия, г. Москва, Старомонетный пер., д. 29,

²Институт проблем экологии и эволюции РАН, 119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д. 33, e-mail: tishkov@igras.ru

Ежегодно на автомобильных дорогах Российской Федерации гибнет огромное количество диких животных – млекопитающих, земноводных, рептилий и птиц, в том числе редких. Приблизительные оценки потерь фауны для территорий с развитой сетью автодорог исчисляются сотнями (для крупных хищников и копытных), тысячами (для средних по размерам животных), десятками и сотнями тысяч (для мелких млекопитающих, птиц, рептилий и амфибий). Выявлено, что показатели гибели животных зависят от статуса автотрассы и её приуроченности к природным, аграрным и населённым землям в разных природных зонах. На этой основе построена таблица, отражающая удельные показатели гибели разных групп животных на дорогах. На основании анализа зарубежных источников и данных по разным регионам России представлены материалы по способам снижения риска гибели животных на дорогах – использование защитных изгородей разной высоты и протяжённости, надземных и подземных пропускных систем через автотрассы и др. В статье также обсуждаются вопросы риска столкновений автомобилей с животными, эколого-географические подходы к оценке их гибели и к планированию зоозащитных и зоопропускных сооружений на автодорогах Европейской России. Показаны современные практические решения проблем с учётом зарубежного опыта, отражённые в отдельных позициях экологической стратегии «Автотор» и в разработанном на основе рекомендаций авторов статьи стандарте – «Требование к экодукам на автомобильных дорогах государственной компании «Автотор».

Ключевые слова: гибель животных на автодорогах, крупные хищники, копытные, зоозащитные и зоопропускные сооружения, экодук, экологическая стратегия «Автотор».

Animal deaths on the roads of old-developed regions of European Russia: assessment and recommendations for reduction

© 2022. A. A. Tishkov¹ ORCID: 0000-0001-8887-7226, L. M. Baskin² ORCID: 0000-0003-1575-4924

¹Institute of Geography of RAS, 29, Staromonetny Pereulok, Moscow, Russia, 119017,

²Institute of Ecology and Evolution of RAS, 33, Leninsky Prospekt, Moscow, Russia, 119071, e-mail: tishkov@biodat.ru

A huge number of wild animals – mammals, amphibians, reptiles and birds, including rare ones, are annually killed on roads of the Russian Federation. Approximate estimates of loss of fauna for areas with a developed network of roads are hundreds (for large predators and ungulates), thousands (for medium-sized animals) and tens and hundreds of thousands (for small mammals, birds, reptiles and amphibians). It is revealed that the death rates of animals depend not only on the status of the highway, but also on its connection to natural, agricultural and urbanized lands in different natural zones. On this basis the table reflecting specific indicators of death on roads of different groups of animals is constructed. Based on the analysis of foreign sources and data on different regions of Russia there are presented materials on different ways to reduce the risk of animal death on the roads – the use of protective fences of different heights and lengths, above-ground and underground access systems through highways, etc. The article also discusses the risk of collision of cars with animals, ecological and geographical approaches to the assessment of their death and to the planning of animal protection and constructions for the passage of animals on the roads of European Russia. There are shown modern practical solutions, taking into account international experience, as reflected in the environmental strategy of the “Avtodor” and in the standard developed on the basis of the paper authors’ recommendations “Requirement to wildlife crossings on the roads of the state company “Avtodor”.

Keywords: the death of animals on highways, large carnivores, ungulates, animal protection constructions, ecoduct, environmental strategy of Avtodor company.

Исследования гибели животных на автодорогах за рубежом многочисленны [1–5]. В нашей стране и в Восточной Европе работы по данной теме имеют региональный характер [6–12]. Обширные материалы по оценкам гибели животных на автодорогах представлены в [13, 14] и при обсуждении экологической политики государственной компании (ГК) «Автодор» [15].

С развитием строительства автодорог, особенно высокоскоростных, возникает потребность в системе экологической безопасности, в том числе в отношении снижения числа столкновений с животными и случаев их гибели. Стратегия развития «Автодора» предусматривает рост протяжённости сети автомобильных дорог к 2030 г. до 12–18 тыс. км и интенсивности движения [15]. При этом 35% новых автодорог будет проходить по крупным лесным массивам, где сохраняются риски гибели диких животных при столкновении с автомобилями [6, 16]. Остальные участки магистралей пройдут по населённым пунктам и сельскохозяйственным землям, для которых характерна высокая плотность синантропной фауны [7, 17]. Впервые в отечественной практике дорожного строительства [15] в состав индикаторов введены такие показатели, как «изменения удельного количества чрезвычайных ситуаций в результате дорожно-транспортных происшествий (ДТП), в том числе со смертельным исходом ... животных», «доля дорог ... без нарушения природно-экологического каркаса территории» и др. Среди важных вопросов экологической политики «Автодора», учитывающей снижение гибели животных на автодорогах, выделены: 1) дифференцированный подход, учитывающий многообразие природных зон и ландшафтов; 2) приоритет сохранения природы при прокладке автодорог через малые и средние реки, болота; 3) снижение ущерба от гибели животных на автодорогах, на которых учтён позитивный опыт использования защитных и других инженерных сооружений; 4) вопросы проектирования, строительства и реконструкции автомобильных дорог на территориях, имеющих природоохранный статус; 5) сопряжённое рассмотрение планов развития автодорог и формирования экологических каркасов и сетей особо охраняемых природных территорий; 6) стратегия сохранения редких видов животных и др.

Эти действия формируют инновационные векторы при проектировании, строительстве и реконструкции автодорог и обеспечивают выполнение условий устойчивого развития регионов [18].

Цель работы – оценить риски дорожно-транспортных происшествий с участием позвоночных животных, определить проблемы учёта эколого-географических факторов в их снижении, обсудить имеющийся позитивный опыт использования защитных сооружений на автодорогах, в том числе зоопереходов, и разработать соответствующие практические рекомендации.

Опасность и риски столкновений автомобилей с животными

Появление животных на дорогах нередко ведет к тяжёлым последствиям для автомобилистов. В развитых странах с густой сетью дорог, высокой интенсивностью движения транспорта и искусственно поддерживаемой высокой численностью позвоночных животных проблема дорожных катастроф с их участием является важнейшей проблемой [19]. В Швеции ежегодно регистрируется 4500 столкновений автомобилей с крупными копытными животными, 10–15 человек при этом гибнет. В Финляндии столкновения с лосем, белохвостым и северным оленем очень часты (13,4 тыс. и 8,1 тыс. соответственно на начало 2000-х гг.). В 2001 г. в Европе погибло 300 человек и ещё более 30 тыс. человек получили ранения после столкновений автомобилей с животными. В 1999 г. в США 231 человек погиб в результате столкновений, а всего в год регистрируется до 500 тыс. столкновений с животными [20].

Статистика происшествий с внезапным появлением животных на дороге неполна, поскольку не регистрирует многочисленные случаи повреждения машин и ранения людей, когда водитель теряет управление, пытаясь избежать столкновения с животным. Как исключение воспринимается многолетняя статистика по Беларуси, где в год фиксируется от 10 до 30 крупных ДТП с участием крупных млекопитающих [21]. По данным Минприроды РФ, в 2018 г. на дорогах России погибло 1380 лосей, 183 кабана, 7 благородных оленей, 10 пятнистых оленей, 233 косули (<https://argumenti.ru/society/2020/12/703551>).

По степени угрозы в соответствии с размерным и весовым классом наиболее опасными являются крупные копытные (зубр, бизон, лось, благородный олень, косуля; в горах – горные козлы, бараны; в лесотундре и тундре – дикий и домашний северный олень, овцебык) и хищные животные (бурый медведь, рысь, волк). Однако опыт показы-

вает, что и средние по размерам животные (например, бобр, барсук, лисица, заяц) могут стать при столкновении причиной аварии с человеческими жертвами. Так, в Австралии часто причиной аварии на дорогах становятся столкновения с кенгуру и крупным грызуном бамбата. В границах полосы массовых миграций грызунов, земноводных, рептилий причинами аварий может стать внезапное скольжение машины на погибших животных. Косвенная опасность возникает за счёт того, что гибель животных привлекает в ночное время хищников, питающихся падалью, что усиливает риск столкновения с ними.

Сохраняется опасность распространения особо опасных природно-очаговых болезней из-за увеличения вероятности контакта человека с убитыми и ранеными на дорогах животными (бешенство, туляремия, лептоспироз и др.).

Опасность и риски гибели животных на автодорогах

Гибель животных под колесами автомашин – несравнимо более частое явление, наносящее существенный ущерб биоразнообразию и промысловой фауне. В США на дорогах ежегодно погибает около миллиона особей животных [17]. В Башкирии в 2011 г. на дорогах погибло более 300 лосей. Массовая гибель сайгаков (10% от всех случаев) имела место в Республике Калмыкия [6].

В Нижегородской области, где общая протяжённость автомобильных дорог составляет более 20 тыс. км, ежегодно гибнут тысячи особей животных, биоразнообразию наносится ущерб, а численность популяций сокращается [13].

Проблемы гибели животных на дорогах обсуждались на специальном симпозиуме, посвящённом экологии транспорта [14], а также на круглых столах «Охрана окружающей среды при строительстве линейных объектов...», организованных ГК «Автодор» в период 2011–2018 гг.

На европейских дорогах по данным журнала «Frontiers in Ecology and Environment» погибают десятки миллионов особей птиц и млекопитающих, в основном мелких (<https://plus-one.ru/ecology/2020/07/06/vosem-dikih-zhivotnyh-kotorye-chashche-vsego-gibnut-na-dorogah-rossii>).

Отечественная статистика о гибели млекопитающих на автодорогах и гибели людей в результате столкновения автомобилей

с животными в последние годы ведётся только в отдельных регионах дорожными службами и органами, уполномоченными в области охраны объектов животного мира.

Автодороги и сохранение биоразнообразия

Проблема сохранения биоразнообразия на международном уровне объявлена приоритетной [22]. Эти положения необходимо учитывать при проектировании и эксплуатации автодорог в регионах, где животные могут выступать и в качестве индикатора состояния их экосистем [23].

Для профилактических мероприятий на дорогах в отношении сохранения биоразнообразия необходимо ранжирование задач по объектам охраны: систематическим группам (копытные, хищные и т. д.), размерности (крупные, средние, мелкие), сезонной и межсезонной активности (наличие миграций), особенностям поведения (реакции на свет, шум и др.) и по степени редкости, научной и экономической ценности. Поэтому система защитных мер для животных должна быть дифференцирована в соответствии с этими задачами.

Главный ущерб от строительства дорог состоит во фрагментации участков обитания и изоляции популяций. Фрагментация среды может вести также к утрате ценных для существования вида территорий, например, тех, где происходит размножение, зимовка или летний нагул. Сезонные перемещения (миграции) особенно заметны у копытных животных. Возникает чрезвычайная ситуация и даже катастрофа, спровоцированная неправильными с экологической точки зрения решениями в проектировании и эксплуатации автодорог. Сезонные перемещения обычно имеют более или менее постоянные пути, что облегчает задачу проектировщиков. Однако у многих видов животных случаются и нерегулярные миграции.

Непосредственная гибель животных на дорогах лишь в очень редких случаях может угрожать существованию вида. Но именно эколого-политическое значение проблемы сохранения биоразнообразия не позволит рекомендовать автомобилистам не обращать внимания на массовый переход через дорогу лягушек, леммингов или сусликов и их возможную гибель. Дорожники всегда должны принимать меры к «бескровному» разрешению ситуации. С позиций биологической этики каждый вид животных самоценен и важен

для природы, но движение на автодороге не может быть регламентировано по скорости, интенсивности, действиям при появлении животных на дороге исключительно с позиций сохранения биоразнообразия.

Эколого-географические подходы к планированию зоозащитных и зоопропускных сооружений

Эколого-географические подходы, дифференцированные в отношении природных зон

и ландшафтов, способствуют снижению риска гибели животных на дорогах.

Ландшафтный подход. Воздействие автомобильных дорог на животных различно в разных природных зонах и ландшафтах. Так, планируемая ГК «Автодор» сеть скоростных дорог Европейской России охватывает три типа природных ландшафтов: лесной (лесная и лесостепная зона), открытый ландшафт (степи, пустыни) и горы. Для каждого из типов ландшафтов и природных зон можно рассмотреть группы видов животных, которым

Таблица / Table

Удельные показатели гибели животных на автодорогах лесной и степной зон Европейской России в тёплый сезон (с апреля по октябрь), особей на 100 км за сезон (наши оценки)
Specific indicators of animal deaths on roads of forest and steppe zones of the European Russia in the warm season (from April to October), individuals per 100 km per season (our estimates)

Систематическая группа позвоночных животных Systematic group of vertebrates	Федеральные и крупные межрегиональные трассы Federal and major inter-regional highways		Региональные и местные дороги с твёрдым покрытием Regional and local paved roads	
	в границах населённых пунктов in settlements	при пересечении природных ландшафтов at the intersection of natural landscapes	в границах населённых пунктов in settlements	при пересечении природных ландшафтов at the intersection of natural landscapes
Степная и лесостепная зона / Steppe and forest-steppe zone				
Земноводные Amphibia	0,2–0,3	0,5–1,0	0,3–0,5	1,5–3,0
Рептилии Reptile	0,001–0,002	0,01–0,02	0,002–0,003	0,03–0,05
Птицы / Birds	3,0–5,0	2,0–3,0	1,0–1,5	0,4–0,5
Млекопитающие, в т. ч. / Mammals, incl.:				
Кошки / Cats	2,5–3,0	0,3–0,5	2,0–2,5	0,3–0,5
Собаки / Dogs	0,4–0,5	0,3–0,4	0,4–0,5	0,2–0,3
Насекомоядные Insectivorous	0,1–0,2	0,5–1,0	0,2–0,5	0,5–1,5
Копытные / Ungulata	0,0001–0,0002	0,0002–0,0003	0,0001–0,0008	0,0003–0,0005
Куны / Mustelidae	0,001–0,003	0,002–0,003	0,001–0,003	0,003–0,005
Лисицы / Foxes	0,003–0,005	0,02–0,05	0,008–0,010	0,005–0,020
Лесная зона (широколиственные, хвойно-широколиственные и таёжные леса) Forest zone (deciduous, coniferous-deciduous and taiga forests)				
Земноводные Amphibia	0,2–0,3	0,5–1,0	0,3–0,5	1,5–3,0
Рептилии Reptile	0,002	0,005	0,002	0,07
Птицы / Birds	3,0–4,0	5,0–7,0	3,0–4,0	3,0–5,0
Млекопитающие, в т. ч. / Mammals, incl.:				
Кошки / Cats	2,5–3,0	0,3–0,5	2,0–2,5	0,3–0,5
Собаки / Dogs	0,4–0,5	0,3–0,4	0,4–0,5	0,2–0,3
Насекомоядные Insectivorous	0,8–1,5	1,5–2,5	0,5–0,6	1,0–1,5
Копытные / Ungulate	0,0001–0,0002	0,0003–0,0005	0,0001–0,0003	0,0004–0,0005
Куны / Mustelidae	0,001–0,002	0,003–0,005	0,001–0,003	0,005–0,007
Лисицы / Foxes	0,003–0,004	0,002–0,005	0,001–0,005	0,008–0,010

должен быть обеспечен и регламентирован безопасный пропуск через дороги (табл.), и выделить наиболее значимые биологические показатели в отношении безопасного сосуществования во фрагментированном автодорогами ландшафте. При этом уровни решения задач при проектировании зоопропускных сооружений будут разными. В значительной степени – это задача ландшафтного и территориального планирования в регионах и муниципальных образованиях. Конкретная привязка проектов в соответствии с местными реалиями строительства и локальным видовым составом фауны должна проводиться для каждого конкретного проектируемого отрезка дороги. Универсальными могут быть только проектные решения, а их характеристики индивидуальны для однотипных ландшафтов.

Уже на раннем этапе проектирования полезно учитывать экологический каркас и сеть местных, региональных и федеральных особо охраняемых природных территорий (ООПТ) [23] – заповедников, национальных парков, заказников, памятников природы. Практически все они могут рассматриваться как территории с высоким риском столкновения машины с животными.

На федеральном уровне формируется и законодательно закрепляется сеть ООПТ, списки редких и охраняемых животных, планируются маршруты дорог и их основные характеристики (мосты, предельные уклоны, ширина полотна, разделительные полосы и полосы отчуждения и т. п.). Именно на этом уровне могут быть приняты решения обойти какую-либо охраняемую территорию, изъять её часть на компенсационной основе для нужд строительства, строить дорогостоящую эстакаду через пойму реки, увеличить ширину полосы отвода дороги и др.

Если дорога разделяет местообитания отдельной популяции животных или отсекает их от ценных кормовых или репродукционных участков, то интенсивность перемещений животных через трассу может вырасти в несколько раз и увеличить риск гибели животных. В этих случаях надо решать вопрос о дополнительных мерах по сохранению популяции, например, создавать заказник на компенсационной основе. Главное – учёт требований к характерному пространству, минимум-ареалу для сохранения популяции, т. е. к требуемой площади для выживания, сохранения кормовой базы и воспроизводства. Для крупных копытных и хищных млекопитающих это

участки в десятки тысяч га. Но часто управление популяциями диких животных и выбор пространственных решений (задачи географии) могут быть более гибкими, чем изменение проектируемой трассы автодороги.

В практическом плане для решения этих проблем следует подготовить специальный справочник для проектировщиков и лиц, принимающих решения в дорожном строительстве, где были бы собраны результаты наблюдений за суточными, сезонными и межсезонными миграциями и пр. Особое значение в этом случае приобретают такие географические сведения, как особенности рельефа, наличие защитных качеств опушек леса, перелесков, просек, значение местной сети дорог в ориентации движения животных.

На региональном уровне следует систематизировать сбор данных о путях миграций и о случаях гибели животных на дорогах. Россия отстаёт от развитых стран в изучении закономерностей перемещения животных внутри участков обитания, что не способствует снижению риска транспортных аварий при столкновении с животными. В развитых странах карты мест, где вероятно появление крупных животных на дорогах, основаны на наблюдениях, сделанных на основании специальных многолетних исследований. Соответственно, проектирование скоростных дорог на территории Европейской России должно проводиться с максимальным учётом современных данных о миграциях и частоте перемещений животных и учётом мирового опыта.

В последние годы всероссийские учёты численности промысловой фауны восстановлены [24]. Однако эти данные не могут рассматриваться как единственная основа для оценки рисков и угроз безопасности на автодорогах, связанных с появлением на них животных (например, составления детальной карты рисков гибели животных на автодорогах). Целесообразно при создании таких «прогнозных» карт принять в качестве расчётной для прогноза численность животных в годы их максимального обилия и активных миграций.

Одни только показатели численности животных не могут повлиять на размеры и частоту размещения вдоль трассы зоозащитных и зоопропускных сооружений. С возрастанием численности многие виды животных, особенно копытные, начинают концентрироваться у естественных и искусственных преград, а у хищных млекопитающих к тому же происходит в определённые сезоны интенсивное расселение молодняка (медведи, волки, ку-

нии). Поэтому при разработке рекомендаций по снижению риска гибели животных на автодорогах важно ориентироваться на максимальные уровни их численности.

На региональном уровне также могут быть решены некоторые вопросы, связанные со спецификой размещения популяций животных в ландшафте, интенсивностью движения, частотой уборки снега на дорогах, расположением постов, с которых могла бы поступать информация об инцидентах с животными. Эти посты должны иметь соответствующие регламенты реагирования на случаи столкновения автомобилей с животными и гибелью последних на дорогах. Речь может идти и об оповещении, маркировке трассы, о информирующих надписях, о принятии мер по удалению и транспортировке погибших и раненых животных, оказавшихся на дороге. Природные условия России разнообразны, поэтому, наряду с унифицированными рекомендациями и регламентами, требуются уникальные нормативы и проектные решения.

Меры по снижению гибели животных на автодорогах

Разумное планирование прохождения автодороги зачастую может давать лучший эффект, чем дорогостоящие защитные и пропускные сооружения, оповещение, маркировка трассы. Например, простое замедление скорости машин с помощью специальных устройств на полотне дороги, планирование прямых просматриваемых участков с открытыми полосами отчуждения могут решить проблему безопасности там, где вероятность столкновения с животными особенно велика. Препятствование пересечению ими дороги заградительными сооружениями или разделительными полосами равносильно уничтожению популяции. Такова, например, ситуация с сайгаками при строительстве дорог в Саратовской, Волгоградской, Астраханской и Оренбургской областях и в Республике Калмыкия. Движения его стад хаотичны, так что планирование мест переходов возможно, но требует направляющих изгородей.

Чтобы смягчить неблагоприятное воздействие автодорог на животных применяются несколько типов технических сооружений: изгороди, подземные и надземные переходы, тоннели, насыпи, эстакады, специальные дорожные знаки, предупреждающие о возможной встрече с животными.

Поскольку строительство зоопереходов дорого, специалисты ищут другие методы: используют запаховые репелленты, ультразвук, освещение, проводят регуляцию численности, меняют растительность в полосе отчуждения [25].

Все подходы и методы, касающиеся эколого-географических аспектов, можно разделить на две группы: 1 – воздействие на водителей и организацию дорожного движения, и 2 – воздействие на поведение животных. К первой группе мер относят правильную планировку дорог, регуляцию скорости движения, использование света фар и сигналов, предупреждающие знаки, расчистку леса на полосах отчуждения. Вторая группа включает меры, позволяющие менять поведение животных, модификацию угодий вокруг дорог (выравнивание рельефа, создание преград и направляющих изгородей) [25].

Первая группа мер применяется почти повсеместно. Скоростные трассы наиболее опасны для животных. На них устанавливаются знаки, оповещающие водителей о возможном появлении животных на дороге. Действенность этих знаков и сама регуляция движения в пользу животных, как показывает практика, в России не эффективна. Однако в Швеции, Норвегии и Финляндии практика оповещения о возможности появления лосей и оленей действует эффективно, поскольку водители знают о штрафах за инцидент с животным.

Столкновения с животными и их гибель на сухих дорогах случаются вдвое чаще, чем на мокрых или заснеженных, поскольку водители при неблагоприятных условиях движения ведут машины с меньшей скоростью и более внимательны. Также риски снижаются, если использовать более эффективно свет фар, увеличивать освещённость дорог. Известно, что столкновения с лосями случались чаще именно в тёмное время суток. В местах переходов лосей предлагается убирать снежные валы вдоль дорог, которые мешают лосю перейти дорогу, а водителю – видеть лося на обочине.

Пространственные и технические решения зоозащитных сооружений

Ограждение автодорог. Строительство изгородей вдоль дорог для снижения уровня гибели животных эффективно. Однако на территории Аляски строительство изгородей пока считается слишком дорогим предприятием [26].

Использование изгородей и различных барьеров в сочетании с переходами может

предотвращать стихийные переходы животными дорог и направлять их к контролируемому переходу. Для этого изгороди должны быть достаточно длинными с обеих сторон, а для каждого вида животных необходимо подбирать свой тип перехода. По нашим наблюдениям ранее используемые для снегозащиты на открытых участках автотрасс заграждения, в холодный период могут для копытных играть роль зоозащитных сооружений и направляющей изгороди. Опыт зарубежных стран со сходными с Россией климатом и ландшафтами, показал, что установка электрических изгородей резко снижает частоту появления лосей на дорогах, однако не влияет на их численность. Лоси нередко перемещаются вдоль электрической изгороди более одного км, пока не находят в ней прохода. При всех достоинствах таких изгородей имеются и недостатки – они фрагментируют угодья. Другие виды животных (кабан, волк, барсук, лиса) пытаются преодолеть заграждение, не перепрыгивая через него, но подкапываясь. В связи с чем приходится проектировать устройства, препятствующие подкапыванию под изгороди.

По нашему мнению, длина ограждения вдоль дороги для изменения характера перемещений должна быть сопоставима с диаметром участка его обитания. Например, для лося он составляет около 5–6 км. Соответственно, примерно такой длины должны быть секции ограждения. Следуя вдоль них, лось должен найти проход, где он сможет пройти под дорогой. Есть виды животных, «характерное пространство» обитания которых больше. Например, у барсука диаметр участка бывает до 7 км, у рыси – до 14 км.

Высота ограждения автодороги, препятствующая проникновению животных на трассу, по принятым стандартам предусматривается до 2,7 м, что преграждает путь копытным и хищным животным в бесснежный период.

Создание выходов из зоны ограждения. Изгороди причиняют неудобства не только животным, но и людям – пешеходам, жителям окрестных деревень, туристам, так как нужны выходы из ограждённой зоны в виде ворот или специальных устройств. Например, «угловые проходы», где человек может пройти, а копытное животное не может, потому что неспособно так изогнуться. Использование выходов из ограждения с устройством напольного покрытия из труб оказывается не эффективным в условиях снежной зимы.

На практике даже при самом совершенном ограждении животные нередко оказываются

на дороге как в ловушке, между изгородами. Поэтому применяются различные устройства, позволяющие вызвать животное, выпустить его на волю. Простейшее – ворота, которые могут открываться и закрываться, например, снабжённые специальными пружинами.

Эффективными для защиты и снижения гибели животных на дорогах являются сооружения, имитирующие природные препятствия, например, искусственная горка, по которой животное может подняться от дороги, а потом спрыгнуть и оказаться за пределами ограждения. Для таёжных и горных территорий, чтобы предотвратить вскарабкивание медведей, обрывы снабжают козырьком. Подобные выходы делают часто, например, через каждые 300 м.

Переходы над дорогой. Влияние сети дорог и других линейных сооружений на диких животных столь значительно, что правительства многих стран стали выделять средства на сооружение переходов (над и под автомобильными дорогами) для диких животных. Ширина таких переходов может достигать 50 м, высота над дорогой – 8 м, общая длина – 200 м. Такие переходы могут служить местному населению и туристам, но главное – охотно используются животными. Так, в Бэнф Парк (Канада), территорию которого пересекает Трансканадское шоссе с интенсивностью движения почти 15 тыс. машин в день (растёт на 3% ежегодно), сооружено 13 переходов. Два из них – это мосты над ручьями, пять – трубы под шоссе, четыре бетонных перехода под шоссе и два шириной 50 м над шоссе [1].

Однако эффект от таких сооружений не выявлен. Требуются годы, прежде чем животные освоятся, привыкнут к искусственным переходам. Между тем, экспериментальные проекты чаще всего бывают краткосрочными. Проблема заключается и в том, что эффективность переходов оценивается применительно к перемещениям животных одного вида, тогда как весь фаунистический комплекс рассматриваемого района остаётся вне внимания. Некоторые отлично сделанные зоопереходы могут не использоваться животными, поскольку находятся вне области их обычных миграций [1, 2].

Наиболее экологичными на современном этапе признаны переходы над полотном дороги, когда сама дорога оказывается на десятки и сотни метров в тоннеле. Эффективность подобных переходов в Европе оценивается весьма высоко – 86% использования (79–97%), а стоимость превышает

ет несколько млн евро каждый. Поэтому решение об их строительстве должно приниматься лишь при отсутствии других решений. Учитывая протяжённость дорог в России и низкую численность животных, затевать подобное строительство целесообразно на кольцевых дорогах больших городов, или, если эти дороги пересекают важные ООПТ, вроде национального парка «Лосиный Остров» или на шоссе Санкт-Петербург – Москва при форсировании национального парка Валдайский.

Надземные переходы предназначаются для крупных млекопитающих (хищных и копытных). Их ширина колеблется от 30 до 200 м, хотя над самой дорогой переход может быть уже [6, 17]. Их часто называют «зелёными мостами», поскольку строители стараются придать им вид естественного ландшафта (насыпают почву, формируют микрорельеф, высаживают кусты и пр.). В Нидерландах, Германии и Франции часто ими пользуются косули [17].

Другой важный фактор – размер и форма перехода. Когда переход делают в форме песочных часов (т. е. узкая часть находится посередине, обычно над дорогой), это не влияет на поведение кабанов, но благородные олени пугаются, когда оказываются в узкой части перехода [4]. Его открытость может быть важнее, чем размеры. Переходы над Трансканадским шоссе (короткие, высокие и широкие) охотно используются медведями, волками, лосями и оленями. Но чёрные медведи и кагуары (*Felis concolor*) предпочитают более суженные [1].

Известно, что бурый медведь и волк чувствительны ко всему, что связано с человеком, особенно к дорогам с грунтовым покрытием [2]. Поэтому, чем естественнее переход, тем он более привлекателен для этих крупных хищников.

Опыт авторов говорит, что копытные неохотно используют дренажные сооружения под дорогами. Имеются наблюдения, что хищники могут устраивать здесь засады. Копытные чувствуют себя в большей опасности там, где узкий проход ограничивает возможность избежать нападения.

Растительность и ландшафты с убежищами, окружающие переходы, также играют важную роль в эффективности этих сооружений. Близость к местообитаниям, в которых можно найти убежище, очень важна для диких кошек (рысь, пума), но лоси и благородные олени, бурые медведи, наоборот, лучше используют переходы, удалённые от закрытых биотопов. Наличие растительности у входа делает его

эффективным для некоторых хищников, но копытные и бурые медведи, наоборот, предпочитают открытые подходы [5].

На использование переходов животными значительное влияние может оказывать одновременное использование этих переходов людьми [1]. Тогда конструкция перехода становится менее значимой. В малонаселённой местности конструкция переходов оказывается наиболее важным фактором, в некоторых странах для них используют поглощающие шум материалы [27–29].

Переходы под дорогой. Там, где дорога пересекает водные преграды или другие дороги, имеются переходы под дорогой – естественные или специально оборудованные. Переходы под дорогами с руслом используются всеми видами млекопитающих, особенно если они имеют большие размеры и тип эстакад.

Использование водотоков и лощин для организации зоопереходов под дорогами с позиций эколого-географического подхода наиболее эффективно, однако ставит перед проектировщиками, строителями и специалистами служб эксплуатации автодорог много специальных задач, поскольку должны быть совмещены пропуск воды, людей, плавающих средств, животных.

Детекторы появления и отпугивания животных. Современным, но дорогостоящим и пока недостаточно оценённым методом защиты животных может быть установка системы сенсоров, замечающих присутствие на дороге крупного животного. По сигналу с детекторов может включаться отпугивающие звуки, появится оповещение на табло об опасности и необходимости снизить скорость. Показано, что число происшествий, где есть детекторные системы, снижается на 87%. Их устанавливают в зоне возможного появления крупных млекопитающих на расстоянии 800–1600 м.

Заключение

Россия – страна с относительно слабо развитой транспортной инфраструктурой, низкой протяжённостью и плотностью автомобильных дорог с твёрдым покрытием – около 750 тыс. км и 55 км/1000 км² соответственно. В то же время она обладает крупными мало фрагментированными массивами дикой природы, формирующими Великий Евразийский природный массив – от Фенноскандии до Тихого океана. В естественных, аграрных и селитебных ландшафтах России высока численность животных, которые активно

перемещаются, особенно в тёплый сезон, и становятся жертвами дорожного движения. С позиций эколого-географического подхода все действия по снижению риска гибели животных на автодорогах складываются из оптимальных пространственных решений и обустройства новых трасс.

Наиболее эффективны, как показывает опыт, наддорожные переходы – «экодуки» и эстакады над ценными в природоохранном отношении участками трассы. Стандарт СТО Автодор 7.4-2016 «Требования к экодукам на автомобильных дорогах ...» [27], подготовленный с участием авторов, прошёл апробацию на строительстве «биоперехода» над Калужским шоссе.

В связи с расширением строительства скоростных автомобильных дорог, особенно в Европейской России, возникают потребности в оперативном использовании эколого-географической информации, позволяющей уже на этапах технико-экономического обоснования, стратегической экологической оценки, подготовки проектов и строительства снижать риски гибели животных на автодорогах. Среди таких первоочередных задач: создание справочника зооградительных и зоопропускных сооружений, используемых в мире как «наилучшие технологии»; создание зоогеографического справочника для проектировщиков, базы пространственно распределённых данных, карт и ГИС по составу, миграциям, особенностям размещения и рискам гибели животных на автодорогах; подготовка типовых решений, регионально адаптированных к конкретным зонам, ландшафтам и комплексам активно перемещающихся животных разных систематических и размерных групп; разработка регламентов проектирования, строительства и эксплуатации автодорог в границах ООПТ.

Исследования поддержаны темой государственного задания Института географии РАН № FMGE-2019_0007.

References

1. Clevenger A.P., Waltho N. Factors influencing the effectiveness of wildlife underpasses in Banff National Park, Alberta, Canada // *Conservation Biology*. 2000. V. 14. P. 47–56. doi: 10.1046/j.1523-1739.2000.00099-085.x
2. Clevenger A.P., Chruszcz B., Gunson K. Drainage culverts as habitat linkages and factors affecting passage by mammals // *Journal of Applied Ecology*. 2001. V. 38. P. 1340–1349. doi: 10.1046/j.0021-8901.2001.00678.x

3. Clevenger A.P., Waltho N. Performance indices to identify attributes of highway crossing structures facilitating movement of large mammals // *Biological Conservation*. 2005. V. 121. P. 453–464. doi: 10.1016/j.biocon.2004.04.025

4. Feldhamer G.A., Gates J.E., Harman D.M., Lorange A.J., Dixon K.R. Effects of interstate highway fencing on white-tailed deer activity // *Journal of Wildlife Management*. 1986. V. 50. P. 497–503.

5. Rodriguez A., Crema G., Delibes M. Use of non-wildlife passages across a high-speed railway by terrestrial vertebrates // *Journal of Applied Ecology*. 1996. V. 33. P. 1527–1540.

6. Baskin L.M., Okhlopov I.M. Protection of large mammals from industrial threats. Moskva: Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2012. 201 p. (in Russian).

7. Golovkina E.K., Ponomarev V.A. The death of carnivores on the roads of the non-chernozem zone of Russia [Internet resource] http://www.rusnauka.com/6_PNI_2011/Biologia/7_80294.doc.htm (Accessed: 15.12.2020) (in Russian).

8. Kukhta A.E., Moskvitin S.S. The death of birds on the roads in the vicinity of Tomsk // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2012. No. 1 (17). P. 85–93 (in Russian).

9. Khokhlov A.N. The death of birds on the highways of Stavropol // *Little-studied birds of the North Caucasus*. Stavropol: Severo-Kavkazskoe otdelenie. VOO AN SSSR, 1990. 241 p. (in Russian).

10. Chuykova L.Yu. Assessment of the scale of animal deaths on inter-urban highways of the Astrakhan region // *Problemy regionalnoy ekologii. Estestvennye nauki*. 2010. No. 2 (31). P. 66–74 (in Russian).

11. Shevtsov A.S., Khokhlov A.N., Ilyukh M.P. Elimination of animals on the highways of the Central Pre-Caucasus // *Vestnik Stavropolskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2011. V. 74. P. 115–122 (in Russian).

12. Shevtsov A.S., Khokhlov A.N., Ilyukh M.P., Lotiev K.Yu. Elimination of amphibians and reptiles on the roads: creative and methodological aspects of the problem // *Fauna Stavropolya*. 2011. V. 15. P. 114–118 (in Russian).

13. Assessment of animal deaths on the roads of Nizhny Novgorod region in 2009–2011 [Internet resource] http://www.zoo-avto.ru/otsenka_gibeli_zhivotnyih.html (Accessed: 15.12.2020).

14. Road ecology of the XXI century: Proceedings of the International scientific and practical symposium / Ed. O.V. Skvortsova. Voronezh: Voronezhskiy gosudarstvennyy universitet, 2000. 356 p. (in Russian).

15. Environmental policy of the State company “Russian roads” for the period up to 2030. Moskva: Avtodor, 2015. 93 p. (in Russian)

16. Tishkov A.A., Baskin L.M., Okhlopov I.M. Mammals and man-made environment protection of large mammals from industrial threats. Moskva: Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2012. P. 3–14 (in Russian).

17. Glista D.J., DeVault T.L., DeWoody J.A. A review of mitigation measures for reducing wildlife mortality on roadways // *Landscape and Urban Planning*. 2009. V. 91. P. 1–7. doi: 10.1016/j.landurbplan.2008.11.001
18. Kotlyakov V.M., Tishkov A.A. Strategy of sustainable development of Russia in the early 21st century: innovative vectors and place of geographical forecast // *Innovatsii*. 2009. No. 9. P. 74–81 (in Russian).
19. Groot Briunderink G.W.T.A., Hazebroek E. Ungulate traffic collisions in Europe // *Conservation Biology*. 1996. V. 10. P. 1059–1067. doi: 10.1046/j.1523-1739.1996.10041059.x
20. Haikonen H. Deer-vehicle crashes extensive peak at 1 hour after sunset // *American Journal of Preventive Medicine*. 2001. V. 21. No. 3. P. 209–213. doi: 10.1016/s0749-3797(01)00352-x
21. Zhorov D.G., Sidorovich A.A. The death of mammals on the roads of Belarus. 2012 [Internet resource] <https://elib.bsu.by/handle/123456789/103032?mode=full> (Accessed: 15.12.2020).
22. Ivanov A.I. The use of living organisms of various taxonomic groups for bioindication of states // *Theoretical and Applied Ecology*. 2007. No. 2. P. 73–78 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2007-2-073-78
23. Sobolev N.A. Ecological framework of Russia. Indicative scheme / Ed. A.A. Tishkov. Moskva: Institut geografii RAN, 2015. 16 p. (in Russian).
24. The state of hunting resources in the Russian Federation in 2008–2013. Information and analytical materials // *Hunting animals of Russia (biology, protection, resource science, rational use)*. V. 11. Moskva: Fizicheskaya kultura, 2014. 219 p. (in Russian).
25. Dodd Jr.C.K., Barichivich W.J., Smith L.L. Effectiveness of a barrier wall and culverts in reducing wildlife mortality on a heavily traveled highway in Florida // *Biological Conservation*. 2004. V. 118. P. 619–631. doi: 10.1016/j.biocon.2003.10.011
26. Garrett L.C., Conway G.A. Characteristics of moose-vehicle collisions in Anchorage, Alaska, 1991–1995 // *Journal of Safety Research*. 1999. V. 30. P. 219–223. doi: 10.1016/S0022-4375(99)00017-1
27. Requirements for ecoduks (environmental transition) on the roads of the state company “Avtodor Standard of the State company “Avtodor”. STO 7-4-2016. Moskva: OOO “Upravlenie inzhenernykh rabot”, 2016. 24 p. (in Russian).

Экологические аспекты загрязнения рекреационных территорий экскрементами животных

© 2022. И. Н. Лыков¹, к. м. н., д. б. н., профессор, научный руководитель,
С. А. Кусачева², к. б. н., доцент,

В. К. Ильин³, д. м. н., профессор, зав. отделом,

¹Калужский государственный университет им. К. Э. Циолковского,
248023, Россия, г. Калуга, ул. Степана Разина, д. 26,

²Московский государственный технический университет
имени Н. Э. Баумана, Калужский филиал,
248000, Россия, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2,

³Государственный научный центр Российской Федерации –
Институт медико-биологических проблем РАН,
123007, Россия, г. Москва, Хорошёвское шоссе, д. 76а, стр. 4,

e-mail: linprof47@yandex.ru, Safronova2@mail.ru, Plyin2@imbp.ru

Накопление собачьих фекалий на городских улицах и зонах отдыха из-за привычки владельцев собак не убирать собачьи экскременты может представлять серьезную экологическую проблему и негативно влиять на здоровье людей, в частности, из-за содержания кишечных нематод и микроорганизмов, которые являются патогенными для человека и животных. В городской среде создаются благоприятные условия для заражения людей и животных, контактирующих с загрязнённой почвой и песком в песочницах. Цель исследования состояла в том, чтобы оценить масштабы паразитарного и микробного загрязнения почв и песочниц, расположенных в жилых массивах г. Калуги (Россия). За последние 19 лет в г. Калуге наблюдается увеличение численности кошек (на 15060 особей) и собак (на 26550 особей), которые являются переносчиками токсокар. Нами исследованы 180 проб почв и песка в различных районах города. Загрязнение почв и песка яйцами *Toxocara* отмечено в районах с высокой плотностью населения, включая игровые площадки и территории детских садов. Процент загрязнённости почв бульваров яйцами *Toxocara* в 4,9 раза превышает загрязнённость песочниц и в 1,9 раза – загрязнённость газонов. Наиболее часто из почв газонов и бульваров высеивали плесневые грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor*, *Fusarium*, *Cladosporium*, *Candida*, *Alternaria* и *Rhizopus*. Бактериальная микробиота представлена *Clostridium*, *Enterococcus*, *Enterobacteriaceae*, *Salmonella* и *Micrococcus*. Среднее количество микроорганизмов, выделяемых из образцов почвы и песка, варьировало в интервале от 1,5 до 3,0 млн КОЕ в 1 г. Выявлено присутствие в атмосфере различных районов города микрококков и спор грибов рода *Cladosporium*, характерных для микробиома собачьих фекалий. Это может быть связано с загрязнением территории города фекалиями собак, являющихся одним из источников бактериального загрязнения атмосферы.

Ключевые слова: домашние животные, зоны отдыха, экскременты, токсокары, бактериальное загрязнение.

Ecological aspects of contamination of recreational areas with animal excrement

© 2022. I. N. Lykov¹ ORCID: 0000-0002-5326-0442[†]

S. A. Kusacheva² ORCID: 0000-0002-5392-1597[†]

V. K. Plyin³ ORCID: 0000-0003-3896-5003[†]

¹Kaluga State University named after K. E. Tsiolkovsky,
26, Stepana Razina St., Kaluga, Russia, 248023,

²Bauman Moscow State Technical University (Kaluga branch),
2, Bazhenova St., Kaluga, Russia, 248000,

³State Scientific Center of the Russian Federation-Institute
of Medical and Biological Problems of the Russian Academy of Sciences,
76A, building 4, Khoroshevskoe Highway, Moscow, Russia, 123007,
e-mail: linprof47@yandex.ru, Safronova2@mail.ru, Plyin2@imbp.ru

The accumulation of dog feces on city streets and recreation due to the habit of dog owners not to clean dog excrement can be a serious environmental problem and adversely affect public health. Dog feces contain intestinal nematodes and microorganisms that are pathogenic to humans and animals. In an urban environment, favorable conditions are created for the infection of people and animals in contact with contaminated soil and sand in sandboxes. The purpose of this study was to assess the extent of parasitic and microbial contamination of soils and sandboxes located in residential areas of the city of Kaluga (Russia). Over the past 19 years, there has been an increase in the number of cats (by 15,060 individuals) and dogs (by 26,550 individuals) in the city of Kaluga, which are carriers of *Toxocara*. We have studied 180 soil and sand samples in various areas of the city. The pollution of soil and sand with *Toxocara* eggs has been reported in areas with high population density, including playgrounds and kindergarten areas. The percentage of soil pollution of the boulevards by *Toxocara* eggs is 4.9 times higher than the pollution of sandboxes and 1.9 times higher than the pollution of lawns. Most often, mold fungi of the genera *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor*, *Fusarium*, *Cladosporium*, *Candida*, *Alternaria*, and *Rhizopus* were sown from the soils of lawns and boulevards. Bacterial microflora is represented by *Clostridium*, *Enterococcus*, *Enterobacteriaceae*, *Salmonella* and *Micrococcus*. The average number of microorganisms isolated from soil and sand samples varied in the range from 1.5 to 3.0 million CFU per 1 g. The presence of micrococci and spores of the cladosporium fungi characteristic of canine feces microbiome was revealed in the atmosphere of various districts of the city. This may be due to contamination of the city territory with feces of dogs, which are one of the sources of bacterial pollution of the atmosphere.

Keywords: domestic animals, recreation, excrement, toxocara, bacterial contamination.

Кошки и собаки являются носителями многих зоонозных паразитов, которые представляют потенциальную угрозу для здоровья человека. Наиболее распространённым гельминтозом человека является токсокароз. Основными переносчиками токсокар (*Toxocara canis*) являются собаки. В меньшей степени это относится к кошкам, которые переносят *Toxocara cati*. Почва считается основным источником передачи токсокар людям. С ростом популяции собак и кошек загрязнению почвы яйцами токсокар подвергаются городские улицы, дворы и детские площадки [1, 2].

Почвы городской среды, а также детские песочницы и игровые площадки постепенно становятся накопительными резервуарами для различных микроорганизмов (МО) и яиц гельминтов, выделяемых с фекалиями домашних животных [3, 4]. Эти резервуары являются благоприятной средой для размножения потенциально патогенных МО благодаря присутствию органических веществ и активному поглощению влаги [5].

Присутствие яиц или личинок гельминтов в загрязнённой почве играет решающую роль среди различных путей передачи кишечных нематод как человеку, так и животным [1, 6]. Кроме того, с фекалиями животных в почву попадают условно-патогенные и патогенные МО. Поэтому паразитарному и бактериальному загрязнению в наибольшей степени подвержены почва и песок в местах, доступных для собак и кошек [2, 3, 7, 8].

Фекалии собак могут содержать различные типы МО, потенциально патогенные для человека. Среди потенциально опасных МО, заселяющих городские почвы и детские песочницы с экскрементами животных, следует выделить кишечную микробиоту, плесневые грибы и клостридии [8, 9]. В 1 г фекалий собаки содер-

жится до 23 млн различных МО, которые могут серьёзно влиять на здоровье людей. Поэтому увеличение количества домашних животных, оставляющих экскременты в почве, детских песочницах и в зонах отдыха, представляет серьёзную эпидемиологическую угрозу.

В особой зоне риска находятся дети, которые в меньшей степени соблюдают правила личной гигиены, а в процессе игры могут заглатывать частицы почвы или песка (геофагия) [10, 11]. Дети любят играть в песочницах, что помогает им развивать моторные и социальные навыки. Поскольку летом дети проводят больше всего времени на улице, риск заражения может возрасти за счёт более высокого уровня загрязнения окружающей среды (ОС) инвазивными формами паразитов.

Особенностью собачьих и кошачьих фекалий, в отличие от травоядных животных, является длительное сохранение в ОС. Собачьим отходам может потребоваться год и более, чтобы полностью разложиться. Не собранные и не утилизированные фекалии собак во время таяния снега или после дождя попадают в городские ливневые стоки, а затем в подземные и поверхностные воды. В 1991 г. Европейское Агентство по охране ОС назвало собачий мусор неточечным источником загрязнения, наряду с пестицидами и другими экотоксикантами.

Целью настоящего исследования явилось изучение паразитарного и микробного загрязнения почв и песочниц, расположенных в жилых массивах г. Калуги (Россия).

Объекты и методы исследования

Исследовано 60 образцов почвы газонов, 60 образцов почвы внутридворовых террито-

Результаты и обсуждение

рий и 60 образцов песка из песочниц в различных районах г. Калуги. Образцы отбирали в период с апреля по октябрь в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.4.02-2017 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа». Гельминтологическое исследование осуществляли в соответствии с МУК 4.2.2661-10 «Методы санитарно-паразитологических исследований» (утверждены Главным государственным санитарным врачом РФ 23 июля 2010 г.).

Микробиологическое исследование почвы и песка, а также идентификацию выделенных МО проводили в соответствии с МУК 4.2.2661-10 по санитарно-микробиологическому исследованию почвы. Плесневые грибы выращивали на средах Плоскирева и Сабуро. Таксономическую идентификацию плесневых грибов проводили с учётом морфологических характеристик вегетативного мицелия и репродуктивных структур.

Для количественной оценки популяции домашних животных в городе был использован специально разработанный инструментарий – анкета для опроса населения г. Калуги. За 19 лет было опрошено 4500 человек в возрасте старше 16 лет.

Статистическую обработку результатов исследования и расчёт ошибки средней арифметической проводили с помощью инструментов Microsoft Excel.

Результаты анкетирования показывают тенденцию увеличения количества семей, имеющих домашних животных. Причём большинство семей предпочитает содержать в основном кошек и собак, а меньший интерес проявляют к мелким животным (в основном грызунам) и рыбам (рис. 1).

Около 5% семей имеют по 2–3 особи животных. Большинство респондентов предпочитает собак средних и мелких пород.

За последние 19 лет количество кошек и собак в семьях горожан увеличилось, соответственно, на 15060 и 26550 особей. При этом численность кошек в 2019 г. составила 148060 особей, а собак – 107050 особей (рис. 2).

Количество бездомных животных ежегодно уменьшается и в 2019 г. составило не более 0,5% от общего количества домашних кошек и собак.

Более 70% кошек регулярно покидают квартиры для самостоятельных прогулок во дворах. Собак жители выгуливают по несколько раз в день в скверах, на газонах вдоль улиц и на бульварах. Во время прогулок собаки ежегодно оставляют на газонах города от 5 до 8 кг фекалий и от 18 до 21 л мочи на 1 жителя. Поэтому загрязнение городской среды собачьими экскрементами и мочой становится растущей медико-экологической проблемой.

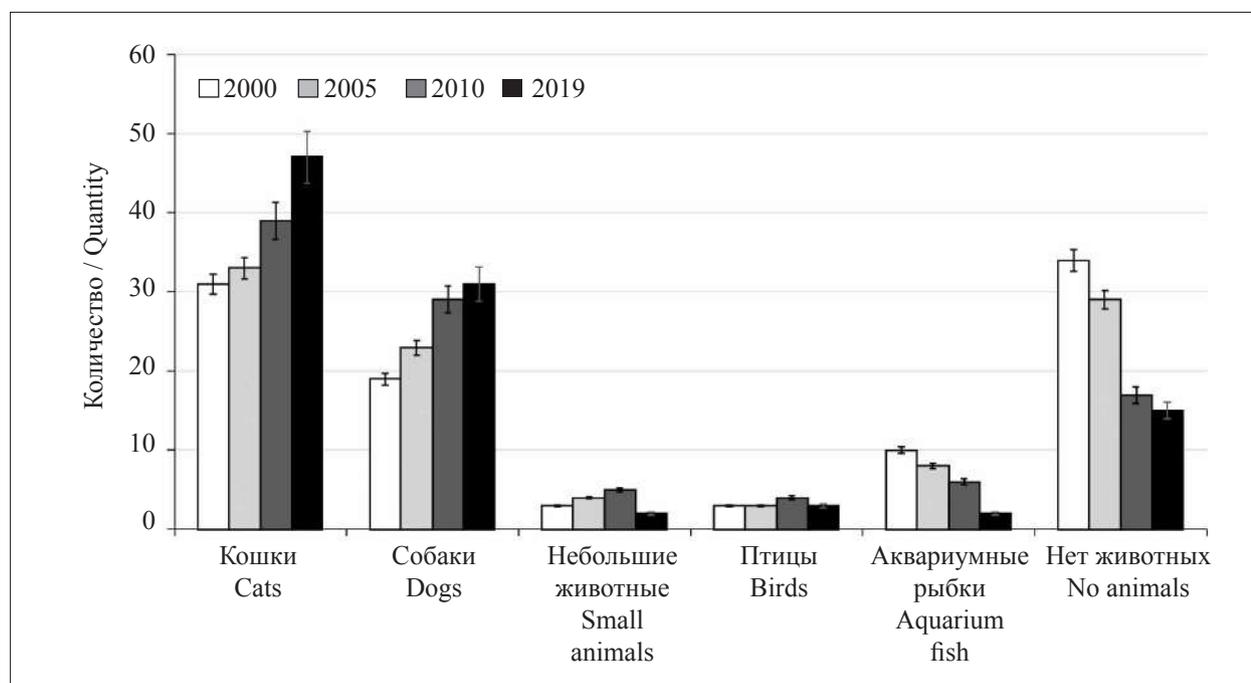


Рис. 1. Динамика численности домашних животных у жителей г. Калуги
 Fig. 1. The dynamics of the number of pets among residents of the city of Kaluga

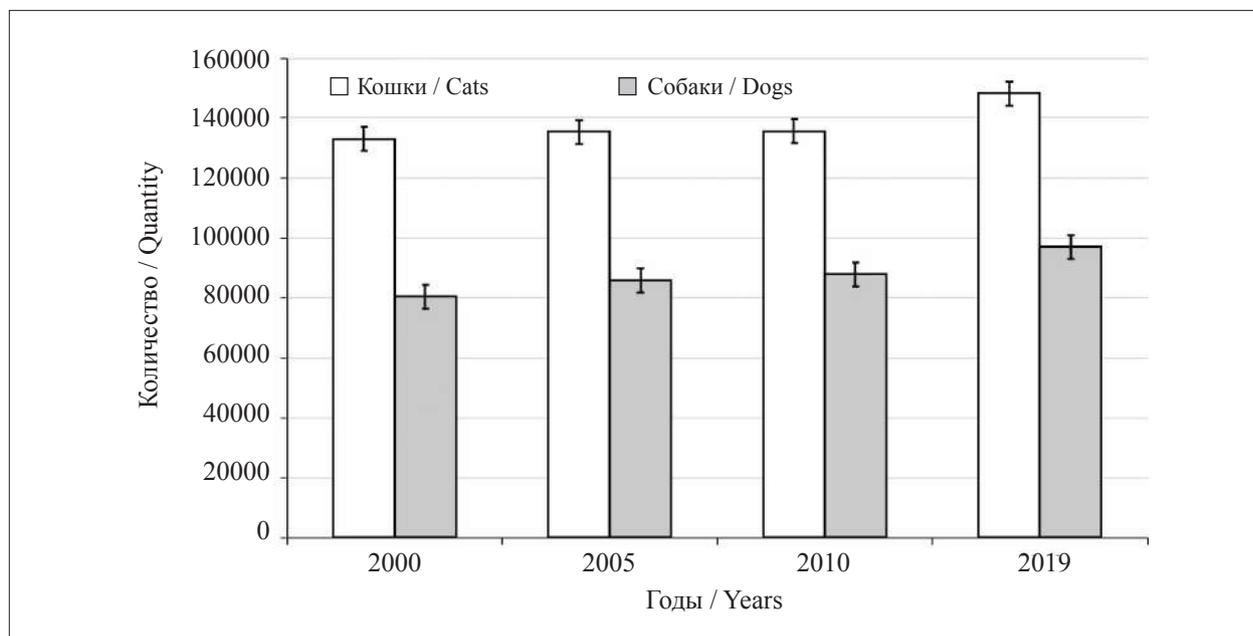


Рис. 2. Динамика численности кошек и собак в г. Калуге
Fig. 2. The dynamics of the number of cats and dogs in the city of Kaluga

Наиболее интенсивное паразитарное загрязнение почв и песка регистрируется в районах с высокой плотностью населения, включая игровые площадки и территории детских садов. Чаще всего токсокары присутствовали в почвах бульваров и газонов (рис. 3).

В целом, вероятность загрязнения почвы и песка яйцами *Toxocara* в исследуемых районах города была значительно выше в апреле – мае и в сентябре – октябре. Это, вероятно, связано с более прохладной и влажной погодой в это время года, что может способствовать выживанию яиц *Toxocara*. В летнее время воздействие солнечного света, высыхание почвы и песка являются важными причинами снижения паразитарного загрязнения.

Установлено, что частота обнаружения яиц токсокар в почвах бульваров в 4,9 раза превышает частоту присутствия яиц токсокар в песочницах и в 1,9 раза – в почве газонов. Среди исследованных участков песок в детских песочницах и почвы внутридворовых территорий реже инфицируются яйцами токсокар. Это может быть связано со стремлением жителей выгуливать собак за пределами своего двора и некоторой территориальной изолированностью детских песочниц.

Таким образом, почва жилого фонда и песок детских игровых площадок представляют опасность заражения населения города яйцами токсокар. Об этом свидетельствует тот факт, что в структуре гельминтозов токсокароз

занимает третье место по распространённости среди жителей г. Калуги. Уровень заболеваемости этой инвазией ежегодно увеличивается (рис. 4).

Такое положение, на наш взгляд, является следствием увеличения численности собак и кошек, несоблюдения правил их содержания, отсутствия средств дезинвазии экскрементов, что приводит к более интенсивной циркуляции возбудителя. Это согласуется с данными других авторов [12, 13].

Низкий процент обнаружения яиц *Toxocara* или их отсутствие не исключают возможности присутствия других МО. В образцах почв газонов внутридворовых территорий и в образцах песка из песочниц присутствует большое количество разнообразных видов МО. Плесневые грибы, выделенные из образцов почв, представлены родами *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor*, *Fusarium*, *Cladosporium*, *Candida*, *Alternaria* и *Rhizopus*. В течение всего периода наблюдений наиболее часто из почв газонов и бульваров высевали грибы родов *Aspergillus* и *Penicillium* (рис. 5).

В летние месяцы увеличивалось количество *Cladosporium*. Эти МО присутствуют также и в микробиоме собачьих экскрементов, что отмечается в исследованиях различных авторов [14, 15]. В образцах песка из песочниц чаще всего присутствовали плесневые грибы родов *Penicillium*, *Fusarium*, *Aspergillus* и *Alternaria* в количестве от 10000 до

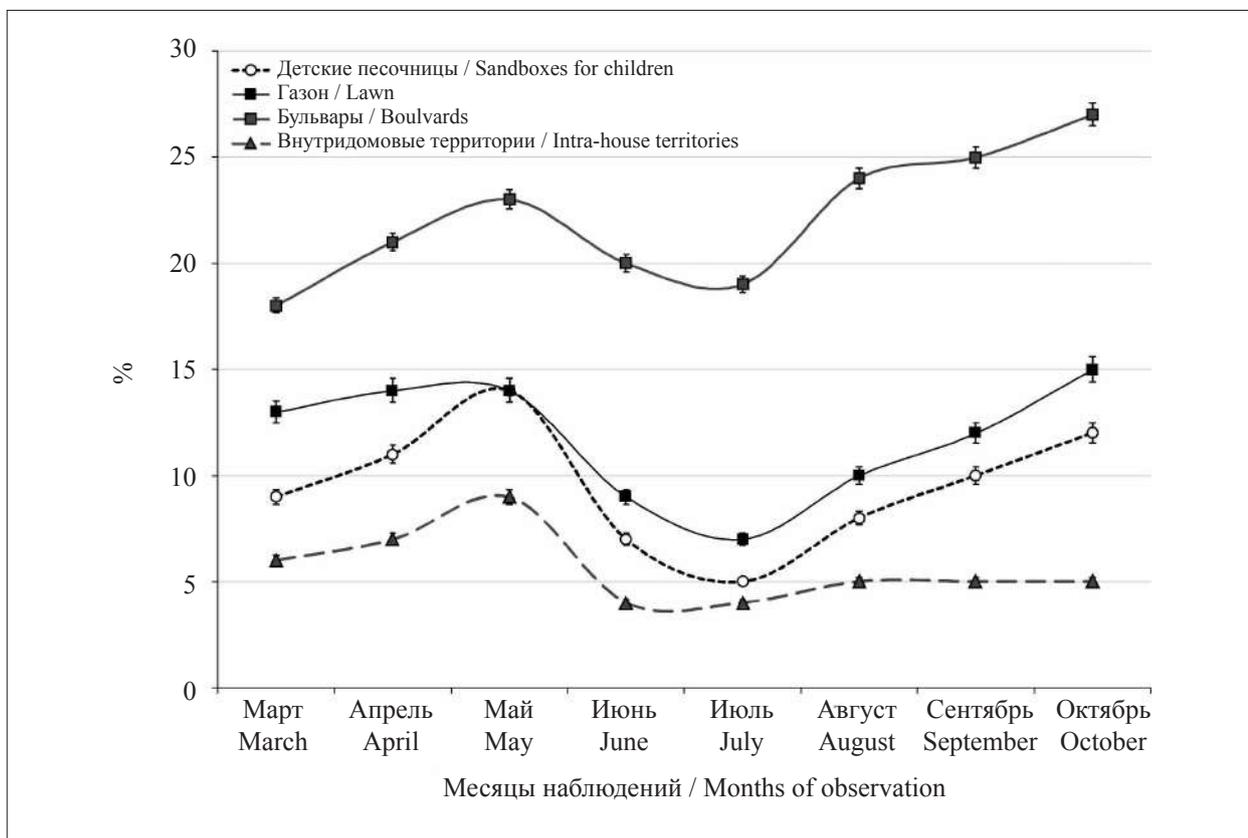


Рис. 3. Частота выявления (% от общего количества объектов исследования) загрязнённости почв и детских песочниц яйцами *Toxocara*
Fig. 3. The frequency of detection (% of the total number of research objects) of contamination of soil and children’s sandboxes with *Toxocara* eggs

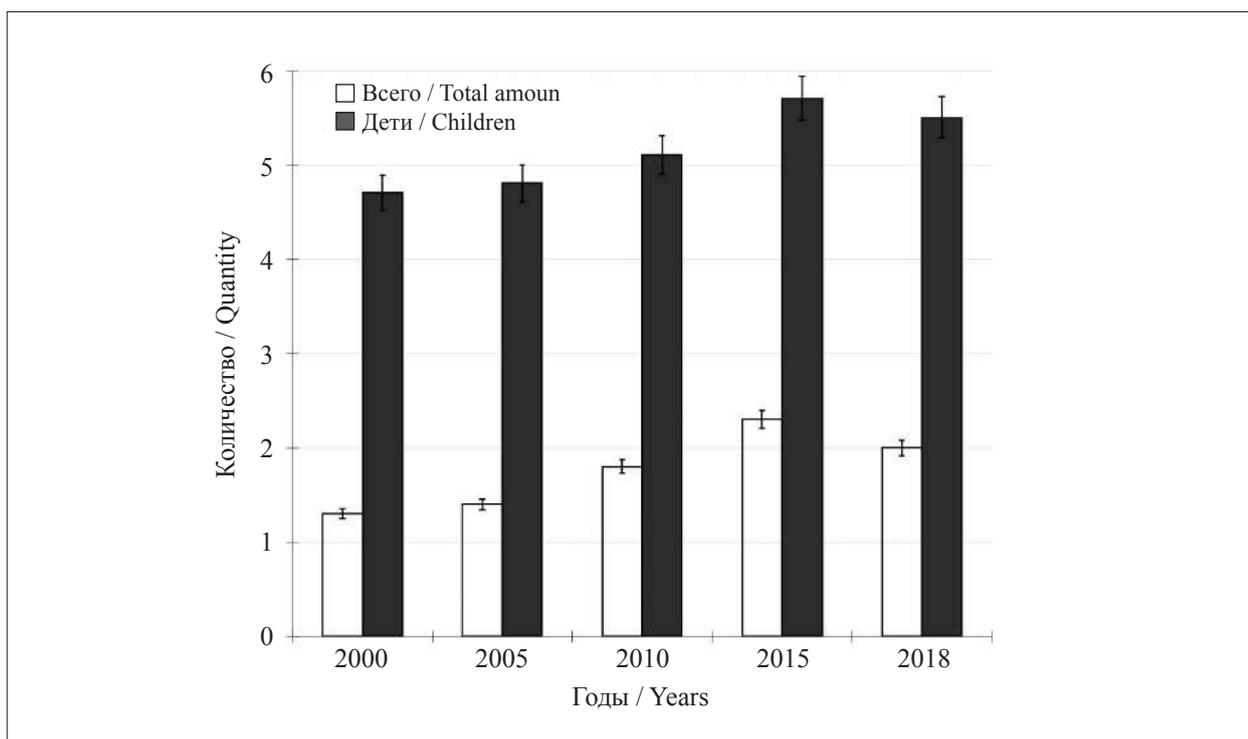


Рис. 4. Заболеваемость токсокарозом в г. Калуге на 100 тысяч населения
Fig. 4. The incidence of toxocarosis in the city of Kaluga per 100 thousand population

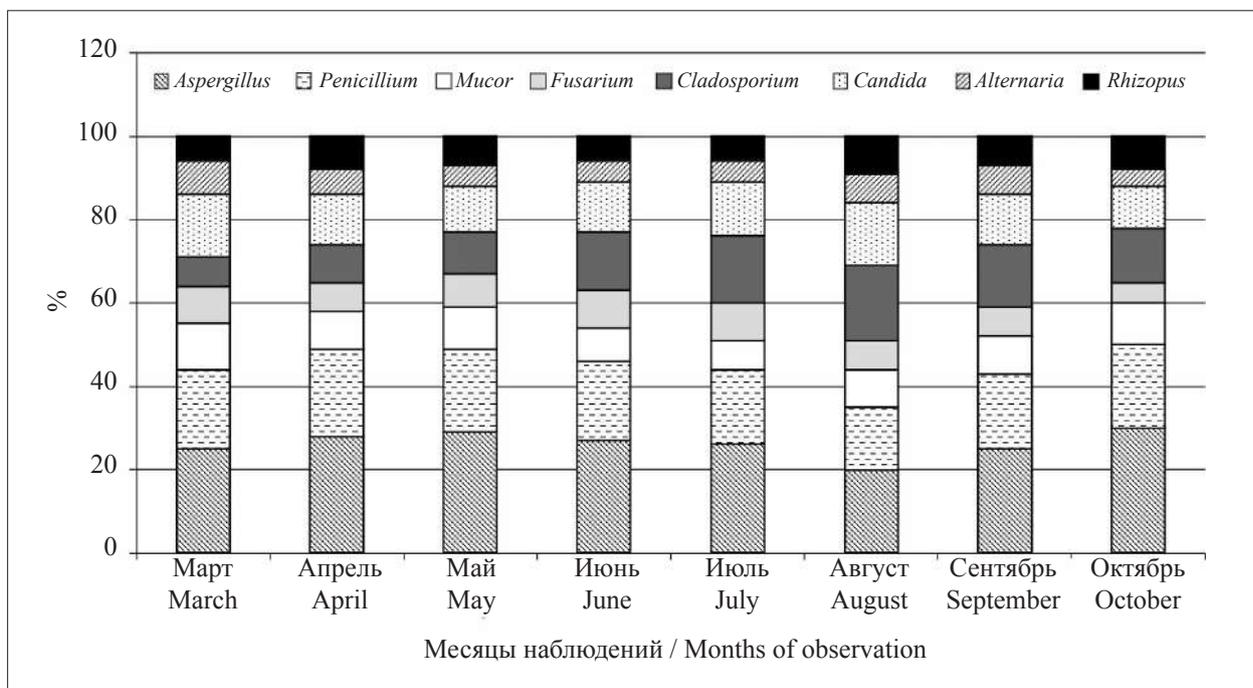


Рис. 5. Плесневые грибы (% от общего количества выделенных микроорганизмов) в почвах и песочницах города
Fig. 5. Mold fungi (% of the total number of isolated microorganisms) in the soil and sandboxes of the city

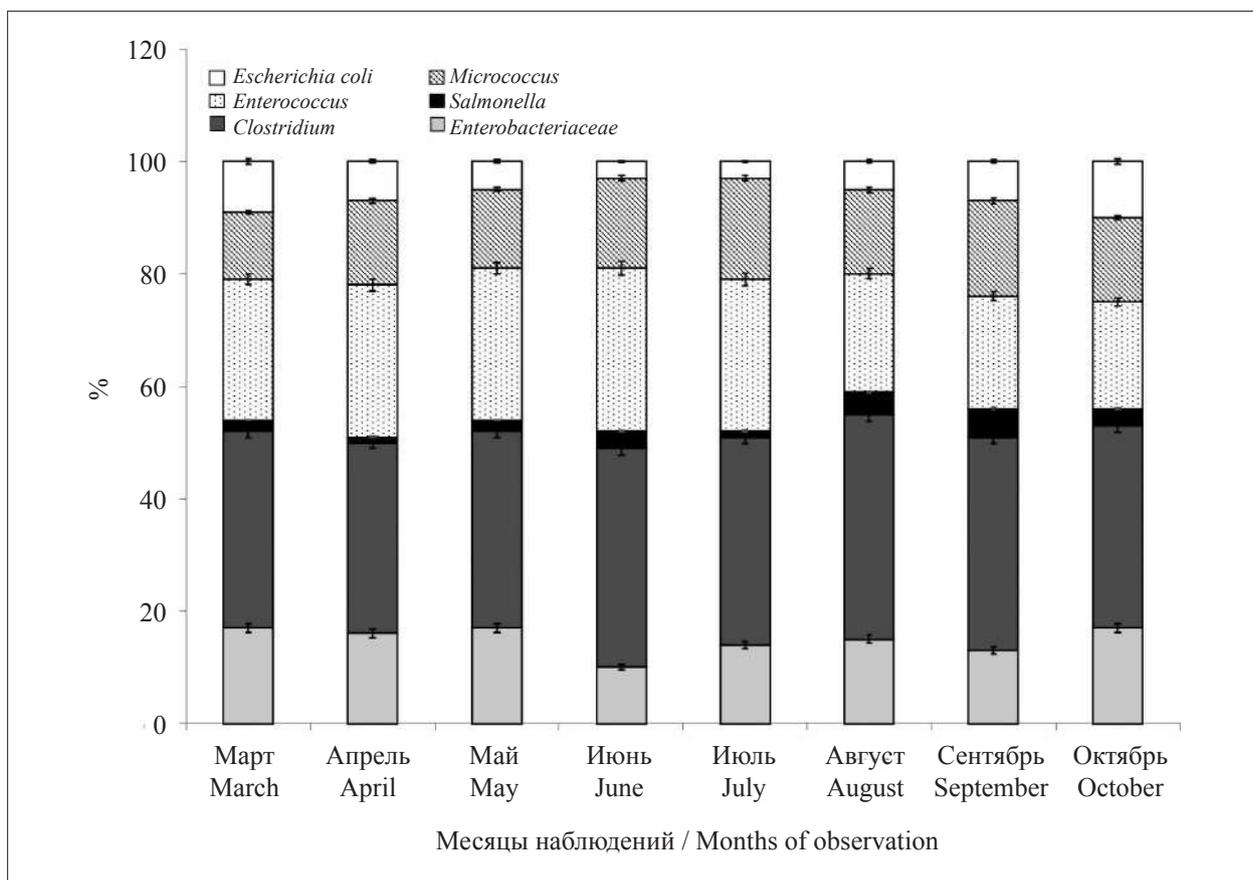


Рис. 6. Бактериальная загрязнённость почв и песочниц города (% от общего количества выделенных микроорганизмов)
Fig. 6. Bacterial contamination of soil and sandboxes of the city (% of the total number of isolated microorganisms)

23000 КОЕ/г. Образцы почвы и песка подвержены различной степени бактериального загрязнения. В них в различные сезоны года доминировали *Clostridium*, *Enterococcus* и *Enterobacteriaceae* (рис. 6).

Все пробы почв внутридворовых территорий содержали кишечную палочку. Результаты количественного определения показали, что коли-индекс составляет от 15 до 20. По категории загрязнения и степени эпидемической опасности почвы внутридворовых территорий относятся к умеренно опасным и опасным.

В песке во всех обследованных детских песочницах доминировали *Clostridium* и *Enterococcus*. Представители родов *Enterobacteriaceae* и *Micrococcus* присутствовали в 25% песочниц, а *Escherichia coli* – в 7% песочниц (коли-индекс от 2 до 5). Патогенные бактерии рода *Salmonella* присутствовали в песке 3 детских песочниц.

Из общего количества *Clostridium* в 62% песочниц идентифицировали *C. perfringens*, а в 38% – *C. perfringens* и *C. difficile*. Эти МО часто обнаруживаются в экскрементах животных. Поэтому их обнаружение в детских песочницах представляет большую опасность. *C. perfringens*, попав в тонкую кишку, выделяет токсин, который часто вызывает различные расстройства, включая гастроэнтерит и диарею. Спектр негативного воздействия *C. difficile* на организм человека, особенно детей, варьирует от лёгкой диареи до угрожающего жизни воспаления толстого кишечника. Возбудители распространяются через грязные руки и в результате геофагии.

Среднее количество МО, выделяемых из образцов почвы, варьировало в интервале от 1,5 до 3,0 млн КОЕ в 1 г. Общее микробное число песка детских песочниц находилось в интервале от 1,5 до 2,0 млн КОЕ в 1 г.

Микробное загрязнение почв города влияет на микробный пейзаж городской атмосферы. В атмосфере различных районов города отмечен высокий процент присутствия спор грибов рода *Cladosporium*. По нашему мнению, а также мнению других авторов [14–16] это может быть связано с загрязнением территории города фекалиями домашних животных с последующей миграцией МО в атмосферу.

Взятые вместе, эти данные предполагают потенциальную роль кошек и собак как важных источников паразитарного и бактериального загрязнения ОС, и связанных с ними инфекционных заболеваний человека.

Выводы

1. Оценены масштабы паразитарного и микробного загрязнения почв и песочниц, расположенных в жилых массивах г. Калуги. Показан высокий уровень заражённости фекалий собак яйцами *Toxocara canis*.

2. За последние 19 лет в г. Калуге наблюдается увеличение численности кошек (на 15060 особей) и собак (на 26550 особей), которые являются переносчиками токсокар.

3. Частота обнаружения яиц токсокар в почвах бульваров в 4,9 раза превышает частоту присутствия яиц токсокар в песочницах и в 1,9 раза – в почве газонов. Большая численность собак в г. Калуге, несоблюдение правил их содержания, бесконтрольный выгул и низкий уровень дегельминтизации приводят к контаминации яйцами *Toxocara canis* почв рекреационных территорий.

4. В образцах песка из песочниц присутствовали плесневые грибы родов *Penicillium*, *Fusarium*, *Aspergillus* и *Alternaria* в количестве от 10000 до 23000 КОЕ/г.

5. В различные сезоны года в пробах почв и песка доминировали *Clostridium*, *Enterococcus* и *Enterobacteriaceae*. Коли-индекс почв внутридворовых территорий варьировал от 15 до 20, что позволяет отнести почвы к умеренно опасным и опасным.

6. Количество микроорганизмов, выделяемых из образцов почвы, варьировало в интервале от 1,5 до 3,0 млн КОЕ в 1 г. Общее микробное число песка детских песочниц находилось в интервале от 1,5 до 2,0 млн КОЕ в 1 г.

7. В атмосфере различных районов города отмечен высокий процент присутствия микробов и спор грибов рода *Cladosporium*, что может быть связано с загрязнением территории города фекалиями собак и кошек.

References

1. Traversa D., Frangipani D., Regalbono A., Di Cesare A., La Torre F., Drake J., Pietrobeli M. Environmental contamination by canine geohelminths // *Parasites & Vectors*. 2014. V. 7 (67). P. 2–9. doi: 10.1186/1756-3305-7-67
2. Bozhko G.G., Maslennikova L.A., Goncharova T.A., Nadelyaev V.E. Occurrence of toxocar eggs in city sandboxes // *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya: Elektronnyy nauchnyy zhurnal*. 2016. No. 4 [Internet resource] <http://science-education.ru/ru/article/view?id=24922> (Accessed: 05.05.2020).
3. Ventrella G., Calia C., Greco M.F., de Vito D., Soleo L. Environmental contamination by dog's faeces: A public

- health problem? // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2013. V. 10. No. 1. P. 72–84.
4. Rinaldi L., Biggeri A., Carbone S., Musella V., Catelan D., Veneziano V., Cringoli G. Canine faecal contamination and parasitic risk in the city of Naples (southern Italy) // BMC Veterinary Research. 2006. No. 2. Article No. 29. doi: 10.1186/1746-6148-2-29
5. Domracheva L.I., Simakova V.S. Reactions of pro- and eukaryotic microorganisms to the action of synthetic surfactants (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 1. P. 5–17. doi: 10.25750/1995-4301-2018-1-005-017
6. Deplazes P., van Knapen F., Schweiger A., Overgaaauw P.A. Role of pet dogs and cats in the transmission of helminthic zoonoses in Europe, with a focus on echinococcosis and toxocarosis // Veterinary parasitology. 2011. V. 182. No. 1. P. 41–53. doi: 10.1016/j.vetpar.2011.07.07
7. Dado D., Izquierdo F., Vera O., Montoya A., Mateo M., Fenoy S., Galván A.L., García S., García A., Aránguez E., Lypez L., Águila C., Miró G. Detection of zoonotic intestinal parasites in public parks of Spain. Potential epidemiological role of microsporidia // Zoonoses Public Health. 2012. V. 59. No. 1. P. 23–28. doi: 10.1111/j.1863-2378.2011.01411.x
8. Foster M.L., Dowd S.E., Stephenson Ch., Steiner J.M. Characterization of the fungal microbiome (mycobiome) in fecal samples from dogs // Veterinary Medicine International. 2013. Article No. 658373. doi: 10.1155/2013/658373
9. Kohnen W., Teske-Keiser S., Arneth R., Wendel L., Pietsch M., Kopp D., Mayer H., Jansen B. Untersuchungen zur mikrobiologisch-hygienischen Qualität von Spielsand. Umweltmed // Forsch. Prax. 2001. No. 6. P. 25–30 (in German).
10. Nwachuku N., Gerba C.P. Microbial risk assessment: don't forget the children // Curr. Opin. Microbiol. 2004. V. 7. No. 3. P. 206–209. doi: 10.1016/j.mib.2004.04.011
11. Badura A., Luxner J., Feierl G., Reinthaler F.F. Prevalence, antibiotic resistance patterns and molecular characterization of *Escherichia coli* from Austrian sandpits // Environmental Pollution. 2014. V. 194. P. 24–30. doi: 10.1016/j.envpol.2014.07.007
12. Starostina O.Yu., Berezina E.S., Romanova S.N. Toxocariasis: current status of the problem in the Russian Federation Message 1: Risk of infection of the population with toxocariasis in Russia // Epidemiologiya i vakcinoprofilaktika. 2015. V. 14. No. 2. P. 13–18 (in Russian). doi: 10.31631/2073-3046-2015-14-2-13-18
13. Starostina O.Yu., Romanova S.N. Toxocariasis: the current state of the problem in the Russian Federation. Report 2: The incidence of toxocariasis in various administrative territories of the Russian Federation // Epidemiologiya i vakcinoprofilaktika. 2015. V. 14. No. 3. P. 54–58 (in Russian). doi: 10.31631/2073-3046-2015-14-3-54-58
14. Bowers R.M., Sullivan A.P., Costello E.K., Collett J.L., Knight R., Fierer N. Sources of bacteria in outdoor air across cities in the Midwestern United States // Appl. Environ. Microbiol. 2011. V. 77. No. 18. P. 6350–6356. doi: 10.1128/AEM.05498-11
15. Zheng Z., Xie X., Ouyang Y., Wang Ch., Zeng H., Chen Y., Chen T. Study on the relativity between airborne microbes and environmental factors in Pearl River Delta' urban agglomeration, Guangdong // Journal of Sustainable Development. 2009. V. 2. No. 2. P. 106–113. doi: 10.5539/jsd.v2n2p106
16. Bugaj A., Knopkiewicz M., Piotraszewska-Pajk A., Sekulska-Stryjakowska M., Stach A., Filipiak M. On the microbiological quality of the outdoor air in Poznań, Poland // Polish Journal of Environmental Studies. 2005. V. 14. No. 3. P. 287–293.

К вопросу о взаимосвязи алиментарных предпочтений и репродуктивного здоровья девушек

© 2022. М. Л. Сазанова, к. б. н., доцент,
Н. И. Кадочникова, к. б. н., доцент,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: usr11839@vyatsu.ru

Объективным индикатором состояния окружающей среды (ОС) являются демографические показатели и показатели репродуктивного здоровья населения. Одним из наиболее чувствительных к неблагоприятию ОС показателем репродуктивного здоровья является менструальный цикл, нарушения которого регистрируются у большинства женщин, проживающих или работающих в условиях техногенной нагрузки. В статье рассмотрен вопрос о взаимосвязи алиментарных предпочтений и репродуктивного здоровья (на примере менструального цикла) девушек, проживающих в условиях техногенной нагрузки. Установлено, что большинство проживающих в г. Кирове (Кировская область, Россия) девушек 17–19 лет имеет нормопонирующий менструальный цикл, их рацион питания сбалансирован и разнообразен. Для группы девушек с пролонгированным циклом, который является маркером нарушения менструальной функции, характерно потребление более калорийных продуктов, большего количества сахара, иррациональность и однообразие рациона питания, что характеризует их нездоровое пищевое поведение и может в дальнейшем спровоцировать нарушения репродуктивного здоровья в условиях техногенной нагрузки. Хотя вкусовые предпочтения человека формируются в антенатальный период (автоматические влияния), немаловажную роль в поведении людей, желающих изменить рацион питания, играет ОС (экологические влияния), которая закрепляет алиментарные шаблоны. Поэтому разработка надёжных рекомендаций по здоровому питанию должна учитывать комплекс факторов: индивидуальные характеристики, в том числе уровень здоровья, социально-экономический статус, регион проживания, экологическое благополучие местности и др.

Ключевые слова: репродуктивное здоровье, менструальный цикл, рацион питания, алиментарные предпочтения.

On the relationship between alimentary preferences and the female reproductive health

© 2022. M. L. Sazanova ORCID: 0000-0003-3492-8395
N. I. Kadochnikova ORCID: 0000-0003-3777-4192
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: usr11839@vyatsu.ru

Population demographic and reproductive health indicators are an objective indicator of the environment state. One of the indicators of reproductive health most sensitive to environmental problems is the menstrual cycle. Its violations are registered in the women majority who lived or worked in conditions of technogenic stress. The article deals with the issues of alimentary conditionality of female reproductive health (on the example of the menstrual cycle). It was found that most girls (17–19 years old) have a normoponizing menstrual cycle; their diet is rational, balanced and varied. The consumption of more high-calorie foods, more sugar, irrationality and monotony of the diet, a lower daily value of energy consumption characterizes the group of girls with a prolonged cycle. The impaired menstrual function with unhealthy eating behavior in conditions of technogenic stress can further provoke violations of reproductive health. Although a person's taste preferences are formed during the antenatal period (automatic influences), an important role in the people's alimentary behavior is played by the environment (environmental influences), which fixes alimentary patterns. Therefore, the development of reliable recommendations for a healthy diet should take into account a set of factors: individual characteristics, including the level of health, socio-economic status, region of residence, environmental situation etc.

Keywords: reproductive health, menstrual cycle, alimentary factors, diet, food preferences.

В настоящее время достоверно установлена связь между состоянием окружающей среды (ОС) и уровнем здоровья человека. Неблагоприятная экологическая ситуация снижает показатели как физического, так и психического здоровья. Общеизвестно, что нездоровый образ жизни в условиях экологического неблагополучия усугубляет действие факторов, ухудшающих здоровье.

Важным показателем здоровья нации является репродуктивное здоровье. Показатели репродуктивного здоровья вместе с демографическими являются объективным индикатором состояния ОС: относятся к экологически зависимой или экологически обусловленной патологии [1, 2]. В связи с этим неблагополучие ОС неизбежно снижает репродуктивное здоровье населения.

Одним из наиболее чувствительных к неблагополучию ОС показателем репродуктивного здоровья является менструальный цикл [3], нарушения которого регистрируются у большинства женщин, проживающих или работающих в условиях техногенной нагрузки [4–14]. Например, в структуре заболеваний работниц коксохимической промышленности (в воздухе рабочей зоны превышение ПДК по аммиаку, фенолу, бензолу, нафталину, пыли угольной, оксиду углерода составляет 2–5 раз) отмечены такие нарушения менструального цикла (НМЦ) как ановуляция и недостаточность лютеиновой фазы [5]. Подобные отклонения, а также пролонгирование менструального цикла отмечены для работниц полимерперерабатывающей [10] и обувной промышленности [12], а также женщин, проживающих в районах нефтедобычи [6], вблизи автострад [14] и других источников техногенного и сельскохозяйственного загрязнения [4, 9, 13]. Высокая и очень высокая степень профессиональной обусловленности НМЦ отмечена для работников здравоохранения, химической и нефтехимической промышленности [15].

Основной причиной НМЦ считается стрессогенное действие антропогенного загрязнения, в результате которого возбуждение гипоталамо-гипофизарной системы провоцирует первоначальный выброс гонадотропинов и последующее подавление гипоталамуса; хроническое стрессирование снижает резервы адаптации вследствие нарушения работы эпифиза по ограничению секреции половых гормонов [16], а также изменения иммунного статуса [7, 8].

Одним из факторов, влияющих на репродуктивное здоровье женщин, является питание.

В частности, большое количество исследований посвящено взаимосвязи репродуктивного здоровья и пищевого поведения. Так, общепризнанно [17–22], что отклонения в репродуктивном здоровье чаще всего имеют женщины с ожирением, а типы нарушений пищевого поведения коррелируют с определёнными гинекологическими заболеваниями [19]. Результаты, приведённые в работе [23], свидетельствуют, что приверженность к схеме «перекусов» повышает риск развития дисменореи в период менструации. Показано [24], что дефицит поступления с продуктами питания витамина D и иода влияет на состояние репродуктивной функции, в том числе обуславливает НМЦ.

На данном этапе остаётся много аспектов, которые являются недостаточно изученными. Например, отсутствуют данные о взаимосвязи алиментарных факторов и длительности менструального цикла. Эти сведения, по нашему мнению, могут иметь прямое отношение к коррекции алиментарного поведения в условиях экологического неблагополучия в зависимости от длительности менструального цикла с целью профилактики репродуктивных нарушений.

В связи с вышеизложенным, целью данного исследования является изучение взаимосвязи алиментарных предпочтений и репродуктивного здоровья (на примере менструального цикла) девушек, проживающих в условиях техногенной нагрузки.

Материалы и методы исследования

Исследуемая группа была сформирована методом сплошного отбора девушек, проживающих в г. Кирове. Условиями включения в этот этап исследования было добровольное согласие респондентов после их предварительного ознакомления с анкетой. В результате 130 респондентов – девушки-студентки 17–19 лет, обучающиеся на первом курсе факультета педагогики и психологии Вятского государственного университета – анонимно заполнили предложенные анкеты. По длительности менструального цикла были сформированы четыре группы: группа 1 – девушки с антепонирующим циклом (21–24 сут; $n = 29$); группа 2 – девушки с нормопонирующим циклом (25–29 сут; $n = 39$); группа 3 – девушки с постпонирующим циклом (30–34 сут; $n = 36$); группа 4 – девушки с пролонгированным циклом (35 и более сут; $n = 26$).

Рост и массу тела оценивали с помощью общепринятых антропометрических методик

[25]. Оценку фактического питания проводили методом воспроизведения 24-часового питания, разработанного и рекомендованного Институтом питания РАМН [26]. Испытуемым предлагалось записывать все потребляемые продукты питания в течение суток (с учётом массы и количества съеденного продукта). Каждый продукт оценивался по количеству содержания в нем калорий с использованием таблицы «Калорийности продуктов питания» [26].

Обработку результатов исследования проводили с использованием прикладных пакетов «STATISTICA 10.0», Microsoft Excel для Windows с расчётом средней арифметической (M), ошибки средней арифметической (m), коэффициента корреляции (r), коэффициента достоверности корреляции (t). Достоверность различий между показателями оценивали по критерию Манна-Уитни, во всех случаях различия считались достоверными при $p \leq 0,05$.

Результаты и обсуждение

Антропометрические показатели. Рост и масса тела девушек в группе 1 составили соответственно $164,1 \pm 0,7$ см и $59,7 \pm 1,0$ кг, в группе 2 – $163,86 \pm 0,33$ см и $57,2 \pm 0,4$ кг, в группе 3 – $164,13 \pm 0,32$ см и $55,7 \pm 0,4$ кг, в группе 4 – $163,9 \pm 0,5$ см и $58,4 \pm 0,8$ кг. Несмотря на отсутствие достоверных ($p \geq 0,05$) различий по росту, девушки статистически значимо отличались по массе тела, которая имела самое малое значение у девушек с постпонирующим циклом в сравнении с антепонирующим, нор-

понирующим и пролонгированным циклом и самое большое значение у девушек с антепонирующим циклом в сравнении с нормопонирующим и постпонирующим. Полученные результаты согласуются с полученными ранее данными [27], согласно которым увеличение длительности менструального цикла в интервале от 21 до 34 сут коррелирует с увеличением индекса Пинье ($r = 0,71$) и снижением индекса Дорохова и Бахраха ($r = -0,75$), а также с увеличением числа лиц с астеническим и микросоматическим типами телосложения. Девушки с пролонгированным циклом имеют преимущественно гиперстенический и макросоматический тип телосложения и характеризуются сходным физическим развитием с девушками с антепонирующим циклом, хотя существенно отличаются от них по эндокринному статусу. Так, при антепонирующем цикле имеет место преобладание эстрогенов над андрогенами, при пролонгированном – андрогенов над эстрогенами [28], что может усугубить репродуктивные нарушения; в частности, при избытке андрогенов активизируется апоптоз фолликулярных клеток [22].

Режим питания. Исходя из полученных данных (табл. 1), девушки из групп 1 и 2 предпочитали принимать пищу 3–4 раза в день с максимальным интервалом в 5 ч, из группы 3 – 2–3 раза в день с интервалом 5–6 ч, из группы 4 – 4–5 раз в день через 3–4 ч.

Необходимо отметить, что статистически достоверное большинство девушек

Таблица 1 / Table 1
Режим питания девушек с учётом длительности их менструального цикла
The diet of girls depending on the duration of the menstrual cycle

Показатели Indicators	Группа 1 Group 1 (n = 29)	Группа 2 Group 2 (n = 39)	Группа 3 Group 3 (n = 36)	Группа 4 Group 4 (n = 26)	r	t			
	M±m	M±m D	M±m D	M±m D					
Среднее ежедневное число приёмов пищи в день, раз Average daily number of meals per day, times	3,14 ±0,17	3,51 ±0,29	–	2,81 ±0,13	2	4,50 ±0,39	1, 2, 3	0,56	0,95
Средний максимальный интервал между приёмами пищи в течение дня, ч Average maximum interval between meals during the day, h	5,05 ±0,16	5,03 ±0,07	–	5,89 ±0,25	1, 2	3,7 ±0,5	1, 2, 3	-0,42	0,65
Средний интервал приёма пищи до сна, ч Average meal interval before bedtime, h	1,91 ±0,15	1,85 ±0,09	–	2,99 ±0,13	1, 2	0,75 ±0,05	1, 2, 3	-0,28	0,42

Примечание: здесь и далее D – статистически значимое различие ($p \leq 0,05$); 1 – статистически значимое различие с группой 1; 2 – статистически значимое различие с группой 2; 3 – статистически значимое различие с группой 3.

Note: hereafter, D is a statistically significant difference ($p \leq 0.05$); 1 is a statistically significant difference with group 1; 2 is a statistically significant difference with group 2; 3 is a statistically significant difference with group 3.

группы 4 (с пролонгированным циклом) ежедневно завтракали (100% против 65,5, 76,1 и 75,0% в группах 1, 2 и 3 соответственно) и принимали пищу непосредственно перед сном (38,5% против 3,5, 4,3 и 0% в группах 1, 2 и 3 соответственно) или за 30–60 мин до сна (53,9% против 6,9, 11,1 и 5,6 в группах 1, 2 и 3 соответственно).

Кроме того, большинство девушек из 1, 2 и 3 группы имели наибольший объём пищи в дневные часы, что является физиологической нормой. У девушек с пролонгированным циклом наибольший приём пищи достоверно чаще приходился на вечерние часы (76,9% против 6,9, 3,4 и 0% в группах 1, 2 и 3 соответственно), что как известно, не является физиологической нормой здорового питания и увеличивает нагрузку на пищеварительную систему в ночное время [29].

Рацион питания. Проведённый анализ рациона питания (табл. 2) выявил следую-

щие особенности. Статистически достоверное большинство девушек группы 1 в сравнении с остальными предпочитали употреблять ежедневно сливочное масло, овощи, свежие фрукты, рыбу и морепродукты, крупы. Девушки группы 4 предпочитали более калорийные продукты – картофель, мясо и мясные продукты, яйца, хлеб и мучные изделия.

Отметим, что в суточном рационе питания девушек группы 4 достоверно больше по сравнению с остальными присутствует очень большое количество сахара (табл. 2). Рекомендуемая норма суточного потребления сахара составляет не более 7 ч. л. Очевидно, что данной рекомендации придерживаются девушки групп 1 и 2; у девушек группы 3 это потребление повышено в 1,3 раза, у девушек группы 4 – в 2,4 раза. По данным [23], соблюдение режима питания с высоким потреблением сахара, сладостей, десертов и жиров коррелирует с повышенным риском дисменореи средней и тяжёлой степени во время менструации у

Таблица 2 / Table 2

Характеристика ежедневного употребления пищевых продуктов девушками (% от группы) с разной длительностью менструального цикла
Characteristics of daily food consumption by girls (% of the group) with different duration of the menstrual cycle

Показатели Indicators	Группа 1 Group 1 (n = 29)	Группа 2 Group 2 (n = 39)	D	Группа 3 Group 3 (n = 36)		Группа 4 Group 4 (n = 26)		r	t
	M±m	M±m		M±m	D	M±m	D		
Сливочное масло, % Butter, %	93±5	2,6 ±2,5	1	33±8	1, 2	27±9	1, 2	-0,58	1,01
Растительное масло, % Vegetable oil, %	41±9	23±7	–	11±5	1	31±9	–	-0,49	0,79
Овощи (свёкла, морковь, капуста, лук и др. (кроме картофеля)), % Vegetables (beets, carrots, cabbage, onions, etc. (except potatoes)), %	100,0±0,0	57±8	1	67±8	1	0	1, 2, 3	-0,88	2,68
Картофель, % Potatoes, %	24±8	27±7	–	33±8	–	92±5	1, 2, 3	0,81	1,98
Свежие фрукты, % Fresh fruit, %	70±9	73±7	–	2,8±2,7	1,2	0	1, 2	-0,90	2,97
Мясо и мясные продукты, % Meat and meat products, %	21±8	34±8	–	14±6	2	69±9	1, 2, 3	0,62	1,12
Яйца, % Eggs, %	0	2,6 ±2,5	–	14±6	1	38±10	1, 2, 3	0,91	3,15
Рыба и морепродукты, % Fish and seafood, %	72±8	9±5	1	17±6	1	0	1, 2, 3	-0,84	2,21
Хлеб и мучные изделия, % Bread and flour products, %	0	12±5	1	19±7	1	77±8	1, 2, 3	0,88	2,57
Крупы, % Cereals, %	76±8	44±8	1	19±7	1,2	8±5	1, 2	-0,99	9,90
Среднее количество сахара, ч. л. Average amount of sugar, tsp.	7,3±0,8	6,9 ±0,4	–	8,8±0,5	2	17,0 ±0,7	1, 2, 3	0,82	2,02

Таблица 3 / Table 3

Суточное потребление основных групп питательных веществ, калорийность рациона питания и величина энергозатрат девушек с разной длительностью менструального цикла
The daily intake of the main groups of nutrients, the caloric content of the diet and the amount of energy consumption of girls with different duration of the menstrual cycle

Показатели Indicators	Группа 1 Group 1 (n = 29)	Группа 2 Group 2 (n = 39)	D	Группа 3 Group 3 (n = 36)		Группа 4 Group 4 (n = 26)		r	t
	M±m	M±m		M±m	D	M±m	D		
Белки, г/кг массы тела Proteins, g/kg of body weight	1,04 ±0,06	1,04 ±0,05	–	1,37 ±0,06	1, 2	1,45 ±0,07	1, 2	0,93	3,67
Жиры, г/кг массы тела Fats, g/kg of body weight	1,12 ±0,06	1,15 ±0,05	–	1,48 ±0,06	1, 2	1,46 ±0,07	1, 2	0,91	3,10
Углеводы, г/кг массы тела Carbohydrates, g/kg of body weight	4,00 ±0,09	4,91 ±0,08	1	4,63 ±0,20	1	6,33 ±0,10	1, 2, 3	0,86	2,37
Калорийность рациона питания, ккал/сут Caloric content of the diet, kcal/day	1850±70	2010±37	–	2140±70	1	2650±90	1, 2, 3	0,92	3,34
Величина энергозатрат, ккал/сутки The amount of energy consumption, kcal/day	2040±70	2068±37	–	1900±70	2	1730±70	1, 2	-0,90	2,87

молодых женщин. Исходя из полученных нами данных (табл. 2), увеличение в рационе питания доли картофеля, яиц, сахара, хлеба и мучных изделий, а также снижение потребления овощей, свежих фруктов, рыбы и морепродуктов коррелирует с пролонгированием менструального цикла.

Выявленные нами особенности пищевых предпочтений девушек с разной длительностью менструального цикла согласуются с данными литературы. Определяющими факторами формирования рациона питания являются пищевые привычки, как автоматические неослабевающие модели потребления пищи и ОС (доступность той или иной пищи, вмешательство в пищевое поведение и др.) [30]. Известно, что вкусовые предпочтения человека формируются в период внутриутробного развития и зависят от рациона питания беременной, вида используемой молочной смеси, национальной культуры и др. [31]. Вмешательствами, корректирующими пищевое поведение в пользу более здорового, могут быть размещение фруктов на кассе вместо шоколадных батончиков, цветовая маркировка продуктов («зеленый» – полезно, «красный» – вредно), изменение размеров порций (сервировка на тарелке меньшего диаметра) и др. [30].

В целом, можно сделать вывод о более рациональном, сбалансированном, разнообразном и соответствующем физиологическим нор-

мам рационе питания девушек с анте-, нормо- и постпонирующим циклами (группы 1–3), в сравнении с девушками с пролонгированным циклом (группа 4). Так, потребление белков, жиров и углеводов (табл. 3) у всех девушек 1–3 групп находится в пределах физиологической нормы. У девушек с пролонгированным циклом (группа 4) потребление белков и жиров соответствует физиологической норме (1–1,5 г/кг массы тела, [29]), а потребление углеводов превышает норму (6,33±0,10 г/кг массы тела против 3–5 г/кг массы тела согласно нормам). Существует корреляционная зависимость (табл. 3) между потреблением белков, жиров, углеводов и общей калорийностью рациона питания с продолжительностью менструального цикла.

Калорийность рациона у девушек 1–3 групп соответствовала величине энергозатрат и физиологической норме соотношения данных величин. У девушек с пролонгированным циклом отмечается превышение калорийности рациона питания над величиной энергозатрат на 53,4%, что не соответствует физиологическим нормам (±10%, [29]). Избыточная калорийность питания в сочетании с низким уровнем физической активности приводит к развитию ожирения, которое, по данным [30], способствует развитию различных нарушений здоровья: от нарушений дыхания и настроения до развития соматической (диабет, сердечно-

сосудистая патология, рак, в том числе яичников и эндометрия) и психической (депрессия и др.) патологии. Полученные нами данные показывают, что превышение калорийности рациона над величиной суточных энергозатрат приводит к пролонгированию менструального цикла.

По данным литературы [28], у девушек с нормопонирующим циклом уровень соматического и репродуктивного здоровья выше, чем у девушек с иной длительностью цикла; самый низкий уровень здоровья характерен для девушек с пролонгированным циклом. При сохранении выявленного в нашем исследовании режима и рациона питания девушек с пролонгированным менструальным циклом у них возможно развитие различных нарушений обменных процессов, что ещё больше усугубит патологию репродуктивной сферы: от НМЦ и аномальных маточных кровотечений до рака яичников и бесплодия [17–22].

Нами было также установлено (табл. 4), что достоверно большее количество респондентов с пролонгированным циклом до поступления в университет постоянно проживало в экологически неблагоприятных районах области [32], что также могло способствовать нарушениям менструального цикла.

Согласно гипотезе экологического ожирения, ряд поступающих в организм ксенобиотиков (бисфенол А, фталаты, атразин, броморганические соединения и др.) – веществ, разрушающих эндокринную систему – нарушает гомеостаз липидов, действуя на молекулярном и/или генном уровне [33]. Негативные последствия влияния этих веществ на здоровье касаются не только повышения риска развития ожирения, но и нарушения эндокринной функции, поскольку ряд гормонов, в том числе половые гормоны, имеет липидную природу. Однако в отношении мониторинга некоторых промышленных загрязнителей и токсикантов требуются дополнительные исследования [33,

34]. Например, по данным [34], человечество получало фталаты с растительной пищей на протяжении всего своего существования, что, по мнению авторов, не могло повлиять на здоровье населения.

Таким образом, экологическое неблагополучие региона проживания, в совокупности с несбалансированным питанием вносит негативный вклад в состояние репродуктивного здоровья, в частности, способствует становлению пролонгированного менструального цикла. Одним из вариантов решения данной проблемы, на наш взгляд, может стать усиление контроля за питанием и соблюдение рекомендаций по его организации и персонализации. Для девушек с пролонгированным менструальным циклом в условиях экологического неблагополучия необходим более тщательный контроль всех аспектов питания, как одного из основных факторов здоровья, а также нормализация двигательной активности.

Заключение

Полученные нами данные свидетельствуют о взаимосвязи между алиментарными факторами и длительностью менструального цикла. Для девушек с анте-, нормо- и постпонирующим циклом характерен рациональный, сбалансированный и разнообразный рацион питания, что косвенно свидетельствует об осознанном отношении к питанию, как здоровьесберегающему фактору. Для девушек с пролонгированным циклом характерно потребление более калорийных продуктов, большего количества сахара, иррациональность и однообразие рациона питания, меньшая суточная величина энергозатрат, что характеризует их нездоровое пищевое поведение. Отчасти это может быть связано с низкой валеологической грамотностью, т. е. с недостатком знаний или нежеланием разбираться в избыточной информации о здоровом питании,

Таблица 4 / Table 4

Количество (%) респондентов с различной длительностью менструального цикла, постоянно проживающих в экологически благоприятных (ЭБР) и экологически неблагоприятных (ЭНР) районах Кировской области
The number (%) of respondents with different duration of the menstrual cycle, permanently residing in ecologically favorable (EFD) and ecologically unfavorable (EUD) districts of the Kirov region

Показатели Indicators	Группа 1 Group 1 (n = 29)			Группа 2 Group 2 (n = 39)			Группа 3 Group 3 (n = 36)			Группа 4 Group 4 (n = 26)		r	t
	M±m	M±m	D	M±m	D	M±m	D	M±m	D				
ЭБР, % / EFD, %	69±9	68±4	–	58±8	–	23±8	1, 2, 3	–0,86	2,35				
ЭНР, % / EUD, %	31±9	32±4	–	42±8	–	77±8	1, 2, 3	0,86	2,35				

чтобы применить знания на практике, а также низким социально-экономическим статусом студентов (покупают более дешёвые продукты с более низкой питательной ценностью и более низким качеством) [30].

Хотя алиментарные предпочтения человека формируются в антенатальный период (автоматические влияния), немаловажную роль в поведении людей, желающих изменить рацион питания, играет ОС (экологические влияния), которая закрепляет алиментарные шаблоны. Поэтому разработка надёжных рекомендаций по здоровому питанию должна учитывать комплекс факторов: индивидуальные характеристики, в том числе уровень здоровья, социально-экономический статус, регион и экологическое благополучие места проживания и др.

References

1. Gichev Yu.P. General problems of ecological medicine // *Siberian Medical Journal (Irkutsk)*. 1996. No. 1. P. 36–41 (in Russian).
2. Rybkin V.S., Chuikov Yu.S., Kolomin V.V., Teplaya G.A., Vavilina A.V. Environmental problems and health status in astrakhan region // *Astrakhan Bulletin for Environmental Education*. 2016. No. 1 (35). P. 36–41 (in Russian).
3. Gichev Yu.P. Environment pollution and ecology-related human pathology: Analytical review. Novosibirsk, 2003. 138 p. (in Russian)
4. Cragin L.A., Kesner J.S., Bachand A.M., Barr D.B., Meadows J.W., Krieg E.F., Reif J.S. Menstrual cycle characteristics and reproductive hormone levels in women exposed to atrazine in drinking water // *Environmental Research*. 2011. V. 111. No. 8. P. 1293–1301. doi: 10.1016/j.envres.2011.09.009
5. Ermachenko A.B., Kulyas V.M., Ermachenko T.P., Grishchenko I.S. The harmful factors of coke production influence on the formation women's reproductive health // *Vestnik of Hygiene and Epidemiology*. 2019. V. 23. No. 3. P. 266–271 (in Russian).
6. Ivanova M.K., Bakshaeva A.N., Kuznetsova E.P., Sabitov M.R., Lisitsyna N.G. Features of women's reproductive health and health of children living in areas of oil extraction // *Health, Demography, Ecology of Finno-Ugric People*. 2018. No. 3. P. 30–35 (in Russian).
7. Komleva M.O., Komleva N.V., Smolyagin A.I. Evaluation of the menstrual cycle violations of adolescents living in the Orenburg region // *Russian Journal of Immunology*. 2019. V. 22. No. 2–1. P. 317–319 (in Russian). doi: 10.31857/S102872210006613-9
8. Komleva M.O., Smolyagin A.I., Konstantinova O.D., Komleva N.V. Assessing physical development and immunological parameters in adolescent girls with altered menstrual cycle // *Russian Journal of Immunology*. 2020. V. 23. No. 3. P. 243–248 (in Russian). doi: 10.46235/1028-7221-394-APD
9. Merklinger-Gruchala A., Jasienska G., Kapiszewska M. Effect of air pollution on menstrual cycle length – A prognostic factor of women's reproductive health // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2017. V. 14. No. 7. Article No. 816. doi: 10.3390/ijerph14070816
10. Morozova T.V. Heating microclimate assessment as a risk factor of reproductive health damage in workers in the polymerprocessing industry // *Public Health and Life Environment*. 2018. No. 11 (308). P. 50–57 (in Russian).
11. Revich B.A. On the peculiarities of the ecological and epidemiological study of specific environmentally determined changes in the health status of the population // *Hygiene and Sanitation*. 2001. No. 5. P. 49–53 (in Russian).
12. Ruiz-García L., Figueroa-Vega N., Malacara-Hernández J., Carrieri M., Salamon F., Jiménez-Garza O. Occupational exposure to n-hexane is associated with reduced gonadotropins and with prolonged menstrual cycles in Mexican workers of reproductive age // *Environmental Epidemiology*. 2019. V. 3. P. 343. doi: 10.1097/01.EE9.0000609776.92269.05
13. Slama R., Bottagisi S., Solansky I., Lepeule J., Giorgis-Allemand L., Sram R. Short-term impact of atmospheric pollution on fecundability // *Epidemiology*. 2013. V. 24. No. 6. P. 871–879. doi: 10.1097/EDE.0b013e3182a702c5
14. Wesselink A.K., Kirwa K., Hatch E.E., Hystad P., Szpiro A.A., Kaufman J.D., Levy J.I., Mikkelsen E.M., Quraishi S.M., Rothman K.J., Wise L.A. Residential proximity to major roads and fecundability in a preconception cohort // *Environmental Epidemiology*. 2020. V. 4. No. 6. P. e112. doi: 10.1097/EE9.0000000000000112
15. Fesenko M.A., Sivochalova O.V., Fedorova E.V. Occupational reproductive system diseases in female workers employed at workplaces with harmful working conditions // *Health Risk Analysis*. 2017. No. 3. P. 92–100 (in Russian). doi: 10.21668/health.risk/2017.3.11
16. Khan R.B. Problems of reproductive health of the population in conditions of anthropogenic pollution (review of literature) // *Orenburg Medical Herald*. 2018. V. VI. No. 3 (23). P. 4–11 (in Russian).
17. Dvorianskii S.A., Emelianova D.I. Obesity and female reproductive health (literature review) // *Medical Newsletter of Vyatka*. 2020. V. 66. No. 2. P. 83–87 (in Russian).
18. Elagin I.B., Orazov M.R., Kharnas S.S., Khamoshina M.B., Toktar L.R., Barsegyan L.K., Orekhov R.E. The pathogenesis of reproductive disorders in women suffering from morbid obesity // *Moscow Surgical Journal*. 2019. No. 2. P. 43–52 (in Russian). doi: 10.17238/issn2072-3180.2019.2.43-52

19. Yelgina S.I., Zakharov I.S., Rudaeva E.V. Women's reproductive health and features of eating behavior // *Fundamental and Clinical Medicine*. 2019. V. 4. No 3. P. 48–53 (in Russian). doi: 10.23946/2500-0764-2019-4-3-48-53
20. Tang Y., Chen Y., Feng H., Zhu C., Tong M., Chen Q. Is body mass index associated with irregular menstruation: a questionnaire study // *BMC Women's Health*. 2020. V. 20. Article No. 226. doi: 10.1186/s12905-020-01085-4
21. Tayebi N., Yazdanpanahi Z., Yektatalab S., Pourahmad S., Akbarzadeh M. The relationship between body mass index (BMI) and menstrual disorders at different ages of menarche and sex hormones // *Journal of the National Medical Association*. 2018. V. 110. No. 5. P. 440–447. doi: 10.1016/j.jnma.2017.10.007
22. Vedzizheva E.R., Kuznetsova I.V., Uspenskaya Yu.B., Gitel E.P., Vasilyeva I.V. On the pathogenesis of reproductive disorders in women with obesity // *Obstetrics and Gynecology*. 2017. No. 6. P. 18–24 (in Russian). doi: 10.18565/aig.2017.6.18-24
23. Najafi N., Khalkhali H., Tabrizi F.M., Zarrin R. Major dietary patterns in relation to menstrual pain: a nested case control study // *BMC Women's Health*. 2018. V. 18. Article No. 69. doi: 10.1186/s12905-018-0558-4
24. Denisova T.G., Denisov M.S., Gerasimova L.I., Levitskaya L.M. Medical-biological factors of the risk violations of menstrual function in female students // *Tavricheskiy Mediko-Biologicheskii Vestnik*. 2018. V. 21. No. 2–2. P. 20–25 (in Russian).
25. Nikityuk B.A., Chtetsov V.P. Human morphology. Moskva: Izdatelstvo MGU, 1990. 344 p. (in Russian).
26. A method for evaluating individual food consumption by the method of 24-hour (daily) reproduction of nutrition. Methodological recommendations. Moskva: Federalnyy issledovatel'skiy tsentr pitaniya, biotekhnologiy i bezopasnosti pishchevykh produktov, 2016. 36 p. (in Russian).
27. Kadochnikova N.I. The influence of various factors on the duration of the menstrual cycle // *Problems of regional ecology in conditions of sustainable development: sbornik materialov Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem*. No. 6. Part 2. Kirov: O-Kratkoe, 2008. P. 299–302 (in Russian).
28. Kadochnikova N.I., Khlybova S.V. The condition of menstrual function, the level of somatic and reproductive health of girls at the age of 17–19 with different continuance of menstrual cycle // *Medical Almanac*. 2008. No. 4 (5). P. 89–92 (in Russian).
29. Shvabskaia O.V., Karamnova N.S., Izmailova O.V. Healthy diet: new rations for individual use // *Rational Pharmacotherapy in Cardiology*. 2020. V. 16. No. 6. P. 958–965 (in Russian). doi: 10.20996/1819-6446-2020-12-12
30. de Ridder D., Kroese F., Evers C., Adriaanse M., Gillebaart M. Healthy diet: Health impact, prevalence, correlates, and interventions // *Psychology & Health*. 2017. V. 32. No. 8. P. 907–941. doi: 10.1080/08870446.2017.1316849
31. Mennella J.A., Griffin C.E., Beauchamp G.K. Flavor programming during infancy // *Pediatrics*. 2004. V. 113. P. 840–845.
32. Ashikhmina T.Ya., Syutkin V.M. Integrated environmental monitoring of the region (on the example of the Kirov region). Kirov: Izdatelstvo VGPU, 1997. 285 p. (in Russian).
33. Gupta R., Kumar P., Fahmi N., Garg B., Dutta S., Sachar S., Matharu A., Vimalaswaran K. Endocrine disruption and obesity: a current review on environmental obesogens // *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 2020. V. 3. Article No. 100009. doi: 10.1016/j.crgsc.2020.06.002
34. Semenov A.A., Enikeev A.G., Babenko T.A., Shafikova T.N., Gorshkov A.G. Phthalates – a strange delusion of ecologists // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 1. P. 16–21. doi: 10.25750/1995-4301-2021-1-016-021

«ПРИОРИТЕТ-2030» - ПРОГРАММА ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПОДДЕРЖКИ И РАЗВИТИЯ УНИВЕРСИТЕТОВ



Обсуждение проекта
«Культурный код россиянина»
Руководитель центра прикладного
анализа данных ВятГУ
Е.В. Митягина со студентами



Научный сотрудник Института
биологии и биотехнологии
И.В. Коньшев в НОЦ Нанотехноло-
гии работает с лазерным пинцетом



Состоялась защита проекта
«Приоритет-2030»
(слева направо: С.В. Никулин,
К.С. Бажин, В.Н. Пугач,
Д.А. Козулин, С.Г. Литвинец)

Индекс 82027



ISSN 1995-4301



9 771995 430004