



2025

*Теоретическая
и прикладная*

ЭКОЛОГИЯ

ISSN 1995-4304 (PRINT)
ISSN 2618-8406 (ONLINE)

№ 2

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**

**ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА**

АГРОЭКОЛОГИЯ

**РЕМЕДИАЦИЯ И
РЕКУЛЬТИВАЦИЯ**

ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ

**ПОПУЛЯЦИОННАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

ЭКОЛОГИЯ И КЛИМАТ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

<http://envjournal.ru>

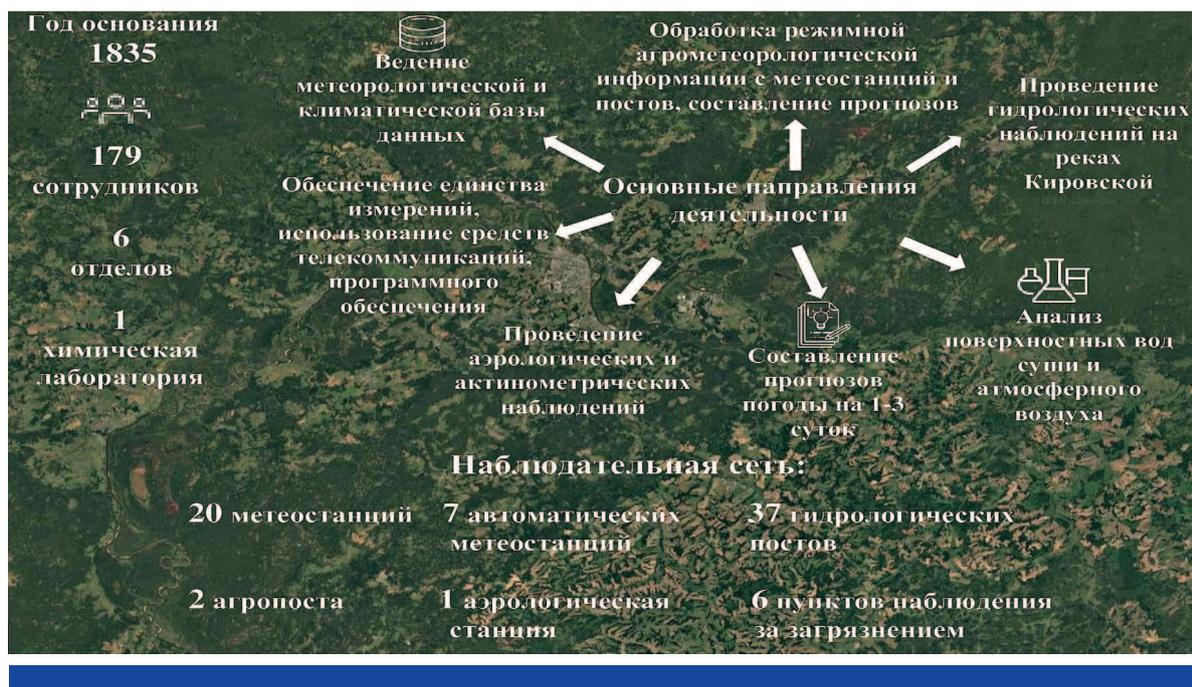
КИРОВСКИЙ ЦГМС – ФИЛИАЛ ФГБУ «ВЕРХНЕ-ВОЛЖСКОЕ УГМС»

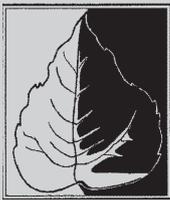


В 2025 г. Метеорологическая служба Кировской области отмечает 190 лет со дня образования на Вятской земле первого наблюдательного подразделения за погодой. За это время создана большая наблюдательная сеть за метеорологическими параметрами, гидрологией поверхностных вод суши, накоплена значительная база знаний о климате Вятки, которая служит индикатором изменения климата для региона. Кировская гидрометеослужба в своей деятельности стоит в ряду лучших служб среди регионов России. Однако, так же как и в других регионах, она имеет ряд проблем и, в первую очередь, это дефицит молодых кадров, которым можно передать многолетний опыт и накопленные знания по развитию наблюдательной сети на региональном уровне, внедрению передовых мировых технологий в сфере гидрометеорологии и мониторинга загрязнения окружающей среды. В деятельности гидрометеослужбы крайне важным является получение и передача гидрометеорологической информации под конкретного интересанта в этих знаниях, для различных погодо-

зависимых отраслей экономики, органов власти и структур жизнеобеспечения населения. При грамотном использовании гидрометеорологической информации, принятии управленческих решений экономическая эффективность составляет – на 1 вложенный рубль более нескольких сотен рублей. Так, по итогам 2024 г., экономический эффект от использования гидрометеорологической информации и информации мониторинга загрязнения по экономике области составил 91,5 млн. руб. Опираясь на опыт Вятской гидрометеослужбы, преемником которой является Кировский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды – филиал ФГБУ «Верхне-Волжского УГМС», пути решения актуальных задач в первую очередь мы видим в содружестве с органами власти Кировской области и муниципалитетов, с научными и методическими федеральными центрами, опираясь на запросы населения и общественности региона.

*И.о. начальника Кировского ЦГМС – филиала ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС»
А. П. Онушин*





**Теоретическая
и прикладная
ЭКОЛОГИЯ**
№ 2, 2025
<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 (№ 2715 по состоянию на 19.05.2025).

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., член-корр. РАН, профессор, директор ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Зам. главного редактора Л.И. Домрачева, д.б.н., профессор, профессор Вятского государственного агротехнологического университета
Зам. главного редактора И.Г. Широких, д.б.н., главный научный сотрудник, 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 М.Л. Сазанова, 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,
Е.А. Клековкина, к.г.н., доцент 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@vuyatsu.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 ПС248 в каталоге «Подписные издания» официального каталога АО «Почта России». 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: 610000, Кировская область, г. Киров, ул. Свободы, 67.
Оригинал-макет – Татьяна Коршунова, перевод – Григорий Кантор, Мария Сазанова, фотографии на 1-й и 4-й обложках – Александр Широких, администратор сайта журнала – Вячеслав Рутман, выпускающий редактор – Мария Зелаева.
Директор издательства «О-Краткое» Евгений Дрогов
© Оформление. Издательство «О-Краткое»

12+

Дата выхода номера: 25.06.2025.
Тираж 250 экз. Заказ № 0983. Цена свободная.
Отпечатано в ООО «Кировская цифровая типография»
Адрес типографии: 610046, Кировская область, г. Киров, ул. Труда, 84а

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

- А.М. Асхабов** д.г.-м.н., академик РАН, профессор, научный руководитель ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Т.К. Головкин д.б.н., профессор, главный научный сотрудник ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Е.В. Дабах к.б.н., доцент, старший научный сотрудник ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
М. Ж. Журинов д.х.н., академик НАН Республики Казахстан, профессор, президент НАН РК, генеральный директор АО «ИТКЭ имени Д.В. Сокольского»
Г.Я. Кантор к.т.н., научный сотрудник ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
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, профессор, директор Института микробиологии НАН Беларуси
Л.В. Кондакова д.б.н., профессор, профессор Вятского государственного университета
А.В. Кучин д.х.н., академик РАН, профессор, главный научный сотрудник 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. РАН, профессор, профессор Казанского федерального университета
Ли Юй д.б.н., иностранный член РАН (КНР), профессор, директор Института микологии Цзилинского аграрного университета
С.Г. Литвинец к.с.-х.н., доцент, проректор по науке и инновациям Вятского государственного университета
В.А. Малинников д.т.н., профессор, профессор Московского государственного университета геодезии и картографии
Н.А. Манучарова д.б.н., профессор, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
О.М. Масловский д.б.н., зав. лабораторией Института экспериментальной ботаники имени В.Ф. Купревича НАН Беларуси
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, профессор РАН, директор Института долголетия с клиникой превентивной медицины и реабилитации РНЦХ им. акад. Б. В. Петровского
Л.Н. Ольшанская д.х.н., профессор, профессор Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.
С.В. Пестов к.б.н., доцент, доцент Вятского государственного университета
В.С. Петросян д.х.н., профессор, заслуженный профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
В.Д. Поликсенова к.с.-х.н., доцент, доцент Белорусского государственного университета
С.А. Рубцова д.х.н., с.н.с., директор Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
В.П. Савиных д.т.н., академик РАН, профессор, президент Московского государственного университета геодезии и картографии
В.А. Сысуев д.т.н., академик РАН, профессор, научный руководитель Федерального аграрного научного центра Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого
В.А. Терехова д.б.н., профессор, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
Е.И. Тихомирова д.б.н., профессор, зав. кафедрой Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.
Т.А. Трифонова д.б.н., профессор, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
В.И. Холстов д.х.н., профессор, руководитель центра ФГУП «ГосНИИОХТ»
В.В. Ширяев д.б.н., с.н.с., в.н.с. ВНИИ охотничьего хозяйства и звероводства им. проф. Б.М. Житкова
Л.Н. Шихова д.с.-х.н., профессор, ведущий научный сотрудник Федерального аграрного научного центра Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого
В.Т. Юнглод д.и.н., профессор, президент Вятского государственного университета



Theoretical and Applied ECOLOGY

No. 2, 2025

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, Corresponding Member of RAS, Professor, Director of FRC Komi SC UB RAS

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

Doctor in Biology, Professor, Professor of Vyatka State Agrotechnological University

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

Doctor in Biology, Chief Researcher, Head of Laboratory of 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 M.L. Sazanova,

PhD in Biology, Associate Professor, Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS

Technical Secretaries:

T.I. Kutyavina, PhD in Biology,

Senior Researcher of Vyatka State University,

E.A. Klekovkina, PhD in Geography,

Associate Professor 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 PS248 in the joint catalog "Subscription Publications" of Russian Post 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, 610000. E-mail: okrat@okrat.ru.

Designer – Tatiana Korshunova. Translation – Grigoriy Kantor,

Mariya Sazanova. Photo on the 1st and 4th cover – Alexander Shirokikh.

Administrator of Web site – Vyacheslav Rutman. Managing editor –

Mariya Zelayeva. Director of the publishing house "O-Kratkoe"

Evgeniy Drogov. © Publishing house "O-Kratkoe".

12+

Release date: June 25, 2025.

Circulation 250 copies. Order No. 0983. Free price.

"Kirov digital printing house", LTD

Printing Address: 84a, Truda St., Kirov, Russia, 610046

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

- A.M. Askhabov** Doctor in Geology and Mineralogy, Academician of RAS, Professor, Scientific Director of FRC Komi SC UB RAS
- T.K. Golovko** Doctor in Biology, Professor, Chief Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS
- E.V. Dabakh** PhD in Biology, Associate Professor, Senior Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS
- M.Zh. Zhurinov** Doctor in Chemistry, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Professor, President of NAS RK, General Director of "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry"
- G.Ya. Kantor** PhD in Technical Sciences, Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS
- E.Yu. Kolbovsky** Doctor in Geography, Professor, Leading Researcher of Lomonosov Moscow State University
- E.I. Kolomiyyets** Doctor in Biology, Professor, 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, Professor of Vyatka State University
- A.V. Kuchin** Doctor in Chemistry, Academician of RAS, Professor, Chief Researcher 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 RAS, Professor, Professor of Kazan Federal University
- Li Yu** Doctor in Biology, Foreign Associate of RAS (China), Professor, Director of Mycology Institute of Jilin Agricultural University
- S.G. Litvinets** PhD in Agricultural Sciences, Associate Professor, Vice-Rector for Science and Innovation of Vyatka State University
- V.A. Malinnikov** Doctor in Technical Sciences, Professor, Professor of Moscow State University of Geodesy and Cartography
- N.A. Manucharova** Doctor in Biology, Professor, Professor of Lomonosov Moscow State University
- O.M. Maslovsky** Doctor in Biology, Head of Laboratory of V.F. Kuprevich Institute of Experimental Botany of the National Academy of Sciences of Belarus
- 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
- A.A. Moskalev** Doctor in Biology, Corresponding Member of RAS, Director of the Longevity Institute with the Clinic of Preventive Medicine and Rehabilitation of the Russian Scientific Center of Surgery named after Academician B.V. Petrovsky
- L.N. Olshanskaya** Doctor in Chemistry, Professor, Professor of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
- S.V. Pestov** PhD in Biology, Associate Professor, Associate Professor of Vyatka State University
- V.S. Petrosyan** Doctor in Chemistry, Professor, Professor Emeritus of Lomonosov Moscow State University
- V.D. Poliksenova** PhD in Agricultural Sciences, Associate Professor, Associate Professor of Belarusian State University
- S.A. Rubtsova** Doctor in Chemistry, Senior Researcher, 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
- V.A. Sysuev** Doctor in Technical Sciences, Academician of RAS, Professor, Scientific Director Federal Agricultural Research Center of North-East named N.V. Rudnitsky
- V.A. Terekhova** Doctor in Biology, Professor, Professor of Lomonosov Moscow State University
- E.I. Tikhomirova** Doctor in Biology, Professor, Head of Department of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
- T.A. Trifonova** Doctor in Biology, Professor, 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"
- V.V. Shiryayev** Doctor in Biology, Senior Researcher, Leading Researcher of All-Russian Research Institute of Hunting and Fur Breeding, prof. B.M. Zhitkov
- L.N. Shikhova** Doctor in Agricultural Sciences, Professor, Leading Researcher of Federal Agricultural Research Center of North-East named N.V. Rudnitsky
- V.T. Yungblud** Doctor in History, Professor, President of Vyatka State University

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРЫ

- В. А. Козвонин, Т. И. Кутявина, Т. Я. Ашихмина* Перфторуглеродные соединения как потенциальные риски для окружающей среды и состояния здоровья человека (обзор) 6
- А. И. Сафонов* Опыт фитоиндикационной оценки антропогенных экотопов Донбасса (обзор) 16

СТАТЬИ

- Ю. В. Батаева, А. Д. Батаева* Вторичные метаболиты почвенных цианобактериальных сообществ аридной зоны 30
- Т. Г. Любушкин, Е. А. Пономарева, Е. Н. Кузин, А. В. Колесников, Т. В. Конькова* Влияние физико-химических факторов на стабильность растворов пероксодисерной кислоты при хранении 39
- Danfeng Zhang, Limei Ai, Junyi Hui, Jingjing Zhao* Photochromic properties of TiO₂-doped Keggin-type silicon Molybdenum-Tungsten ternary heteropoly acid composite film 48
- А. И. Фокина, А. Б. Нилова, Е. Г. Фоминых, А. В. Сазанов* Методические подходы к потенциометрическому определению содержания антиоксидантов 54
- Е. А. Домнина, Е. В. Дабах, Т. Я. Ашихмина, Г. Я. Кантор, А. С. Тимонов* Мониторинг растительности в районе предприятий по утилизации опасных промышленных отходов 63
- Т. Я. Ашихмина, Л. Г. Мальцева, Е. В. Хайданова, Н. В. Сырчина, М. Х. Хето* Оценка загрязнения приземного слоя атмосферы городской среды 72
- В. В. Перминова, Ю. А. Франк, Д. С. Воробьев* Оценка экологического состояния таёжных озёр нефтедобывающего района Западной Сибири на основе анализа состояния сообществ зообентоса 86
- И. И. Студёнов, Г. М. Устюжнинский* Ихтиофауна реки Зимней Золотицы в районе месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова 92
- С. В. Быкова, М. В. Уманская, М. Ю. Горбунов* Сообщества свободноживущих инфузорий в пресных водоёмах с доминированием разных видов цианобактерий 100
- Ю. А. Тунакова, В. С. Валиев, Р. И. Файзуллин, А. Р. Галимова, Е. В. Байбакова* Комплексная оценка химического состава питьевых вод с учётом особенностей природных водоисточников урбоэкосистемы 109
- Е. С. Богданова, О. А. Розенцвет, В. Н. Нестеров, В. А. Розенцвет* Эндемичные виды рода *Thymus*: эколого-ценотическое и фитохимическое исследование 118
- Е. Н. Гордина, А. А. Злобин* Состав водорастворимых полисахаридов клеток каллусной ткани стебля *Heracleum sosnowskyi* 126
- С. В. Степанова, А. А. Алексеева* Исследование очистки вод от ионов меди модифицированными плодовыми оболочками зерновых культур 132
- Changwei An, Danfeng Zhang, Haiyang Yu, Pengda Hu, Jun Zhang* Analysis of water quality characteristics and test of the whole functioning process at a sewage treatment plant 142

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ЭКОЛОГИИ

МЕТОДОЛОГИЯ
И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ.
МОДЕЛИ
И ПРОГНОЗЫ

МОНИТОРИНГ
ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННО
НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ
СРЕД И ОБЪЕКТОВ

ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА

	<i>П. Я. Кантор, С. А. Плотников</i> Оценка значимости факторов в образовании токсичных компонентов при работе дизеля на биотопливах 150
	<i>И. В. Зыкова, В. А. Исаков</i> Влияние природы реагентов на детоксикацию аэробностабилизированных осадков биологических очистных сооружений от тяжёлых металлов 159
АГРОЭКОЛОГИЯ	<i>Н. В. Данилова, Д. М. Глазунова, В. Р. Бабичук, П. А. Курынцева, С. Ю. Селивановская</i> Углеродный след от выращивания посевной конопли (<i>Cannabis sativa</i> L.) в условиях повышенной температуры окружающей среды 167
ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ	<i>Т. В. Sigacheva, E. N. Skuratovskaya</i> Comparative analysis of toxicological and biochemical characteristics of round goby <i>Neogobius melanostomus</i> (Pallas, 1814) from different areas of the Sea of Azov 175
	<i>В. А. Королев, А. В. Седых, Е. В. Фелькер, И. В. Королев, В. А. Ряднова, Е. В. Королев</i> Оценка редокс-потенциала и окислительного повреждения ДНК (8-OHdG) при субхронической интоксикации тирамом 183
ПОПУЛЯЦИОННАЯ ЭКОЛОГИЯ	<i>В. А. Нестеренко, И. Н. Шереметьева, И. С. Шереметьев</i> Репрезентативность показателей обилия мелких млекопитающих при оценке плотности их популяций 190
	<i>Т. В. Полежаева, А. Н. Худяков, О. Н. Соломина, И. Г. Широких, О. О. Зайцева, М. И. Сергушкина, А. А. Широких, Д. В. Попыванов</i> Применение полисахаридов базидиальных грибов для криоконсервации спермы быков голштинской породы 198
ХРОНИКА	<i>Т. Я. Ашихмина, М. Л. Сазанова</i> Итоги работы II Международной научно-практической конференции «Экология родного края: проблемы и пути их решения» 208

CONTENTS

REVIEWS

THEORETICAL PROBLEMS OF ECOLOGY	<i>V. A. Kozvonin, T. I. Kutjavina, T. Ya. Ashikhmina</i> Perfluorocarbon compounds as potential environmental and human health risks: a review 6
	<i>A. I. Safonov</i> A review of phytological assessment of anthropogenic ecotopes in Donbass: a review 16

ARTICLES

METHODOLOGY AND RESEARCH METHODS. MODELS AND FORECASTS	<i>Yu. V. Bataeva, A. D. Bataeva</i> The metabolic profile of cyanobacterial communities of the arid zone 30
	<i>T. G. Liubushkin, E. A. Ponomareva, E. N. Kuzin, A. V. Kolesnikov, T. V. Konkova</i> Physical and chemical factors affect the stability of peroxodisulfuric acid solutions during storage 39
	<i>Danfeng Zhang, Limei Ai, Junyi Hui, Jingjing Zhao</i> Photochromic properties of TiO ₂ -doped Keggin-type silicon Molybdenum-Tungsten ternary heteropoly acid composite film 48
	<i>A. I. Fokina, A. B. Nilova, E. G. Fominykh, A. V. Sazanov</i> Methodological approaches to antioxidant content by potentiometry 54
MONITORING OF NATURAL AND ANTHROPOGENICALLY DISTURBED AREAS	<i>E. A. Domnina, E. V. Dabakh, T. Ya. Ashikhmina, G. Ya. Kantor, A. S. Timonov</i> Vegetation monitoring in the area of hazardous industrial waste disposal facilities 63

**MONITORING OF
NATURAL AND
ANTHROPO-
GENICALLY
DISTURBED AREAS**

- T. Ya. Ashikhmina, L. G. Maltseva, E. V. Khaidanova, N. V. Syrchina, M. H. Kheto* Assessment of pollution of the urban surface layer of the atmosphere72
- V. V. Perminova, Y. A. Frank, D. S. Vorobiev* Assessment of the ecological status of taiga lakes in the oil-producing region of Western Siberia based on the zoobenthos analysis86
- I. I. Studenov, G. M. Ustyuzhinsky* Ichthyofauna of the Zimnyaya Zolotitsa River at the Lomonosov diamond deposit92
- S. V. Bykova, M. V. Umanskaya, M. Yu. Gorbunov* Communities of free-living ciliates in freshwater bodies dominated by different species of cyanobacteria100

**CHEMISTRY
OF NATURAL
ENVIRONMENTS
AND OBJECTS**

- Yu. A. Tunakova, V. S. Valiev, R. I. Fayzulin, A. R. Galimova, E. V. Baibakova* Comprehensive assessment of water chemical composition, taking into account the peculiarities of natural water sources of urban ecosystems109
- E. S. Bogdanova, O. A. Rozentsvet, V. N. Nesterov, V. A. Rozentsvet* Endemic species of the genus *Thymus*: ecological, coenotic and phytochemical study118
- E. N. Gordina, A. A. Zlobin* The composition of water-soluble polysaccharides of *Heracleum sosnowskyi* stem callus cells126

**ECOLOGIZATION
OF PRODUCTION**

- S. V. Stepanova, A. A. Alekseeva* Study of water purification from copper ions by modified hulls of cereals132
- Changwei An, Danfeng Zhang, Haiyang Yu, Pengda Hu, Jun Zhang* Analysis of water quality characteristics and test of the whole functioning process at a sewage treatment plant142
- P. Ya. Kantor, S. A. Plotnikov* Assessing the significance of factors in the toxic components forming during diesel engine operation on biofuels150
- I. V. Zyкова, V. A. Isakov* The effect of reagent nature on detoxification of aerobically stabilized sludge of biological treatment plants from heavy metals159

AGROECOLOGY

- N. V. Danilova, D. M. Glazunova, V. R. Babichuk, P. A. Kuryntseva, S. Yu. Selivanovskaya* Carbon footprint of *Cannabis sativa* L. cultivation under elevated ambient temperature conditions167

ECOTOXICOLOGY

- T. B. Sigacheva, E. N. Skuratovskaya* Comparative analysis of toxicological and biochemical characteristics of round goby *Neogobius melanostomus* (Pallas, 1814) from different areas of the Sea of Azov175
- V. A. Korolev, A. V. Sedykh, E. V. Felker, I. V. Korolev, V. A. Ryadnova, E. V. Korolev* Assessment of the redox potential and DNA oxidative damage (8-OHdG) in subchronic thiram intoxication183

**POPULATION
ECOLOGY**

- V. A. Nesterenko, I. N. Sheremetyeva, I. S. Sheremetyev* Representativeness of small mammal abundance indicators in assessing their population density190
- T. V. Polezhaeva, A. N. Khudyakov, O. N. Solomina, I. G. Shirokikh, O. O. Zaitseva, M. I. Sergushkina, A. A. Shirokikh, D. V. Popyvanov* Application of basidial fungi polysaccharides for cryopreservation of Holstein Bull sperm198

CHRONICLE

- T. Ya. Ashikhmina, M. L. Sazanova* Outcomes of the II International scientific and practical conference “Home country ecology: problems and solutions”208

Перфторуглеродные соединения как потенциальные риски для окружающей среды и состояния здоровья человека (обзор)

© 2025. В. А. Козвонин^{1,2}, к. м. н., с. н. с., доцент,

Т. И. Кутявина¹, к. б. н., с. н. с.,

Т. Я. Ашихмина^{1,3}, д. т. н., г. н. с., зав. лабораторией,

¹Вятский государственный университет,

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

²Кировский государственный медицинский университет,

610998, Россия, г. Киров, ул. К. Маркса, д. 112,

³Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения

Российской академии наук,

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

e-mail: va_kozvonin@vyatsu.ru

Одним из существенных аспектов воздействия человека на окружающую среду является синтез и применение веществ, ранее не встречающихся в природе в естественном виде. Проблема нарастает с появлением всё новых видов соединений и имеет тенденцию к дальнейшему неконтролируемому развитию. В статье рассматриваются вопросы, связанные с применением перфторуглеродных соединений (ПФУ) и их влиянии на окружающую среду как в глобальном плане (разрушение фреонами озонового слоя), так и в более узком аспекте (влияние на состояние здоровья человека). Перфторуглеродные соединения получают всё более широкое распространение в различных сферах деятельности: в промышленности, пищевой отрасли, медицине. При этом оценка их воздействия достаточно неоднозначна – мнения исследователей могут отличаться достаточно кардинально, от «ПФУ абсолютно инертны и не представляют никакого вреда», до «фторорганика – это ксеногенные вещества с потенциально высокими рисками». В связи с этим обзор литературы по данному вопросу – это актуальное исследование, представляющее анализ современного состояния проблемы на основании статей в ведущих отечественных и зарубежных изданиях, монографиях, документах нормативно-правовой базы и иных источниках.

Ключевые слова: фторуглероды, встречаемость, распространение, токсичность, деструкция.

Perfluorocarbon compounds as potential environmental and human health risks: a review

© 2025. V. A. Kozvonin^{1,2} ORCID: 0000-0002-2447-6949¹

T. I. Kutyavina¹ ORCID: 0000-0001-7957-0636¹

T. Ya. Ashikhmina^{1,3} ORCID: 0000-0003-4919-0047¹

¹Vyatka State University,

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

²Kirov State Medical University,

112, K. Marksa St., Kirov, Russia, 610998,

³Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch

of the Russian Academy of Sciences,

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

e-mail: va_kozvonin@vyatsu.ru

The article discusses the problem of perfluorocarbon compounds (PFCs) application and their impact on the environment both globally (ozone layer destruction by freons, soil and water pollution) and narrowly (human health impact). PFCs have unique physical and chemical properties: extremely high chemical and thermal stability (do not decompose at temperatures up to 400–500 °C), resistance to acids and oxydation, non-flammability. PFCs are becoming increasingly widespread in industry, including the food industry, and even in medicine. Medical aspects of PFCs application are a highly promising research area. In clinical practice, PFCs are widely used primarily as inhalation anesthetics, prepara-

tions for diagnostics in Dopplerography, and magnetic resonance methods, as oxygen-carrying modules (in artificial blood substitutes), and as materials for implants. In scientific research, the possibility of using PFCs as components of wound coatings is being considered. The main attention of scientists is paid to the fact of long-term elimination of this type of compounds from the body and the possibility of remote effects. At the same time, the assessment of their effects is quite ambiguous – the opinions of researchers can differ quite dramatically, from “PFCs are absolutely inert and do not pose any harm” to “organofluorine are xenogenic substances with potentially high risks”. In this regard, the literature review on this issue is an up-to-date study that analyzes the current state of the problem based on articles in leading domestic and foreign publications, monographs, regulatory documents and other sources. The conducted literature review shows that the current research area is the study of PFCs toxicity for various living organisms. This research area is being developed on the basis of an interdisciplinary approach combining toxicology, medicinal chemistry and ecology.

Keywords: fluorocarbons, occurrence, distribution, toxicity, destruction.

Перфторуглеродные соединения (ПФУ) представляют собой класс органических соединений, в которых атомы водорода в углеводородной структуре заменены атомами фтора. Эти соединения обладают уникальными физическими и химическими свойствами: чрезвычайно высокой химической и термической стабильностью, не взаимодействуют с кислотами и сильными окислителями, устойчивы к кислороду, не горят и не разлагаются до температур 400–500 °С, что делает их широко используемыми в различных отраслях [1].

Применение ПФУ в различных отраслях промышленности, быту и медицине получает всё более широкое распространение: в производстве хладонов, средств пожаротушения, красок; в изготовлении печатных плат; применение в электронике; синтезе фторопластов, смазок и гидравлических жидкостей; как газ пропеллент в аэрозольных баллончиках; для борьбы с вредителями (пестициды и т.д.). Фтор является ключевым компонентом в производстве политетрафторэтилена (ПТФЭ), более известного как тефлон. Данный материал используется для производства посуды с антипригарным покрытием из-за способности тефлона выдерживать высокие температуры без разрушения и выделения вредных веществ. Кроме этого, ПТФЭ широко применяется при производстве одежды, придавая ей свойства водонепроницаемости [2]. В медицине ПФУ представлены ингаляционными анестетиками (севофлуран, энфлуран, изофлуран), материалами для сосудистой хирургии и искусственных сердечных клапанов, а также офтальмохирургии (лечение разрывов и отслоек сетчатки). Очень перспективными являются направления по разработке препаратов, используемых в качестве кровезаменителей (перфторан) и высокотехнологичных диагностических средств, применяемых в доплерографии и магнитно-резонансной томографии [3, 4].

Уникальность свойств ПФУ обуславливает их высокую востребованность в различных

сферах деятельности. Вместе с тем существуют потенциальные риски загрязнения окружающей среды чрезвычайно устойчивыми к естественным деструкторам веществами, что может привести к ухудшению состояния здоровья человека и других живых организмов.

Цель данной работы – систематизация данных о воздействии перфторсоединений на окружающую среду и оценка их влияния на здоровье человека.

Объекты и методы исследования

Поиск информации по применению ПФУ и их воздействию на окружающую среду проводили в базах данных Scopus (<http://www.scopus.com/>), Академия Google (<https://scholar.google.ru>), PubMed (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed>), в Научной электронной библиотеке eLIBRARY.RU (<http://www.elibrary.ru>), на поисковой платформе Роспатента (<https://searchplatform.rospatent.gov.ru/>). Для поиска использовали названия широко распространённых ПФУ, а также следующие слова и словосочетания, и их комбинации: «производство», «токсичность», «деструкция», «почва», «вода», «растения», «бактерии». Основное внимание уделялось работам, опубликованным за последние 25 лет. Анализ собранных данных представлен в соответствующих разделах обзора.

Методы обнаружения фторуглеродных соединений в окружающей среде

Среди аналитических методов определения ПФУ в объектах окружающей среды и продуктах питания наиболее широко применяется хроматография, в основном в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием [5–8]. Кроме хроматографических методов для обнаружения и количественного анализа ПФУ используют колориметрические, флуориметрические и электрохимические методы

анализа, которые требуют меньше финансовых и трудовых затрат, а также разрабатывают портативные датчики для обнаружения ПФУ непосредственно в полевых условиях [7, 9, 10]. В работе [11] собраны сведения о существующих методах анализа ПФУ в воде, почве, воздухе, продуктах питания, косметике, одежде и других объектах анализа.

Основным недостатком большинства используемых аналитических методов является ограниченность количества определяемых ПФУ и чувствительность методов. Решение этих проблем является основной задачей при разработке новых методик определения ПФУ.

Глобальные риски применяемых фторуглеродных соединений для окружающей среды

В окружающей среде встречается большое количество фторированных органических соединений, при этом всего около 30 из них имеют естественное происхождение (входят в состав вулканических и геотермальных газов и некоторых минералов), но преобладающий перечень соединений имеет антропогенное происхождение [12]. Поскольку ПФУ – высокоустойчивые соединения, они могут длительное время сохраняться и перемещаться в окружающей среде без изменений своего состава. Соединения ПФУ обнаруживаются во всех природных средах, в различных странах независимо от уровня их экономического/промышленного развития, при этом одним из путей распространения ПФУ является глобальный атмосферный перенос на большие расстояния [13]. Основное депо ПФУ – водные объекты, но и другие природные среды испытывают неблагоприятное воздействие от находящихся в них ПФУ. Причиной основных экологических проблем, которые возникают при поступлении в окружающую среду ПФУ, являются антропогенные источники загрязнения.

Разрушение озонового слоя. Гипотеза о значимой роли хлорфторуглеродов (ХФУ, фреонов) в разрушении озонового слоя была впервые выдвинута в 1970-х гг. [14]. Согласно опубликованным данным, в результате фотодиссоциации ХФУ в стратосфере высвобождаются атомы хлора, которые участвуют в цепных реакциях с озоном, при этом на долю ХФУ приходится около 61% от общего количества озоноразрушающих веществ [15, 16].

Мероприятия по предотвращению разрушения озонового слоя ведут отсчёт с подписания Венской конвенции странами участница-

ми в 1985 г., а также Монреальского протокола в 1987 г. На основании этих международных документов с 1996 г. предусматривалось прекращение производства озоноразрушающих хлорфторуглеродов (в том числе пожаротушащих) и их дальнейшее применение. Однако, в ряде случаев, для особо важных видов технологий допускался выпуск ограниченного количества фреонов [17]. В России во исполнение международных соглашений установлены ограничения по производству и применению озоноразрушающих веществ на законодательном уровне (постановления Правительства РФ № 563 от 08.05.1996, № 490 от 05.05.1999, № 1000 от 19.12.2000, № 1368 от 09.12.1999; указание ГУГПС МВД России 20/2.2/1043 от 31.05.1995; постановление Минстроя России № 18-41 от 21.02.1997). В настоящее время производство озоноразрушающих фреонов существенно сокращено, разрабатываются и внедряются в промышленное производство новые группы фреонов, безопасные для окружающей среды [17–20], а также разрабатываются технологии по регенерации отработанных фреонов и их утилизации [21, 22].

Загрязнение почв. Загрязнение почв ПФУ, в первую очередь пахотных, представляет опасность для роста растений, их урожайности, а в дальнейшем и для здоровья человека. Эти вещества попадают в почвы в основном через поливную воду, вносимые удобрения, средства борьбы с вредителями, загрязнённые грунтовые воды, а также со средствами пожаротушения. При попадании в почвы часть ПФУ подвергается химическим преобразованиям и биоразложению, а более стабильные соединения, такие как пер- и полифторалкильные вещества, способны удерживаться в зоне поступления и медленно перемещаться вниз по почвенному профилю, сохраняясь в почве в течение длительного времени [12, 23]. Согласно исследованиям [24–27], ПФУ могут отрицательно влиять на рост, развитие и метаболические процессы растений. С экологической и сельскохозяйственной точек зрения загрязнение ПФУ имеет такие последствия, как биоаккумуляция в пищевых цепях, изменение плодородия почв [28, 29] и состава почвенных микробных сообществ [24, 29–31]. Сообщается [32], что в некоторых европейских винах, произведённых позднее 2010 г., отмечено увеличение концентрации трифторуксусной кислоты (ТФУК) – продукта распада ПФУ – по сравнению с 1988 г. почти в 10 раз (с 13 до 121 мкг/л). Авторы исследования связывают данную тенденцию

с использованием в 1990-е гг. в Европе ПФУ-пестицидов для борьбы с виноградными вредителями, последующим накоплением их в почве и поступлением продуктов распада пестицидов в воду и виноград. Рост концентраций ТФУК в почве, воде и растениях является серьёзной проблемой современности, так как это стойкое и подвижное вещество токсично для репродуктивной системы и может вызывать токсическое поражение печени [33]. Для уменьшения загрязнения природных сред ПФУ необходимы эффективные методы управления почвенными и водными ресурсами, развитие методов фиторемедиации и принятие нормативных мер. В связи с этим, актуальным направлением работ является поиск организмов-деструкторов ПФУ, а также растений, пригодных для ремедиации загрязнённых почв. В настоящее время такие работы малочисленны. Так, из почвы, загрязнённой отходами нефтехимического производства, выделен штамм бактерий *Pseudomonas plecoglossicida* 2.4-D, способный использовать перфтороктансульфонат в качестве единственного источника углерода и энергии с полной его утилизацией за 6 сут культивирования в жидкой среде [34]. О способности к деструкции ПФУ таких штаммов, как *Pseudomonas fluorescens* D2, *Acidimicrobium* A6 и ряда других сообщается в обзорной статье [35]. В работе [36] описаны существующие физические, химические и биологические способы ремедиации земель, загрязнённых ПФУ.

Загрязнение воды. Перфторуглеродные соединения часто обнаруживаются во всех типах водных сред, включая атмосферные осадки, пресные поверхностные и подземные воды, а также моря и океаны [37]. При поступлении в водные объекты ПФУ усваиваются фитопланктоном и другой водной растительностью и далее переносятся по пищевым цепям. Нарастание содержания ПФУ при продвижении от начала к вершине пищевой цепи подтверждено исследованиями [38–40]. Также в литературе приводятся данные, свидетельствующие о наличии дозозависимой связи между потреблением рыбы и содержанием ПФУ в крови людей, употребляющих эту рыбу в пищу. Так, на примере озера Мёне в Германии, загрязнённого ПФУ, было доказано, что концентрация ПФУ в плазме крови рыболовов, потребляющих рыбу 2–3 раза в месяц, была в 7 раз выше по сравнению с теми, кто вообще не потреблял рыбу из озера Мёне [41].

Токсическое действие различных ПФУ на гидробионтов описано в ряде работ. Так, описан механизм токсического воздействия

ПФУ на представителей высших трофических уровней, в том числе рыб [42]. Перфторуглеродные соединения способны индуцировать серию стрессовых реакций на клеточном уровне, включая реакцию различных антиоксидантных ферментов, вызывая избыток активных форм кислорода, реакцию перекисного окисления липидов; затем, вызывая разрушение мембран, повреждая внутреннюю структуру клеток и изменяя морфологию органоидов, могут регулировать изменения экспрессии генов, участвующих в различных видах жизнедеятельности; способны нарушать различные жизненно важные функции обмена веществ и оказывать токсическое воздействие на потомство по мере увеличения содержания ПФУ в организме родителей.

Определённый риск для здоровья человека представляет использование воды для питьевого водоснабжения из водных объектов, загрязнённых ПФУ. Авторами исследования [43] были проанализированы образцы питьевой воды из источников в различных регионах мира. В результате был сделан вывод о том, что содержание ПФУ выше в колодезной воде по сравнению с водопроводной и бутилированной.

Способы очистки воды также могут оказывать влияние на содержание ПФУ в воде. Использование фильтров с гранулированным активированным углем является одним из немногих методов очистки, который продемонстрировал значительное удаление ПФУ из воды [44, 45]. Однако, согласно работам [44, 46] содержание ПФУ в очищенной воде в ряде случаев может стать несколько выше, чем в исходной воде, поступающей на очистные сооружения. Авторы работы [46] доказали возможность образования таких ПФУ как перфтороктановая и перфтороктансульфоновая кислоты из веществ-предшественников во время обеззараживания воды хлором или озоном. Из этих данных следует, что в зависимости от состава исходной воды необходимо подбирать разные методы её очистки, чтобы избежать образования ПФУ в процессе водоподготовки.

В последние годы наблюдается увеличение количества исследований, направленных на изучение процессов биодеградации ПФУ в водной среде под воздействием бактерий и грибов [47–49].

Потенциальные риски для здоровья человека

Синтетические полимерные материалы, полученные с введением в их состав фтора,

такие как политетрафторэтилен (ПТФЭ, тефлон) широко используются в бытовых целях – например, для создания антипригарных покрытий кухонной посуды. Однако в последние годы всё больше внимания уделяется потенциальным рискам, связанным с выделением токсичных веществ из ПТФЭ при нагревании.

Одним из наиболее токсичных веществ, связанных с тефлоном, является перфтороктановая кислота (ПФОК). Это химическое соединение использовалось в процессе производства тефлона до 2013 г., но было постепенно выведено из употребления из-за потенциальных рисков для здоровья [50]. Перфтороктановая кислота относится к группе пер- и полифторалкильных соединений (ПФАС), которые известны своей устойчивостью в окружающей среде и способностью накапливаться в организме человека, что может вызывать серьёзные проблемы со здоровьем, включая заболевания печени, почек, щитовидной железы, а также повышать риск развития опухолей [51]. Хотя ПФОК больше не используется в производстве тефлона, её следы всё ещё могут присутствовать в старых изделиях.

Перфторизобутилен – ещё одно опасное вещество, которое может выделяться при нагревании тефлона. Оно обладает высокой токсичностью и может вызывать серьёзные поражения лёгких, вплоть до отёка [52].

Фтористый водород – ядовитый газ, который выделяется при термическом разложении тефлона. Он вызывает сильное раздражение дыхательных путей, кожи и глаз, а при длительном воздействии может привести к хроническим заболеваниям лёгких [53, 54].

При нагревании тефлонового покрытия до высоких температур (выше 260 °С) может происходить его термическая деструкция с выделением тетрафторэтилена (ТФЭ) – мономера, используемого для производства тефлона. Это вещество является менее токсичным, но может вызывать раздражение дыхательных путей, головноекружение и тошноту [55, 56].

При температурах нагревания тефлоновых покрытий выше 350 °С процесс разложения тефлона резко ускоряется, и количество выделяемых токсинов значительно увеличивается [57]. Так же существенную роль играет и наличие повреждений поверхности покрытия, что приводит к увеличению выделения токсичных компонентов.

Важно отметить, что в обычных условиях приготовления пищи температура редко превышает 200 °С, что делает риск выделения токсичных веществ относительно низким. Однако

при неправильном использовании посуды, например, при перегреве или использовании на сильном огне, риск значительно возрастает.

Воздействие токсичных веществ, выделяемых из тефлонового покрытия, может иметь серьёзные последствия для здоровья – это поражение дыхательной системы, печени и почек, а также риски развития онкопатологии. Наиболее уязвимыми являются люди, которые регулярно имеют контакт с ПТФЭ, например, при производстве тефлоновой посуды и подвергающиеся воздействию высоких концентраций этих веществ. В ряде случаев у них развивается состояние, называемое «тефлоновый грипп», сопровождающееся раздражением верхних дыхательных путей, с возникновением кашля, одышки, в тяжёлых случаях – отёка лёгких [58].

Чтобы минимизировать риски, важно соблюдать правила эксплуатации тефлоновой посуды и рассматривать альтернативные материалы для приготовления пищи.

Кроме широкого применения в посуде, ПТФЭ также используют в производстве водо- и грязеотталкивающей одежды, обуви и снаряжения [59]. Несмотря на практические преимущества, применение тефлона в текстильной промышленности связано с рядом экологических и медицинских рисков.

Компоненты из тефлона, применяемые в одежде, контактируют непосредственно с кожными покровами и, хотя ПТФЭ считается инертным, в составе пропиток могут присутствовать токсичные примеси. В связи с этим у некоторых людей возможно развитие аллергических реакций, раздражения кожи и появление дерматитов [60]. Выделение токсичных веществ из одежды возможно при нагревании, в реальных условиях одежда редко нагревается до таких температур, но риск существует, например, при сушке феном или в горячей сушилке, а также нахождении рядом с открытым огнём (у костра).

Стирка и вывешивание одежды с мембранами из ПТФЭ на солнце может снизить содержание вредных компонентов, но при стирке происходит загрязнение воды – микрочастицы ПТФЭ могут попадать в сточные воды, а затем в питьевую воду. При этом проблемы утилизации заключаются и в том, что одежда с тефлоном не поддаётся биологическому разложению и десятилетиями сохраняется на свалках [61]. Сжигание отходов данного типа опасно, так как при горении выделяются фторированные токсины, вредные для лёгких и окружающей среды.

Виды одежды, в которой чаще применяется тефлон – это купальники, школьная форма, спортивная одежда, водонепроницаемая одежда (плащи и т. д.), обувь. Как правило, на этикетках указаны фирменные наименования материалов, такие как «Gore-Tex», «Teflon» или «Scotchgard», могут указывать на наличие ПТФЭ в этой одежде.

В качестве альтернативы применения тефлона в одежде можно использовать более безопасные материалы: полиуретановые мембраны, которые менее токсичны, но менее долговечны; натуральные воски (пчелиный воск, соевые пропитки) – экологичны, но требуют регулярного обновления; мембраны на основе полиэстера с гидрофильными покрытиями – не содержат ПФУ.

Использование тефлона в одежде создаёт долгосрочные риски для здоровья и окружающей среды. Несмотря на удобство водоотталкивающих свойств, предпочтение стоит отдавать более безопасным альтернативам, особенно при производстве детской одежды и товаров для активного отдыха.

В медицине ПФУ используются в производстве медицинских устройств и имплантов, препаратов искусственной крови, диагностических средств и хирургических материалов. Несмотря на их уникальные свойства, нахождение данных соединений в организме человека в ряде случаев может приводить к токсическим эффектам, включая эндокринные нарушения, иммуносупрессию и канцерогенез, микроэмболию.

Искусственные переносчики кислорода на основе ПФУ обладают высокой способностью растворять кислород, что делает их перспективными заменителями крови. В случаях массивных кровопотерь и невозможности переливания донорской крови могут применяться препараты на основе ПФУ. Наиболее известным отечественным препаратом является Перфторан (Россия) [62]. В настоящее время данный кровезаменитель не применяется из-за сложностей в производстве, потенциальных рисков тромбообразования и иммунных реакций [63].

Контрастные вещества из ПФУ применяются для диагностики в УЗИ, МРТ и рентгенографии с целью улучшения визуализации. К ним относятся: перфлуброн (Imagent) – используется для УЗИ сердца; перфтороктилбромид – применялся в рентгеноконтрастных исследованиях. Потенциальные риски использования данных соединений – это долгий период полувыведения (годы) и возможное

поражение почек и печени. Перфторуглеродные соединения выводятся из организма через ретикулоэндотелиальную систему, лёгкие и, в меньшей степени, через кожу [3]. Вместе с тем современные препараты для повышения контрастирования в УЗИ исследованиях, созданные по липосомальным технологиям, фактически не обладают вышеуказанными побочными эффектами. Например, препарат Соновью (Sonovue) представляет мелкодисперсную липосомальную эмульсию, в которой внутри каждой из липосом содержится микрообъём гексафторида серы, обеспечивающего резкое усиление контрастности сосудов малого диаметра при эхокардио- и доплерографии [64]. Эффект от препарата сохраняется приблизительно 5–10 мин с дальнейшим распадом на биоразлагаемые компоненты, при этом гексафторид серы удаляется через лёгкие, а элементы липидной оболочки метаболизируются в печени.

Соединение ПТФЭ (тефлон) – используется в сосудистой хирургии, стоматологии, применяется для создания имплантов; перфторполиэфиры входят в состав покрытий катетеров и стентов. Существуют определённые риски миграции микрочастиц в ткани, а также явления хронического воспаления из-за биоаккумуляции (накапливаются в печени, почках, крови, проникают через плацентарный барьер – опасность для плода). Период полураспада ПФОК в организме человека может составлять 3–5 лет. Из медицинских устройств, в которых потенциально возможно использование жидких ПФУ, следует отметить оксигенаторы для аппаратов искусственного кровообращения [65]. Применение в них ПФУ имеет ряд преимуществ, в сравнении с традиционными мембранами, такие как возможность стерилизации и многократность использования, меньшая деградация клеточных элементов крови.

Достаточно перспективными являются работы по применению ПФУ в качестве наружных средств, ускоряющих регенеративные процессы. Принцип лечебного действия основан в данном случае на формировании «кислородного мостика» между внешней средой и повреждёнными тканями. Разность парциальных давлений обеспечивает усиленную диффузию кислорода через слой жидкого ПФУ (перфтордекалин) на раневой поверхности вглубь тканей и приводит к локальному насыщению кислородом. Оксигенация способствует развитию сосудов микроциркуляторного русла, клеточным и тканевым реакциям,

приводящим к ускорению заживления ран различного генеза. Данные явления подтверждены в экспериментальных исследованиях. В моделях патологии на животных время заживления ожоговых ран при использовании ПФУ сокращалось на 30% в сравнении с группой контроля [66]. В клинической практике нанесение смеси ПФУ (перфтордекалин и карбогал) на ожоговую поверхность вызывало ускоренное заживление ран без образования рубцов и развития осложнений [67]. При этом авторами работ не выявлено отрицательных эффектов перфторсоединений при местном применении, в связи с чем можно рекомендовать введение данных ПФУ в фармреестр и дальнейшую разработку на их основе изделий медицинского назначения и лекарственных средств.

Жидкие и газообразные ПФУ широко используются в офтальмохирургии для лечения разрывов и отслоек сетчатки, при этом введённый интравитреально препарат либо рассасывается (перфторгазы), либо должен быть обязательно удалён спустя определённый срок.

Современные средства для наркоза представлены такими фторсоединениями, как, например, севофлуран, энфлуран, изофлуран. Они достаточно широко применяются при операционных вмешательствах и более безопасны, чем анестетики других классов.

Тем не менее, при использовании ПФУ в медицинской практике необходимы контроль за применением ПФУ в медицинских препаратах и устройствах, а также информирование врачей и пациентов о потенциальных рисках.

Заключение

Перфторированные соединения устойчивы к разложению и могут накапливаться в почве, воде и воздухе. Это приводит к загрязнению экосистем и может оказывать долгосрочное воздействие на флору и фауну.

Токсичные вещества, выделяемые из тефлоновых покрытий, могут быть опасны для человека при несоблюдении правил работы с посудой данного типа и использовании одежды.

Перфторсоединения, несмотря на их полезные свойства, представляют серьёзную угрозу для здоровья из-за своей устойчивости и потенциальной токсичности. В медицине необходимы дополнительные исследования для оценки долгосрочных рисков, а также разработка безопасных аналогов. Уже сейчас важно минимизировать использование ПФУ в медицинских изделиях и диагностике, особенно у беременных и детей.

Таким образом, проблема токсичности перфторсоединений требует междисциплинарного подхода, сочетающего токсикологию, медицинскую химию и экологию. При этом целесообразно ещё на этапе синтеза новых веществ разрабатывать способы их дальнейшей утилизации.

References

1. Krafft M.P., Riess J.G. Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability – part one // *Chemosphere*. 2015. V. 129. P. 4–19. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.039
2. Mohseni M., Lahiri S.K., Nadaraja A.V., Sundararaj U., Golovin K. Durable and comfortable superoleophobic fabrics utilizing ultra-short-chain fluorinated surface chemistry // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 471. No. 29. Article No. 144726. doi: 10.1016/j.cej.2023.144726
3. Lambert E., Gorantla V.S., Janjic J.M. Pharmaceutical design and development of perfluorocarbon nanocolloids for oxygen delivery in regenerative medicine // *Nanomedicine*. 2019. V. 14. No. 20. P. 2697–2712. doi: 10.2217/nnm-2019-0260
4. Bakulin M.K., Darmova S.V., Bakulin V.M. Theory and practical use of perfluorocarbons “Blue blood” for deep cultivation of biodestructors // *Theoretical and Applied Ecology*. 2010. No. 4. P. 4–8 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4304-2010-4-004-008
5. Trojanowicz M., Koc M. Recent developments in methods for analysis of perfluorinated persistent pollutants // *Microchim Acta*. 2013. V. 180. No. 11. P. 957–971. doi: 10.1007/s00604-013-1046-z
6. Bugsel B., Zweigle J., Zwiener C. Nontarget screening strategies for PFAS prioritization and identification by high resolution mass spectrometry: A review // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2023. V. 40. P. e00216. doi: 10.1016/j.teac.2023.e00216
7. Jiménez-Skrzypek G., González-Sálamo J., Hernández-Borges J. Analytical methodologies and occurrence of per- and polyfluorinated alkyl substances – A review // *J. Chromatogr. Open*. 2023. V. 4. Article No. 100089. doi: 10.1016/j.jcoa.2023.100089
8. Melich R., Emmel P., Vivien A., Sechaud F., Mandaroux C., Mhedhbi S., Bussat P., Tardy I., Cherkaoui S. *In vitro* and *in vivo* behavioral evaluation of condensed lipid-coated perfluorocarbon nanodroplets // *Ultrasound Med. Biol.* 2024. V. 50. No. 7. P. 1010–1019. doi: 10.1016/j.ultrasmedbio.2024.03.009
9. Rehman A.U., Crimi M., Andreescu S. Current and emerging analytical techniques for the determination of PFAS in environmental samples // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2023. V. 37. P. e00198. doi: 10.1016/j.teac.2023.e00198
10. Khan R., Uygun Z.O., Andreescu D., Andreescu S. Sensitive detection of perfluoroalkyl substances using

MXene-AgNP-based electrochemical sensors // ACS Sens. 2024. V. 9. No. 6. P. 3403–3412. doi: 10.1021/acssensors.4c00776

11. Schöpel M., Jacobs G., Jordens J., van Ermen G., Voorspoels S., Krause M. Analytical methods for PFAS in products and the environment. Nordic Council of Ministers, 2022. 105 p. doi: 10.6027/temanord2022-510

12. Moirana R.L., Bayuo J., Rugaika A.M. Mobility of fluoride and fluorocarbons in the soil // Fluoride and Fluorocarbon Toxicity. Environmental Science and Engineering / Ed. N. Kumar. Singapore: Springer, 2024. P. 91–118. doi: 10.1007/978-981-97-7733-4_3

13. Kurwadkar S., Dane J., Kanel S.R., Nadagouda M.N., Cawdrey R.W., Ambade B., Struckhoff G.C., Wilkin R. Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution // Sci. Total Environ. 2022. V. 809. Article No. 151003. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151003

14. Molina M.J., Rowland F.S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone // Nature. 1974. V. 249. P. 810–812. doi: 10.1038/249810a0

15. Rowland F.S., Molina M.J. Chlorofluoromethanes in the environment // Rev. Geophys. 1975. V. 13. No. 1. P. 1–35. doi: 10.1029/RG013i001p00001

16. Carpenter L.J., Reimann S., Engel A., Montzka S., Burkholder J., Clerbaux C., Hall B., Yvon-Lewis S., Blake D., Dorf M., Dutton G., Fraser P., Froidevaux L., Hendrick F., Hu J., Jones A., Krummel P., Kuijpers L., Kurylo M., Liang Q., Mahieu E., M'hle J., O'Doherty S., Ohnishi K., Orkin V., Pfeilsticker K., Rigby M., Simpson I., Yokouchi Y. Update on ozone-depleting substances (ODSs) and other gases of interest to the Montreal Protocol // Scientific Assessment of Ozone Depletion. Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 55. Chapter 1. Geneva: World Meteorological Organization, 2014. P. 21–125.

17. Kologov A.V., Solovov V.N. Cleaning agents for rocket and spacecraft products. Search for an alternative to freons // Vestnik NPO "Tekhnomash". 2017. No. 3. P. 26–27 (in Russian).

18. Pronin V.A., Kovanov A.V., Kalashnikova E.A., Tsvetkov V.A. The prospect of using ozone-safe refrigerants with low global warming potential in scroll compressors. Part 1 // Omsk Scientific Bulletin. Series "Aviation-Rocket and Power Engineering". 2021. V. 5. No. 4. P. 9–16 (in Russian). doi: 10.25206/2588-0373-2021-5-4-9-16

19. Antanenkov I., Svetogor S. Features of application of ORC-technology at compressor stations of metallurgical enterprises // Industrial Processes and Technologies. 2021. V. 1. No. 1. P. 61–76 (in Russian). doi: 10.37816/2713-0789-2021-1-1-61-76

20. Yesyev A. Ozone safe refrigerants and their use in modern fleet // Znanstvena misel journal. 2022. No. 63-1. P. 41–48 (in Russian).

21. Prigorelov G.A., Kebets N.M., Grigorev D.Iu. Alternative ways to dispose of harmful refrigerants //

Research and development in design and technology: materialy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem: in 2 parts / Ed. T.V. Lebedeva. Rostroma: Kostromskoy gosudarstvennyy universitet, 2022. P. 92–95 (in Russian).

22. Xin M., Wang Q., Wang Q., Wang H., Muhammad F., Nie G. New adsorbent materials based on PILs for freon refrigerants // RSC Adv. 2024. V. 14. No. 1. P. 90–100. doi: 10.1039/D3RA07033F

23. Lee H., Mabury S.A. Sorption of perfluoroalkylphosphonates and perfluoroalkylphosphinates in soils // Environ. Sci. Technol. 2017. V. 51. No. 6. P. 3197–3205. doi: 10.1021/acs.est.6b04395

24. Ranjan A., Saxena P., Rajput V.D., Prazdnova E.V., Rath P., Arora J., Pahariya R., Chauhan A., Jindal T., Sushkova S., Mandzhieva S.S., Minkina T. Chapter 11. Contamination of arable soils with perfluorinated compounds and their exposure-mediated modulations in plants // Emerging Contaminants: Sustainable agriculture and the environment / Eds. A. Kumari, V.D. Rajput, S.S. Mandzhieva, T. Minkina, E. van Hullebusch. Woodhead Publishing, 2024. P. 223–247. doi: 10.1016/B978-0-443-18985-2.00003-1

25. Liu H., Hu W., Li X., Hu F., Liu Y., Xie T., Liu B., Xi Y., Su Z., Zhang C. Effects of perfluoroalkyl substances on root and rhizosphere bacteria: phytotoxicity, phytomicrobial remediation, risk assessment // Chemosphere. 2022. V. 289. Article No. 133137. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133137

26. Fuchs S.I., Khitrin S.V., Devyaterikova S.V., Elkina T.S., Domracheva L.I., Nagovitsyna O.A., Pshenichnikova L.N. Study of the effect of fluoropolymer production wastes on barley Elf // Theoretical and Applied Ecology. 2015. No. 4. P. 52–58 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-4-052-058

27. Gornostaeva E.A., Fuks S.L. The effect of fluorinated compounds on living organisms (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 1. P. 14–24. doi: 10.25750/1995-4301-2017-1-014-024

28. Lu B., Qian J., Hu J., Huang Y., Wang P., Shen J., He Y., Tang S., Liu Y., Zhang Y. Plant rhizosphere defense system respond differently to emerging polyfluoroalkyl substances F-53 Band PFOS stress // J. Hazard Mater. 2023. V. 443 (Pt. A). Article No. 130119. doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.130119

29. Huang H., Lyu X., Xiao F., Fu J., Xu H., Wu J., Sun Y. Three-year field study on the temporal response of soil microbial communities and functions to PFOA exposure // J. Hazard Mater. 2024. V. 476. Article No. 135008. doi: 10.1016/j.jhazmat.2024.135008

30. Xu R., Tao W., Lin H., Huang D., Su P., Gao P., Sun X., Yang Z., Sun W. Effects of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) on soil microbial community // Microb. Ecol. 2022. V. 83. No. 4. P. 929–941. doi: 10.1007/s00248-021-01808-6

31. Samarasinghe S.V.A.C., Bahar M.M., Qi F., Yan K., Liu Y., Naidu R. Evaluating PFHxS toxicity to inver-

- tebrates and microbial processes in soil // Environ. Chem. Ecotoxicol. 2023. V. 5. P. 120–128. doi: 10.1016/j.eneco.2023.03.003
32. “Alarming” increase in levels of forever chemical TFA found in European wines [Internet resource] <https://www.theguardian.com/environment/2025/apr/23/alarming-increase-forever-chemical-tfa-european-wines> (Accessed: 16.04.2025).
33. Arp H.P.H., Gredelj A., Glüge J., Scheringer M., Cousins I.T. The global threat from the irreversible accumulation of trifluoroacetic acid (TFA) // Environ. Sci. Technol. 2024. V. 58. No. 45. P. 19925–19935. doi: 10.1021/acs.est.4c06189
34. Chetverikov S.P., Sharipov D.A., Korshunova T.Yu., Loginov O.N. Degradation of perfluorooctanyl sulfonate by strain *Pseudomonas plecoglossicida* 2.4-D // Appl. Biochem. Microbiol. 2017. V. 53. No. 5. P. 477–483 (in Russian). doi: 10.7868/S0555109917050026
35. La Fond J.A., Hatzinger P.B., Guelfo J.L., Millerick K., Jackson W.A. Bacteria ltransformation of per- and polyfluoroalkylsubstances: a review for the field of bioremediation // Environ. Sci.: Adv. 2023. V. 2. No. 8. P. 1019–1041. doi: 10.1039/D3VA00031A
36. Mahinroosta R., Senevirathna L. A review of the emerging treatment technologies for PFAS contaminated soils // J. Environ. Manage. 2020. V. 255. Article No. 109896. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109896
37. Ateia M., Maroli A., Tharayil N., Karanfil T. The over looked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review // Chemosphere. 2019. V. 220. P. 866–882. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.186
38. Lam N.-H., Cho C.-R., Lee J.-S., Soh H.-Y., Lee B.-C., Lee J.-A., Tatarozako N., Sasaki K., Saito N., Iwabuchi K., Kannan K., Cho H.-S. Perfluorinated alkylsubstances in water, sediment, plankton and fish from Korean rivers and lakes: Anation wide survey // Sci. Total Environ. 2014. V. 491–492. P. 154–162. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.045
39. Babut M., Labadie P., Simonnet-Laprade C., Munoz G., Roger M.-C., Ferrari B.J.D., Budzinski H. Evidad per- and poly-fluoroalkyl compounds in freshwater fish from the Rhône River: Influence of fish size, diet, prey contamination and biotransformation // Sci. Total Environ. 2017. V. 605–606. P. 38–47. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.111
40. Li Y., Yao J., Pan Y., Dai J., Tang J. Trophic behaviors of PFOA and its alternatives perfluoroalkyl ether carboxylic acids (PFECAs) in a coastal food web // J. Hazard. Mater. 2023. V. 452. Article No. 131353. doi: 10.1016/j.jhazmat.2023.131353
41. Hölzer J., Göen T., Just P., Reupert R., Rauchfuss K., Kraft M., Müller J., Wilhelm M. Perfluorinated compounds in fish and blood of anglersat Lake Möhne, Sauerland area, Germany // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. No. 19. P. 8046–8052. doi: 10.1024/es104391z
42. Ma T., Wu P., Wang L., Li Q., Li X., Luo Y. Toxicity of per- and polyfluoroalkyl substances to aquatic vertebrates // Front. Environ. Sci. 2023. V. 11. Article No. 1101100. doi: 10.3389/fenvs.2023.1101100
43. Jian J.M., Guo Y., Zeng L., Liang-Ying L., Lu X., Wang F., Zeng E.Y. Global distribution of perfluorochemicals (PFCs) in potential human exposure source – A review // Environ. Int. 2017. V. 108. P. 51–62. doi: 10.1016/j.envint.2017.07.024
44. Boone J.S., Vigo C., Boone T., Byrne C., Ferrario J., Benson R., Donohue J., Simmons J.E., Kolpin D.W., Furlong E.T., Glassmeyer S.T. Per- and polyfluoroalkyl substances in source and treated drinking waters of the United States // Sci. Total Environ. 2019. V. 653. P. 359–369. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.245
45. Lenka S.P., Kah M., Padhye L.P. A review of the occurrence, transformation, and removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants // Water Res. 2021. V. 199. Article No. 117187. doi: 10.1016/j.watres.2021.117187
46. Xiao F., Hanson R.A., Golovko S.A., Golovko M.Y., Arnold W.A. PFOA and PFOS are generated from zwitterionic and cationic precursor compounds during water disinfection with chlorine or ozone // Environ. Sci. Technol. Lett. 2018. V. 5. No. 6. P. 382–388. doi: 10.1021/acs.estlett.8b00266
47. Grgas D., Petrina A., Štefanac T., Bešlo D., Landeka Dragičević T. A review: per- and polyfluoroalkyl substances – biological degradation // Toxics. 2023. V. 11. No. 5. Article No. 446. doi: 10.3390/toxics11050446
48. Yao S., Zhang H., Zhang J., Luo Y., Zhou Y., Kong Q. Microbial adaptation and biodegradation mechanisms of perfluorinated compounds in different functional zones of the Yellow River Delta, China // Process Saf. Environ. Prot. 2024. V. 187. P. 1037–1046. doi: 10.1016/j.psep.2024.04.142
49. Ye D., Wang Z., Qian X., Ouyang K., Wu D., Tang F., Hrynsphan D., Savitskaya T., Chen J. Biodegradation of per- and polyfluoroalkyl substances: microbes, enzymes and their interactions // Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 2025. V. 24. P. 43–62. doi: 10.1007/s11157-025-09721-x
50. Human health toxicity assessment for perfluorooctanoic acid (PFOA) [Internet resource] <https://www.epa.gov/sdwa/human-health-toxicity-assessment-perfluorooctanoic-acid-pfoa> (Accessed: 31.03.2025).
51. Fenton S.E., Ducatman A., Boobis A., DeWitt J.C., Lau C., Ng C., Smith J.S., Roberts S.M. Per- and polyfluoroalkyl substance toxicity and human health review: current state of knowledge and strategies for informing future research // Environ Toxicol Chem. 2021. V. 40. No. 3. P. 606–630. doi: 10.1002/etc.4890
52. Zhang Y., Fan L., Xi R., Mao Z., Shi D., Ding D., Zhang Z., Wang X. Lethal concentration of perfluoroisobutylene induces acute lung injury in mice mediated via cytokine storm, oxidative stress and apoptosis // Inhal Toxicol. 2017. V. 29. No. 6. P. 255–265. doi: 10.1080/08958378.2017.1357772

53. Acute exposure guideline levels for selected airborne chemicals: V. 4. Washington (DC): National Academies Press (US), 2004 [Internet resource] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK207733/> (Accessed: 31.03.2025).
54. Brock W.J. Hydrogen fluoride: how toxic is toxic? (A hazard and risk analysis) // Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference. Albuquerque: New Mexico Engineering Research Institute, 1999. P. 559–566 [Internet resource] https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R9902753.pdf (Accessed: 31.03.2025).
55. Tetrafluoroethylene [Internet resource] <https://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1819.pdf> (Accessed: 31.03.2025).
56. Tetrafluoroethylene: CAS No. 116-14-3 / Report on Carcinogens. 15th edition [Internet resource] <https://ntp.niehs.nih.gov/sites/default/files/ntp/roc/content/profiles/tetrafluoroethylene.pdf> (Accessed: 31.03.2025).
57. Alaboodi A.S., Sivasankaran S., Ammar H.R. Influence of heating temperature and time on mechanical-degradation, microstructures and corrosion performances of Teflon/granite coated aluminum alloys used for non-stick cookware // *Heliyon*. 2024. V. 10. No. 14. P. e34676. doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e34676
58. Pati S., Das D., Sinha A., Turuk J. Teflon flu: Is it a rising concern of only developed country? // *J. Integr. Med. Res.* 2024. V. 2. No. 4. P. 273–275. doi: 10.4103/jimr.jimr_49_24
59. Hao X., Zhang J., Guo Y. Study of new protective clothing against SARS using Semi-permeable PTFE/PU membrane // *Eur. Polym. J.* 2004. V. 40. No. 4. P. 673–678. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2003.11.014
60. Straková J., Brosché S., Brabcová K. Toxics in our clothing: forever chemicals in jackets and clothing from 13 countries. *Arnika and IPEN*, 2023. 48 p. [Internet resource] <https://ipen.org/sites/default/files/documents/clothing-chemicals-v12.pdf> (Accessed: 31.03.2025).
61. Wolf N., Müller L., Enge S., Ungethüm T., Simat T.J. Analysis of PFAS and further VOC from fluoropolymer-coated cookware by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS) // *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess.* 2024. V. 41. No. 12. P. 1663–1678. doi: 10.1080/19440049.2024.2406007
62. Перфторанум / Register of Russian Medicines [Internet resource] <https://www.rlsnet.ru/drugs/perftoran-5930> (Accessed: 31.03.2025) (in Russian).
63. Maevskiy E.I. Possible causes acute reatogenicity perfluorocarbon emulsion. Part 1. Perftoran // *Izvestiya instituta inzhenernoy fiziki*. 2016. No. 1 (39). P. 79–87 (in Russian).
64. Sonovue: patient information leaflet / Vidal – reference book of medicines [Internet resource] https://www.vidal.ru/drugs/sonovue__40866 (Accessed: 30.03.2025) (in Russian).
65. El'kin O.V., Bushuev A.N., Tolstobrov I.V., Fomin S.V., Shirokova E.S., Sazanov A.V., Kozvonin V.A., Kozulin D.A. Organofluorine compounds in artificial blood circulation systems // *Fascinating Fluoropolymers and Their Applications: Progress in Fluorine Science* / Eds. B. Ameduri, S. Fomin. Elsevier, 2020. P. 401–424. doi: 10.1016/B978-0-12-821873-0.00011-4
66. Kozvonin V.A., Dunaeva E.B., Kuklina S.A., Kozlovatykh E.P., Pavleeva E.A., Kosnyreva O.V., Anisimov A.N., Koledaeva E.V. Design and evaluation in an experiment on the effectiveness of an aerosol-type wound dressing, including perfluorodecalin, collagen and yaluronica-cid // *Medical newsletter of Vyatka*. 2023. No. 3 (79). P. 45–50 (in Russian). doi: 10.24412/2220-7880-2023-3-45-50
67. Osipov A.P., Gorshkov Yu.V., Lyubimov A.N. Features of the combined use of carbogal and perfluorodecalin in the treatment of burns // *Medline.ru*. 2004. V. 5. Article No. 62. P. 200–201 [Internet resource] <https://www.medline.ru/public/art/tom5/art62.html> (Accessed: 17.02.2025) (in Russian).

Опыт фитоиндикационной оценки антропогенных экотопов Донбасса (обзор)

© 2025. А. И. Сафонов, к. б. н., заведующий кафедрой,
Донецкий государственный университет,
283001, Россия, г. Донецк, ул. Университетская, д. 24,
e-mail: andrey_safonov@mail.ru

Современная территория Центрального Донбасса является экологически напряжённым регионом, нуждающимся в разработке научно обоснованных мер по восстановлению и оптимизации нарушенных локальных геосистем. Обзор научных сведений по вопросам фитодиагностики в условиях антропогенной трансформации основан на непосредственном опыте в реализации комплексного экологического мониторинга учёными в Донбассе с указанием успешных практик аналогичных исследований в мировых научных школах. Фитоиндикация рассмотрена как единственно возможный для проведения широкомасштабного эксперимента способ оценки окружающей среды в современных реалиях природных систем Северного Приазовья. Основным механизмом получения сведений о состоянии геосистем основан на выявлении достоверной экотопической разницы в структурно-функциональном статусе растений-индикаторов. Представлен спектр регионально адаптированных и апробированных методов полевой и лабораторной диагностики состояния видов растений с адекватной валентностью к факторам антропогенного стресса, а также способов обработки, интерпретации и визуализации полученных сведений. Фитомониторинг связан со многими вопросами социального благополучия человека: чистоты природных сред, своевременного принятия мер по недопущению катастрофических ситуаций. Специфичность экономико-технологического состояния Донбасса за последние 30 лет является обоснованием для необходимого аналитического обзора накопленного опыта способов и методов квантификации ландшафтов и поводом для обсуждения среди специалистов-экологов в принятии необходимых мер для сохранения уникальной природы и продуктивного развития ресурсного потенциала региона.

Ключевые слова: экологический мониторинг, биодиагностика природных систем, антропогенная трансформация, донецкий регион, растения-индикаторы, полемостресс, фитоколичественная квантификация.

A review of phytological assessment of anthropogenic ecotopes in Donbass: a review

© 2025. A. I. Safonov ORCID: 0000-0002-9701-8711,
Donetsk State University,
24, Universitetskaya St., Donetsk, Russia, 283001,
e-mail: andrey_safonov@mail.ru

The modern territory of the Central Donbass is an ecologically stressed region, which requires the development of scientifically based measures for restoration and optimization of disturbed local geosystems. The review of scientific data on phytodiagnosics under anthropogenic transformation is based on the direct experience in the implementation of integrated environmental monitoring by Donbass scientists. The results of successful practices of similar studies in the world scientific schools are specified. Phytoindication is considered as the only possible way of environmental assessment in the current realities of natural systems of the North Azov region for large-scale experiment. The main mechanism of obtaining information on the state of geosystems is based on the identification of reliable ecotope differences in the structural and functional status of indicator plants. The spectrum of regionally adapted and tested methods of field and laboratory diagnostics of the state of plant species with adequate valence to anthropogenic stress factors, as well as methods of processing, interpretation and visualization of the obtained data are presented. As approaches to data analysis, we consider methods of processing quantitative and non-parametric indices, formation of ecological scales, GIS, mapping, identification of localities of pollution of natural environments, identification of new geopathogenic zones, determination of climatic trends and retrospective analysis. The practice of remediation works provides for obligatory procedures of reclamation, phytoremediation, landscape design, taking into account the identified features of adaptation of individual plant species. Phytomonitoring is connected with many issues of the social well-being of mankind: the purity of the natural environment, the timely taking of measures for the prevention of catastrophic situations. Specificity of the economic and technological state of Donbass for the last 30 years is both a justification

for the necessary analytical review of the accumulated experience of ways and methods of landscape quantification, and a reason for discussion among environmental specialists in taking the necessary measures to preserve the unique nature and productive development of resource potential of the region.

Keywords: ecological monitoring, biodiagnostics of natural systems, anthropogenic transformation, Donetsk region, indicator plants, polemostress, phytoquantification.

Территория Центрального Донбасса с 2014 г. является зоной интенсивного антропогенного вмешательства в исторически сформированные балансовые природно-техногенные процессы. Испытывая факторы дополнительного воздействия в результате военных событий, локальные экосистемы в большинстве случаев находятся в деградированном состоянии и нуждаются в научно обоснованных мероприятиях по их восстановлению и рациональному использованию в регионе [1]. Полифункциональность растительных организмов в трансформированных условиях является неотъемлемым звеном технологий нормализации состояния природно-территориальных комплексов [2–4]. В разработке способов по оптимизации нарушенных экосистем должны быть задействованы как теоретические [5–7], так и прикладные [8, 9] подходы, что при совместном их использовании обеспечивает более эффективный результат.

По своему ресурсно-эксплуатационному назначению за последние полтора века Донбасс представляет собой крупный урбанизированный конгломерат техногенных институций (угледобывающая, перерабатывающая промышленность, металлургическое производство и пр.) с развитыми аграрными комплексами и социально-бытовой инфраструктурой [10]. Возникшее в 90-х годах XX века направление фитоиндикационного мониторинга антропогенно трансформированной среды [11, 12] является частью большой программы по изучению и использованию растений в промышленно развитом регионе [13, 14]. Доказано, что фитообъекты в экологическом мониторинге являются информативными датчиками для диагностических процедур и составления экспертных заключений [15, 16].

Целью работы является систематизация апробированных способов и методических подходов фитоиндикационной оценки состояния экотопов с учётом их использования в новых реалиях актуального военного противостояния на территории Центрального Донбасса.

Специфика проведённого информационного обзора заключается в необходимости

систематизации накопленного опыта учёных Донбасса. Актуальность обзора обусловлена важностью привлечения научного сообщества к экологическим проблемам региона, требующего внедрения широкомасштабных инновационных разработок по восстановлению нарушенных природно-техногенных систем.

Ресурс информационно-аналитического контроля

Базой для анализа источников информации является многолетняя работа учёных Донецкого государственного университета в кооперации с ведущими библиографами центральных мест хранения публикаций об экологических проблемах Донбасса. За последние 25 лет (с 1999 г.) было подготовлено пять библиографических указателей «Экология Донбасса» (с 2014 г. – «Экология в ДНР») с систематической рубрикацией имеющихся сведений природоохранного характера, включая разделы по экологическому мониторингу, экспертизе, заповедному делу, технологиям диагностики и учёту рационализаторских предложений по вариантам оценки антропогенно трансформированной среды [17] с помощью растений. Из общего пула более 40 тыс. источников информации были выбраны публикации статей в научных журналах, находящиеся в свободном доступе в информационно-аналитических системах eLIBRARY, КиберЛенинка, Scopus и Web of Science. При выборе объектов цитирования для текущего целевого обзора предпочтения были отданы более информативным публикациям в актуальном разрезе данных за последние 5 лет. В обзоре использованы также публикации учёных, работающих на территориально сопряжённых или производственно сходных объектах квантификации. Следует отметить, что на начало 2014 г. учёными Донецкой области было получено более 150 патентов на изобретения и полезные модели в сфере биодиагностики промышленно напряжённой среды. Однако на сегодня статус этих документов утратил свои действия и рассматривается на перспективу как актуальная задача при от-

крытой с 2025 г. возможности сотрудничества с базами данных Роспатента.

Специфика фитомониторинга

Беспрецедентность мониторинговых программ в Донбассе объяснена рядом специфических обстоятельств, позволяющих за период более 10 лет военных событий реализовать оценочные процедуры для экотопов таким образом, чтобы весь ранее накопленный опыт диагностики факторов техногенеза [11, 13] был полностью востребован при квантификации в зонах, испытывающих прямое и опосредованное воздействие разных форм милитаризованной активности [18].

Во-первых, с 2014 г. Центральный Донбасс более 8 лет находился в зоне социально-гуманитарной и научно-технологической изоляции. В таких условиях были критически ограничены факторы жизнеобеспечения для местного населения и отрезаны внешние материальные коммуникации. Имеющееся диагностическое оборудование морально устарело и не модернизировалось. Проводить полевые исследования стало сложно в связи с производственной вредностью и опасностью.

Во-вторых, к 2021 г. было установлено, что из имеющихся (оставшихся) полномасштабных программ экологического мониторинга Донбасса в реализации осталась только фитоиндикационная экспертиза [17, 19] благодаря своей доступности и энтузиазму учёных, продолжающих проводить ежегодные сборы образцов в полевых условиях, анализировать полученные результаты и внедрять передовые методы аналитического контроля по статистическому учёту и визуализации данных в картографических продуктах [18, 20, 21].

В-третьих, многолетний опыт полевой диагностики и определённая универсальность интерпретации сведений по состоянию открытых ландшафтных комплексов с помощью индикаторных характеристик растений достоверной значимости [22] позволили объединить все результаты, имеющие точную привязку к геолокалитету, в единое геоинформационное поле как прямой аналог базы данных, имеющей территориальную детерминанту [20, 21, 23] с доступной динамикой [22, 24–26] за последние 20–28(30) лет по отдельным фитоиндикационным признакам. Поэтому в Донбассе были предложены к внедрению и апробированы такие способы оценки и методические подходы, которые имеют эксклюзивно региональную специфику, что

и обуславливает необходимость обобщения полученных сведений именно на местах диагностической апробации разрабатываемых технологий.

В результате тесного сотрудничества с аналитическими лабораториями была проведена необходимая идентификация зон геохимического контраста, в том числе атипичного для естественного фона региона даже с учётом имеющихся факторов техногенеза. Специально подготовленные образцы растений были проанализированы атомно-абсорбционным [27–29], нейтронно-активационным [30–33] и масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой [34].

В качестве принципиально важных, а также идейно и организационно приемлемых принципов осуществления экологического мониторинга в Донбассе был использован опыт передовых научных школ по радиационной биологии и ландшафтоведению [35], медико-социальному мониторингу [36], геоэкологии [37], биогеохимии [38–40], популяционной экологии [41] и фитоценологии [42, 43], почвоведению [44–46], дистанционному зондированию с ГИС-технологиями [47–49] и токсикологии [50, 51] с учётом особенностей развития горнодобывающих регионов [40, 52, 53].

Индикация природных сред

Большинство экологических разработок имеют комплексный характер изучения антропогенно зависимых процессов [2, 8, 9, 35, 40, 46, 54] и затрагивают одновременно несколько средообразующих характеристик [4, 15, 16, 36, 44, 48, 52]. Однако специфика некоторых индикаторных исследований ввиду использования отдельных экологических групп растений имеет прямое сопряжение с конкретной средой обитания организмов, рассматриваемых в качестве мониторинговых сенсоров.

В аспекте проведения аэроэкологического мониторинга в Донбассе были востребованы три направления диагностики: 1) импактный анализ в градиенте антропогенной нагрузки [9, 36, 55], что в первую очередь детерминировано фактором запылённости, интенсификацией эоловых процессов и смещением воздушных масс; 2) ингредиентная идентификация по накоплению отдельных элементов в телах мхов [15, 22, 30] как универсальных индикаторов воздуха при выпадении осадков [23, 33, 56] и осаждении загрязнителей [24, 27, 32, 57]; 3) палинологический анализ воздушных масс

как в контексте угрозы аллергенных атак для населения [58, 59], возможной историко-ботанической экспертизы [12, 21, 60, 61], а также непосредственной индикации местности в результате трансформации пыльцевых зёрен и воздействия на них агрессивных газозооаэрозольных смесей [14, 62, 63]. Результаты палинологического анализа визуализированы на картах для Донбасса [41, 21, 62]. При этом получена информация о пространственном распределении данных, представляющих интерес в вопросах аллергологии, токсикологии, зонирования территории по критериям санитарных норм для воздушной среды региона [19, 22, 26, 63, 64]. Информация о местах с наибольшей концентрацией пыльцевых зёрен в городах Донбасса регулярно предоставляется в местные исполнительные инстанции в первую очередь для принятия мер по регуляции газонокосшения.

Водные ресурсы для обеспечения жизнедеятельности региона по природно-климатической предрасположенности скудны. Степной полуаридный характер естественного гидрообеспечения во многом ограничивает хозяйственную деятельность. Мировые научные школы по изучению фитопланктона [65, 66] открытых водоёмов формируют спектр актуальных задач, которые связаны с детализацией видов водорослей в качестве индикаторов состояния гидросистем. В лабораториях донецких учёных отмечено два ведущих направления ботанико-экологических разработок: 1) анализ биофизических процессов и закономерностей в условиях индустриализации региона [67]; 2) таксономический анализ открытых водоёмов по альгологической составляющей и способы индикации разного характера их загрязнений [68, 69]. Тематика гидрологических исследований существенно расширяется в связи с государственными запросами по восстановлению экосистем Азовского моря.

Спектр прикладных задач изучения и оценки почвенных сред включает два принципиально разных, но методически сопряжённых процесса: 1) установление характеристик эдафических горизонтов в условиях интенсификации техногенеза [4, 39, 70–72]; 2) определение качества почв сельскохозяйственного назначения [2, 38, 73, 74] и внедрение технологий по их улучшению [1, 40, 44]. Целевые исследования токсичности почвенных образцов, взятых в местах боевых сражений, не всегда имеют подтверждение достоверных отличий от природного геохимического фона [75], однако деградативные процессы в до-

нецких агрочернозёмах за период военных событий не вызывают сомнений у специалистов [76, 77]. Реализованная фитокавалитетрия факторов антропогенеза в Донбассе [14, 19, 22, 24] во многом касается и получения сведений о состоянии механического нарушения [13, 23, 25] или специфического загрязнения именно почвенных горизонтов [34, 78, 79].

Одной из наиболее интенсивно развивающихся научных тематик в донецком регионе является дендроиндикационная: способы и методы проведения вибрационно-акустических экспертиз [80], в том числе для ретроспективного анализа [81, 82] и определения механической устойчивости макрообъектов ландшафтной архитектуры в городской среде [83, 84]. В этой же связи получены интегральные сведения о локальных факторах микроклимата [85] и экологической пластичности фанерофитов [86, 87]. В ранневесенний период дендроэкологический мониторинг [88] тесно сопряжён с палинологическими исследованиями [27, 62, 63].

Индикационная ботаника [13] неотъемлемым образом формируется в рамках этноэкологического контура [89] и традиционных представлений о краеведении. При этом важную ценность представляют собой архивы природных артефактов, позволяющие проводить сравнительный анализ и оценивать таксономическое богатство. Наиболее распространённым примером наглядной комплектации и хранения натуральных данных является гербаризация [90, 91], способы использования которой являются базой для экологического мониторинга. Подтверждённый структурный консерватизм семенного материала [41, 92] может быть полезен в диагностических целях проводимой оценки состояния экотопов в условиях антропогенной трансформации [14, 21, 25]. Для всех указанных способов получения сведений о состоянии природно-территориальных комплексов посредством фитомониторинговых программ целесообразным является внедрение результатов в образовательный процесс [17, 93] как методический и дидактический ресурс при подготовке специалистов в области оценки окружающей среды и нормирования антропогенных воздействий.

Фитоиндикация факторов полевостресса

Антропогенная трансформация природных сред неизбежно обуславливает про-

явление их генотоксичности [94] и повышает уровень канцерогенного риска в первую очередь на урбанизированных территориях [95]. Доказано значительное увеличение мутагенных эффектов для участников Первой мировой войны [96], что не исключает прямых и отдалённых последствий для человеческой популяции в будущем. Растения, отличающиеся морфогенетической пластичностью в контексте индикаторной значимости [23, 33], испытывают факторы специфического и неспецифического стресса при возникновении неопатогенных участков [18, 19]. При таких обстоятельствах в Донбассе разработана методика идентификации, регистрации и учёта тератоморф (фитопатологий, аномалий) [97, 98] в сопряжении с установленными фактами, вызывающими дисбаланс в экосистемах [97, 99]. Первые пространственно-территориальные закономерности были обозначены по тератологическим эффектам в пыльцевых зёрнах индикаторных видов растений [24, 97, 98, 100].

Подход к диагностической процедуре по факту воздействия стрессовых условий [101, 102] является универсальным. Его интерпретация в эволюционных преобразованиях [103] и эпигенетических векторах [104] выводит проведение экологических исследований в специфических условиях на уровень открытых экспериментальных площадок резких структурно-функциональных преобразований [105], в том числе в связи с глобальными процессами трансформации климата [106]. Для корректного описания ситуации за основу был взят термин «полемохоры» [107, 108]. Появляющиеся новые признаки состояния растений-индикаторов [22] в неконфликтных зонах предложено называть «полемострессовыми» [18]. Высказано предположение, что в условиях полемостресса [19] на территории Центрального Донбасса [109] стратегии выживания видов [110] на разных структурных уровнях организации материи могут приобретать новые адаптационные возможности [33, 111], – это обеспечивает интенсификацию микроэволюционных процессов у видов с широкой экологической амплитудой. В качестве ориентации на методы и способы определения стратегий выживания видов были взяты примеры из экологической географии растений [112, 113].

Необходимость введения в научно-практический оборот термина «полемостресс» (для отличия от общего понятия «стресс») обусловлена эмпирически [19]. Доказано, что в местах непосредственных военных событий

растения-индикаторы проявляют такой уровень и специфику атипичного полиморфизма [22], которые не были зарегистрированы в предшествующие 20 лет наблюдений в условиях интенсивной индустриализации Донбасса. Характер структурных деградативных процессов в тест-организмах при воздействии факторов техногенеза затрагивает в первую очередь барьерные ткани и точки роста в межфазных переходах «окружающая среда – растение», при этом опытным путём выстраивается градация степени выраженности гетерогенности для формирования равноинтервальных экологических шкал [78]. В то же время, регистрируемые случаи терат в местах полемостресса [18, 19, 93] констатируют резкий качественный переход в конформации эмбриональных структур (в частности, семязачатков и семядольного аппарата) к элиминации отдельных групп клеток или тканей, что полностью парализует полноценное развитие семенного материала. Этот факт свидетельствует о появлении в последние годы таких факторов, природа которых до 2014 г. не проявлялась на территории Центрального Донбасса.

Большое количество табличных значений по характеристикам экотопов и показателям функционального статуса индикаторных растений [26], геофизическим и геохимическим параметрам [30, 33], пройдя первичные процедуры определения достоверности в своих численных выражениях, было подвергнуто обработке методами вторичной математической статистики: корреляционному и кластерному анализу [23, 30, 34, 98], методу главных компонент [114], способам восстановления пропущенных данных [115] и многофункциональному картографическому анализу [18, 20, 22] геоинформационного поля [21, 24] при выявлении информативных критериев диагностики. Для формирования аддитивных экологических шкал [78] и последующего корреляционного анализа [27, 30, 32] реализована процедура фитоквантификации – специального перерасчёта в том числе всех качественных структурно-функциональных признаков диагностики в их численные эквиваленты.

Выполняемые учёными Донбасса научные темы по ресурсным оценкам природной флоры региона [116, 117] существенным образом обеспечивают на практике локальные оптимизационные эффекты при озеленении мест высоких техногенных трансформаций [88, 109, 118]. При этом тематика фиторемедиационных способов восстановления нарушенных

Таблица / Table

Реализованные проекты биодиагностики экосистем Донбасса с использованием растений
Implemented projects of Donbass ecosystems biodiagnostics using plants

Апробированные способы, методические приёмы Proven methods and methodological techniques	Масштаб апробации / Scale of testing		
	начальная стадия разработки initial stage of development	единичные эксперименты single experiments	полномасштабное внедрение full-scale implementation
Выявление индикационной структурной пластичности растений / Detection of indicative structural plasticity of plants	[14, 22, 25, 98]	[11, 18, 33, 78, 81, 86, 109]	[20, 30, 97, 121]
Технология фитоквантификации на примере шкалообразования / Phytoquantification technology using scale formation as an example	[13, 14, 25, 85, 97, 114]	[12, 20, 30, 100]	[24, 78, 121]
Корреляционный анализ индикационной значимости / Correlation analysis of indication significance	[19, 30, 33, 121]	[22, 26, 27, 115]	[23, 34, 114]
Картографические методы, ГИС / Cartographic methods, GIS	[11, 21]	[20, 23, 30]	[18, 22, 121]
Идентификация новых геопатогенных зон (биогеохимические критерии) / New geopathogenic zones identification (biogeochemical criteria)	[12, 19, 32, 99]	[18, 26, 30, 34, 75]	[22, 23, 121]
Анализ геопатогенных зон (акустические критерии) / Geopathogenic zones analysis (acoustic criteria)	[81, 83]	[85]	[80]
Определение генотоксичности природных сред, тератология / Determination of genotoxicity of natural environments, teratology	[18, 24, 93, 111]	[22, 26, 33, 99, 121]	[30, 34, 97, 98]
Оценка качества воздуха (палинологические критерии) / Air quality assessment (palynological criteria)	[13, 21, 25, 30, 81]	[12, 23, 26, 33, 63]	[27, 62, 100, 121]
Оценка качества водной среды (альгологические критерии) / Assessment of the aquatic environment quality (algological criteria)	[67]	[68, 121]	[69]
Оценка фитотоксичности эдафических субстратов / Assessment of edaphic substrates phytotoxicity	[13, 21, 25, 75, 79]	[11, 23, 26, 76, 77]	[34, 121]
Способы рекультивации и озеленения / Methods of reclamation and landscaping	[12, 25, 81]	[34, 76, 77, 121]	–
Дендрохронология и механическая устойчивость фанерофитов / Dendrochronology and phanerophytes mechanical stability	[27, 63, 80, 111]	[81, 85, 87]	[83, 84, 88]
Установление микроклиматических тенденций / Establishment of microclimatic trends	[26, 27, 63, 121]	[13, 69, 99]	[85, 87]
Ретроспективный анализ / Retrospective analysis	[12, 30, 88, 109]	[18, 80, 85, 121]	[22, 23, 24]
Дидактическая функция, введение в образовательный процесс / Didactic function and introduction to the educational process	[17, 90]	[99]	[93, 121]
Фундаментальные вопросы (механизмы адаптации, эволюция видов) / Fundamental questions (mechanisms of adaptation and evolution of species)	[12, 32, 78, 82]	[19, 33, 34, 84, 98, 110, 121]	[109, 111]
Ландшафтный дизайн и территориальное планирование / Landscape design and territorial planning	[14, 81]	[13, 118, 121]	[116, 117]

Примечание: прочерк обозначает, что полномасштабных работ по этому критерию проведено не было.
Note: a dash indicates that no full-scale work has been carried out on this criterion.

экотопов является ключевой для мировых научных экологических школ [71, 79, 119, 120].

Аспекты фитоиндикационного мониторинга, проводимого в Донбассе за последние 30 лет, были иллюстративно представлены в отдельном издании [121], что также интегрирует многие научно-технические задачи по оценке и возможной коррекции экологической ситуации в регионе.

На основании накопленного эмпирического материала и реализованных исследовательских программ была составлена итоговая таблица (табл.) с дифференциацией по уровню внедрения отдельных методических подходов в систему фитоиндикационной оценки экотопов.

Период целенаправленных фитоиндикационных исследований в Донбассе 1995–2002 гг. условно можно рассматривать как стартовый. С 2003 г. по 2013 г. – время накопления опыта по выявлению фактов высокого и недопустимого уровней техногенной нагрузки. С 2014 г. по настоящее время – период изучения полевострессовых проявлений для многоаспектного экологического мониторинга.

Наиболее значимыми в фитоиндикации выделены группы признаков морфологического тератогенеза [22, 97, 98], которые в отдельности при проведении экспресс-анализа или в комплексе с другими признаками физиологического статуса растений [32, 109] указывают на неблагоприятную ситуацию в конкретном геолокалитете [114, 121]. При этом рассматривались структурные аномалии общей архитектоники побегообразования [22, 24, 78, 97], трихом и устьичного аппарата [14, 24, 25, 78], пыльцевых зёрен [21, 62, 63, 98, 100], строения цветков и соцветий [18, 20, 78, 97, 99], семян и плодов [14, 21, 22, 26, 98] индикаторных видов растений. Большинство исследований довоенного периода относится к способу пассивного экологического мониторинга [11, 13, 93], при котором используются уже произрастающие на разных учётных площадках виды. Накопленные к 2014 г. сведения создали возможность для более детального проведения диагностических процедур методом активного мониторинга [12, 19, 23, 115] – наблюдения за развитием в разных учётных площадках тест-организмов [22, 30, 109], имеющих изначально единую ценопопуляционную принадлежность. Сбор для дальнейшего распространения элементов диссеминации во все узловые точки мониторинга осуществлялся в одном локалитете условного контроля [23, 32, 33, 121]. Это позволило нивелировать субпопуляционную

гетерогенность отдельных видов растений [32, 98, 121]. Специальные наблюдения за формированием индикаторных признаков в первом и последующих поколениях позволяют констатировать фенотипическую природу описанных структурных аномалий [33, 109]. Для идентификации возможного наследуемого мутационного процесса требуется более продолжительное наблюдение и специальное высокоточное оборудование.

Обнаружение геопатогенных территорий [23, 121] в полевых условиях сначала осуществляется благодаря регистрации нетипичных проявлений в структурах индикаторных видов растений. Следующим этапом является камеральная обработка материала и статистический учёт частоты встречаемости конкретного признака. Радикальным образом изменилась общая доказательная база полученных сведений, когда учёт большинства признаков был визуализирован в картографическом эквиваленте [18, 26, 100] с коррелирующими закономерностями локализации процессов техногенеза [22, 30] и антропогенной трансформации экотопов в целом [24, 121].

Обобщив данные о состоянии экотопов [12, 19, 22, 23, 30, 34, 93, 98, 109, 121], можно констатировать, что более 85% территории Центрального Донбасса находятся в деградированном состоянии, из них более 40% – в критически трансформированном. Хозяйственно полезным направлением неотложной восстановительной работы целесообразно считать фиторемедиационные технологии с учётом успешных практик и мирового опыта [1, 4, 16, 39, 52, 118, 119, 122–124]. Важным элементом перспективных исследований является анализ механизмов адаптации растений, в том числе на основании сведений о меняющихся стратегиях выживания видов в условиях неспецифического стресса [125].

Понимая проблему ландшафтной индикации изнутри (табл.) и подводя промежуточные итоги проведённых исследований, наиболее перспективными и желательными для реализации в будущем при комплексном подходе квантификации необходимо считать следующие направления разработок: 1) оценка актуального таксономического разнообразия антропогенно изменённых экотопов (с особым вниманием к эдификаторам и ремедиантам), разработка созологических механизмов сохранения природных ресурсов; 2) вовлечение в исследования большего количества таксонов, включая объекты микро-

биологического анализа; 3) необходимость детализации установленных тенденций организации живой материи в изменённых экосистемах на субклеточном и молекулярном уровнях, проведения учёта специфики наследования фитоиндикационных признаков; 4) цифровизация получаемого иллюстративного материала (макро- и микроструктур), в том числе патологических проявлений, тератных форм, гербарных образцов при обеспечении условий их сохранности; 5) рассмотрение всего пула значимых критериев в единой информационно-аналитической системе с возможностью визуализации и моделирования при включении в территориально сопряжённые естественно-климатические программы наблюдений и оценки хозяйственной деятельности человека на глобальном уровне.

Заключение

К настоящему времени в Донбассе сформировано научно-практическое направление по использованию растительных организмов для диагностики неблагоприятных факторов окружающей среды. За 30-летний период в лабораториях Донецкого государственного университета в тесном сотрудничестве с учёными Донецкого ботанического сада, Объединённого института ядерных исследований и Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН были разработаны десятки методических подходов и способов оценки антропогенно напряжённых геосистем Северного Приазовья. За этот период несколько раз радикально менялась концепция и стратегия хозяйственного функционирования региона, поскольку в разные годы наблюдался как существенный рост экологизации промышленности, так и беспрецедентная стагнация всего горнодобывающего и металлургического комплексов.

В качестве основных принципиально важных достижений фитоиндикационного содержания отмечены следующие: 1) на всей доступной для анализа территории созданы 113 мониторинговых точек (учётных площадок), позволяющих в совокупности своих локалитетов создать геодезию цифрового поля с более чем 3 млн узловых значений в каждом слое; 2) получены ежегодные сведения о статусе и ингредиентном составе индикаторных групп растений для возможного выявления динамики изменения экотопов, проведения ретроспективного анализа и организации

краткосрочных прогнозных сценариев; 3) регионально адаптированы методы структурно-функциональной ботаники для сбора информации мониторингового значения: цитопалинологические, эмбрио-карпологические, а также методов онтогенетических и архитектурных экспертиз для 176 видов цветковых растений и 56 видов мохообразных; 4) внедрены методы математической статистики для установления достоверности первичных данных и определения корреляций между массивами параметрических сведений в результате квантификационных манипуляций, что даёт возможность оперативно обрабатывать имеющуюся цифровую информацию и определять устойчивые тенденции изменений состояния экотопов. В системе визуализации всей исследуемой территории получено более 400 картографических изображений, большинство из которых опубликовано в специализированной научной литературе и представлено в органы исполнительной власти экологического профиля.

По результатам детального мониторинга в Центральном Донбассе необходимо констатировать высокий уровень контрастности геопатогенных локалитетов (включая многочисленные результаты накопленного вреда) на фоне стремящейся к самосохранению и восстановлению дикой природы – в объектах природно-заповедного фонда. Эталонные участки природно-территориальных комплексов, сохранившие в первую очередь естественный растительный покров, выступают своего рода рефугиумами не только для проведения сравнительных оценочных заключений, но и как ресурсный запас прочности для восстановительных и оптимизационных работ в глубоко нарушенных экотопах.

Работа подготовлена в рамках научной темы «Диагностика и механизмы адаптации природных и антропогенно-трансформированных экосистем Донбасса». № ПТНИ 1023110700153-4-1.6.19;1.6.11;1.6.12; № гос. учёта 124051400023-4.

References

1. Ashikhmina T. Ya., Domracheva L.I., Pogorelsky I.P., Leschenko A.A., Mironina A. Yu., Lobastov V.S., Senkin A.V. Bioremediation of technogenically degraded lands after the completion of a special military operation on the territory of new subjects of the Russian Federation // Theoretical and Applied Ecology. 2023. No. 2. P. 209–217 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-2-209-217

2. Sorrentino M.C., Giordano S., Spagnuolo V. Phytomonitoring and phytoremediation of environmental pollutants // *Plants*. 2024. V. 13. No. 3. Article No. 366. doi: 10.3390/plants13030366
3. Vantarová K.H., Bartha S., Biurrun I., Šibik J., Valachovič M. Plant communities in changing environment // *Biologia*. 2024. V. 79. No. 4. P. 1075–1079. doi: 10.1007/s11756-024-01661-1
4. Ivanisova N.V., Kurinskaya L.V., Kolesnikov S.I. Invasion processes in plant communities in the aspect of the landscape anthropogenization // *Proceedings of the 19th International Scientific GeoConference – SGEM 2019*. Vienna: STEF92 Technology LLC, 2019. P. 373–380. doi: 10.5593/sgem2019V/1.4/S03.046
5. Rozenberg G.S., Zinchenko T.D., Rozenberg A.G. Hierarchy of ecological homeostasis as a principle of systemology // *Biol. Bull. Russ. Acad. Sci.* 2023. V. 50. No. S1. P. S109–S117. doi: 10.1134/s1062359023601271
6. Belyakov A.M., Koshelev A.V. Manifestation of degradation processes in agricultural landscapes of the dry-steppe zone in Volgograd oblast // *Arid Ecosyst.* 2023. V. 13. No. 1. P. 105–114. doi: 10.1134/S207909612301002X
7. Zakharov V.M., Trofimov I.E. Homeostatic mechanisms of biological systems: prolegomena // *Biol. Bull. Russ. Acad. Sci.* 2023. V. 50. No. S1. P. S1–S6. doi: 10.1134/s1062359023601192
8. Shirokikh I.G., Bokov N.A., Dabakh E.V., Kondakova L.V., Shirokikh A.A., Ashikhmina T.Ya. Prokaryotic communities during the self-overgrowing of a chemical industry waste storage facility // *Contemp. Probl. Ecol.* 2024. V. 17. No. 2. P. 303–313. doi: 10.1134/S1995425524020112
9. Yeprintsev S., Kurolap S., Klepikov O., Vinogradov P. Remote monitoring of factors determining the environmental safety of urban areas // *E3S Web of Conferences*. 2023. V. 389. Article No. 03030. doi: 10.1051/e3sconf/202338903030
10. Zagornaya T.O., Treshchevsky Yu.I., Dolbnya N.V. Institutional support for the development of the Donbas: a retrospective analysis performed upon the inclusion of the region into the Russian Federation // *Proceedings of Voronezh State University. Series: Economics and Management*. 2023. No. 4. P. 46–59. doi: 10.17308/econ.2023.4/11685
11. Glukhov A.Z., Safonov A.I. The perspective of conducting phytointercational monitoring of technogenically transformed ecotopes // *Industrial Botany*. 2002. V. 2. P. 7–14 (in Russian).
12. Glukhov A.Z., Safonov A.I. Phytomonitoring concept for anthropogenically disturbed regions // *Scientific research of the SCO countries: synergy and integration: proceedings of the International conference. Part 1*. Beijing: Scientific publishing house Infinity, 2024. P. 96–104. doi: 10.34660/INF.2024.87.72.160
13. Safonov A., Glukhov A. Phytomonitoring of an anthropogenically altered environment: formalization of terminology and implementation in practice // *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*. 2023. No. 3. P. 62–70 (in Russian).
14. Safonov A.I. Phyto-qualitymetry of toxic pressure and the degree of ecotopes transformation in Donetsk region // *Problems of Ecology and Nature Protection of Technogenic Region*. 2013. No. 1. P. 52–59.
15. Świsłowski P., Waclawek S., Antos V., Zinicovscaia I., Rajfur M., Waclawek M. One year of active moss biomonitoring in the identification of PAHs in an urbanized area – prospects and implications // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2024. V. 31. P. 38416–38427. doi: 10.1007/s11356-024-33831-8
16. Bezel' V.S., Zhuikova T.V., Gordeeva V.A., Goloushkina E.V. Biogeochemistry of impact regions: the role of edaphic and phytocoenotic environmental factors // *Geochem. Int.* 2020. V. 58. No. 10. P. 1135–1144. doi: 10.1134/S0016702920100043
17. Avraimova T.V., Safonov A.I. Ecological developments in Donbass: Bibliographic control and promotion of research // *Scientific and Technical Libraries*. 2023. No. 3. P. 30–42 (in Russian). doi: 10.33186/1027-3689-2023-3-30-42
18. Germonova E.A., Safonov A.I. Detailing the results of phytomonitoring of polemostress in Donbass using GIS technologies // *Problems of ecology and nature protection of technogenic region*. 2024. No. 1. P. 8–14 (in Russian).
19. Safonov A.I. Plants under industrial and military stress (polemostress) // *Practice Oriented Science: UAE – RUSSIA – INDIA: proceedings of the International University Scientific Forum. Part 2*. UAE: Scientific publishing house Infinity, 2023. P. 64–72. doi: 10.34660/INF.2023.25.85.227
20. Safonov A.I., Germonova E.A. Macromarkers of landscape transformations in Donbass: analysis of cartographic material // *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*. 2023. No. 4. P. 68–75 (in Russian).
21. Safonov A., Glukhov A. Ecological phytomonitoring in Donbass using geoinformational analysis // *BIO Web Conf.* 2021. V. 31. Article No. 00020. doi: 10.1051/bioconf/20213100020
22. Safonov A. Assessing landscape disturbance in Donbass using phytomonitoring data // *BIO Web Conf.* 2024. V. 126. Article No. 01031. doi: 10.1051/bioconf/202412601031
23. Zinicovscaia I.I., Safonov A.I., Yushin N.S., Nespirnyi V.N., Germonova E.A. Phytomonitoring in Donbass for identifying new geochemical anomalies // *Russ. J. Gen. Chem.* 2024. V. 94. No. 13. P. 3472–3482. doi: 10.1134/S1070363224130048
24. Safonov A.I., Germonova E.A. Dynamics of phytomonitoring indicators based on cartographic data in Donbass (2013–2023) // *Problems of ecology and nature protection of technogenic region*. 2023. No. 4. P. 6–17 (in Russian).

25. Safonov A.I. Phytoindicational monitoring in Donetsk // World Ecology Journal. 2016. V. 6. No. 4. P. 59–71.
26. Safonov A.I. Dynamics of phytomonitoring indicators of anthropotechnogenesis in the Donbass (2000–2019) // Problems of ecology and nature protection of technogenic region. 2020. No. 1–2. P. 31–36 (in Russian).
27. Alemasova A.S., Safonov A.I. Heavy metals in phytosubstrates as indicators of anthropogenic air pollution in industrial region // Forestry Bulletin. 2022. V. 26. No. 6. P. 5–13 (in Russian). doi: 10.18698/2542-1468-2022-6-5-13
28. Alemasova A.S., Shevchuk I.A., Shchepina N.D., Moreva V.V. Complex-forming modifiers in atomic-absorption determination of heavy metals in table waters // Zavodskaya Laboratoriya. 1996. V. 62. No. 12. P. 21–23 (In Russian).
29. Lugovyy K.S., Buhay O.M., Alemasova A.S. Lead and cadmium atomic absorption determination in solid carbonized food samples using flame-furnace atomizer // Cent. Eur. J. Chem. 2014. V. 12. No. 3. P. 386–390. doi: 10.2478/s11532-013-0381-6
30. Zinicovscaia I., Safonov A., Kravtsova A., Chaligava O., Germonova E. Neutron activation analysis of rare earth elements (Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb) in the diagnosis of ecosystems of Donbass // Phys. Part. Nuclei Lett. 2024. V. 21. No. 2. P. 186–200. doi: 10.1134/S1547477124020158
31. Turdiev S., Zinicovscaia I., Vergel K., Yushin N., Chaligava O., Grozdov D. Determination of elemental composition of soils collected near waste incineration plants in Moscow using neutron activation analysis // Phys. Part. Nuclei Lett. 2024. V. 21. No. 1. P. 73–78. doi: 10.1134/S1547477124010126
32. Zinicovscaia I.I., Vergel K.N., Safonov A.I., Yushin N.S., Kravtsova A.V., Chaligava O. Using moss *Ceratodon purpureus* (Hedw.) Brid for assessing the technogenic pollution (Ni, Zn, Mn, Al, Se, Cs, La, and Sm) of transformed ecotopes of Donbass // Ecosystem Transformation. 2023. V. 6. No. 3. P. 22–38. doi: 10.23859/estr-220726
33. Safonov A.I., Alemasova A.S., Zinicovscaia I.I., Vergel K.N., Yushin N.S., Kravtsova A.V., Chaligava O. Morphogenetic abnormalities of bryobionts in geochemically contrasting conditions of Donbass // Geochem. Int. 2023. V. 61. No. 10. P. 1036–1047. doi: 10.1134/s0016702923100117
34. Safonov A.I., Dogadkin D.N., Nesporny V.N. Phytogeochemical features of some coal mine dumps in the Donbass // Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences. 2024. No. 3. P. 86–99 (in Russian). doi: 10.5281/zenodo.13758560
35. Panidi E., Sokolova J., Trofimetz L. Application of phyto-indication and radiocesium indicative methods for microrelief mapping // Earth and Environmental Science: proceedings of the 9th symposium of the international society for digital earth. Halifax, NS, 2016. Article No. 012024. doi: 10.1088/1755-1315/34/1/012024
36. Yeprintsev S.A., Klepikov O.V., Shekoyan S.V., Zhigulina E.V. Study of the impact of social and environmental factors on the spread of coronavirus infection in Russian regions // Ecology and safety in the technosphere: current problems and solutions: proceedings of the All-Russian research-to-practice conference. IOP Publishing Ltd., 2021. V. 688. Article No. 012007. doi: 10.1088/1755-1315/688/1/012007
37. Wu J. Landscape sustainability science (II): core questions and key approaches // Landscape Ecol. 2021. V. 36. P. 2453–2485. doi: 10.1007/s10980-021-01245-3
38. Ermakov V., Bech J., Gulyaeva U., Tyutikov S., Safonov V., Danilova V., Roca N. Relationship of the mobile forms of calcium and strontium in soils with their accumulation in meadow plants in the area of Kashin-Beck endemia // Environ. Geochem. Health. 2020. V. 42. No. 1. P. 159–171. doi: 10.1007/s10653-019-00323-5
39. Ermakov V.V., Tyutikov S.F., Danilova V.N. Ecological monitoring of the Unal depression, Northern Ossetiya–Alania, using techniques of biogeochemical indication // Geochem. Int. 2020. V. 58. No. 3. P. 332–341. doi: 10.1134/S0016702920030040
40. Opekunov A.Y., Opekunova M.G., Janson S.Y., Bychinskii V.A., Somov V.V., Kukushkin S.Y., Papyan E.E. Mineral and geochemical characteristics of soils and bottom sediments in the area affected by mining dumps (a case study of the Sibay ore deposit) // Earth and Environmental Science: proceedings of the 9th International Symposium on Steppes of Northern Eurasia. Orenburg, 2021. Article No. 012078. doi: 10.1088/1755-1315/817/1/012078
41. Logofet D.O., Kazantseva E.S., Onipchenko V.G. Seed bank as a persistent problem in matrix population models: From uncertainty to certain bounds // Ecological Modelling. 2020. V. 438. Article No. 109284. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2020.109284
42. Kupreev V.E., Semenishchenkov Yu.A. The survey of the psammophylous grass vegetation syntaxa in the Southern Nechernozemye of Russia // Vegetation of Russia. 2022. No. 45. P. 39–73 (in Russian). doi: 10.31111/vegrus/2022.45.39
43. Grigorjevskaya A.Y., Vladimirov D.R., Podobed E.A., Subbotin A.S., Miroshnikova A.A. Perspective steppe protected areas of the Central Chernozem region of Russia (a case study of Voronezh oblast) // Earth and Environmental Science: proceedings of the 9th International Symposium on Steppes of Northern Eurasia. Orenburg, 2021. Article No. 012038. doi: 10.1088/1755-1315/817/1/012038
44. Ruseva A., Minnikova T.V., Kolesnikov S.I., Revina S.V., Trushkov A. Ecological state of Haplic Chernozem after pollution by oil at different levels and remediation by biochar // Sustainability. 2023. V. 15. No. 18. Article No. 13375. doi: 10.3390/su151813375
45. Kolesnikov S.I., Kazeev K.Sh., Val'kov V.F., Ponomareva S.V. Ranking of chemical elements according to their ecological hazard for soil // Russ. Agricult. Sci. 2010. V. 36. No. 1. P. 32–34. doi: 10.3103/S1068367410010106

46. Zhao F., Meng Z., Ren X., Dang X., Shi S., Li P., Ding H., Guo J. Changes in plant-soil synergistic patterns along grassland degradation gradients in northern China // *Front. Environ. Sci.* 2024. V. 12. Article No. 1398726. doi: 10.3389/fenvs.2024.1398726
47. Adamovich T.A., Domnina E.A., Timonov A.S., Rutman V.V., Ashikhmina T.Ya. Methodological techniques for identifying plant communities based on Earth remote sensing data and field research // *Theoretical and Applied Ecology.* 2019. No. 2. P. 39–43. doi: 10.25750/1995-4301-2019-2-039-043
48. Kut'yavina T.I., Rutman V.V., Ashikhmina T.Ya. Using digital maps to identify areas of mass development of phytoplankton in small freshwater reservoirs // *Theoretical and Applied Ecology.* 2022. No. 2. P. 35–41. doi: 10.25750/1995-4301-2022-2-035-041
49. Vergel K., Zinicovscaia I., Yushin N., Gundorina S. Assessment of atmospheric deposition in Central Russia using moss biomonitors, neutron activation analysis and GIS technologies // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. V. 325. No. 3. P. 807–816. doi: 10.1007/s10967-020-07234-1
50. Kolesnikov S.I., Minnikova T.V., Tsepina N.I., Evstegneeva N.A., Timoshenko A.N. Assessment of the ecotoxicity of Ag, Bi, Te and Tl according to the biological indicators of Haplic Chernozem // *Appl. Sci.* 2022. V. 12. No. 24. Article No. 12854. doi: 10.3390/app122412854
51. Yu L., Chen S., Wang J., Qin L., Sun X., Zhang X., Wang M. Environmental risk thresholds and prediction models of Cd in Chinese agricultural soils // *Sci. Total Environ.* 2024. V. 906. Article No. 167773. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.167773
52. Opekunova M.G., Somov V.V., Opekunov A.Ju., Mitrofanova E.S. Environmental geochemistry of mining landscapes on sibajskij chalcopryrite deposits (southern Urals) // *Ecology, economics, education and legislation: proceedings of the 16th international multidisciplinary scientific GeoConference.* Sofia: STEF92 Technology Ltd., 2016. V. 2. P. 303–310. doi: 10.5593/SGEM2016/B52/S20.039
53. Xie H., Shi Y., Wang L., Yan H., Ci M., Wang Z., Chen Y. Source and risk assessment of heavy metals in mining-affected areas in Jiangxi Province, China, based on Monte Carlo simulation // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2024. V. 31. No. 14. P. 21765–21780. doi: 10.1007/s11356-024-32554-0
54. Ermakov V., Safonov V., Dogadkin D. Characteristic features of molybdenum, copper, tungsten and rhenium accumulation in the environment // *Innov. Infrastruct. Solut.* 2021. V. 6. No. 2. Article No. 104. doi: 10.1007/s41062-021-00481-5
55. Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya., Timonov A.S., Domnina E.A., Dabakh E.V., Syrchina N.V., Kondakova L.V., Kut'yavina T.I., Skugoreva S.G., Ogorodnikova S.Yu., Rutman V.V., Kuznetsov D.A. Atmospheric air monitoring in the area of enterprises for the disposal of hazardous industrial waste // *Theoretical and Applied Ecology.* 2023. No. 1. P. 38–46 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-038-046
56. Nurkassimova M., Omarova N., Zinicovscaia I., Yushin N., Chaligava O. Mosses as bioindicators of air pollution with potentially toxic elements in the Burabay State National Natural Park, Kazakhstan // *Environ. Monit. Assess.* 2024. V. 196. Article No. 442. doi: 10.1007/s10661-024-12602-5
57. Zinicovscaia I., Narmandakh Ja., Yushin N., Peshkova A., Chaligava O., Tsendsuren T.O., Tserendorj B., Tsogbadrakh T. Assessment of air pollution in Ulaanbaatar using the moss bag technique // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2024. V. 86. No. 2. P. 152–164. doi: 10.1007/s00244-024-01050-4
58. Vasilevskaya N. Pollution of the environment and pollen: a review // *Stresses.* 2022. V. 2. No. 4. P. 515–530. doi: 10.3390/stresses2040035
59. Nosova M.B., Lisitsyna O.V., Volkova O.A., Severova E.E. Variations in pollen deposition of the main taxa forming the land cover along a NW–SE transect in European Russia: results of a ten year Tauber trap monitoring period // *Veget. Hist. Archaeobot.* 2020. V. 29. No. 6. P. 699–716. doi: 10.1007/s00334-020-00775-1
60. Volkova O., Severova E. A comparison of modern pollen rain collected by Hirst type and Tauber traps in Moscow, Russia // *Ecol. Quest.* 2017. V. 26. P. 15–17. doi: 10.12775/EQ.2017.010
61. Krinitsina A.A., Omelchenko D.O., Kasianov A.S., Karaseva V.S., Selezneva Yu.M., Chesnokova O.V., Shirobokov V.A., Polevova S.V., Severova E.E. Aerobiological monitoring and metabarcoding of grass pollen // *Plants.* 2023. V. 12. No. 12. Article No. 2351. doi: 10.3390/plants12122351
62. Mirnenko N.S., Safonov A.I. Pollen as a test system for the identification of an unfavorable urban environment (on the example of Donetsk) // *Problems of Ecology and Nature Protection of Technogenic Region.* 2023. No. 3. P. 12–17 (in Russian).
63. Mirnenko N.S. Pollen viability of some woody plants species in Donetsk agglomeration // *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin.* 2022. V. 26. No. 6. P. 55–61. doi: 10.18698/2542-1468-2022-6-55-61
64. Vagapov B., Ibragimova K., Arhipova N. Assessment of palynological spectrum of air in Kazan // *E3S Web of Conferences.* 2023. V. 407. Article No. 04004. doi: 10.1051/e3sconf/202340704004
65. Borics G., Naselli-Flores L., Padisák J., B-Béres V. Preface: Trait-based approaches in micro-algal ecology // *Hydrobiologia.* 2024. V. 851. No. 4. P. 709–711. doi: 10.1007/s10750-023-05462-6
66. Lan J., Liu P., Hu Xi., Zhu S. Harmful algal blooms in eutrophic marine environments: causes, monitoring, and treatment // *Water.* 2024. V. 16. No. 17. Article No. 2525. doi: 10.3390/w16172525
67. Bepalova S.V., Romanchuk S.M., Chufitskiy S.V., Perebeinos V.V., Gotin B.A. Fluorimetric analysis of

the impact of coal sludge pollution on phytoplankton // Biophysics. 2020. V. 65. No. 5. P. 850–857. doi: 10.1134/S0006350920050024

68. Mirnenko E.I. Taxonomic diversity of phytoplankton of the Kalmius River and its reservoirs // Ecosystem Transformation. 2022. V. 5. No. 2. P. 3–13. doi: 10.23859/estr-220204

69. Mirnenko E. Ecological monitoring of water bodies: Bioindication, microalgae biodiversity indices // Relevant issues of ecology and environmental management: E3S Web Conf. EDP Sciences, 2024. V. 555. Article No. 02008. doi: 10.1051/e3sconf/202455502008

70. Kolesnikov S.I., Kuzina A.A., Minnikova T.V., Akimenko Yu.V., Nevedomaya E.N., Ter-Misakyants T.A., Kazeev K.Sh. Approaches to the development of environmental standards for the content of petroleum hydrocarbons and Pb, Cr, Cu, Ni in soils of Greatest Caucasus // Sains Tanah. 2022. V. 19. No. 2. P. 192–204. doi: 10.20961/stjssa.v19i2.60119

71. Kolesnikov S., Kuzina A., Minnikova T., Ter-Misakyants T., Nevedomaya E., Akimenko Yu., Trufanov D., Kazeev K., Burachevskaya M., Minkina T., Shende S., Barakhov A. Biodiagnostics of resistance to the copper (Cu) pollution of forest soils at the dry and humid subtropics in the Greater Caucasus region // Forests. 2022. V. 13. No. 10. Article No. 1720. doi: 10.3390/f13101720

72. Opekunova M., Opekunov A., Somov V., Kukushkin S., Papyan E. Transformation of metals migration and biogeochemical cycling under the influence of copper mining production (the Southern Urals) // Catena. 2020. V. 189. Article No. 104512. doi: 10.1016/j.catena.2020.104512

73. Suleymanov R., Suleymanov A., Zaitsev G., Adelmurzina I., Galiakhmetova G., Abakumov E., Shagaliev R. Assessment and spatial modelling of agrochernozem properties for reclamation // Appl. Sci. 2023. V. 13. No. 9. Article No. 5249. doi: 10.3390/app13095249

74. Kolesnikov S.I., Zubkov D.A., Zharkova M.G., Kazeev K.Sh., Akimenko Yu.V. Influence of oil and lead contamination of ordinary chernozem on growth and development of spring barley // Russ. Agricult. Sci. 2019. V. 45. No. 1. P. 57–60. doi: 10.3103/S1068367419010075

75. Alesmasova A.S., Penkova Y.I., Pivovarova A.S., Ostapenko R.V. Military activity influence on some metals content in the Saur-Mogila soil, Donbas // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 3. P. 33–39 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-033-039

76. Syshchykov D.V., Agurova I.V. Changes in the absorptive capacity of soils of Donbass degraded agroecosystems // Dokuchaev Soil Bulletin. 2023. No. 117. P. 101–117 (in Russian). doi: 10.19047/0136-1694-2023-117-101-117

77. Agurova I.V., Syshchykov D.V. Acidity of degraded soils of agricultural lands in the Donetsk People's Republic // Moscow Univ. Soil Sci. Bull. 2023. V. 78. No. 3. P. 301–306. doi: 10.3103/s014768742303002x

78. Safonov A. Ecological scales of indicator plants in an industrial region // Vavilov Readings–2021: proceedings of the International scientific and practical conference: BIO Web Conf. EDP Sciences, 2022. V. 43. Article No. 03002. doi: 10.1051/bioconf/20224303002

79. Frunze O. Sorption capacity of ornamental herbaceous plants under conditions of soil contamination with lead // Fundamental and Applied Scientific Research in the Development of Agriculture in the Far East: proceedings of the International scientific and practical conference: E3S Web Conf. EDP Sciences, 2023. V. 462. Article No. 02004. doi: 10.1051/e3sconf/202346202004

80. Kornienko V.O. A retrospective analysis of anthropogenic pollution of the city of Donetsk. Vibration and acoustic noise // Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural sciences. 2024. No. 1. P. 93–100 (in Russian). doi: 10.5281/zenodo.12532574

81. Kornienko V.O., Kalaev V.N. Viability of pedunculate oak in the conditions of the city of Donetsk // Sib. J. For. Sci. 2024. No. 4. P. 95–106 (in Russian). doi: 10.15372/SJFS20240409

82. Vinogradova N.A., Glukhov A.Z. Ecological valence of *Rosa corymbifera* Borkh. to conditions of the technogenic environment // Contemp. Probl. Ecol. 2022. V. 15. No. 5. P. 521–527. doi: 10.1134/s1995425522050122

83. Kharchenko N.N., Kalaev V.N., Kornienko V.O. Mechanical resistance of *Quercus robur* L. at the environmental boundary of the species distribution in the steppe // Forest ecosystems as global resource of the biosphere: calls, threats, solutions: proceedings of international forestry forum. Voronezh, 2021. Article No. 12049. doi: 10.1088/1755-1315/875/1/012049

84. Kornienko V.O., Kalaev V.N. Mechanical stability of *Virginian juniper* trees in steppe zone of the Eastern-European Plain // Lesovedenie. (For. Sci.). 2024. No. 1. P. 70–78 (in Russian). doi: 10.31857/S0024114824010084

85. Korniyenko V.O., Kalaev V.N. Impact of natural climate factors on mechanical stability and failure rate in silver birch trees in the city of Donetsk // Contemp. Probl. Ecol. 2022. V. 15. No. 7. P. 806–816. doi: 10.1134/s1995425522070150

86. Glukhov A.Z., Shtirts Yu.A. Characteristics of the shape asymmetry of leaf tip and base in *Populus nigra* L. under industrial dump conditions // Applied Ecology and Environmental Research. 2015. V. 13. No. 3. P. 819–831. doi: 10.15666/aeer/1303_819831

87. Glukhov A.Z., Strelnikov I.I. Lamina shape variability in species of the genus *Ficus* L. in different ecological conditions // Contemp. Probl. Ecol. 2014. V. 7. No. 2. P. 210–220. doi: 10.1134/S1995425514020048

88. Kornienko V.O. Influence of the natural and climatic factors on variation in a crown shape, mechanical resistance and an accident rate of woody plants on the example of *Juniperus virginiana* L. // Bulletin of the State Nikitsky Botanical Gardens. 2020. No. 134. P. 93–100 (in Russian). doi: 10.36305/0513-1634-2020-134-93-100

89. Trushkova I.Yu., Ashikhmina T.Ya., Kondakova L.V. Ethnoecology of the Slavic World: application significance on the Eurasian space // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 1. P. 111–115. doi: 10.25750/1995-4301-2019-1-111-115
90. Demyanenko T.V., Vityaz E.M. Prospects for the creation of an electronic herbarium at Donetsk State University // *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*. 2023. No. 1. P. 91–97 (in Russian).
91. Domracheva L.I., Kovina A.L., Korotkikh A.I., Skugoreva S.G., Ashikhmina T.Ya. Herbariums as custodians of biodiversity and their use (review) // *Theoretical and Applied Ecology*. 2023. No. 3. P. 6–20 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-3-006-020
92. Xu F., Asghar M.A. Editorial: Seed-environment interactions // *Front. Plant Sci*. 2023. V. 14. Article No. 1201047. doi: 10.3389/fpls.2023.1201047
93. Safonov A. Indicator plants of anthropogenic disturbances: Scientific approach, educational technologies // *Innovative technologies in environmental science and education (ITSE-2023): proceedings of the XI international scientific and practical conference. EDP Sciences*, 2023. V. 431. Article No. 01031. doi: 10.1051/e3sconf/202343101031
94. Gorbov S.N., Bezuglova O.S., Varduni T.V., Gorovtsov A.V., Tagiverdiev S.S., Hildebrant Yu.A. Genotoxicity and contamination of natural and anthropogenically transformed soils of the city of Rostov-on-Don with heavy metals // *Eurasian Soil Sc*. 2015. V. 48. No. 12. P. 1383–1392. doi: 10.1134/S106422931512008X
95. Klepikov O.V., Kurolap S.A., Prozhorina T.I. Carcinogenic risk to public health from air pollution in industrial cities of the central black earth region // *Proceedings of the II International conference on advances in materials, systems and technologies: AIP Conf. Proc. AIP Publishing*, 2022. V. 2467. Article No. 080019. doi: 10.1063/5.0093678
96. Albertini R.J., Vacek P.M., Carter E.W., Nicklas J.A., Squibb K.S., Gucer P.W., Engelhardt S.M., McDiarmid M.A. Mutagenicity monitoring following battlefield exposures: Longitudinal study of HPRT mutations in Gulf War I veterans exposed to depleted uranium // *Environ. Mol. Mutagen*. 2015. V. 56. No. 7. P. 581–593. doi: 10.1002/em.21955
97. Safonov A.I. Theratogenesis of indicator plants of industrial Donbass // *Diversity of plant world*. 2022. No. 1. P. 4–16 (in Russian). doi: 10.22284/2686-9713-2019-1-4-16
98. Safonov A.I. Abnormalities of embryo structures in Donbass indicator plants // *Diversity of plant world*. 2022. No. 3 (14). P. 5–18 (in Russian). doi: 10.22284/2686-9713-2022-3-5-18
99. Safonov A.I., Kalinina Yu.S., Palaguta A.P. Teratogenic effects as indicator properties of flowering plants in urbanized areas of the Donetsk agglomeration // *Problems of Ecology and nature protection of technogenic region*. 2024. No. 2. P. 20–30 (in Russian). doi: 10.5284/zenodo.13949289
100. Safonov A.I., Mirnenko N.S. Palynological screening in the monitoring program of Central Donbass // *Problems of ecology and nature protection of technogenic region*. 2019. No. 3–4. P. 43–48 (in Russian).
101. Wang Z., Wang S., Ma T., Liang Y., Huo Z., Yang F. Synthesis of zinc oxide nanoparticles and their applications in enhancing plant stress resistance: a review // *Agronomy*. 2023. V. 13. No. 12. Article No. 3060. doi: 10.3390/agronomy13123060
102. Zandalinas S.I., Casal J., Rouached H., Mittler R. Stress combination: from genes to ecosystems // *Plant J*. 2024. V. 117. No. 6. P. 1639–1641. doi: 10.1111/tpj.16681
103. Vasil'ev A.G. The role of econes as elementary population-coenotic groups in the integration of evolutionary and ecological processes // *Russ. J. Ecol*. 2023. V. 54. No. 3. P. 173–187. doi: 10.1134/s1067413623030074
104. Vogt G. Environmental adaptation of genetically uniform organisms with the help of epigenetic mechanisms – an insightful perspective on ecoepigenetics // *Epigenomes*. 2023. V. 7. No. 1. Article No. 1. doi: 10.3390/epigenomes7010001
105. Langford N., Fargeot L., Blanchet S. Spatial covariation between genetic and epigenetic diversity in wild plant and animal populations: a meta-analysis // *J. Exp. Biol*. 2024. V. 227. Suppl. 1. Article No. jeb246009. doi: 10.1242/jeb.246009
106. Zetzsche J., Fallet M. To live or let die? Epigenetic adaptations to climate change – a review // *Environ. Epigenet*. 2024. V. 10. No. 1. Article No. dvae009. doi: 10.1093/eep/dvae009
107. Notov A.A., Notov V.A., Ivanova S.A., Zueva L.V., Andreeva E.A. Polemochores in the ecosystems of military Pogoreloye Gorodishche operations area // *Bulletin of Tver State University. Series: Biology and Ecology*. 2023. No. 1 (69). P. 250–275 (in Russian). doi: 10.26456/vtbio300
108. Baranova O.G., Shcherbakov A.V., Senator S.A., Panasenko N.N., Sagalaev V.A., Saksonov S.V. The main terms and concepts used in the study of alien and synanthropic flora // *Phytodiversity of Eastern Europe*. 2018. V. 12. No. 4. P. 4–22 (in Russian). doi: 10.24411/2072-8816-2018-10031
109. Glukhov A.Z., Safonov A.I. Adaptive mechanisms in plants under conditions of anthropogenic transformation of the environment // *Science. Education. Practice: Proceedings of the International science conference. Delhi: Scientific publishing house “Infinity”, 2024. P. 108–115. doi: 10.34660/INF.2024.63.35.069*
110. Glukhov O.Z., Kharkhota G.I., Prokhorova S.I., Agurova I.V. Adaptive strategies of the halophyte populations // *Annali di Botanica*. 2014. V. 4. P. 115–124. doi: 10.4462/annbotrm-10268
111. Safonov A.I. Plant ecological strategies in the conditions of anthropogenic transformation of the Donbass landscapes // *Scientific research of the SCO countries: synergy and integration: proceedings of the International*

- conference. Beijing: Scientific publishing house "Infinity", 2023. P. 122–129. doi: 10.34660/INF.2023.87.16.122
112. Logofet D.O., Kazantseva E.S., Belova I.N., Onipchenko V.G. How long does a short-lived perennial live? A modeling approach // *Biol. Bull. Rev.* 2018. V. 8. No. 5. P. 406–420. doi: 10.1134/s2079086418050043
113. Onipchenko V.G., Dudova K.V., Akhmetzhanova A.A., Khomutovskiy M.I., Dzhatdueva T.M., Tekeev D.K., Elumeeva T.G. Which plant strategies are related to dominance in Alpine communities? // *Biol. Bull. Rev.* 2021. V. 11. No. 1. P. 76–85. doi: 10.1134/s2079086421010035
114. Nesporny V., Safonov A. The importance of principal component analysis for environmental biodiagnostics of Donbass // *Relevant issues of ecology and environmental management: E3S Web Conf.* 2024. V. 555. Article No. 01007. doi: 10.1051/e3sconf/202455501007
115. Nesporny V.N., Safonov A.I. An algorithm for recovering missing data in a sample of phytointication monitoring using the principal component analysis // *Problems of Ecology and Nature Protection of Technogenic Region.* 2024. No. 1. P. 15–26 (in Russian).
116. Pirko I.F., Kornienko V.O. Plant resources of the south of the East European Plain. Native types of cereals for landscaping of roadside territories of the Donetsk-Makeyevka agglomeration // *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural sciences.* 2024. No. 3. P. 65–78 (in Russian). doi: 10.5281/zenodo.13758407
117. Pirko I.F., Kornienko V.O. Flora resources of the south of the East European Plain. Native species of the order Poales Small for landscaping the cities of the Donetsk-Makeyevka agglomeration // *Problems of Ecology and Nature Protection of Technogenic Region.* 2024. No. 3. P. 24–37 (in Russian). doi: 10.5281/zenodo.14532037
118. Kalinina A. The state of species of the genus *Oenothera* L. cenopopulations in transformed ecotopes of Donbass // *Forestry information.* 2022. No. 3. P. 135–144 (in Russian). doi: 10.24419/LHI.2304-3083.2022.3.12
119. Amin H., Ahmed Arain B., Jahangir T.M., Abbasi A.R., Abbasi M.S., Amin F. Comparative zinc tolerance and phytoremediation potential of four biofuel plant species // *Int. J. Phytoremediation.* 2023. V. 25. No. 8. P. 1014–1028. doi: 10.1080/15226514.2022.2125496
120. Antoniadis V., Shaheen S.M., Stärk H.J., Wernrich R., Levizou E., Merbach I., Rinklebe J. Phytoremediation potential of twelve wild plant species for toxic elements in a contaminated soil // *Environ. Int.* 2021. V. 146. Article No. 106233. doi: 10.1016/j.envint.2020.106233
121. Safonov A. Ecological phytomonitoring of anthropogenic transformations: monograph. Donetsk: Publishing house EDIT, 2024. 289 p. (in Russian).
122. Kumar A., Tripti, Raj D., Maiti S.K., Maleva M., Borisova G. Soil pollution and plant efficiency indices for phytoremediation of heavy metal(loid)s: two-decade study (2002–2021) // *Metals.* 2022. V. 12. No. 8. Article No. 1330. doi: 10.3390/met12081330
123. Mocek-Płóćiniak A., Mencil J., Zakrzewski W., Roszkowski S. Phytoremediation as an effective remedy for removing trace elements from ecosystems // *Plants.* 2023. V. 12. No. 8. Article No. 1653. doi: 10.3390/plants12081653
124. Rouhani A., Skousen J., Tack F.M.G. An overview of soil pollution and remediation strategies in coal mining regions // *Minerals.* 2023. V. 13. No. 8. Article No. 1064. doi: 10.3390/min13081064
125. Safonov A. Changes in plant CSR strategies under new anthropogenic transformations // *International Conference on Agritech and Water Management: E3S Web Conf. EDP Sciences,* 2025. V. 614. Article No. 04022. doi: 10.1051/e3sconf/202561404022

Вторичные метаболиты почвенных цианобактериальных сообществ аридной зоны

© 2025. Ю. В. Батаева, д. б. н., профессор, А. Д. Батаева, студент,
Российский государственный аграрный университет –
МСХА имени К.А. Тимирязева,
127434, Россия, г. Москва, ул. Тимирязевская, д. 49,
e-mail: aveatab@mail.ru

В природной среде цианобактерии, развиваясь в сообществах с другими микроорганизмами, синтезируют ряд соединений для повышения адаптационных возможностей, приспособляемости, обеспечения устойчивости в неблагоприятных условиях. В данной работе исследован состав метаболитов цианобактериальных сообществ, выделенных из почвенных экосистем Астраханской области. В биомассе исследуемых цианобактериальных сообществ определено содержание аскорбиновой кислоты, глюкозы, азота, фосфора. Методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии обнаружено биологически активное соединение кверцетин. С помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии идентифицированы органические кислоты: муравьиная, пропионовая, fumarовая, изолимонная, молочная, уксусная, пировиноградная. Охарактеризован состав низкомолекулярных органических соединений гексанового экстракта биомассы исследуемых цианобактериальных сообществ, в котором выявлены алкалоиды и флавоноиды, обладающие бактериостатическими, фунгицидными, противовирусными, гербицидными, токсичными свойствами. Такие продуценты, как цианобактерии, привлекательны для биотехнологических разработок в области сельского хозяйства и экологии.

Ключевые слова: цианобактерии, цианобактериальные сообщества, метаболиты, экстракт, газовая хромато-масс-спектрометрия, алкалоиды, высокоэффективная тонкослойная хроматография, жидкостная хроматография.

The metabolic profile of cyanobacterial communities of the arid zone

© 2025. Yu. V. Bataeva ORCID: 0000-0003-1064-3731
A. D. Bataeva ORCID: 0009-0009-9547-8253
Russian State Agrarian University –
Moscow Agricultural Academy named after K.A. Timiryazev,
49, Timiryazevskaya St., Moscow, Russia, 127434,
e-mail: aveatab@mail.ru

Cyanobacteria in the environment develop in communities with other microorganisms and synthesize a number of compounds to increase adaptive capability, adaptability, and ensure stability in unfavorable conditions. Cyanobacterial secondary metabolites include various compounds with cytotoxic, antitumor, antiviral, antimicrobial, herbicidal, antioxidant, and other properties. The composition of metabolites of cyanobacterial communities isolated from soil ecosystems of the Astrakhan region was studied in this work. To search for biotechnologically promising microorganisms cyanobacterial communities were isolated from soil ecosystems and plant rhizosphere using the culture enrichment method. The dominant edifiers of the identified soil cyanobacterial communities include filamentous and heterocystic forms of cyanobacteria: *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Anabaena*, *Nostoc*. The content of ascorbic acid, glucose, nitrogen, and phosphorus was determined in the biomass of the studied cyanobacterial communities. The biologically active compound quercetin was detected by high-performance thin-layer chromatography. Formic, propionic, fumaric, isocitric, lactic, acetic, and pyruvic acids were identified in aqueous-alcoholic extracts (50:50, 80:20, 20:80) of communities by high-performance liquid chromatography method. Formic acid was detected in all samples. The composition of low molecular weight organic compounds of a hexane extract of a soil community contain alkaloids (Reserpine, Buprenorphine, Yohimbine), flavonoids (Peonidin-3,5-diglucoside), and peptides (Cyclo(Gln-Trp-Phe-Gly-Leu-Met). Reserpine – 0.23% and yohimbine – 0.19% were found in the largest quantities. These compounds have bacteriostatic, fungicidal, antiviral, herbicidal, toxic effect. Producers such as cyanobacteria are attractive for biotechnology due to the presence of beneficial properties and the production of valuable metabolites.

Keywords: cyanobacteria, cyanobacterial communities, metabolites, extract, gas chromatography-mass spectrometry, alkaloids, high performance thin layer chromatography, liquid chromatography.

Цианобактерии составляют обязательный компонент сообщества почвенных микроорганизмов, развиваясь с микромицетами, водорослями, другими бактериями [1–3]. Они наращивают большие количества биомассы, фиксируют атмосферный азот, участвуют в формировании почвы и её плодородия [4–8].

Цианобактерии продуцируют многочисленные физиологически активные вещества, которые поступают в корни растений и интенсифицируют их рост, увеличивают урожайность сельхозкультур, сокращают сроки созревания, повышают питательную ценность, повышают устойчивость к неблагоприятным факторам, борются с сорной растительностью и выполняют многие другие функции [9–12]. Цианобактерии могут продуцировать один или ряд биологически активных соединений, которые потенциально являются богатым источником веществ с применением в различных областях промышленности [13–15]. Например, содержание витамина В и его производных в биомассе цианобактерий колеблется в пределах 6–8 мкг на 1 г сухого остатка и почти не зависит от вида. Цианобактериальные вторичные метаболиты включают различные соединения с цитотоксическими (41% от общего количества найденных веществ), противоопухолевыми (13%), противовирусными (4%), противомикробными (12%) и другими свойствами (18%): противогрибковыми, гербицидными, антиоксидантными, иммунодепрессантными [13, 16–18].

Целью исследования явилось определение содержания флавоноидов, органических кислот, низкомолекулярных органических соединений, веществ, вовлеченных в метаболизм клеток почвенных цианобактериальных сообществ, выделенных на территории Астраханской области, представляющих интерес как источник ценных соединений для различного народнохозяйственного значения.

Объекты и методы исследования

Получение и идентификация цианобактерий в сообществах. Для поиска биотехнологически перспективных микроорганизмов из почв и ризосфер растений Астраханской области с помощью метода накопительных культур выделяли цианобактериальные сообщества [19]. Накопительные культуры получали путём внесения почвенных проб в колбы объёмом 100 мл с жидкой питательной средой BG-11. Культивирование проводили в люминостате при освещении 600–700 лк

и температуре 22–25 °С. Рост накопительных культур устанавливали визуально по помутнению среды, образованию плёнки и осадка, обрастаниям на стенках сосудов и образованию матов. Для опытов использовали биомассу цианобактерий и культуральную жидкость. Всего было выделено 26 сообществ. Для определения метаболитов были отобраны 4 сообщества из 26, которые наиболее активно наращивали биомассу, проявляли фитостимулирующие и фунгицидные свойства: № 2, № 11, № 15 и № 21. Идентификацию родов проводили в смешанных культурах по определителю [20]. Микроскопировали клетки цианобактерий с использованием бинокулярного микроскопа Unico G 380, визуализатором и фотоаппаратом.

Сообщество № 2 выделено из ризосферы дуба черешчатого *Quercus robur*, произрастающего на аллювиальных луговых почвах. В цианобактериальном сообществе преобладают роды *Anabaena*, *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Gloeocapsa*, *Chroococcus*. Присутствовали зелёные водоросли родов *Chlorococcum* и *Scenedesmus*.

Сообщество № 11 выделено из агрозёмов, на которых выращивают овощные культуры. Доминирующими явились цианобактерии родов *Microcystis*, *Phormidium*, *Spirulina*, зелёные водоросли родов *Chlorococcum*, *Chlorella* в виде бесформенных колоний, в которых шаровидные клетки погружены в общую слизь.

Сообщество № 15 выделено из светло-каштановых почв, на которых произрастают степные травянистые растения. В этом сообществе доминировали цианобактерии родов *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Microcystis*, *Gloeocapsa*.

Сообщество № 21 получено из сухих цианобактериальных биоплёнок рода *Nostoc*, развивающихся на светло-каштановых почвах.

Получение экстрактов биомассы цианобактерий. Для получения водно-спиртовых экстрактов образец сырой биомассы 30-сут культур высушивали при температуре 37 °С в сушильном шкафу (ШС-8001 СПУ) в течение суток, затем доводили до постоянной массы в течение трёх суток [19]. Абсолютно сухую биомассу (10 мг) измельчали в ступке до размера частиц 1–2 мм, заливали 1 мл смеси дистиллированной воды и этанола в разных вариантах (50:50; 20:80; 80:20). Спустя час экстракты отфильтровывали через бумажный складчатый фильтр и центрифугировали. Для исследований отбирали супернатант.

Для выделения экзогенных метаболитов низкомолекулярных органических соедине-

ний (НОС) цианобактериальных сообществ методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) получали гексановые экстракты. Для этого 250 мл отфильтрованной через нейлоновый фильтр (диаметр пор – 100 мкм, Hebei, China) культуральной жидкости экстрагировали 5 мл гексана [21].

Методы исследования некоторых веществ и элементов, вовлечённых в метаболизм клеток цианобактерий. Содержание аскорбиновой кислоты, глюкозы, фосфора, азота определяли в сырой биомассе сообществ № 2, № 11, № 15, № 21. Определение аскорбиновой кислоты в биомассе цианобактерий проводили титриметрическим методом [22]. Глюкозу определяли количественно по окислению йодом в щелочной среде [22]. Содержание фосфора в пересчёте на P_2O_5 в биомассе обнаруживали фотометрическим ванадиевомолибдатным методом (ГОСТ 26657-97). Содержание азота исследовали фотоколориметрическим методом с использованием реакции индофенольной зелени [23].

Определение рутина и кверцетина в культуральной жидкости цианобактерий методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ). Для выявления в составе метаболитов рутина и кверцетина использовали культуральные жидкости цианобактериальных сообществ № 2 и № 21. Анализ проводили с использованием пластинок «Sorbfil» ПТСХ-П-В-УФ. В качестве элюирующей системы применяли: этилацетат : бутанол : муравьиная кислота : вода в соотношении 25 : 15 : 5 : 5. Проявление хроматограмм осуществляли с помощью паров йода. В качестве веществ сравнения использовали государственные стандартные образцы рутина и кверцетина [24]. Для количественной обработки хроматограммы использовали автохроматограф TLS Sampter 4 (ATS4, GAMAG, Швейцария). Количественную обработку полученных результатов проводили на компьютере с использованием программы winCATS [25].

Определение синтезируемых цианобактериями органических кислот методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Определение органических кислот проводили в водно-спиртовых экстрактах (50:50, 80:20, 20:80) сухой биомассы цианобактериальных сообществ № 2 и № 21 с использованием анионообменных колонок и супрессионной системы с кондуктометрическим детектированием [26]. Для определения органических кислот использовали жидкостной хроматограф Waters–Alliance 2695 с диодно-матричным детектором Waters

2996 (Waters Corporation, США) при длине волны 220 нм.

Определение НОС – экзометаболитов цианобактерий методом ГХ/МС. Гексановый экстракт цианобактериального сообщества № 21 исследовали методом ГХ/МС на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GC/MS (модели QP-5050A, Shimadzu, Япония). Использовали колонку типа DBI, длиной 30 м; внутренним диаметром 0,53 мм и толщиной плёнки неподвижной фазы –1,5 мкм (J&W, США). В качестве подвижной фазы использовали газ-носитель – гелий. Вводимый объём пробы – 2 мкл с расходом 20 мл/мин. Идентификацию обнаруженных веществ проводили с использованием библиотек масс-спектров «NIST-2005» [27] и «Wiley».

Результаты и обсуждение

К доминантам – эдификаторам выделенных почвенных цианобактериальных сообществ можно отнести трихомные формы цианобактерий. Анализ экологических особенностей показал доминирование Р-жизненной формы [28], включающей нитевидные цианобактерии, не образующие слизи, рассеянные в толще почвы, ксерофиты, устойчивые к засухе.

Цианобактерии, наряду с другими микроорганизмами, способны синтезировать витамины. Содержание аскорбиновой кислоты в биомассе цианобактерий варьировало от 1,21 до 1,74 мг % сырого вещества (табл. 1). В литературе описано присутствие в цианобактериях витаминов группы В и витамина С [29]. Содержание витамина С у цианобактерий *M. aeruginosa*, *A. flos-aquae* и *O. planctonica* составило 2,63–2,40 мг % сырого вещества [29].

Глюкоза в клетках цианобактерий служит источником энергии и углерода, а также может быть использована для синтеза других органических соединений. В благоприятных условиях среды часть образованной глюкозы может храниться в виде полисахаридов, таких как крахмал [30]. В результате проведённых исследований содержание глюкозы в сообществах составило от 0,58 до 0,85% (табл. 1).

Фосфор поглощается цианобактериями, главным образом, в виде солей ортофосфорной кислоты – фосфатов, однако доступны и некоторые органические соединения, например, аденозинтрифосфат и глицерофосфат. По результатам биохимического анализа содержание фосфора (P_2O_5) в биомассе сообществ было

Таблица 1 / Table 1

Некоторые вещества и элементы, вовлечённые в метаболизм клеток цианобактерий
Some substances and elements involved in cyanobacterial cell metabolism

Вещества Substances	Биомасса сообщества / Community biomass			
	№ 2	№ 11	№ 15	№ 21
Аскорбиновая кислота, мг % сырого вещества Ascorbic acid, mg % raw matter	1,74±0,2	1,21±0,1	1,47±0,1	1,34±0,3
Глюкоза, % / Glucose, %	0,81±0,8	0,58±0,6	0,81±0,5	0,85±0,8
Фосфор, % воздушно-сухого вещества Phosphorus, % air-dry matter	0,65±0,4	0,66±0,6	0,72±0,3	0,71±0,7
Азот, % воздушно-сухого вещества Nitrogen, % air-dry matter	3,12±1,2	4,42±1,1	4,85±2,1	4,85±0,9

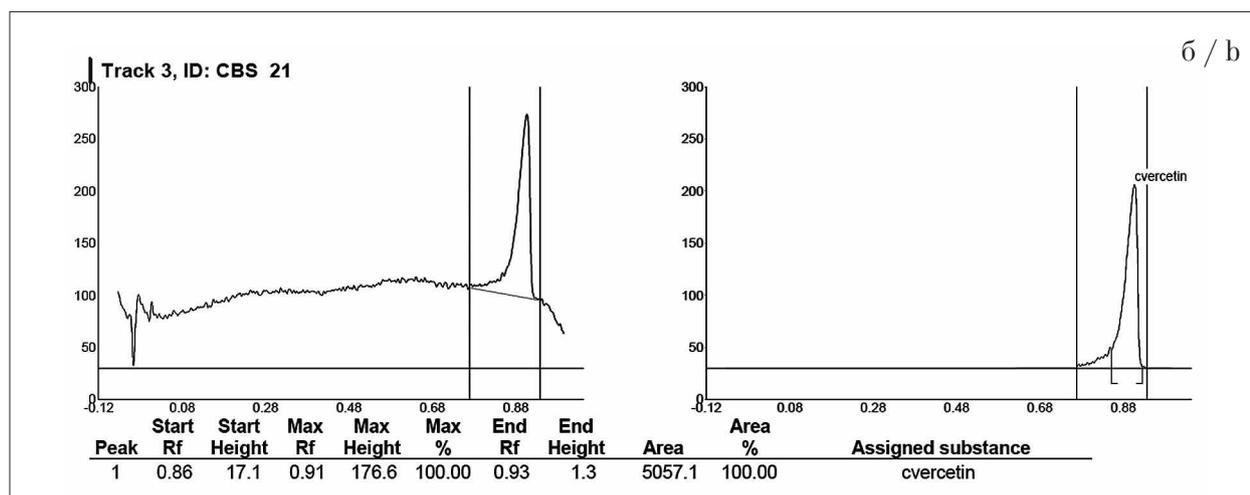
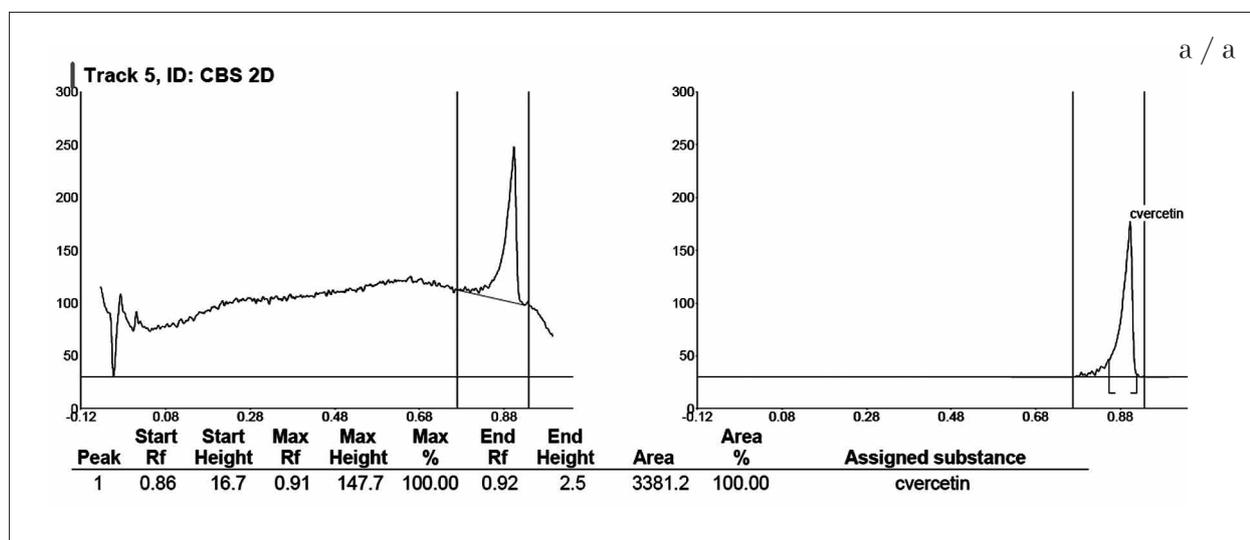


Рис. Содержание кверцетина в биомассе цианобактерий: а) сообщество № 2, б) сообщество № 21
Fig. Quercetin content in cyanobacterial biomass: a) community No. 2, b) community No. 21

в диапазоне от 0,65 до 0,72% воздушно-сухого вещества, что соотносится с литературными данными – 0,7–1,2% воздушно-сухого вещества [31].

Азот цианобактерии фиксируют из атмосферы. В пахотной дерново-подзолистой почве цианобактерии фиксируют до 20 кг/га азота в год [32]. Содержание общего азота в

биомассе цианобактерий составляет 2,5–8,0% на воздушно-сухое вещество [31]. Например, в культурах *A. variabilis*, *A. oscillarioides* содержание общего азота колебалось от 5,1 до 8,3%. Количество азота в биомассе исследуемых сообществ составило от 3,12 до 4,85% воздушно-сухого вещества.

Все цианобактериальные сообщества в большей или меньшей степени содержали исследуемые вещества, но по аскорбиновой кислоте самый высокий показатель был у сообщества № 2 – 1,74%, по глюкозе у сообщества № 21 – 0,85%, по фосфору у сообщества № 15 – 2,85%, по азоту у сообществ № 15 и № 21 – 4,85%.

Учитывая присутствие максимального количества аскорбиновой кислоты и азота в сообществах № 2 и № 21, а также наибольшую фитостимулирующую активность данных сообществ в ранее проведённых опытах [33], их отобрали для определения метаболитов.

Методом ВЭТСХ в водно-спиртовых экстрактах сообществ № 2 и № 21 обнаружен флавоноид кверцетин, обладающий высокой биологической активностью, в количестве 31,3 мг и 46,9 мг, соответственно (рис.). Рутин не обнаружен.

Исследование водно-спиртовых экстрактов (50:50, 80:20, 20:80) цианобактерий методом ВЭЖХ показало наличие органических кислот: муравьиной, пропионовой, фумаровой, изолимонной, молочной, уксусной и пировиноградной (табл. 2).

Муравьиная кислота обнаружена во всех образцах. В экстрактах цианобактерий № 2 обнаружено наибольшее количество пропионовой – 0,766 г/л и изолимонной кислот – 0,496 г/л. В экстракте цианобактерий № 21 в максимальном количестве также выявлена изолимонная кислота, которая является изомером лимонной кислоты, обладающей высокой антиоксидантной активностью, как

и фумаровая [34, 35]. Молочная и уксусная кислоты, известные как активные антибактериальные агенты [36], выявлены в водно-спиртовых экстрактах с соотношением 20:80. Исследования [37] показали, что уксусная кислота в концентрациях 5, 7,5 и 10% обладает противовирусным эффектом. Муравьиная и пропионовая кислоты обладают активными противомикробными свойствами, в том числе и фунгицидными.

В гексановом экстракте культуральной жидкости цианобактерий (сообщество № 21) обнаружено 1480 соединений, из которых было выбрано 5 соединений с процентом вероятности совпадения более 98% с библиотечным соединением (табл. 2).

В метаболитах цианобактерий сообщества № 21 идентифицированы три соединения, относящиеся к алкалоидам (резерпин, бупренорфин, йохимбин), одно – (пеонидин 3,5-диглюкозид) к флавоноидам, одно – к пептидам (цикло (L-глутаминил-L-триптофил-L-фенилаланилглицил-L-лейцил-L-метионил)). В наибольшем количестве обнаружен резерпин – 0,23% и йохимбин – 0,19%.

Пеонидин 3,5-диглюкозид относится к антоцианам, которые являются классом природных химических веществ, входящих в состав флавоноидов и обладающих высокой антибиотической и фитонцидной активностью [38]. Резерпин – алкалоид, обладающий низкой токсичностью, известный как медицинский препарат с успокаивающим влиянием на центральную нервную систему. Бупренорфин – производное опиоидного алкалоида

Таблица 2 / Table 2

Органические кислоты водно-спиртовых экстрактов из биомассы цианобактерий
Organic acids in water-alcohol extracts from cyanobacterial biomass

Кислота Acid	Содержание органических кислот в экстрактах из биомассы цианобактерий, г/л / Organic acid content in extracts from cyanobacterial biomass, g/L					
	Сообщество № 2 Community No. 2			Сообщество № 21 Community No. 21		
	50:50	80:20	20:80	50:50	80:20	20:80
Муравьиная / Formic	0,016	0,030	0,027	0,039	0,021	0,029
Пропионовая / Propionic	0,766	–	–	–	–	–
Фумаровая / Fumaric	0,001	–	–	–	–	–
Изолимонная / Isolimononic	–	0,496	–	–	0,507	–
Молочная / Lactic	–	–	0,257	–	–	0,235
Уксусная / Acetic	–	–	0,373	–	–	0,309
Пировиноградная / Pyruvic	–	0,089	0,090	–	0,080	0,083

Примечание: прочерк означает, что кислота не обнаружена; 50:50, 80:20, 20:80 – соотношение «вода:этанол» в экстракте (по объёму).

Note: a dash means that acid is not detected; 50:50, 80:20, 20:80 – the ratio “water:ethanol” in the extract (by volume).

Таблица 3 / Table 3

Результаты хромато-масс-спектрометрического исследования гексанового экстракта культуральной жидкости цианобактерий (сообщество № 21) / Results of chromatography-mass spectrometric study of hexane extract of cyanobacteria culture fluid (community No. 21)

Вещество Substance	Молекулярная формула Molecular formula	Вероятность совпадения метаболита с библиотечным соединением, % The probability of matching a metabolite with a library compound, %	Концентрация, % Concentration, %
Резерпин Reserpine	$C_{33}H_{40}N_2O_9$	99,6	0,23
(Пеонидин 3,5-диглюкозид) Peonidin-3,5-diglucoside	$C_{28}H_{33}O_{16}$	99,5	0,17
(Цикло (L-глутаминил-L-триптофил-L-фенилаланил-глицил-L-лейцил-L-метионил) Cyclo(Gln-Trp-Phe-Gly-Leu-Met)	$C_{38}H_{50}N_8O_7S$	98,4	0,17
Йохимбин Yohimbine	$C_{21}H_{26}N_2O_3$	97,6	0,19
Бупренорфин Buprenorphine	$C_{29}H_{41}NO_4$	97,8	0,15

Примечание: соединения идентифицировали, используя программное обеспечение GCMSsolution 1.21 и библиотеки масс-спектров «NIST-2005» и «Wiley».

Note: compounds were identified using GCMSsolution 1.21 software and the NIST-2005 and Wiley mass spectral libraries.

тебаина, известный как фармакологический препарат-анальгетик центрального действия. Цикло(L-глутаминил-L-триптофил-L-фенилаланилглицил-L-лейцил-L-метионил) является пептидом. Йохимбин – это растительный алкалоид, который может быть эффективен при использовании в качестве защитного средства растений. В результате широких исследований у алкалоидов выявлены бактериостатические, фунгицидные, противовирусные, гербицидные, токсичные и другие эффекты [39]. В то же время алкалоиды могут повышать всхожесть и энергию прорастания семян, урожайность различных сельскохозяйственных культур за счёт стимуляции процессов обмена веществ в растениях [40], снижать накопление нитратов.

Заключение

В настоящее время актуальной является проблема поиска новых штаммов микроорганизмов, продуцирующих биологически активные вещества с широким спектром экологического влияния, обладающих полифункциональными свойствами, которые могут быть основой новых биопрепаратов для медицины, фармацевтики, растениеводства, пищевой индустрии. Метаболиты цианобактерий включают фенольные и терпеновые

соединения и их производные, органические кислоты, аминокислоты и т. д.

Исследование синтезируемых цианобактериальными сообществами соединений показало присутствие в биомассе аскорбиновой кислоты, глюкозы, фосфора (P_2O_5) и общего азота. Обнаружены органические кислоты, которые образуются в бактериях, как в ходе первичного метаболизма, так и могут быть соединениями вторичного обмена. Обнаруженные низкомолекулярные соединения алкалоиды и флавоноид являются ценными для использования в сельскохозяйственной биотехнологии в качестве средств защиты растений. Таким образом, цианобактерии и их сообщества являются перспективными продуцентами ценных вторичных метаболитов для различных направлений биотехнологии.

Литература

1. Temraleeva A.D. Cyanobacterial diversity in the soils of Russian dry steppes and semideserts // Microbiology. 2018. No. 87. P. 249–260. doi: 10.1134/S0026261718020169
2. Bataeva Y.V., Dzerzhinskaya I.S., Yakovleva L.V. Composition of phototrophs in different soil types of Astrakhan oblast // Eurasian soil science. 2017. V. 50. No. 8. P. 943–951. doi: 10.1134/s1064229317080026

3. Домрачева Л.И., Ковина А.Л., Кондакова Л.В., Ашихмина Т.Я. Цианобактериальные симбиозы и возможность их практического использования (обзор) // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 3. С. 21–30. doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-021-030
4. Панкратова Е.М. Становление функциональных особенностей цианобактерий на путях их сопряженной эволюции с биосферой // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 3. С. 4–11. doi: 10.25750/1995-4301-2010-3-004-011
5. Weber B., Wu D., Tamm A., Ruckteschler N., Rodríguez-Caballero E., Steinkamp J., Meusel H., Elbert W., Behrendt T., Sörgel M., Cheng Y., Crutzen P.J., Su H., Pöschl U. Biological soil crusts accelerate the nitrogen cycle through large NO and HONO emissions in Drylands // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2015. V. 112. No. 50. P. 15384–15389. doi: 10.1073/pnas.1515818112
6. Faist A.M., Herrick J.E., Belnap J., Van Zee J.W., Barger N.N. Biological soil crust and disturbance controls on surface hydrology in a semi-arid ecosystem // Ecosphere. 2017. V. 8. No. 3. Article No. e01691. doi: 10.1002/ecs2.1691
7. Bataeva Y.V., Grigoryan L.N., Sorokin A.P., Novichenko O.V., Utaliev A.A. Study of the cyanobacteria effect on increasing in the rate of soil fertility in the arid zone // The Caspian in the digital age: proceedings of the International scientific forum “Caspian 2021: Ways of sustainable development”. Larch: Dela Press, 2022. Article No. 5. doi: 10.56199/dpcsebm.adlz1478
8. Chen Q., Yan N., Xiong K., Zhao J. Cyanobacterial diversity of biological soil crusts and soil properties in karst desertification area // Front. Microbiol. 2023. V. 14. Article No. 1113707. doi: 10.3389/fmicb.2023.1113707
9. Sergeeva E., Liaimer A., Bergman B. Evidence for production of the phytohormone indole-3-acetic acid by cyanobacteria // Planta. 2002. V. 215. No. 2. P. 229–238. doi: 10.1007/s00425-002-0749-x
10. Hirsch A.M. Hormonal regulation in plant-microbe symbioses (symposium remarks) // Biology of plant-microbe interactions. V. 4. St. Paul (Minn.): Intern. soc. for molecular plant-microbe interactions, 2004. P. 389–390.
11. Домрачева Л.И., Козылбаева Д.В., Ковина А.Л., Трефилова Л.В., Зыкова Ю.Н., Грипась М.Н., Изотова В.А. Оптимизация микробиологического состава биопрепарата при выращивании лядвенца рогатого (*Lotus corniculatus* L.) // Теоретическая и прикладная экология. 2019. № 1. С. 94–101. doi: 10.25750/1995-4301-2019-1-094-101
12. Tsavkelova E.A., Glukhareva I.D., Volynchikova E.A., Egorova M.A., Leontieva M.R., Malakhova D.V., Netrusov A.I., Kolomeitseva G.L. Cyanobacterial root associations of leafless epiphytic orchids // Microorganisms. 2022. V. 10. No. 5. Article No. 1006. doi: 10.3390/microorganisms10051006
13. Tan L.T. Bioactive natural products from marine cyanobacteria for drug discovery // Phytochemistry. 2007. V. 68. No. 7. P. 954–979. doi: 10.1016/j.phytochem.2007.01.012
14. Dixit R.B., Suseela M.R. Cyanobacteria: Potential candidates for drug discovery // Antonie Van Leeuwenhoek. 2013. V. 103. No. 5. P. 947–961. doi: 10.1007/s10482-013-9898-0
15. Батаева Ю.В., Саткалиева М.С., Антонова С.В., Синетова М.А., Козлова А.Ю., Астафьева О.В., Баймухамбетова А.С. Исследование антиоксидантной активности и состава метаболитов цианобактерий методами ТСХ, ВЭТСХ, ВЭЖХ с целью поиска экологически безопасных агентов очистки // Экологическая химия. 2018. Т. 27. № 4. С. 175–181.
16. Burja A.M., Banaigs B., Abou-Mansour E., Burgess J.G., Wright P.C. Marine cyanobacteria – a prolific source of natural products // Tetrahedron. 2001. V. 57. No. 46. P. 9347–9377. doi: 10.1016/S0040-4020(01)00931-0
17. Gerwick W.H., Coates R.C., Engene N., Gerwick L., Grindberg R.V., Jones A.C., Sorrels C.M. Giant marine cyanobacteria produce exciting potential pharmaceuticals // Microbe. 2008. V. 3. No. 6. P. 277–284. doi:10.1128/microbe.3.277.1
18. Батаева Ю.В., Григорян Л.Н. Экологические особенности и адаптационные возможности цианобактерий пустынных экосистем (обзор) // Почвоведение. 2024. № 3. С. 451–468. doi: 10.31857/S0032180X24030069
19. Гайсина Л.А., Фазлутдинова А.И., Кабилов Р.Р. Современные методы выделения и культивирования водорослей: учебное пособие. Уфа: Изд-во БГПУ, 2008. 152 с.
20. Голлербах М.М., Косинская Е.К., Полянский В.И. Определитель пресноводных водорослей СССР. М.: Сов. наука, 1953. Вып. 2. 665 с.
21. Батаева Ю.В., Курашов Е.А., Крылова Ю.В. Хромато-масс-спектрометрическое исследование экзогенных метаболитов альго-бактериальных сообществ в накопительной культуре // Вода: химия и экология. 2014. № 9 (75). С. 59–68.
22. Широков Е.П. Практикум по хранению и переработке плодов и овощей. М.: Колос, 1964. С. 40–60.
23. Руководство по анализам кормов. М.: Колос, 1982. 74 с.
24. Фогт В.Г., Степанов А.С., Степанова Т.А. Использование методов ВЭТСХ и ВЭЖХ в разработке экстракта противодиабетического // Химия растительного сырья. 2008. № 4. С. 75–77.
25. Tuzimski T. Basic principles of planar chromatography and its potential for hyphenated techniques // High-Performance Thin-Layer Chromatography (HPTLC) / Ed. M. Srivastava. Berlin: Springer, 2011. P. 247–310. doi: 10.1007/978-3-642-14025-9_14
26. Geng X., Zhang S., Wang Q., Zhao Z.K. Determination of organic acids in the presence of inorganic anions by ion chromatography with suppressed conductivity detection // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1192. No. 1. P. 187–190. doi: 10.1016/j.chroma.2008.03.073
27. Справочная база данных NIST [Электронный ресурс] <https://www.nist.gov/> (Дата обращения: 22.03.2025).
28. Штина Э.А., Голлербах М.М. Экология почвенных водорослей. М: Наука, 1976. 143 с.

29. Сиренко Л.А., Козицкая В.Н. Биологически активные вещества водорослей и качество воды. Киев: Наукова думка, 1988. 256 с.
30. Kumar J., Singh D., Tyagi M.B., Kumar A. Cyanobacteria: applications in biotechnology // Cyanobacteria: From Basic Science to Applications / Eds. A.K. Mishra, D.N. Tiwari, A.N. Rai. Academic Press, 2019. P. 327–346. doi: 10.1016/B978-0-12-814667-5.00016-7
31. Румянцев В.А., Крюков Л.Н. Особенности природы цианобактерий // Общество. Среда. Развитие. 2012. № 1. С. 232–238.
32. Панкратова Е.М. Азотфиксирующие цианобактерии и их экология в пахотных почвах умеренной зоны // Биологический азот в сельском хозяйстве СССР / Отв. ред. Е.Н. Мишустин. М.: Наука, 1989. С. 147–156.
33. Батаева Ю.В., Магзанова Д.К., Астафьева О.В., Фомина М.Д. Оценка некоторых фенологических показателей рода *Gossypium hirsutum* (Malvaceae) при воздействии биостимуляторов разной природы // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2015. № 1 (123). С. 70–76.
34. Papadopoulos K., Triantis T., Dimotikali D., Nikokavouras J. Evaluation of food antioxidant activity by photostorage chemiluminescence // Analytica Chimica Acta. 2001. V. 433. No. 2. P. 263–268. doi: 10.1016/S0003-2670(01)00787-5
35. Ismaiel M.M.S., El-Ayouty Y.M., Piercey-Normore M.D. Antioxidants characterization in selected cyanobacteria // Ann. Microbiol. 2014. V. 64. P. 1223–1230. doi: 10.1007/s13213-013-0763-1
36. Lamb G.D., Stephenson D.G. Point: Counterpoint: Lactic acid accumulation is an advantage disadvantage during muscle activity // J. Appl. Physiol. 2006. V. 100. No. 4. P. 1410–1412. doi: 10.1152/jappphysiol.00023.2006
37. Zinn M.-K., Bockmühl D. Did granny know best? Evaluating the antibacterial, antifungal and antiviral efficacy of acetic acid for home care procedures // BMC Microbiol. 2020. V. 20. No. 1. Article No. 265. doi: 10.1186/s12866-020-01948-8
38. Astafyeva O., Sukhenko L., Kurashov E., Krylova J., Egorov M., Bataeva Yu., Baimukhambetova A. Chemical composition and antibacterial properties of *Achillea micrantha* // Indian J. Pharm. Sci. 2018. V. 80. No. 3. P. 434–441. doi: 10.4172/pharmaceutical-sciences.1000376
39. Tyski S., Markiewicz M., Gulewicz K., Twardowski T. The effect of lupine alkaloids and ethanol extracts from seeds of *Lupinus angustifolius* on selected bacterial strains // J. Plant Physiol. 1988. V. 133. No. 2. P. 240–242. doi: 10.1016/S0176-1617(88)80144-5
40. Kahnt G., Hijazi L.A. Use of Lupinex to increase crop yield and improve harvest quality with lesse nitrogen fertilization // J. Agron. Crop Sci. 1991. V. 166. No. 4. P. 228–230. doi: 10.1111/j.1439-037X.1991.tb00909.x
2. Bataeva Y.V., Dzerzhinskaya I.S., Yakovleva L.V. Composition of phototrophs in different soil types of Astrakhan oblast // Eurasian Soil Sc. 2017. V. 50. No. 8. P. 943–951. doi: 10.1134/s1064229317080026
3. Domracheva L.I., Kovina A.L., Kondakova L.V., Ashikhmina T.Y. Cyanobacterial symbioses and their practical use (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 3. P. 21–30 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-021-030
4. Pankratova E.M. Establishment of functional peculiarities of Cyanobacteria all the way of their evolution with biosphere // Theoretical and Applied Ecology. 2010. No. 3. P. 4–11 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2010-3-004-011
5. Weber B., Wu D., Tamm A., Ruckteschler N., Rodríguez-Caballero E., Steinkamp J., Meusel H., Elbert W., Behrendt T., Sörgel M., Cheng Y., Crutzen P.J., Su H., Pöschl U. Biological soil crusts accelerate the nitrogen cycle through large NO and HONO emissions in Drylands // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2015. V. 112. No. 50. P. 15384–15389. doi: 10.1073/pnas.1515818112
6. Faist A.M., Herrick J.E., Belnap J., Van Zee J.W., Barger N.N. Biological soil crust and disturbance controls on surface hydrology in a semi-arid ecosystem // Ecosphere. 2017. V. 8. No. 3. Article No. e01691. doi: 10.1002/ecs2.1691
7. Bataeva Y.V., Grigoryan L.N., Sorokin A.P., Novichenko O.V., Utaliev A.A. Study of the cyanobacteria effect on increasing in the rate of soil fertility in the arid zone // The Caspian in the digital age: proceedings of the International scientific forum “Caspian 2021: Ways of sustainable development”. Laragh: Dela Press, 2022. Article No. 5. doi: 10.56199/dpcsebm.adlz1478
8. Chen Q., Yan N., Xiong K., Zhao J. Cyanobacterial diversity of biological soil crusts and soil properties in karst desertification area // Front. Microbiol. 2023. V. 14. Article No. 1113707. doi: 10.3389/fmicb.2023.1113707
9. Sergeeva E., Liaimer A., Bergman B. Evidence for production of the phytohormone indole-3-acetic acid by cyanobacteria // Planta. 2002. V. 215. No. 2. P. 229–238. doi: 10.1007/s00425-002-0749-x
10. Hirsch A.M. Hormonal regulation in plant-microbe symbioses (symposium remarks) // Biology of plant-microbe interactions. V. 4. St. Paul (Minn.): Intern. soc. for molecular plant-microbe interactions, 2004. P. 389–390.
11. Domracheva L.I., Kozylbaeva D.V., Kovina A.L., Trefilova L.V., Zykova Yu.N., Gripas M.N., Izotova V.A. Optimization of the microbiological composition of a biological product when growing the horned clam (*Lotus corniculatus* L.) // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 1. P. 94–101 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-1-094-101
12. Tsavkelova E.A., Glukhareva I.D., Volynchikova E.A., Egorova M.A., Leontieva M.R., Malakhova D.V., Netrusov A.I., Kolomeitseva G.L. Cyanobacterial root associations of leafless epiphytic orchids // Microorganisms. 2022. V. 10. No. 5. Article No. 1006. doi: 10.3390/microorganisms10051006

References

1. Temraleeva A.D. Cyanobacterial diversity in the soils of Russian dry steppes and semideserts // Microbiology. 2018. No. 87. P. 249–260. doi: 10.1134/s0026261718020169

13. Tan L.T. Bioactive natural products from marine cyanobacteria for drug discovery // *Phytochemistry*. 2007. V. 68. No. 7. P. 954–979. doi: 10.1016/j.phytochem.2007.01.012
14. Dixit R.B., Suseela M.R. Cyanobacteria: Potential candidates for drug discovery // *Antonie Van Leeuwenhoek*. 2013. V. 103. No. 5. P. 947–961. doi: 10.1007/s10482-013-9898-0
15. Bataeva Y.V., Satkalieva M.S., Antonova S.V., Sinetova M.A., Kozlova A.Y., Astafyeva O.V., Baimuhambetova A.S. Study of antioxidant activity and composition of cyanobacteria metabolites by TLC, HPTLC, and HPLC for the search of environmentally safe cleaning agents // *Ekologicheskaya khimiya*. 2018. V. 27. No. 4. P. 175–181 (in Russian).
16. Burja A.M., Banaigs B., Abou-Mansour E., Burgess J.G., Wright P.C. Marine cyanobacteria – a prolific source of natural products // *Tetrahedron*. 2001. V. 57. No. 46. P. 9347–9377. doi: 10.1016/S0040-4020(01)00931-0
17. Gerwick W.H., Coates R.C., Engene N., Gerwick L., Grindberg R.V., Jones A.C., Sorrels C.M. Giant marine cyanobacteria produce exciting potential pharmaceuticals // *Microbe*. 2008. V. 3. No. 6. P. 277–284. doi:10.1128/microbe.3.277.1
18. Bataeva Yu.V., Grigoryan L.N. Ecological features and adaptive capabilities of cyanobacteria of desert ecosystems (review) // *Pochvovedenie*. 2024. No. 3. P. 451–469 (in Russian). doi: 10.31857/S0032180X24030069
19. Gaisina L.A., Fazlutdinova A.I., Kabirov R.R. Modern methods of algae isolation and cultivation. Ufa: Publishing House of BSPU, 2008. 152 p. (in Russian).
20. Gollerbach M.M., Kosinskaya E.K., Polyansky V.I. The determinant of freshwater algae of the USSR. Moskva: Sovetskaya nauka, 1953. V. 2. 665 p. (in Russian).
21. Bataeva Yu.V., Kurashov E.A., Krylova Yu.V. Chromatography-mass-spectrometer study of exogenous metabolites of algo-bacterial communities in enrichment culture // *Water: chemistry and ecology*. 2014. No. 9 (75). P. 59–68 (in Russian).
22. Shirokov E.P. Workshop on storage and processing of fruits and vegetables. Moskva: Kolos, 1964. P. 40–60 (in Russian).
23. Manual on feed analysis. Moskva: Kolos, 1982. 74 p. (in Russian).
24. Fogt V.G., Stepanov A.S., Stepanova T.A. Use of methods HPLC and HPLC in development of antidiabetic extract // *Chemistry of plant raw material*. 2008. No. 4. P. 75–77 (in Russian).
25. Tuzimski T. Basic principles of planar chromatography and its potential for hyphenated techniques // *High-Performance Thin-Layer Chromatography (HPTLC)* / Ed. M. Srivastava. Berlin: Springer, 2011. P. 247–310. doi: 10.1007/978-3-642-14025-9_14
26. Geng X., Zhang S., Wang Q., Zhao Z.K. Determination of organic acids in the presence of inorganic anions by ion chromatography with suppressed conductivity detection // *J. Chromatogr. A*. 2008. V. 1192. No. 1. P. 187–190. doi: 10.1016/j.chroma.2008.03.073
27. Reference Database NIST [Internet resource] <https://www.nist.gov/> (Accessed: 22.03.2025).
28. Shtina E.A., Hollerbach M.M. Ecology of soil algae. Moskva: Nauka, 1976. 143 p. (in Russian).
29. Sirenko L.A., Kozitskaya V.N. Biologically active substances of algae and water quality. Kiev: Naukova dumka, 1988. 256 p. (in Russian).
30. Kumar J., Singh D., Tyagi M.B., Kumar A. Cyanobacteria: applications in biotechnology // *Cyanobacteria: From Basic Science to Applications* / Eds. A.K. Mishra, D.N. Tiwari, A.N. Rai. Academic Press, 2019. P. 327–346. doi: 10.1016/B978-0-12-814667-5.00016-7
31. Rumyantsev V.A., Kryukov L.N. Features of the cyanobacteria nature // *Society. Environment. Development*. 2012. No. 1. P. 232–238 (in Russian).
32. Pankratova E.M. Nitrogen-fixing cyanobacteria and their ecology in arable soils of the temperate zone // *Biological nitrogen in agriculture of the USSR* / Ed. E.N. Mishustin. Moskva: Nauka, 1989. P. 147–156 (in Russian).
33. Bataeva Yu.V., Magzanova D.K., Astafieva O.V., Fomina M.D. Evaluation of some phenological indices of genus *Gossypium hirsutum* (Malvaceae) when affected by biostimulators of different nature // *Bulletin of Altai State Agricultural University*. 2015. No. 1 (123). P. 70–76 (in Russian).
34. Papadopoulos K., Triantis T., Dimotikali D., Nikakavouras J. Evaluation of food antioxidant activity by photostorage chemiluminescence // *Analytica Chimica Acta*. 2001. V. 433. No. 2. P. 263–268. doi: 10.1016/S0003-2670(01)00787-5
35. Ismaiel M.M.S., El-Ayouty Y.M., Piercey-Normore M.D. Antioxidants characterization in selected cyanobacteria // *Ann. Microbiol*. 2014. V. 64. P. 1223–1230. doi: 10.1007/s13213-013-0763-1
36. Lamb G.D., Stephenson D.G. Point: Counterpoint: Lactic acid accumulation is an advantage disadvantage during muscle activity // *J. Appl. Physiol*. 2006. V. 100. No. 4. P. 1410–1412. doi: 10.1152/jappphysiol.00023.2006
37. Zinn M.-K., Bockmühl D. Did granny know best? Evaluating the antibacterial, antifungal and antiviral efficacy of acetic acid for home care procedures // *BMC Microbiol*. 2020. V. 20. No. 1. Article No. 265. doi: 10.1186/s12866-020-01948-8
38. Astafyeva O., Sukhenko L., Kurashov E., Krylova J., Egorov M., Bataeva Yu., Baimukhambetova A. Chemical composition and antibacterial properties of *Achillea micrantha* // *Indian J. Pharm. Sci*. 2018. V. 80. No. 3. P. 434–441. doi: 10.4172/pharmaceutical-sciences.1000376
39. Tyski S., Markiewicz M., Gulewicz K., Twardowski T. The effect of lupine alkaloids and ethanol extracts from seeds of *Lupinus angustifolius* on selected bacterial strains // *J. Plant Physiol*. 1988. V. 133. No. 2. P. 240–242. doi: 10.1016/S0176-1617(88)80144-5
40. Kahnt G., Hijazi L.A. Use of Lupinex to increase crop yield and improve harvest quality with lesser nitrogen fertilization // *J. Agron. Crop Sci*. 1991. V. 166. No. 4. P. 228–230. doi: 10.1111/j.1439-037X.1991.tb00909.x

Влияние физико-химических факторов на стабильность растворов пероксодисерной кислоты при хранении

© 2025. Т. Г. Любушкин, аспирант, Е. А. Пономарева, магистрант, Е. Н. Кузин, к. т. н., доцент, А. В. Колесников, к. т. н., доцент, Т. В. Конькова, д. т. н., профессор, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, e-mail: timlub2000@gmail.com

Сброс сточных вод сложного состава, содержащих устойчивые к биологической деструкции органические соединения, представляет собой острую экологическую проблему. Одно из направлений её решения – поиск новых более доступных и эффективных химических окислителей. Перспективный окислитель органических загрязняющих веществ в сточных водах – пероксодисерная кислота ($H_2S_2O_8$). Основной недостаток рассматриваемого реагента заключается в его нестабильности в водных растворах из-за активного протекания гидролиза и, как следствие, в коротком сроке хранения. В данном исследовании изучено влияние начальной концентрации, pH, температуры и света на процесс хранения $H_2S_2O_8$. Для оценки степени распада пероксодисерной кислоты в ходе её хранения и под воздействием внешних факторов авторами предложена новая методика определения конечного продукта разложения $H_2S_2O_8$ – пероксида водорода. Установлено, что разложение пероксодисерной кислоты значительно замедляется при снижении температуры и практически останавливается при распаде $\approx 30\%$ вещества. Доказано, что изменение pH среды приводит к распаду $\approx 95\%$ реагента в течение 1 недели. Практически полное разложение пероксодисерной кислоты при нагревании (93% при 60 °C) и при УФ-облучении (82%) позволяют выдвинуть предположение о возможности термической и УФ-активации образования сульфат-радикалов для проведения АОП (Advanced Oxidation Processes). Успешное обесцвечивание поглотителя свободных радикалов, в качестве которого был использован синтетический краситель метиловый красный, подтверждает перспективность пероксодисерной кислоты как окислителя органических загрязняющих веществ в сточных водах.

Ключевые слова: пероксодисерная кислота, условия хранения, фотодеструкция, термическое разложение.

Physical and chemical factors affect the stability of peroxodisulfuric acid solutions during storage

© 2025. T. G. Liubushkin ORCID: 0009-0000-0839-5260[†]
E. A. Ponomareva ORCID: 0009-0002-9963-5171[†], E. N. Kuzin ORCID: 0000-0003-2579-3900[†]
A. V. Kolesnikov ORCID: 0000-0002-4586-6612[†], T. V. Konkova ORCID: 0000-0002-7151-6317[†]
D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology,
9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,
e-mail: timlub2000@gmail.com

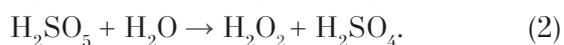
The discharge of wastewater of complex composition containing organic compounds resistant to biological degradation is an acute environmental problem. One of the directions of its solution is the search for new more affordable and effective chemical oxidants. peroxodisulfuric acid ($H_2S_2O_8$) is a promising oxidizer for organic pollutants in wastewater. The main disadvantage of the reagent in question is its instability in aqueous solutions due to the active course of hydrolysis and, as a result, a short shelf life. We studied the effect of initial concentration, pH, temperature and light on the storage process of $H_2S_2O_8$. To assess the degree of decomposition of peroxodisulfuric acid during its storage and under the external factors, we proposed a new method for determining the final product of $H_2S_2O_8$ decomposition – hydrogen peroxide. It has been found that the decomposition of peroxodisulfuric acid slows down significantly with a decrease in temperature and practically stops with $\approx 30\%$ decomposition of the substance. It is proved that a pH changes in the medium leads to the decomposition of $\approx 95\%$ of the reagent within 1 week. The almost complete decomposition of peroxodisulfuric acid under heating (93% at 60 °C) and under UV irradiation (82%) suggests the possibility of thermal and UV activation of the formation of sulfate radicals for AOP (Advanced Oxidation Processes). The successful discoloration of the free radical scavenger, which was used as a synthetic methyl red dye, confirms the prospects of peroxodisulfuric acid as an oxidizer of organic pollutants in wastewater.

Keywords: peroxodisulfuric acid, storage conditions, photodegradation, thermal decomposition.

Индустриализация, рост численности населения и связанное с этим увеличение потребления приводят к постоянному усилению негативного воздействия на окружающую среду. С целью ограничения этого воздействия ужесточаются меры нормирования эмиссии загрязняющих веществ в окружающую среду промышленными предприятиями. В частности, крайне острой экологической проблемой является образование сточных вод сложного состава, содержащих стойкие органические соединения, характерные для текстильных, лакокрасочных, фармацевтических и целлюлозно-бумажных производственных предприятий [1, 2]. Традиционно очистку таких сточных вод проводят с помощью биологических, химических и физико-химических методов [2, 3]. Однако все используемые методы характеризуются значительными недостатками. Биологическая очистка не позволяет достичь достаточной эффективности удаления загрязняющих веществ вследствие их крайне низкой биоразлагаемости [4], коагуляция и флокуляция эффективны только для загрязнений дисперсной природы или в качестве лишь одного из этапов очистки [5, 6], сорбционные методы сопряжены с необходимостью регенерации или утилизации поглотителей [7, 8], методы химического окисления могут приводить к образованию более токсичных продуктов [9, 10]. Недостатки и ограничения существующих методов, а также необходимость соответствовать ужесточающимся нормативам допустимых сбросов, обуславливают актуальность разработки новых более эффективных способов очистки сточных вод.

Вследствие ярко выраженных окислительных свойств, простоты производства и применения перспективным реагентом для деструкции устойчивых органических соединений является пероксодисерная кислота ($H_2S_2O_8$). Дополнительным преимуществом реагента является возможность его производства из различных серноокислых отходов [11–13].

Основным недостатком $H_2S_2O_8$ является низкая стабильность [14], обусловленная протеканием гидролиза пероксодисерной кислоты, а также образуемого продукта гидролиза монопероксосерной кислоты, описываемого уравнениями 1 и 2, приводящего к потере целевого компонента [15]:



Самопроизвольный распад пероксодисерной кислоты значительно усложняет разработку технологических решений с её применением вследствие короткого срока хранения и трудностей, связанных с транспортировкой продукта от мест производства до потребителей.

Целью данного исследования является оценка влияния условий хранения и физико-химических параметров растворов пероксодисерной кислоты на срок их хранения.

Объекты и методы исследования

Водный раствор пероксодисерной кислоты был получен электрохимическим методом на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева [16].

Для оценки распада пероксодисерной кислоты была предложена методика фотометрического измерения концентрации конечного продукта гидролиза – пероксида водорода. В основе анализа лежит методика определения диоксида титана с помощью пероксида водорода, описанная в ГОСТ 25702.14-83. Сущность метода заключается в образовании комплексного соединения титана, окрашенного в жёлтый цвет, при взаимодействии с H_2O_2 в кислых средах (реакция 3) [17]:



Предложено проведение обратного процесса для определения концентрации пероксида водорода в растворах пероксодисерной кислоты. Для определения необходимой дозы тетрахлорида титана добавку увеличивали до стабилизации оптической плотности проб объёмом 50 мл. Время развития окраски – 20 минут. Для приготовления раствора реагента был использован оксисульфат титана производства Sigma Alrich. Зависимость оптической плотности раствора от дозы соединений титана представлена на рисунке 1.

Дальнейшее увеличение дозы соединений титана сверх 1,5 мг (Ti) на аликвоту 50 мл при концентрации пероксида водорода 3 мг/л не приводит к увеличению оптической плотности. Дозу индикатора пероксида водорода в форме соединений титана принимали равной 30 мг/л пробы с максимальным содержанием пероксида водорода 3 мг/л.

Калибровочный график, полученный согласно предлагаемой методике, представлен на рисунке 2.

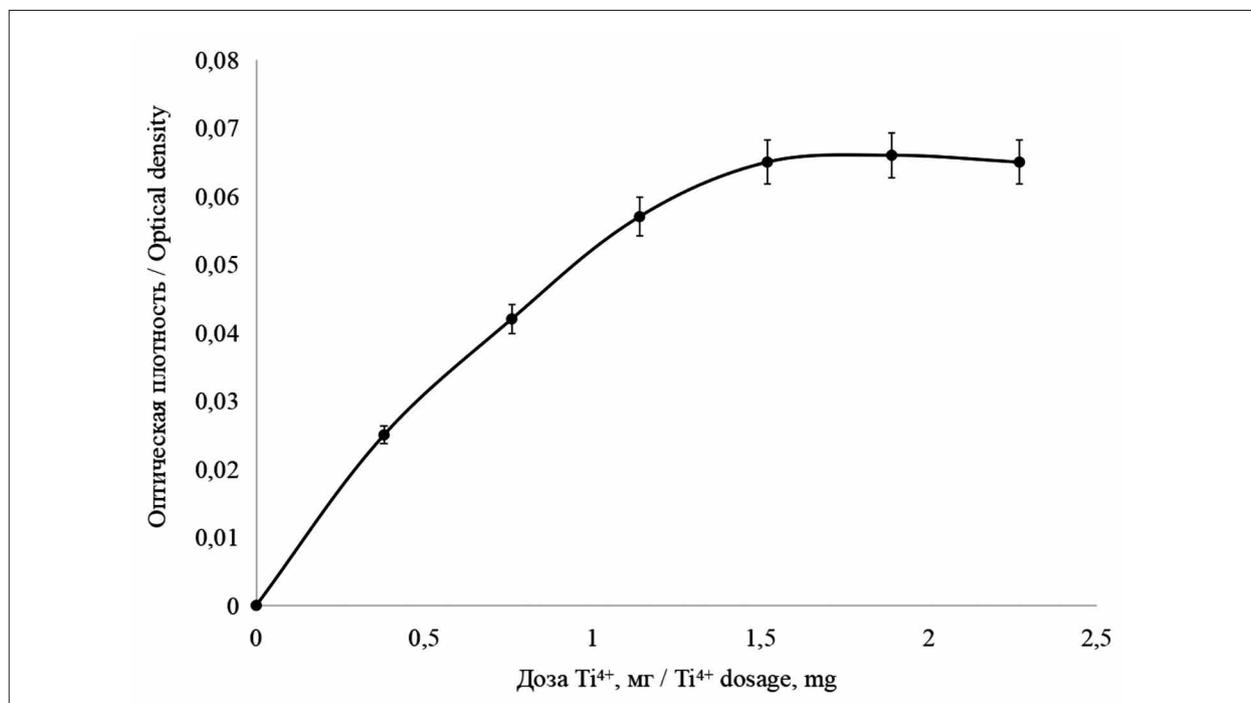


Рис. 1. Изменение оптической плотности проб при увеличении добавки реагента
 Fig. 1. The change in the optical density of the samples with an increase in the reagent additive

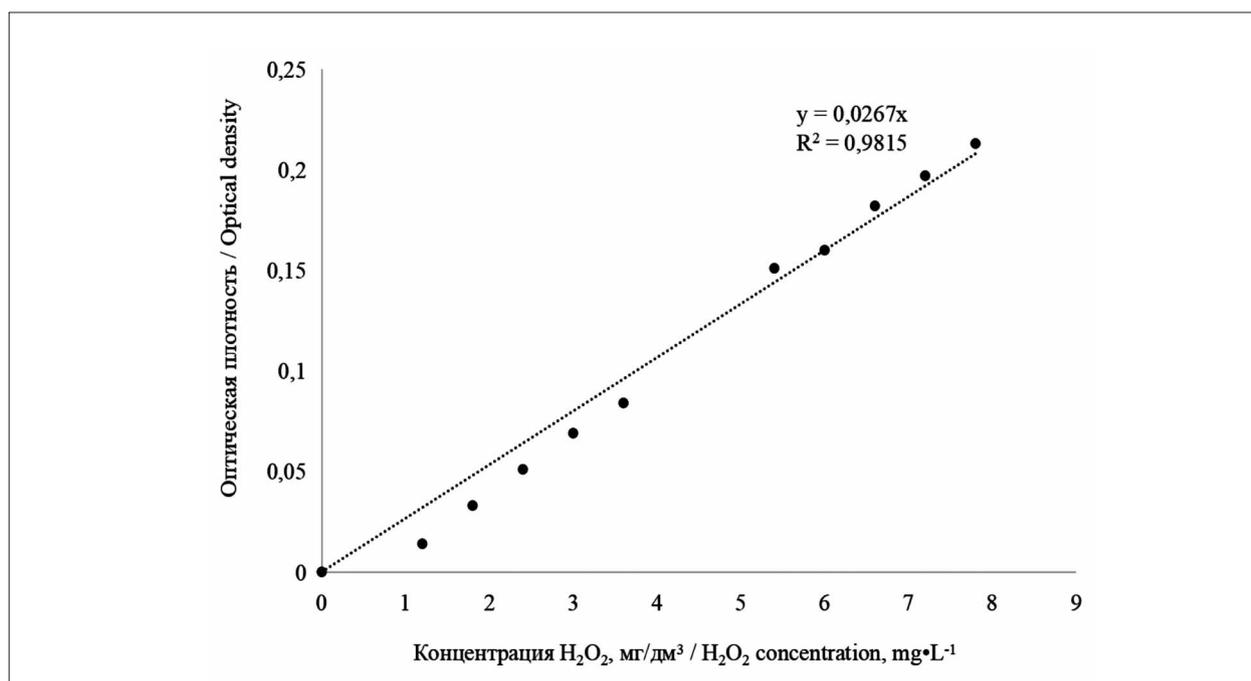
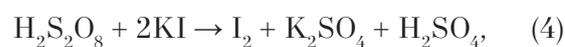


Рис. 2. Калибровочный график для определения пероксида водорода в растворах пероксодисерной кислоты
 Fig. 2. Calibration graph for the determination of hydrogen peroxide in peroxydisulfuric acid solutions

Определение концентрации окислителей проводили методом титрования персульфат-аниона ($S_2O_8^{2-}$) согласно ГОСТ 20478-75. Сущность метода заключается в образовании йода, придающего пробе жёлтое окрашивание, при взаимодействии йодида калия с окислителями. Образование йода происходит как при

взаимодействии с пероксодисерной кислотой, так и с пероксидом водорода или другими окислителями (уравнения 4 и 5) [18]:



В ходе исследования была проведена оценка влияния температуры, света, начальной концентрации и pH на стабильность растворов пероксодисерной кислоты в ходе хранения.

Для определения влияния температуры на распад предлагаемого реагента раствор с концентрацией 1000 мг/л хранили на протяжении 4 недель без доступа света при температуре 5 °С. Измерение концентрации пероксида водорода и пероксодисерной кислоты в растворах проводили с интервалом 3 дня.

При изменении условий среды с кислотных на щелочные происходит интенсификация процессов гидролиза, что приводит к потере $H_2S_2O_8$ [19], поэтому аналогичным способом была проведена оценка влияния pH, начальные значения pH составили 2, 7 и 11 при исходной концентрации пероксодисерной кислоты 1000 мг/л. Для корректировки pH использовались растворы NaOH и HCl. Измерения pH проводились с помощью лабораторного pH-метра «Экотест-2000».

При повышении температуры (t) раствора вследствие разрушения пероксидного мостика в молекуле $H_2S_2O_8$ происходит образование сульфат-радикалов (уравнение 5) [20, 21]. Оценку влияния температуры (25, 40, 60 °С) проводили в присутствии поглотителя свободных радикалов – синтетического красителя метилового красного. Необходимость поглощения радикалов была обусловлена процессами стабилизации частично разло-

жившихся форм пероксодисерной кислоты и ингибированием процесса распада при достижении определённой концентрации продуктов (окислительных радикалов) в растворах:



Спектральный анализ образца пероксодисерной кислоты с помощью спектрофотометра СФ-2000 показал, что вещество поглощает свет в УФ-спектре. Данные спектрального анализа представлены на рисунке 3.

Из данных спектрального анализа видно, что наиболее сильно пероксодисерная кислота поглощает свет в диапазоне длин волн 200–250 нм (рис. 3). Результаты анализа позволяют предположить, что разложение пероксодисерной кислоты может происходить под воздействием света, включающего ультрафиолетовый спектр. Под действием ультрафиолета (hv) молекулы пероксодисерной кислоты могут распадаться с образованием сульфат-радикалов:



В ходе проведения предварительных опытов было обнаружено, что образование свободных радикалов оказывает мешающее влияние на процедуру анализа. При изучении радикальных процессов используют поглотители радикалов, часто в качестве таких поглотителей применяют органические веще-

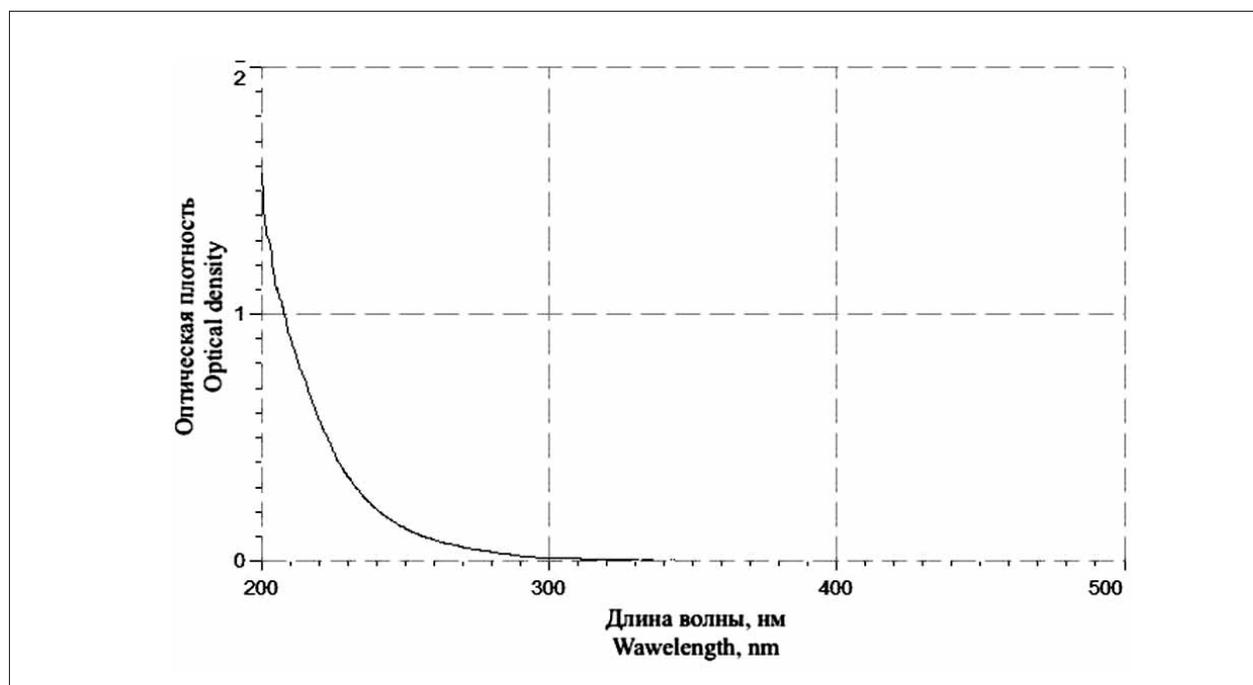


Рис. 3. Результаты спектрального анализа образца пероксодисерной кислоты
Fig. 3. The spectral analysis of a peroxodisulfuric acid sample

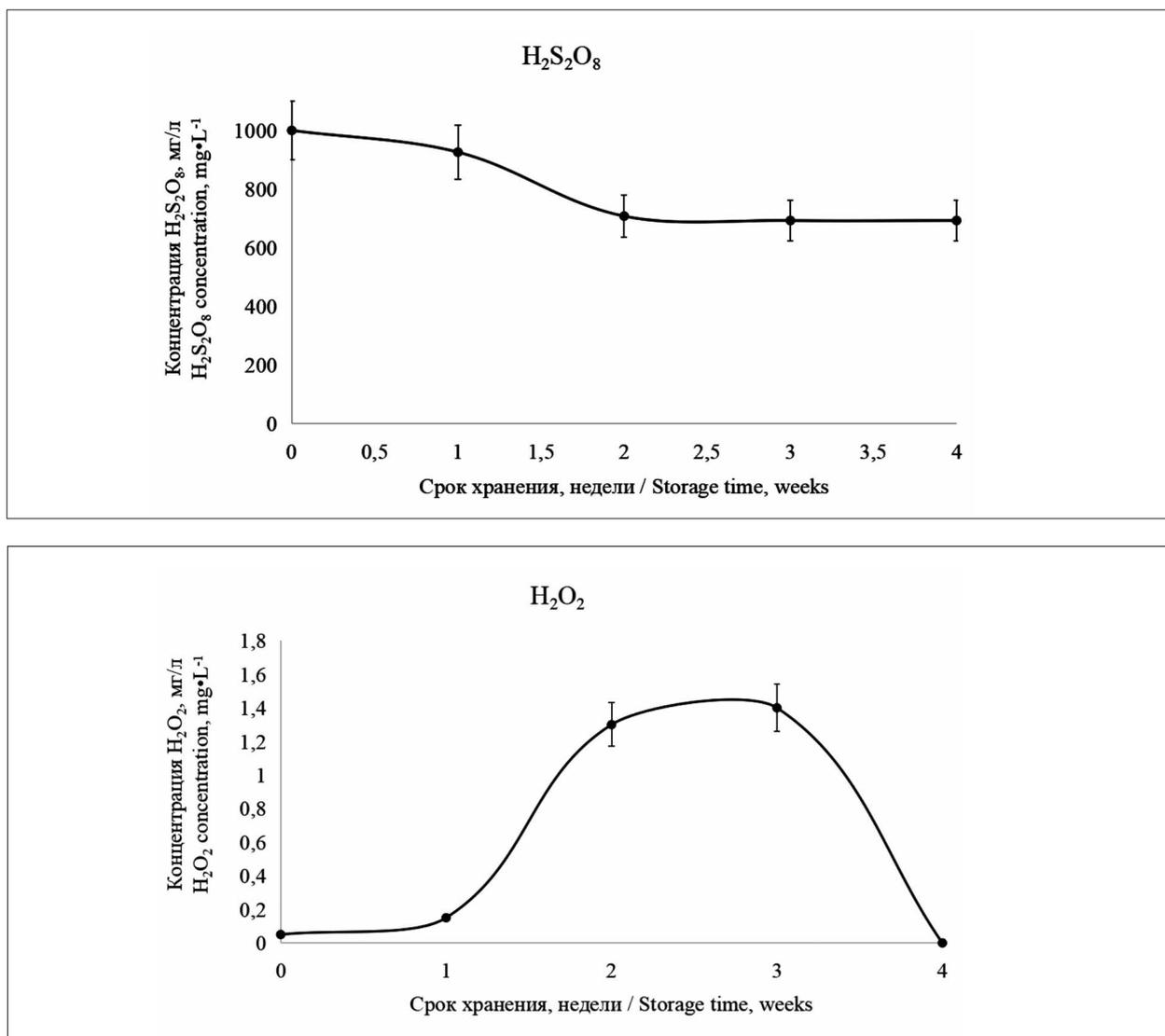


Рис. 4. Изменение концентрации H₂S₂O₈ и H₂O₂ в ходе хранения
 Fig. 4. Changes in the H₂S₂O₈ and H₂O₂ concentration during storage

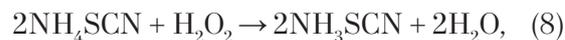
ства: спирты, фенолы, ЭДТА [22]. В данном исследовании в качестве поглотителя свободных радикалов был выбран синтетический краситель – метиловый красный, хорошо проявивший себя в рамках предварительных экспериментов. Начальная концентрация метилового красного составила 3 мг/л. Незначительное влияние метилового красного при разбавлении аликвоты на процедуру анализа может быть нивелировано внесением аналогичного количества красителя (<0,3 мг/л) в холостую пробу.

Результаты и обсуждение

Влияние температуры на распад пероксодисерной кислоты. На первом этапе исследования подготовленные растворы пероксодисерной кислоты с начальными концентрациями

1000 мг/л хранились в лабораторном холодильнике без доступа света на протяжении 4 недель. Данные об изменении концентраций H₂O₂ и H₂S₂O₈ приведены на рисунке 4.

Как видно из данных, приведённых на рисунке 4, распад реагента прекращается при разложении ≈30% исходного вещества, что может быть обусловлено достижением равновесных концентраций компонентов раствора. Отсутствие в растворе пероксида водорода в конце эксперимента в ходе хранения вероятно связано с расходом на побочные реакции с прочими составляющими системы (уравнения 5–7) или непосредственным разложением:



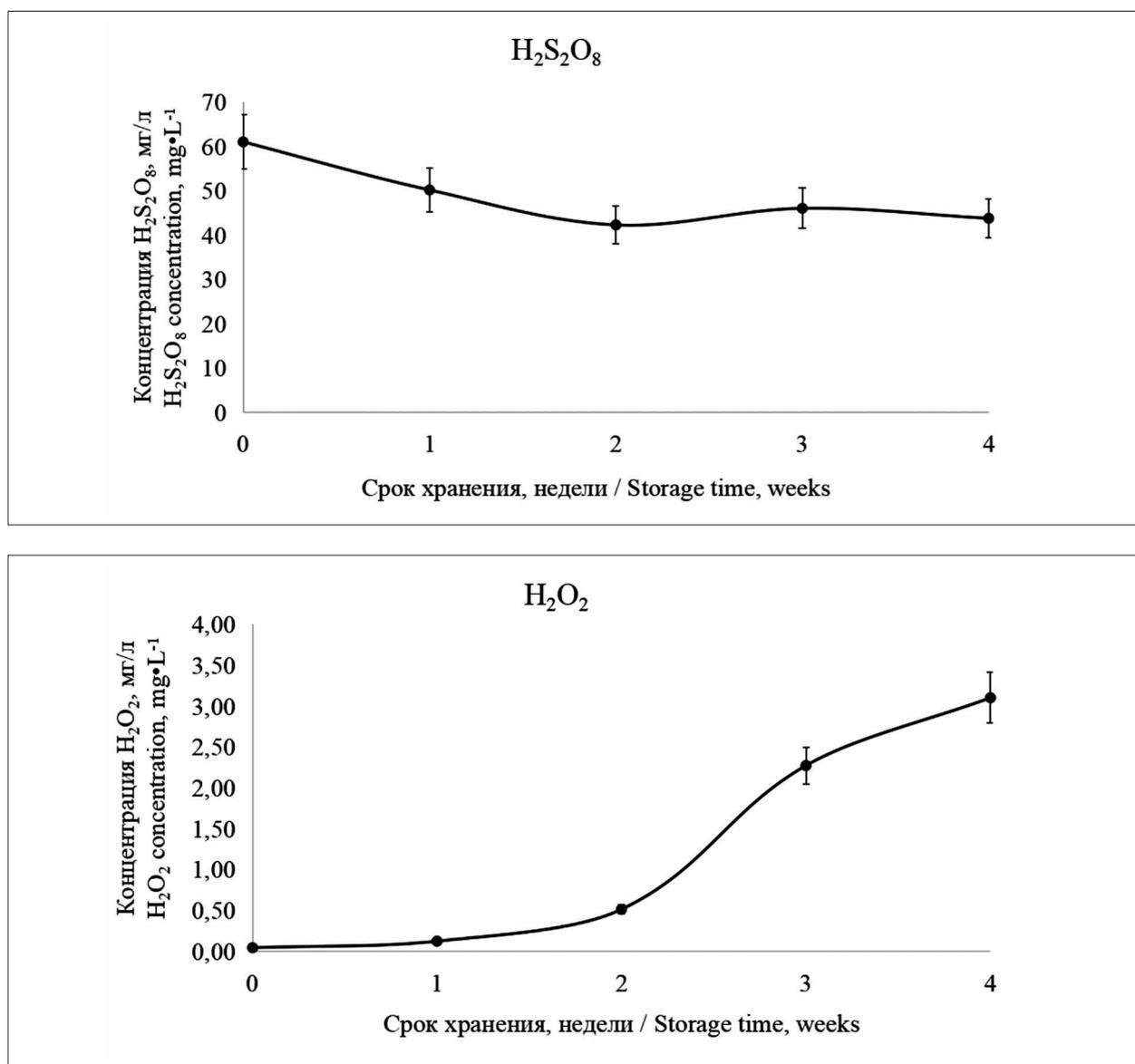


Рис. 5. Изменение концентрации H₂S₂O₈ и H₂O₂ в ходе хранения образца исходной пероксодисерной кислоты
Fig. 5. Changes in the H₂S₂O₈ and H₂O₂ concentration during storage of the initial peroxodiseric acid sample

Параллельно были проведены аналогичные измерения в исходном образце пероксодисерной кислоты с начальной концентрацией 61 г/л. Результаты представлены на рисунке 5.

Как видно из представленных данных, распад целевого компонента также прекращается при разложении ≈30% H₂S₂O₈, что подтверждает предположение о достижении равновесных концентраций.

Образование пероксида водорода, являющегося одним из самых распространённых дезинфектантов, в ходе гидролиза пероксодисерной кислоты позволяет выдвинуть предположение о возможности применения H₂S₂O₈ в качестве дезинфектанта с пролонгированным эффектом [23].

На втором этапе эксперимента был изучен распад пероксодисерной кислоты при комнатной температуре (25 °С) и нагревании до 40 и 60 °С. Данные по влиянию температуры на стабильность пероксодисерной кислоты представлены на рисунке 6. Как видно из представленных данных, нагревание значительно ускоряет процесс распада реагента. Отмечено, что дальнейшее повышение температуры до 70 °С и более не приводит к значительному увеличению скорости разрушения (гидролиза).

Влияние pH на распад пероксодисерной кислоты. Результаты, полученные в ходе измерения концентрации пероксодисерной кислоты при разных pH, представлены на рисунке 7.

Из представленных данных видно, что наименьшая степень распада (40,4%) $H_2S_2O_8$ достигается при pH 2 (рис. 7). Увеличение pH до нейтральных и щелочных значений приводит к практически полному гидролитическому разложению пероксодисерной кислоты, что хорошо согласуется с литературными данными [24]. Отмечено, что при повышении pH в растворах не обнаруживается пероксид водорода, что может быть связано с быстрым распадом молекул H_2O_2 . Полученные результаты позволяют сделать вывод о необходимости поддержания стабильных кислотных условий среды для хранения пероксодисерной кислоты.

Влияние света на стабильность кислоты. Согласно литературным данным [23], энергия света, поступающая в реакционную смесь, идёт на разрушение пероксидной связи (O-O). Разрушение этой связи приводит к образованию сульфат-радикалов, обладающих временем жизни 30–40 мкс [24, 25]. Результат представлен на рисунке 8.

Из представленных на рисунке 8 данных видно, что облучение ультрафиолетом приводит к значительному повышению эффективности обесцвечивания красителя, что говорит об интенсификации распада пероксодисерной кислоты на персульфат-радикалы.

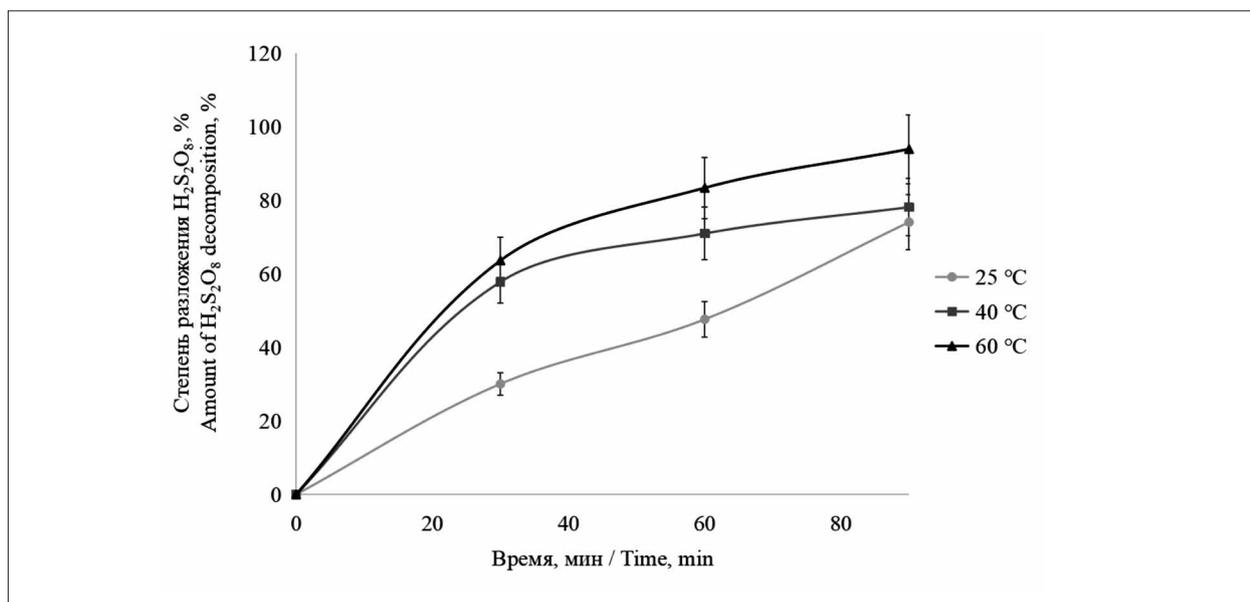


Рис. 6. Стабильность пероксодисерной кислоты при нагревании
Fig.6. Stability of peroxodisulfuric acid while heating

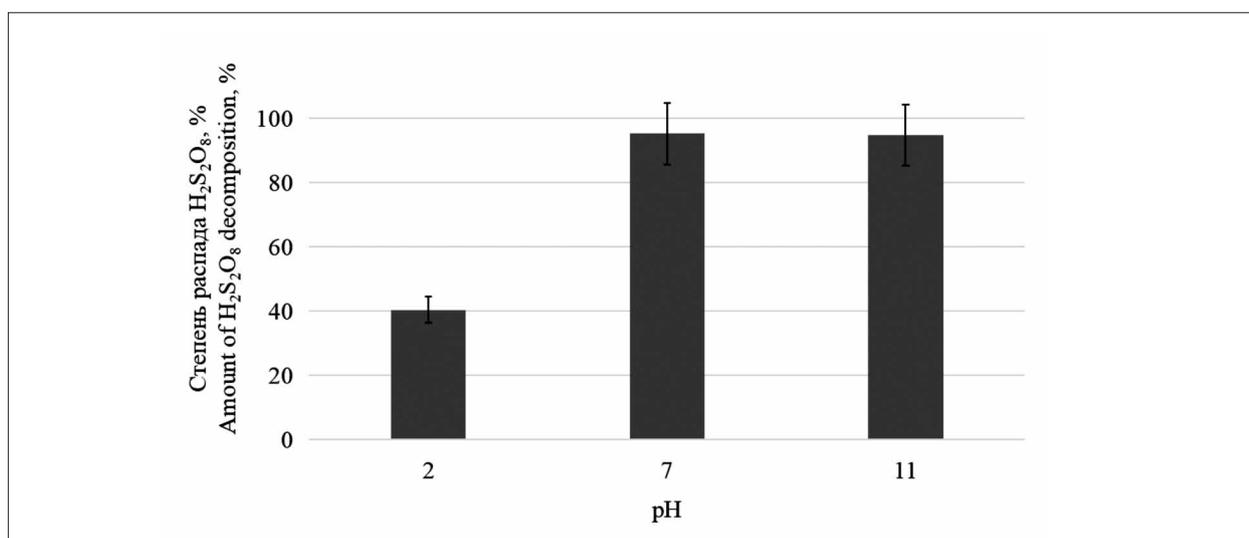


Рис. 7. Распад пероксодисерной кислоты при разных pH
Fig. 7. Decomposition of peroxodisulfuric acid at different pH

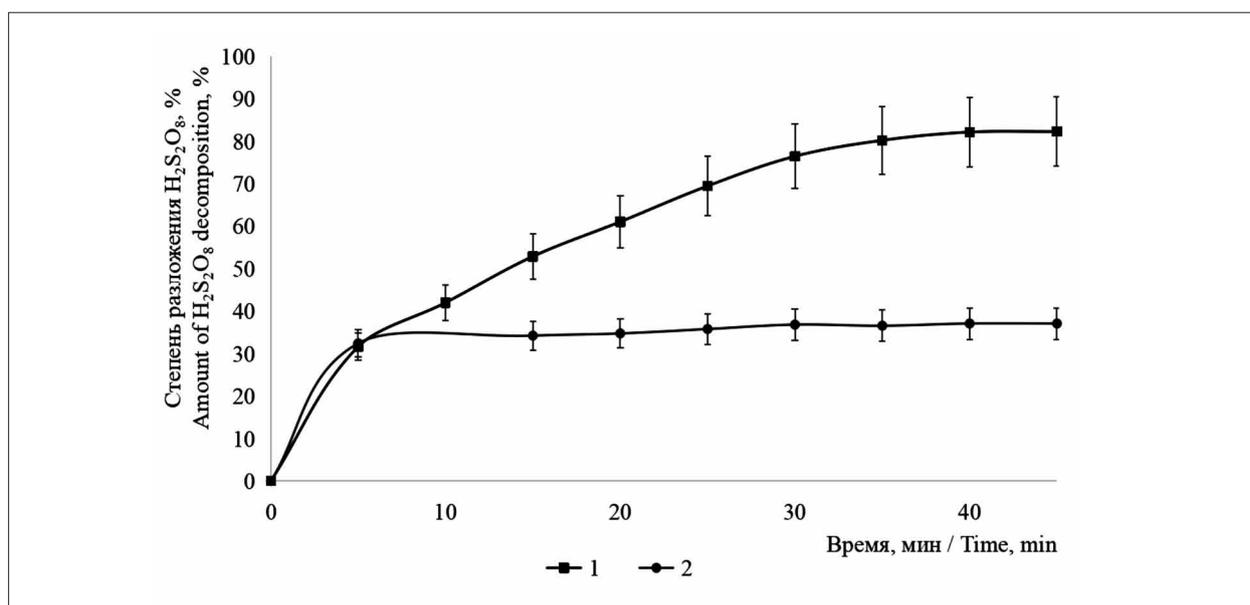


Рис. 8. Влияние света на стабильность пероксодисерной кислоты:
 1 – H₂S₂O₈; 2 – H₂S₂O₈+ультрафиолет
 Fig. 8. The effect of light on the stability of peroxodisulfuric acid:
 1 – H₂S₂O₈; 2 – H₂S₂O₈+ultraviolet

Заключение

В рамках проведённого исследования предложен метод обратного фотометрического определения пероксида водорода с тетрахло-ридом титана.

В ходе исследования обнаружено, что распад пероксодисерной кислоты значительно замедляется при разложении $\approx 30\%$ вещества, что, вероятнее всего, обусловлено образованием равновесной системы исходного вещества и продуктов распада – пероксида водорода. Также отмечено, что на сохранение целевого компонента положительно влияет снижение температуры окружающей среды.

Доказано, что нейтральные и щелочные значения pH среды крайне негативно сказываются на стабильности пероксодисерной кислоты, вследствие интенсификации процессов гидролиза.

Восприимчивость пероксодисерной кислоты к ультрафиолету и повышению температуры позволяет сделать вывод о том, что хранение реагента следует осуществлять без доступа света.

Сформулировано предположение, что растворы пероксодисерной кислоты являются перспективным реагентом в качестве потенциальной замены традиционных окислителей загрязняющих веществ в сточных водах (ClO₂, O₃, H₂O₂ и др.).

В качестве перспективных направлений исследования стоит выделить получение и

исследование свойств производных пероксодисерной кислоты, полученной из различных промышленных отходов.

References

1. Organic contaminants in the Environment: Environmental pathways & effects / Ed. K.C. Jones. Dordrecht: Springer, 1991. 338 p. doi: 10.1007/978-94-009-4329-2
2. Schaidler L.A., Rodgers K.M., Rudel R.A. Review of organic wastewater compound concentrations and removal in onsite wastewater treatment systems // Environ. Sci. Technol. 2017. V. 51. No. 13. P. 7304–7317. doi: 10.1021/acs.est.6b04778
3. Sathya K., Nagarajan K., Carlin Geor Malar G., Rajalakshimi S., Raja Lakshmi P. A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources // Appl. Water Sci. 2022. V. 12. No. 4. Article No. 70. doi: 10.1007/s13201-022-01594-7
4. Zheng C., Zhao L., Zhou X., Fu Z., Li A. Treatment technologies for organic wastewater // Water Treatment. 2013. V. 11. P. 250–286. doi: 10.5772/52665
5. Kuzin E.N., Kruchinina N.E., Tyaglova Ya.V., Gromovykh P.S. Coagulants in the processes of waste water treatment in dairy complex industry // Chemistry for sustainable development. 2020. V. 28. P. 388–393. doi: 10.15372/CSD2020244
6. Kuzin E., Averina Y., Kurbatov A., Kruchinina N. Titanium-containing coagulants in wastewater treatment processes in the alcohol industry // Processes. 2022. V. 10. No. 3. Article No. 440. doi: 10.3390/pr10030440

7. Bucatariu F., Teodosiu C., Morosanu I., Fighir D., Ciobanu R., Petrila L.M., Mihai M. An overview on composite sorbents based on polyelectrolytes used in advanced wastewater treatment // *Polymers*. 2021. V. 13. No. 22. Article No. 3963. doi: 10.3390/polym13223963
8. Gaydukova A., Kon'kova T., Kolesnikov V., Pokhvalitova A. Adsorption of Fe³⁺ ions onto carbon powder followed by adsorbent electroflotation // *Environ. Technol. Innovation*. 2021. V. 23. Article No. 101722. doi: 10.1016/j.eti.2021.101722
9. Kuznetsov V.V., Ivantsova V.A., Kuzin E.N., Pirogov A.V., Mezhuiev Y.O., Filatova E.A., Averina Y.M. Study of the process of electrochemical oxidation of active pharmaceutical substances on the example of nitrofurazone ((2E)-2-[(5-Nitro-2-furyl)methylene]hydrazine carboxamide) // *Water*. 2023. V. 15. No. 19. Article No. 3370. doi: 10.3390/w15193370
10. Sarantseva A.A., Ivantsova N.A., Kuzin E.N. Investigation of the process of oxidative degradation of phenol by sodium ferrate solutions // *Russ. J. Gen. Chem*. 2023. V. 93. No. 13. P. 3454–3459. doi: 10.1134/S1070363223130273
11. Abakumov M.V., Kolesnikov A.V., Brodskiy V. A., Nyien Ch.M. Disposal of salt waste by electrodialysis with the production of secondary products // *Theoretical and Applied Ecology*. 2022. No. 4. P. 96–103 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-4-096-10
12. Prosekov A.Yu., Timoshchuk I.V., Gorelkina A.K. On the issue of the use of waste from water desalting ion exchange units of power plants // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 127–132 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-127-132
13. Desyatov A.V., Pavlishcheva T.A., Kolesnikov A.V. Reverse osmosis treatment of highly mineralized wastewater with intracycle separation of crystalline salts // *Theoretical and Applied Ecology*. 2022. No. 4. P. 124–130 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-4-124-130
14. Toivola M., Kurtén T., Ortega K.I., Sundberg M., Loukonen V., Pádua A., Vehkamäki H. Quantum chemical studies on peroxodisulfuric acid – sulfuric acid – water clusters // *Comput. Theor. Chem*. 2011. V. 967. No. 2–3. P. 219–225. doi: 10.1016/j.comptc.2011.04.023
15. Serrano K., Michaud P.A., Comminellis C., Savall A. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes // *Electrochim. Acta*. 2002. V. 48. No. 4. P. 431–436. doi: 10.1016/S0013-4686(02)00688-6
16. Abakumov M.V., Novikov T.V. Preparation of hydrogen peroxide by electrochemical method through peroxodisulfuric acid in laboratory conditions // *Chemical Industry Developments*. 2023. No. 6. P. 21–28 (in Russian). doi: 10.53884/27132854_2023_6_21
17. Pilz W., Johann I. Die bestimmung kleinster mengen von wasserstoffperoxyd in luft // *Int. J. Environ. Anal. Chem*. 1974. V. 3. No. 4. P. 257–270. doi: 10.1080/03067317408071087
18. Liang C., He B. A titration method for determining individual oxidant concentration in the dual sodium persulfate and hydrogen peroxide oxidation system // *Chemosphere*. 2018. V. 198. P. 297–302. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.115
19. Fernandes A., Makoś P., Boczkaj G. Treatment of bitumen post oxidative effluents by sulfate radicals based advanced oxidation processes (S-AOPs) under alkaline pH conditions // *J. Cleaner Prod*. 2018. V. 195. P. 374–384. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.05.207
20. Cheng Z., Wang J., Chen D., Chen J., Wang L., Ye J., Yu J. Thermally activated persulfate for gaseous p-xylene removal: Process optimization, mechanism investigation, and pathway analysis // *Chem. Eng. J*. 2021. V. 421. Article No. 127728. doi: 10.1016/j.cej.2020.127728
21. Wang J., Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants // *Chem. Eng. J*. 2018. V. 334. P. 1502–1517. doi: 10.1016/j.cej.2017.11.059
22. Liu R., Li M., Chen J., Yin Y., Zhao W., Gong Z., Jin H., Liu Z. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline by magnetically separable g-C₃N₄-doped magnetite@titanium dioxide heterostructured photocatalyst // *Water*. 2024. V. 16. No. 10. Article No. 1372. doi: 10.3390/w16101372
23. Zhao Q., Li N., Liao C., Tian L., An J., Wang X. The UV/H₂O₂ process based on H₂O₂ *in situ* generation for water disinfection // *J. Hazard. Mater. Lett*. 2021. V. 2. Article No. 100020. doi: 10.1016/j.hazl.2021.100020
24. Scaria J., Nidheesh P.V. Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes // *Curr. Opin. Chem. Eng*. 2022. V. 36. Article No. 100830. doi: 10.1016/j.coche.2022.100830
25. Yang Q., Ma Y., Chen F., Yao F., Sun J., Wang S., Yi K., Hou L., Li X., Wang D. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water // *Chem. Eng. J*. 2019. V. 378. Article No. 122149. doi: 10.1016/j.cej.2019.122149

Photochromic properties of TiO₂-doped Keggin-type silicon-Molybdenum-Tungsten ternary heteropoly acid composite film

© 2025. Danfeng Zhang¹ ORCID: 0000-0001-6838-7959, Limei Ai¹ ORCID: 0009-0003-1878-5985, Junyi Hui^{1,2} ORCID: 0009-0006-9721-3302, Jingjing Zhao³ ORCID: 0009-0006-3213-2843,
¹Liaoning Institute of Science and Technology, 176, Xianghuai Rd., Benxi, P.R. China, 117004,
²Vyatka State University, 36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
³The Fifth People's Hospital of Ningxia Hui Autonomous Region, 168, Chaoyang West Street, Shizuishan, Ningxia, P.R. China, 753000,
 e-mail: smile02df@163.com

A series of TiO₂/SiMo₁₁W/polyvinyl alcohol (TSP) composite films were prepared by TiO₂-doping as the third component in Keggin-type silicon-molybdenum-tungsten acid (H₄SiMo₁₁W)/polyvinyl alcohol (PVA). The microstructure of TSP was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the heteropoly acid and doping components were well dispersed in the organic network, and the basic structures of H₄SiMo₁₁W and PVA in the composite film were undecomposed. TiO₂ doping enhanced the non-chemical bond interaction between the heteropoly acid and polymer. Under ultraviolet light (UV) irradiation, the TSP composite film changed from light yellow to blue. With the increase of TiO₂ addition, the color generation efficiency was significantly improved, which affected the microstructure of the composite film and resulted in different photochromic properties of the composite film.

Keywords: photochromic film, Keggin-type heteropolyacid, tungsten-molybdenum-silicic acid, polyvinyl alcohol, TiO₂.

УДК 54.04

Фотохромные свойства легированной TiO₂ композитной плёнки типа Кеггина на основе молибден-вольфрам-кремниевой гетерополикислоты

© 2025. Даньфэн Чжан¹, доктор наук, доцент, Лимей Ай¹, магистр естественных наук, профессор, Цзюньи Хуэй^{1,2}, студент, Цзинцзин Чжао³, магистр естественных наук, доцент,
¹Ляонинский институт науки и технологии, 117004, КНР, провинция Ляонин, г. Бэньси, Сянхуай Роуд, д. 176,
²Вятский государственный университет, 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
³Пятая народная больница Нинся-Хуэйского автономного района, 753000, КНР, провинция Нинся, г. Шицзуйшань, ул. Западная Чаоян, д. 168,
 e-mail: smile02df@163.com

Серия композитных плёнок TiO₂/SiMo₁₁W/поливиниловый спирт (TSP) была приготовлена путём легирования TiO₂ в качестве третьего компонента в вольфрам-молибден-кремниевую кислоту типа Кеггина (H₄SiMo₁₁W)/поливиниловый спирт (PVA). Микроструктура TSP была охарактеризована с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и рентгеновской дифракции (XRD). Результаты показали, что гетерополикислота и легирующие компоненты были хорошо диспергированы в органической сетке, а основные структуры H₄SiMo₁₁W

и PVA в композитной плёнке были не разложены. Легирование TiO_2 усилило нехимическое взаимодействие связей между гетерополикислотой и полимером. Под воздействием ультрафиолетового света композитная плёнка TSP изменила цвет со светло-жёлтого на синий. С увеличением содержания TiO_2 эффективность генерации цвета значительно улучшилась, что повлияло на микроструктуру композитной плёнки и привело к изменению фотохромных свойств композитной плёнки.

Ключевые слова: фотохромная плёнка, гетерополикислота типа Кеггина, вольфрам-молибден-кремниевая кислота, поливиниловый спирт, TiO_2 .

Heteropoly acids (HPA) is a class of homogeneous inorganic polymers with M_3O_{13} trimetallic oxygen cluster structure, which are widely used in many fields because of their strong acidity, strong oxidation and high electron transfer ability [1–5]. In particular, one of the applications of HPA, as green and eco-friendly catalysts [4], is the treatment of wastewater from organic pollutants by photocatalysis. Due to its high efficiency, simplicity and easy control this method is finding increasing application in the degradation and destruction of organic pollutants [5]. To prevent HPA easy dissolution in water and recombination of hole-electron pairs HPA was carried on semiconductors as TiO_2 which increased the HPA specific area and synergy resulting in enhanced photocatalytic degradation [4].

In the trimetallic oxygen cluster structure M_3O_{13} , an octahedron (MO_6) composed of coordination atoms (represented by M) and oxygen atoms forms a polynuclear coordination structure containing oxygen bridges, which makes it have excellent electron acceptance ability. It can accept not only 1–2 electrons to form heteropoly blue, but also multiple electrons to form heteropoly brown, indicating that heteropoly acid has excellent photochromic properties. With the development of the information age, photochromic materials have attracted more and more attention due to their applications in optical information storage, optical conversion devices and optical switches. Over the past two decades, in order to improve the chromogenic efficiency of heteropoly acid photochromic materials and the mechanical processing performance of heteropoly acids, Keggin-type heteropoly acids as the molecular-based materials was used to construct inorganic-organic photochromic materials has become a research hotspot through hydrogen bonds and covalent bonds interacting with organic polymer macromolecules. Among them, the heteropoly acid composite films prepared using water-soluble polymer with active groups as the substrate, such as polyvinyl alcohol [6], polyvinylpyrrolidone [7], polyacrylamide [8] polyvinylidene [9], and so on, have the advantages of good film-forming property, high photoreduction efficiency, mild

preparation conditions and simple preparation methods. Some research results show that the electrons in organic molecules can be transferred to heteropoly acid through the charge transfer bridge formed by hydrogen bond under UV light, which causes heteropoly acid to undergo photoreduction reaction and change color to produce heteropoly blue. The charge intensity of the surface of different organic functional group is different, and their activity in the photoreduction process is also different. The interaction between heteropoly acid and organic substrate has a significant effect on the photochromic properties and microstructure of the composite films. The aforementioned research contents involved the influence of component and the structure of thin film materials on the photochromic performance, and the study of reaction mechanism, which was mainly concentrated in the Keggin structure binary heteropoly acid compounds. Generally speaking, tungsten heteropoly acid is acidic, molybdenum heteropoly acid oxidation is strong, by changing its composition, can adjust the acidity and oxidation of heteropoly acid, which is conducive to the exploration of photochromic properties [10–12]. At present, there are few studies on the preparation of ternary substituted heteropoly acids by tungsten and molybdenum substitution and the modulation of photochromic properties of heteropoly acids [13, 14].

TiO_2 is a semiconductor conductive material with stable chemical properties and green environmental protection. It has photoreducing activity similar to heteropoly acid. When added to heteropoly acid as the third component, TiO_2 will induce the photochemical activity of heteropoly acid and enhance its photochromic performance. In this paper, an inorganic-organic composite film was prepared, which composed of nano- TiO_2 doping the ternary substituted heteropoly acid $\text{H}_4\text{SiMo}_{11}\text{W}$ and polyvinyl alcohol (PVA). Photochromic properties and affecting factors of the film were studied.

Objects and methods of research

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was purchased from Shanghai Sinopharm Chemical

Reagent Co., Ltd., $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ was purchased from Shenyang Xindong Reagent Factory, and P25 nano titanium dioxide TiO_2 was obtained from Aladdin Reagent Co., Ltd. Vinyl alcohol (PVA 1799) is the product of Beijing Xinguang Chemical Reagent Factory. The reagents used above are all analytically pure, and the water is deionized water.

The infrared spectrum was collected by WRF-510 FT-IR spectrometer and the scanning range was between 400 and 4000 cm^{-1} . The UV-visible spectrum was obtained by TU-1950 Ultraviolet-visible spectrophotometer. X-ray diffraction pattern was obtained by Rigaku D/max-rB X-ray diffractometer.

Keggin-type $\text{H}_4\text{SiMo}_{11}\text{W}$ was synthesized according to the reported literature [15, 16]. The SiMo_{11}W was added to deionized water with stirred at 65 °C and 10 mg/mL SiMo_{11}W aqueous solution was obtained. The aqueous solution of SiMo_{11}W was added to an equal volume of 1 wt% PVA solution with stirring under dark condition at 65 °C for 2 hours. After cooling to room temperature, a $\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$ yellow transparent composite liquid was obtained. The TiO_2 powder was added to deionized water under ultrasonic at room temperature for 30 min to prepare 1 wt% suspension. 5 μL , 10 μL , 20 μL and 30 μL of the TiO_2 suspension were added to 20 mL of the $\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$ composite liquid under ultrasonic for 1 hour at dark condition to obtain $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$ composite liquid. Then 10 μL of $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$ composite liquid was coated on the glass substrate by spin coating method and dried at room temperature, and then a pale yellow transparent composite film having a film thickness of about 2 μm was obtained. The composite films were named as I – $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$, II – $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$, III – $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$ and IV – $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$, respectively. The detailed content of composite film is in Table 1.

The film photochromic performance test was carried out using a PLS-SXE300 UV400W xenon lamp as the ultraviolet light source, and the main emission wavelength was 365 nm. The distance between the sample and light source

was 10 cm and light exposure time was 1–2 min. The UV-visible absorption spectrum was obtained by scanning with TU-1950 UV-Vis spectrophotometer in the wavelength range of 300–900 nm until the absorption peak intensity of the test was consistent with the previous one, and the absorbance intensity reaches saturation, the coloring process of the composite film was finish.

Results and discussion

Figure 1 (see color insert I) displayed the FTIR spectra of pure SiMo_{11}W , PVA, $\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$, $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$ composite films. As shown in Table 2 and Figure 1, the characteristic peak of pure PVA was located at 3300 cm^{-1} (-OH stretching vibration); 2900 cm^{-1} (C-H stretching vibration), 1425 cm^{-1} and 1320 cm^{-1} (C-H bending vibration), 1100 cm^{-1} (C-C) vibration peak. The characteristic peaks of PVA also existed in curve of SiMo_{11}W and curve of $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$, were not damaged after recombination with heteropoly acids. Four characteristic peaks of the Keggin-type heteropoly acid SiMo_{11}W [17], which were $\nu_{(\text{M}-\text{O}_d)}$ at 958 cm^{-1} , $\nu_{(\text{Si}-\text{O}_a)}$ at 914 cm^{-1} , $\nu_{(\text{M}-\text{O}_b-\text{M})}$ at 858 cm^{-1} , and $\nu_{(\text{M}-\text{O}_c-\text{M})}$ at 773 cm^{-1} , displayed a slight shift when SiMo_{11}W combined with TiO_2 and PVA. Comparing curve of $\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$ and curve of $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$, it can be seen that four characteristic stretching vibration peaks of Keggin-type heteropolyacid SiMo_{11}W still exist after adding TiO_2 . Furthermore, the peaks shift also occurred. This phenomenon results from the electrostatic force between two phases of polyacid anion and polymer substrate after the addition of TiO_2 . That can be attributed to hydrogen bonding interaction or electrostatic force between polyacid anion and polymer substrate. It can be found that the vibration peaks position of $\nu(\text{M}-\text{O}_d)$ and $\nu(\text{Si}-\text{O}_a)$ if composite films were red shifted, and the vibration peaks of $\nu(\text{M}-\text{O}_c-\text{M})$ weakens or even disappeared, inferring that the heteropoly acid $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$ composite film had undergone photoreduction.

Table 1

The detail content of composite film

Name	10 mg/mL SiMo_{11}W	1wt% PVA	1wt% TiO_2
I – $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$	10 mL	10 mL	5 μL
II – $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$	10 mL	10 mL	10 μL
III – $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$	10 mL	10 mL	20 μL
IV – $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$	10 mL	10 mL	30 μL

Danfeng Zhang, Limei Ai, Junyi Hui, Jingjing Zhao
 "Photochromic properties of TiO_2 -doped Keggin-type silicon-molybdenum-tungsten ternary heteropoly acid composite film". C. 48.

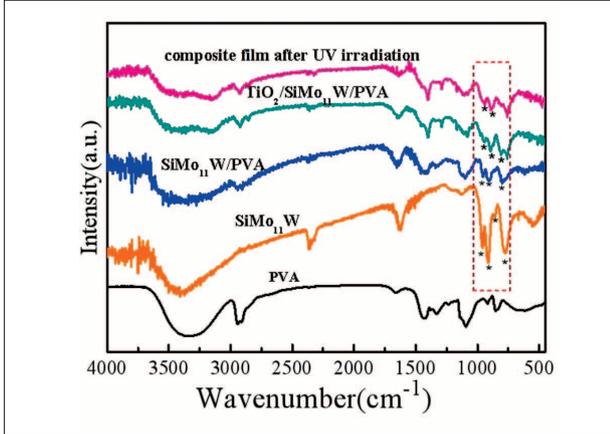


Fig. 1 FTIR spectra of different samples. Asterisk indicates major peaks (see text)

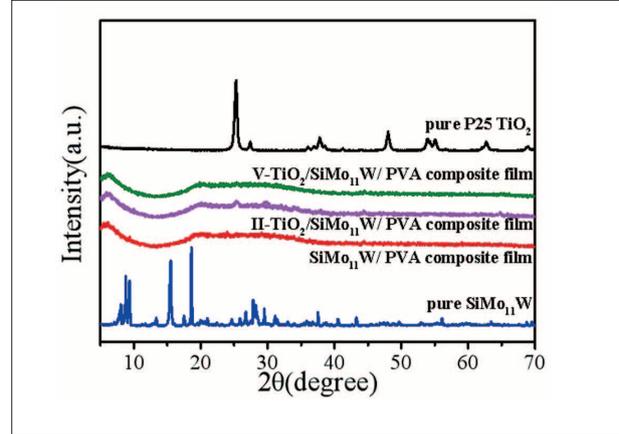


Fig. 2 XRD patterns of different samples

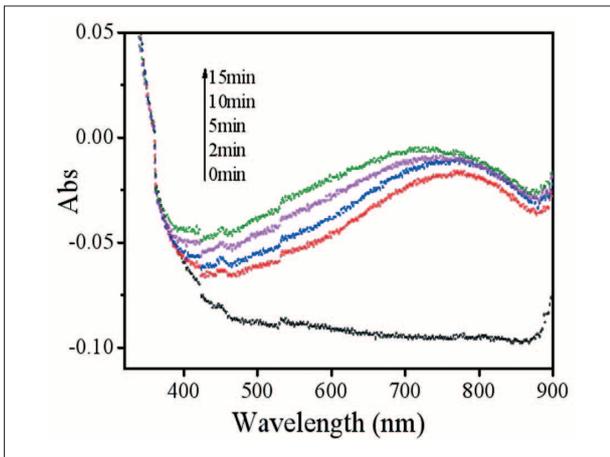


Fig. 3. UV-Vis adsorption spectra of $\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$ composite film

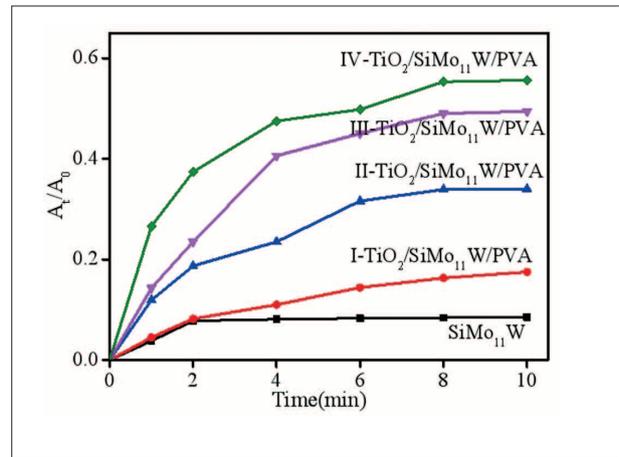


Fig. 4. The change of absorbency for the $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$ composite films containing different TiO_2 content vs UV irradiation time at 764 nm

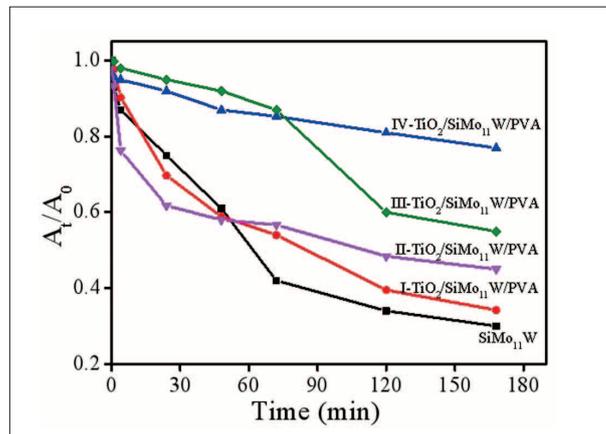


Fig. 5. The change of absorbency for the $\text{TiO}_2/\text{SiMo}_{11}\text{W}/\text{PVA}$ composite films containing different TiO_2 content vs bleaching time at 764 nm

Table 2

The detail IR spectra of compounds at 1000–700 cm⁻¹

Indicator	$\nu_{as}(M-O_d)$	$\nu_{as}(Si-O_a)$	$\nu_{as}(M-O_d-M)$	$\nu_{as}(M-O_c-M)$
TiO ₂ /SiMo ₁₁ W/PVA(UV)	937	891	–	–
TiO ₂ /SiMo ₁₁ W/PVA	943	893	–	809
SiMo ₁₁ W/PVA	951	907	–	800
SiMo ₁₁ W	958	914	858	773

Note: a dash indicates no peaks.

Figure 2 (see color insert I) demonstrated XRD patterns of pure SiMo₁₁W, TiO₂, SiMo₁₁W/PVA, II-TiO₂/SiMo₁₁W/PVA composite film and IV-TiO₂/SiMo₁₁W/PVA composite film. A series of characteristic diffraction peaks at 6–12°, 16–22°, 22–30°, and 32–38° suggested the Keggin-type structure and crystalline state of pure SiMo₁₁W [18], which was in accordance with that of FTIR. Some weak diffraction peaks in the heteropoly acid composite film can be found in the range of 2θ=6–10°, corresponding to the diffraction peaks of SiMo₁₁W. That indicated the primary structure of the heteropoly acid anion still existed in the structure of composite films. The sharp characteristic diffraction peaks of heteropoly acid and TiO₂ disappeared instead of broad dispersion peaks in the range of 2θ=15–70°, suggesting that heteropoly acid and TiO₂ were dispersed in the PVA network uniformly, and the diameter of dispersed particles was small enough so that the crystal features disappeared, thus the composite films exhibited an amorphous state. With the increase of TiO₂ addition, the XRD pattern of IV-TiO₂/SiMo₁₁W/PVA composite film showed a diffraction peak at 2θ=25°, manifesting the existence of TiO₂ in the composite film.

The composite film formed on the activated glass wafer by the drop film method was transparent light yellow when unirradiated by ultraviolet light. However, the film changed from light yellow to blue after a few minutes under ultraviolet light.

Figure 3 (see color insert I) was UV-Vis adsorption spectra of SiMo₁₁W/PVA and TiO₂/SiMo₁₁W/PVA composite film. For the light-yellow composite film, no adsorption peak appeared in the wavelength range of 300–900 nm without any irradiation. After ultraviolet-light irradiation, a broad absorption peak at 720–800 nm emerged following irradiation time. Meanwhile, the blue color of the composite film was gradually deepened. With the increased of the irradiated time and the amount of TiO₂ added, the absorption peak in the visible light region undergoes a blue shift. This

phenomenon can be attributed to the IVCT (intervalence charge transfer) transition of single electron transfer, which can be considered as the characteristic absorption band of Heteropoly blue which formed by SiMo₁₁W electron reduction. From Figure 4 (see color insert I), it can be found that the SiMo₁₁W/PVA film reached saturation after being exposed to light for 15 min. Nevertheless, only UV irradiating 10 min, TiO₂/SiMo₁₁W/PVA composite film was achieved saturation (Figure 3). During the UV-light irradiation process, O–H and W=O bonds gradually disintegrate, and the heteropoly acid was reduced (Mo(VI)→Mo(V)). Along with the duration of UV-light irradiation time, the number of Mo(VI) atoms decreased while the number of Mo(V) atoms increased. After addition of TiO₂, the interaction between SiMo₁₁W and PVA was enhanced, correspondingly improving the oxidizing property of the heteropoly acid.

It can be seen from Figure 4 that the maximum absorbance of the TiO₂/SiMo₁₁W/PVA composite film tends to saturate with the extension of the UV light time. Moreover, the peak absorption strength of the composite film increases with an increase in the amount of TiO₂ in the same conditions and the absorbance of the composite film reached 0.10, 0.176, 0.33, 0.50 and 0.553, respectively with an increase in TiO₂ content at saturation. As a result, the light absorption efficiency of the composite film was improved, and the photochromic effect of the ternary composite film was enhanced with the addition of TiO₂. From the UV-Visible spectrum of TiO₂/SiMo₁₁W/PVA composite film, with the increasing of the TiO₂ addition, the absorption peak underwent a blue shift. That can be attributed to the intervalence charge transfer (IVCT) of the single electron transfer, which indicates the characteristic heteropoly blue absorption formed due to the electron reduction of SiMo₁₁W.

Figure 5 (see color insert I) displayed the fading process for the TiO₂/SiMo₁₁W/PVA composite film. After the UV light source was

turned off, the composite film was gradually fade in a dark place. If the TiO_2 / SiMo_{11}W / PVA composite film was stored in nitrogen or vacuum after UV-light irradiation, the color of the film can be maintained for about three days. Then the fading process will be continued as the film was placed in dark with air or oxygen. This phenomenon suggested that the oxygen in the air played an important role in the discoloration of the composite film. From the plots of I – TiO_2 / SiMo_{11}W /PVA, II – TiO_2 / SiMo_{11}W /PVA and SiMo_{11}W /PV in Figure 5, the composite film with TiO_2 addition, the color removal rate showed a significant acceleration. However, the decolorization rates of curves for III – TiO_2 / SiMo_{11}W /PVA and IV – TiO_2 / SiMo_{11}W /PVA was rather slow with increase of the TiO_2 addition amount increasing. The rate of color fading of the film was related to the rate of oxygen intake and transmission. The addition of TiO_2 made the composite film structure loose, improving its permeability and enhancing the speed of oxygen participating in the oxidation reaction. As the amount of TiO_2 increasing, the coverage ability of TiO_2 nanoparticles enhanced, reducing the oxygen transmission speed and resulting in a slower fading speed. On the other hand, TiO_2 nanoparticles had the ability to capture oxygen, which resulted in the amount of oxygen cut down during the oxidation reaction of Mo(V). Therefore, the decolorization speed decreased as the addition of TiO_2 nanoparticles increased.

Conclusion

A series of novel composite films was obtained by doping TiO_2 in $\text{H}_4\text{SiMo}_{11}\text{W}$ /PVA composite films. Heteropoly acid and TiO_2 were well dispersed in the PVA organic network, and TiO_2 showed amorphous in composite films. Composite films exhibited reversible photochromism. The peak absorption strength of the composite film increases with an increase in the amount of TiO_2 under the same conditions. The photochromic efficiency of the heteropolyacid composite film is significantly higher than the undoped composite film. However, the discoloration speed of the composite film decreases significantly as the doping amount increases. Thus, photochromic efficiency of the composite films effectively improved and discoloration speed slowed down by doping TiO_2 .

This study was supported by Basic Scientific Research Project of the Educational Department of

Liaoning Province of China (LJ222411430018), Liaoning Natural Science Foundation Project of China (2024-MS-182), Key Project of Liaoning Provincial Education Department (JYTZD2023191), Dand Pharmaceutical Cleaner Production and Industrialization Innovation Team of Liaoning Institute of Science and Technology (XKT202304). The authors also thank their colleagues and other students who participated in this work.

References

1. Yue T., Han B., Wang X., Bai L., Feng W. Instantaneous visible-light photochromic performance of composite powders based on PMoA and ZnO nanotubes // *Chem Lett*. 2019. V. 48. P. 851–854. doi: 10.1246/cl.190127
2. Huang Y.T., Sun Y.B., Zeng Q.R., Feng W. Ultrasonic-assisted organic-inorganic multilayer thin film synthesis and enhanced visible-light phototropy based on PVP/PMoA // *J. Mater. Sci*. 2021. V. 56. P. 19870–19883. doi: 10.1007/s10853-021-06481-1
3. Bao H., Wang X., Yang G., Li H., Zhang F., Feng W. UV-light and visible-light photochromism of inorganic-organic multilayer films based on polyoxometalate and poly(acrylamide) // *Colloid Polym. Sci*. 2014. V. 292. No. 11. P. 2883–2889. doi: 10.1007/s00396-014-3336-3
4. Taghavi M., Ehrampoush M.H., Ghaneian M.T., Tabatabaee M., Fakhri Y. Application of a Keggin-type heteropoly acid on supporting nanoparticles in photocatalytic degradation of organic pollutants in aqueous solutions // *J. Clean. Prod*. 2018. V. 197. No. 1. P. 1447–1453. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.06.280
5. Liu Y.F., Hu C.W., Yang G.P. Recent advances in polyoxometalates acid-catalyzed organic reactions // *Chinese Chem. Lett*. 2023. V. 34. No. 5. Article No. 108097. doi: 10.1016/j.ccl.2022.108097
6. Oun A.A., Shin G.H., Rhim J.-W., Kim J.T. Recent advances in polyvinyl alcohol-based composite films and their applications in food packaging // *Food Packaging and Shelf Life*. 2022. V. 34. Article No. 100991. doi: 10.1016/j.fpsl.2022.100991
7. Hussain M., Kalulu M., Ahmad Z., Ejeromedoghene O., Fu G. Rapid fabrication of polyoxometalate-enhanced photo responsive films from ethyl cellulose (EC) and polyvinylpyrrolidone (PVP) // *Int. J. Biol. Macromol*. 2024. V. 280. Article No. 136051. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.136051
8. Chen L., Dong L.L., Feng W., Liu S.L., Liu J., Yang F.L. pH-dependent structure and photochromic properties of phosphomolybdic acid/polyacrylamide composite films // *Journal of Molecular Structure*. 2013. V. 1049. P. 414–418. doi: 10.1016/j.molstruc.2013.06.067
9. Li M.W., Zhong C.D., Qiang L., Si M.W., Preparation and Photocatalytic Activity of Heteropoly Acids/Polyvinylidene Fluoride Thin Films // *Advanced Materials Research*. 2012. V. 538-541. P. 158-161. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.538-541.158

10. Fei B.L., Deng N.P., Wang J.H., Liu Q.B., Long J.Y., Li Y.G., Mei X. A heteropoly blue as environmentally friendly material: An excellent heterogeneous Fenton-like catalyst and flocculent // *J. Hazard Mater.* 2017. V. 340. No. 15. P. 326–335. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.07.023
11. Enferadi-Kerenkan A., Do T.O., Kaliaguine S. Heterogeneous catalysis by tungsten-based heteropoly compounds // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 2257–2284. doi: 10.1039/c8cy00281a
12. da Silva M.J., Rodrigues A.A., Lopes N.P.G. Keggin heteropolyacid salt catalysts in oxidation reactions: a review // *Inorganics.* 2023. V. 11. No. 4. Article No. 162. doi: 10.3390/inorganics11040162
13. Song T., Li J., Deng Q., Gao Y. Preparation, characterization, photochromic properties, and mechanism of PMoA/ZnO/PVP composite film // *Molecules.* 2023. V. 28. No. 22. Article No. 7605. doi: 10.3390/molecules28227605
14. Aher D.S., Khillare K.R., Chavan L.D., Shankarwar S.G. Tungsten-substituted molybdophosphoric acid impregnated with kaolin: effective catalysts for the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones *via* Biginelli reaction // *RSC Adv.* 2021. V. 11. No. 5. Article No. 2783. doi: 10.1039/d0ra09811f
15. Sun H., Hu L., Li Z., Lang J., Wang C., Liu X., Hang Hu Y., Jin F. Ultra-stable molecular interface SiW₁₂O₄₂/TiO₂ catalyst derived from Keggin-type polyoxometalates for photocatalytic conversion of methane to oxygenates // *ChemCatChem.* 2022. V. 14. Article No. e202200001. doi: 10.1002/cctc.202200001
16. Kraveva E., Atia H. Keggin-type heteropolyacids supported on sol-gel oxides as catalysts for the dehydration of glycerol to acrolein // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2019. V. 126. P. 103–116. doi: 10.1007/s11444-018-1471-4
17. Hong C.B., Wang T., Liu H.C., Insights into the structure of kegginn-type polyoxometalate-based organic-inorganic hybrid materials: the actual ratio of organic cations to heteropolyanions // *Inorganic Chem.* 2023. V.62. No. 10. P. 4054–4065. doi: 10.1021/acs.inorgchem.2c03467
18. Xie Z.R., Wu H., Wu Q.Y., Ai L.M., Synthesis and performance of solid proton conductor molybdovanadostic acid // *RSC Adv.* 2018. V. 8. No. 25. P. 13984–13988. doi: 10.1039/C8RA02390E

Методические подходы к потенциметрическому определению содержания антиоксидантов

© 2025. А. И. Фокина, к. б. н., доцент, А. Б. Нилова, студент, Е. Г. Фоминых, к. т. н., доцент, А. В. Сазанов, к. б. н., доцент, Вятский государственный университет, 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36, e-mail: annushka-fokina@mail.ru

В настоящее время большой популярностью пользуется идея о важной роли продукции пищевой, косметической, фармацевтической промышленности, содержащей вещества, обладающие антиоксидантными свойствами. Причиной является теория о весомом вкладе антиоксидантов (АО) в борьбу с окислительным стрессом – состоянием, вызванным повышенным содержанием активных форм кислорода в организме. Возникновение окислительного стресса может быть обусловлено различными экологическими факторами. Наряду с продуктами питания, дополнительным источником поступления АО в организм могут быть биологически активные добавки (БАД), к числу которых относится БАД на основе зерномицелия ежевика гребенчатого. Правильная оценка содержания АО в фармацевтических препаратах и БАДах помогает обеспечить их сбалансированное употребление. В связи с этим задача по разработке новых и совершенствованию существующих методов определения веществ с антиоксидантными свойствами в различных объектах является актуальной. Благодаря природе анализа, приоритетного внимания заслуживают электрохимические методы, в том числе потенциметрический. Целью работы было – установить оптимальные условия применения потенциметрического метода для определения антиоксидантных свойств субстанций (экстракт ежевика гребенчатого и аскорбиновая кислота) в медиаторной системе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$. Установлено, что при определении суммы АО в присутствии оксиданта (пероксид водорода) потенциметрическим методом с использованием медиаторной системы с pH 6,80 и соотношением концентраций (моль/дм³) $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]=0,00005/0,001$ получаются хорошо повторяющиеся результаты (относительное стандартное квадратичное отклонение не превышает 5,0%), зависимость между аналитическим сигналом и количеством аналита имеет линейный характер, а результаты, получаемые методом «введено-найдено», отвечают требованию правильности. Полученные данные и предложенные методические подходы могут быть полезны для применения их в экологических исследованиях антиоксидантной активности различных растительных объектов и трактовке результатов.

Ключевые слова: антиоксиданты, потенциметрия, *Hericum erinaceus*, пероксид водорода, окислительно-восстановительные системы.

Methodological approaches to antioxidant content by potentiometry

© 2025. A. I. Fokina ORCID: 0000-0001-8265-8882, A. B. Nilova ORCID: 0009-0007-0895-1096, E. G. Fominykh ORCID: 0009-0000-0311-1177, A. V. Sazanov ORCID: 0000-0002-6934-3330, Vyatka State University, 36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000, e-mail: annushka-fokina@mail.ru

Currently, the important role of the food, cosmetic, and pharmaceutical products containing antioxidants is very popular idea. Various environmental factors can cause oxidative stress increasing the reactive oxygen species level. Antioxidants (AOs) prevent oxidative stress. Some dietary supplements (DS) can be additional AOs sources. A DS based on the granular mycelium of the *Hericum erinaceus* is among them. Correct AOs content assessment in pharmaceuticals and DS helps to ensure their balanced dietary intake. Therefore, the task of developing new and improving existing methods for determining substances with antioxidant properties in various objects remains relevant. Due to the nature of the analysis, electrochemical methods, including potentiometric, deserve priority attention. The aim of the work was to establish the optimal conditions for potentiometry application to determine the antioxidant properties of substances (*H. erinaceus* extract and ascorbic acid) in the $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ mediator system. We found that when determining the AOs sum with adding an oxidant (hydrogen peroxide) using a mediator system with pH 6.80 and a $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]=0.00005/0.001$ concentration ratio, well-repeating results are obtained (RSD does not

exceed 5.0%). The relationship between the analytical signal and the analyte amount is linear, and the results obtained by the input–find method meet the requirement of correctness. The obtained data and the proposed methodological approaches can be useful for their application in the environmental studies of the antioxidant activity of various plant objects and the interpretation of the results.

Keywords: antioxidants, potentiometry, *Hericium erinaceus*, hydrogen peroxide, oxidation-reduction systems.

В настоящее время большой популярностью пользуются продукты косметической, фармацевтической и пищевой промышленности, содержащие вещества с антиоксидантными свойствами [1–3]. Это связано с тем, что ведущей теорией, объясняющей механизм неблагоприятного влияния на организм человека различных факторов, в том числе экологических, является теория окислительного стресса в организме [4–6]. Снизить уровень окислительного стресса позволяют антиоксиданты (АО) как эндогенной, так и экзогенной природы [7]. Антиоксиданты оказывают влияние не только согласно их функциональному названию, но и влияют на действие других веществ, например, могут улучшать метаболизм глюкозы и липидов [8]. Установлено, что АО грибов не только проявляют собственные антиоксидантные свойства, но и активируют ферменты организма, проявляющие антиоксидантную активность [2]. Применение субстанций, содержащих АО и вещества иной фармакологической направленности, может оказывать более сильный терапевтический эффект, действуя на специфические заболевания, и снижать окислительный стресс в целом.

Контроль количества АО необходим не только для нормирования потребления продукции, содержащей данную группу веществ, но и для изучения влияния техногенной нагрузки на состав растений, в том числе лекарственного назначения [9, 10].

Следует признать, что метод, позволяющий оценить антиоксидантные свойства субстанций максимально адекватно реакции живого организма, отсутствует. Все существующие методы определения антиоксидантной активности страдают теми или иными недостатками. У каждого метода есть своя специфика получения аналитического сигнала и, как следствие, уникальность получаемых этим методом результатов. В связи с этим, каждый исследователь, исходя из своих целей и возможностей, выбирает готовый, создаёт новый, модифицирует уже известный метод или зачастую прибегает к исследованию антиоксидантной активности изучаемого объекта при помощи комплекса различных

методов [11]. Поэтому до сих пор остаётся актуальным вопрос исследования возможности применения методов, дающих интегральную характеристику антиоксидантных свойств, с целью их внедрения в практику определения АО у различных объектов на уровне аналитического контроля на предприятиях. В данном направлении перспективны электрохимические методы анализа, так как взаимодействие оксидантов и АО в водных средах имеет электрохимическую природу и сопровождается передачей электронов [12]. К этой группе относится потенциометрический метод анализа, который прост, экономичен и близок к реализации принципов зелёной химии.

Целью работы было установить оптимальные условия применения потенциометрического метода для определения антиоксидантных свойств субстанций (экстракт ежевика гребенчатого и аскорбиновая кислота) в медиаторной системе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$.

Объекты и методы исследования

В работе использовали потенциометрический метод. Определение проведено на приборе марки «И-160 МИ» (ООО «ЭКОНИКС-ЭКСПЕРТ», Россия). Методика определения АО основана на регистрации изменения потенциала платинового электрода за счёт взаимодействия АО и пероксида водорода с медиаторной системой $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, приготовленной на фосфатном (pH 6,80) или фталатном (pH 4,01) буферных растворах, в которую погружены электроды (сравнения – хлорсеребряный, рабочий – платиновый).

Расчёт концентрации АО производили, используя выражение [13]:

$$X = \frac{\alpha C_{ox} - C_{red}}{1 + \alpha},$$

$\alpha = 10^{[(E1-E2)/b]}$; $b = 2,3 \cdot R \cdot T / \ln F$; $n = 1$; $E1, E2$ – потенциалы, устанавливающиеся в системе до и после введения анализируемого источника антиоксиданта, V ; C_{ox} – концентрация окисленной формы медиатора, моль/дм³; C_{red} – концентрация восстановлен-

ной формы медиатора, моль/дм³; X – молярная концентрация эквивалента АО, вступившего в реакцию, моль/дм³.

Для оценки влияния рН и соотношения компонентов медиаторной системы на аналитический сигнал платинового электрода в присутствии оксиданта и АО, при их отдельном и совместном присутствии приготовлены растворы с различным рН и концентрациями окисленной и восстановленной форм солей железа (здесь и далее концентрации приведены в моль/дм³):

1) рН 6,8, $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6] = 0,01/0,00001$;

2) рН 6,8, $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6] = 0,001/0,001$;

3) рН 6,8, $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6] = 0,00005/0,00$;

4) рН 4,01, $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6] = 0,001/0,001$;

5) рН 4,01, $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6] = 0,01/0,00001$.

Использование раствора с содержанием солей $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]=0,01/0,00001$, предложенное для потенциометрического определения АО в работе [14], нами взято в качестве базовой методики. Исследовали отклик медиаторных систем по базовой методике, а также при варьировании соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм железа и рН на введение экстракта ежевика, аскорбиновой кислоты и пероксида водорода. Пероксид водорода выбран для исследования, так как он является активной формой кислорода, присутствующей в организме человека и принимает участие в окислительном стрессе [15]. Кроме того, это одна из наиболее устойчивых форм, что делает её удобной для аналитических целей.

Экстракт ежевика гребенчатого (*Hericium erinaceus*) готовили с использованием 70%-ного водного раствора этанола (20 мг/см³ экстрагента). Суспензию зерномицелия в спирте настаивали в течение суток.

Объём раствора медиаторной системы составлял 50,0 см³. Использовали стандартные растворы пероксида водорода (С=0,24 мг/см³) и аскорбиновой кислоты (1 мг/см³). Номинальными объёмами (100%) считали: экстракт ежевика – 8,0 см³, раствор аскорбиновой кислоты – 1,0 см³, пероксид водорода – 4,5 см³. Объём аликвот подобран таким образом, чтобы изменение электродвижущей силы (ЭДС) во всех вариантах составляло не менее 10 мВ.

Для оценки пригодности потенциометрического определения устанавливали метро-

логические характеристики результатов: повторяемость ($n=5$), линейность (пять уровней концентрации создавали варьированием объёма аликвот растворов аскорбиновой кислоты и экстракта ежевика: 80, 90, 100, 110 и 120%, за 100% принят $V=8,0$ см³ экстракта ежевика, $V=1,0$ см³ аскорбиновой кислоты), правильность (добавляли известное количество (1,0 см³) стандарта совместно с экстрактом (метод «введено-найден»). В качестве стандарта применяли аскорбиновую кислоту. Во всех расчётах значение величины доверительной вероятности принято $P=0,95$. В качестве критерия приемлемости линейности ориентировались на значение $R \geq 0,99$, повторяемости – 5 %.

Результаты и обсуждение

Влияние концентраций $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ и рН на аналитический сигнал потенциометрического датчика. Исследован аналитический сигнал потенциометрического датчика при введении растворов пероксида водорода, аскорбиновой кислоты (стандарта), антиоксидантов экстракта ежевика и смеси веществ. Установлено, что в системе с рН 6,80 и соотношением $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]=0,01/0,00001$ наблюдается уменьшение величины ЭДС при введении раствора пероксида водорода в количестве 4,5 см³, что свидетельствует о проявлении восстановительных свойств пероксида (рис. 1а), обусловленных нейтральной средой и высокой концентрацией $K_3[Fe(CN)_6]$. Поэтому использование данной системы для изучения АО свойств субстанций в присутствии пероксида водорода в качестве модели оксиданта затруднительно. В остальных системах наблюдается увеличение ЭДС, что свидетельствует об окислительной активности пероксида водорода по отношению к иону железа Fe^{2+} .

Введение раствора аскорбиновой кислоты (восстановитель) вызывает различные по величине изменения ЭДС во всех медиаторных системах (рис. 1б). В растворах состава $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]=0,001/0,001$ (рН 6,80; 4,01) величина снижения ЭДС значительно меньше, чем в других системах, что можно объяснить недостаточной разницей между концентрациями окисленной и восстановленной форм ионов железа.

Введение экстракта ежевика во всех системах вызывает уменьшение ЭДС (рис. 1в), что свидетельствует о наличии в экстракте соединений, проявляющих антиоксидантные

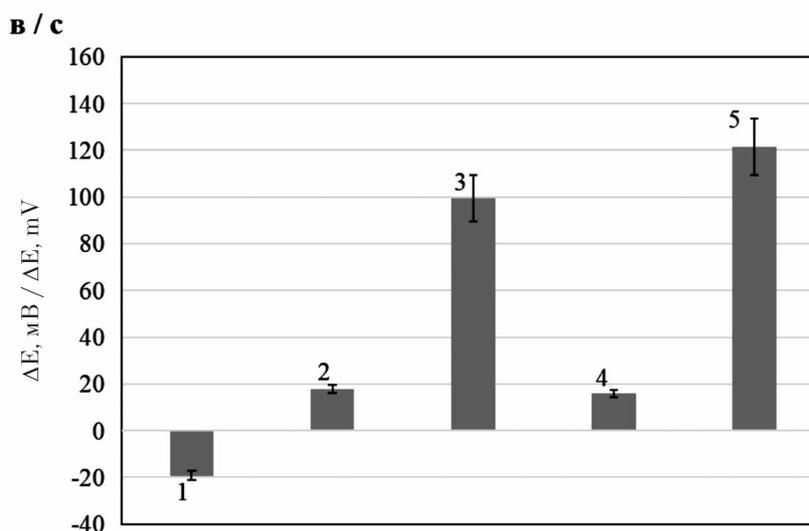
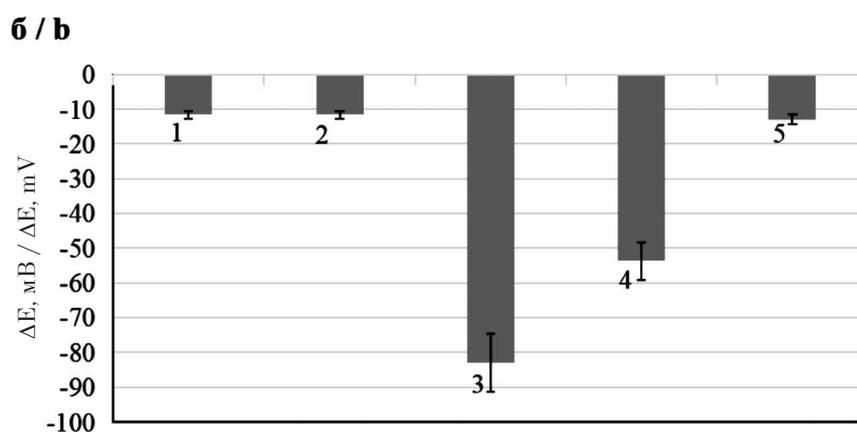
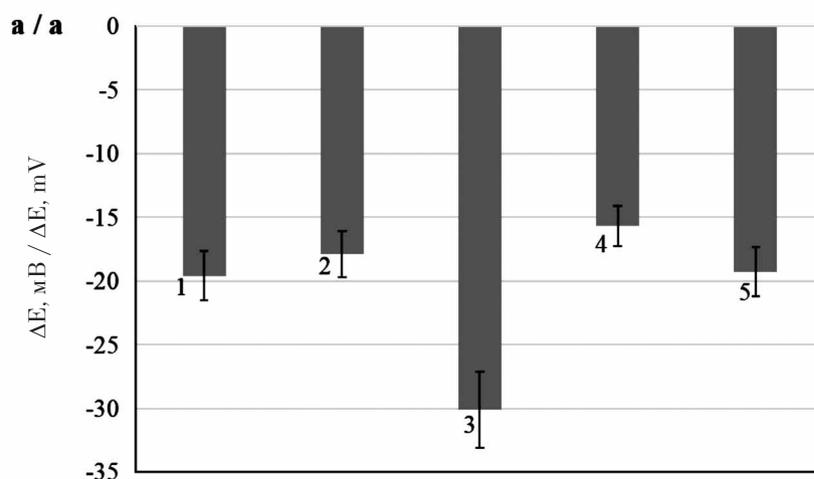


Рис. 1. Величина скачка ЭДС при введении раствора:
 а) пероксида водорода, б) аскорбиновой кислоты, в) экстракта *Hericium erinaceus*
Fig. 1. Electromotive force jump (EMFJ) magnitude when introducing a solution of:
 а) hydrogen peroxide, б) ascorbic acid, в) *Hericium erinaceus* extract

Таблица 1 / Table 1

Величина скачка ЭДС при одновременном введении пероксида водорода и аскорбиновой кислоты в различные медиаторные системы / The EMFJ magnitude during simultaneous injection of hydrogen peroxide and ascorbic acid to different mediator systems

Показатель Indicator	pH		
	6,80	6,80	4,01
$K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$	0,001/0,001	0,00005/0,001	0,001/0,001
ΔE_1 , мВ	-(9,4±0,6)	-(76,5±6,7)	113,1±10,2
ΔE_2 , мВ	15,5±3,4	29,5±3,0	без изменений without changes

Примечание: ΔE_1 – скачок ЭДС через одну минуту после введения веществ; ΔE_2 – скачок ЭДС через 5 минут (стабилизация значений иономера) после введения веществ.

Note: ΔE_1 is EMFJ in one minute after the injection of the substance; ΔE_2 – EMFJ in 5 minutes (stabilization of ionomer values) after the injection of the substance.

свойства. Наибольшая по модулю величина скачка отмечается в системе с pH 6,80 и соотношением $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]=0,00005/0,001$. Это может быть объяснено оптимальным содержанием окисленной формы железа, с которой наиболее полно протекает окислительно-восстановительная реакция АО.

Далее исследовали отклик медиаторных систем на совместное введение АО и пероксида водорода. Результаты представлены в таблице 1.

Таким образом, установлены следующие особенности откликов медиаторных систем с различным составом:

- наибольшие по величине отклики при введении пероксида водорода наблюдали в системах с pH 4,01 и соотношением концентраций $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, равным 0,001/0,001 (115,1–126,4 мВ); pH 6,80 и соотношением $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ равным 0,00005/0,001 (99,1–99,5 мВ);

- наибольший отклик при введении аскорбиновой кислоты (от -74,7 мВ до -91,3 мВ) и экстракта ежевика (от -27,5 до -33,5 мВ) наблюдали в системе с pH 6,80 и соотношением концентраций $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, равным 0,00005/0,001;

- совместное введение пероксида водорода и аскорбиновой кислоты вызывает последовательное уменьшение, а затем увеличение ЭДС во всех исследованных системах (табл. 1), кроме системы с pH 4,01, $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]=0,001/0,001$ (в данной системе наблюдается только увеличение ЭДС). Первоначальное снижение указывает на приоритетность реакции восстановления ионов железа (III) АО. Далее наступает стадия, обусловленная преобладанием окислительных свойств пероксида, но окислительный скачок ЭДС от аналогичного по количеству введения окислителя без АО меньше. Данное

явление наблюдали в системах с pH 6,80 и соотношением концентраций $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]=0,00005/0,001$ и 0,001/0,001. Так, снижение скачка ЭДС, обусловленного пероксидом водорода в первой медиаторной системе, составило около 70%, второй – 20–25%, соответственно. Данное явление может быть использовано для оценки АО свойств веществ по отношению к такой АФК, как пероксид водорода.

Учитывая величину скачка ЭДС от добавления различных веществ (за критерий брали $\Delta E \geq 20$ мВ), а также возможность оценки антиоксидантных свойств веществ за счёт снижения окислительного действия пероксида водорода на двухвалентное железо в медиаторной системе, был выбран состав медиаторной системы для дальнейшего исследования с pH 6,8 и соотношением концентраций $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]=0,00005/0,001$. Кроме того, для сравнения использовали результаты определения АО с помощью базовой медиаторной системы (pH 6,8, $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]=0,01/0,00001$), но без добавления в неё пероксида водорода. Проведено исследование таких метрологических характеристик, как линейность, повторяемость, правильность результатов, получаемых с использованием данных медиаторных систем.

Метрологические характеристики результатов определения антиоксидантов в экстракте ежевика и аскорбиновой кислоты (стандарта), как в присутствии пероксида водорода, так и без него. Установлено наличие линейной зависимости ($R > 0,9900$) между аналитическим сигналом (ΔE , мВ) и объёмами аликвот (cm^3) раствора аскорбиновой кислоты / экстракта ежевика в системах (pH 6,8) и соотношением $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]: 0,01/0,00001; 0,00005/0,001$ (рис. 2, 3).

В результате определения повторяемости установлено, что значение относительного стандартного квадратичного отклонения не превышает 5,0% (табл. 2), а значения концентраций АО в экстракте ежевика, полученные в различных по составу медиаторных системах, достоверно между собой не отличаются.

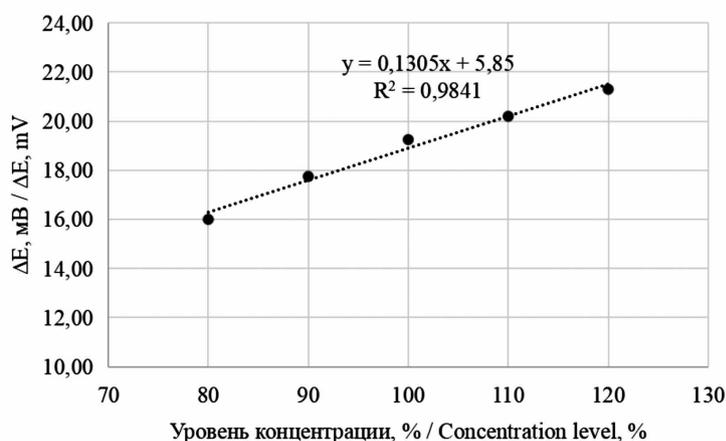
Заключение

В результате проверки правильности получаемых результатов определения АО в экстракте ежевика в системе с рН 6,80 и соотношением концентраций (моль/дм³) $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]=0,00005/0,001$ установлено, что значение добавки аскор-

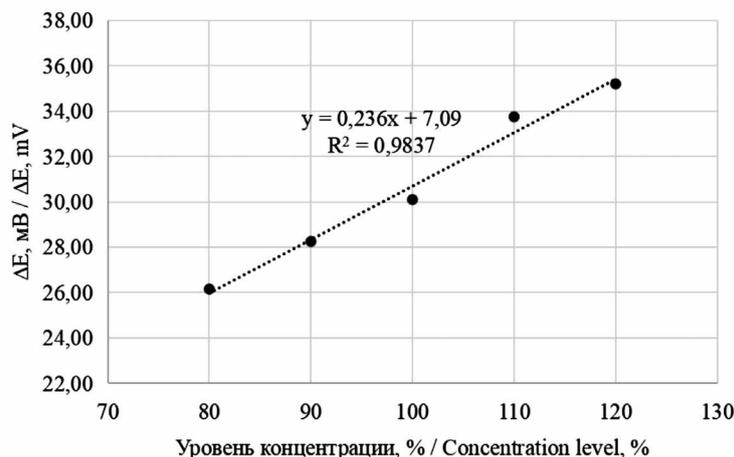
биновой кислоты, принимаемое за истинное (1 мг), лежит внутри доверительного интервала результата анализа ($1,0 \pm 0,4$ мг). Следовательно, получаемые результаты можно считать правильными.

Показано, что при определении аскорбиновой кислоты и суммы АО ежевика потенциометрическим методом получают хорошо повторяющиеся результаты (стандартное квадратичное отклонение не превышает 5,0%), зависимость аналитического сигнала от концентрации веществ (в области 80–120%) имеет линейный характер с R не менее 0,99, а результаты, получаемые методом «введено-найдено», отвечают требованию правильности. Всё это указывает на то, что имеет

а / а



б / б



Соотношение концентраций / concentration ratio $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$:

а / а – 0,01/0,00001, б / б – 0,00005/0,001

Рис. 2. Зависимость величины скачка ЭДС от объёма аликвот экстракта *Hericum erinaceus* (рН 6,80)
Fig. 2. EMFJ magnitude (ΔE , mV) dependence on the volume of *Hericum erinaceus* extract aliquots (рН 6.80)

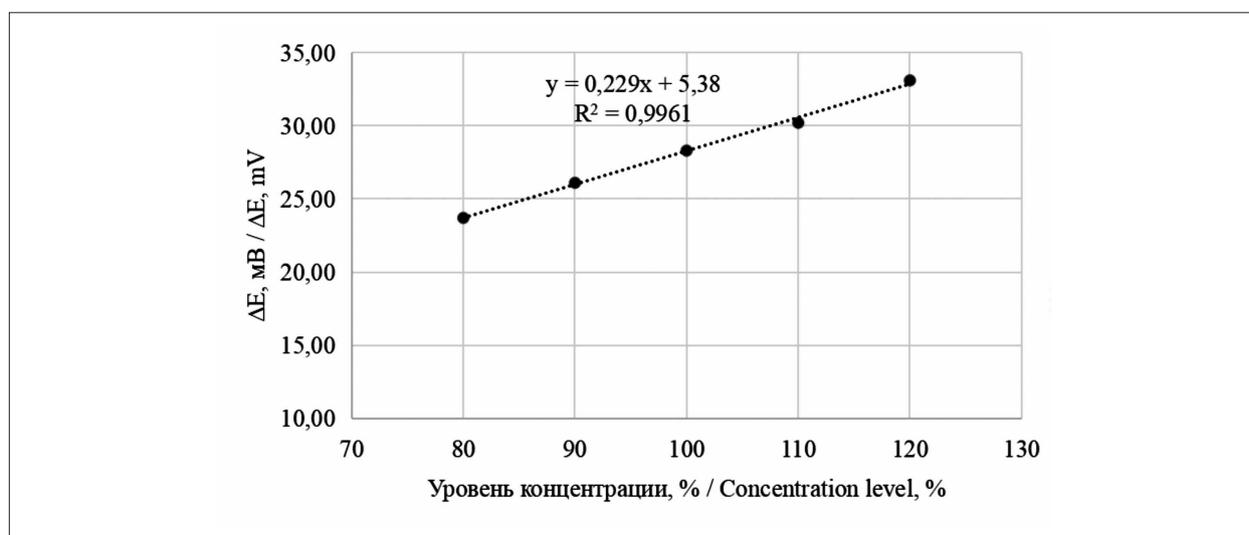


Рис. 3. Зависимость величины скачка ЭДС от объёма аликвот экстракта *Hericium erinaceus* в присутствии пероксида водорода в системе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]=0,00005/0,001$ (pH 6,80)
Fig. 3. EMFJ magnitude (ΔE , mV) dependence on the volume of *Hericium erinaceus* extract aliquots with hydrogen peroxide in the system $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]=0.00005/0.001$ (pH 6.80)

Таблица 2 / Table 2

Характеристики повторяемости результатов определения АО в экстракте *Hericium erinaceus* (pH=6,80; n=5; P=0,95) / Repeatability characteristics of the results of antioxidants determining in the *Hericium erinaceus* extract (pH=6.80; n=5; P=0.95)

Соотношение концентраций Concentration ratio $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$	\bar{X} , мг/см ³ / mg/cm ³	Относительное СКО, % RSD, %	$\Delta X=(CKO \cdot t) / \sqrt{n}$ $\Delta X=(SD \cdot t) / \sqrt{n}$
Без добавления пероксида водорода / Without hydrogen peroxide			
0,01/0,00001	0,0214	2,6	0,0005
0,00005/0,001	0,0204	3,2	0,0006
В присутствии пероксида водорода / When adding hydrogen peroxide			
0,00005/0,001	–	0,3	–

Примечание: прочерк означает, что в присутствии пероксида водорода АО не обнаружено, метрологические характеристики посчитаны по ΔE оксиданта.

Note: a dash means that antioxidants were not detected when adding hydrogen peroxide; the metrological characteristics were calculated by ΔE of oxidant.

смысл исследовать особенности применения данного метода для определения суммы АО в фармацевтических субстанциях и внедрения в аналитический контроль качества.

Следует отметить, что наиболее оптимальной системой для определения суммы АО в присутствии пероксида водорода является система с pH 6,80 и соотношением концентраций (моль/дм³) $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]=0,00005/0,001$, поскольку в ней пероксид водорода проявляет окислительные свойства, а антиоксиданты – восстановительные.

Полученные данные и предложенные методические подходы могут быть полезны для применения их в экологических исследованиях антиоксидантной активности различных растительных объектов и трактовке результатов.

Литература

- Berger R.G., Lunkenbein S., Ströhle A., Hahn A. Antioxidants in food: mere myth or magic medicine? // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2012. V. 52. No. 2. P. 162–171. doi: 10.1080/10408398.2010.499481
- Arslan N.P., Dawar P., Albayrak S., Doymus M., Azad F., Esim N., Taskin M. Fungi-derived natural antioxidants // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2025. V. 65. No. 9. P. 1593–1616. doi: 10.1080/10408398.2023.2298770
- Miao W., Yue M., Qiu C., Li X., Sang S., McClements D.J., Jin Z. Interactions between plant-derived antioxidants and cyclodextrins and their application for improving separation, detection, and food quality issues // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2024. V. 64. No. 20. P. 7085–7100. doi: 10.1080/10408398.2023.2180479
- Абдурахманов Г.М., Гасангаджиева А.Г., Абдурахманова Э.Г., Магомедова А.Г. Состояние компонентов

окружающей среды и заболеваемость злокачественными новообразованиями в Лакском районе республики Дагестан // Известия РАН. Серия географическая. 2008. № 4. С. 109–111.

5. Череватенко А.А. Экологические факторы риска для здоровья человека // Журнал фундаментальной медицины и биологии. 2018. № 3. С. 39–45.

6. Цейликман В.Э., Лукин А.А. Влияние окислительного стресса на здоровье человека // Международный научно-исследовательский журнал. 2022. №3–1 (117). С. 206–211. doi: 10.23670/IRJ.2022.117.3.037

7. Rom O., Aviram M. Endogenous or exogenous antioxidants vs. pro-oxidants in macrophage atherogenicity // Curr. Opin. Lipidol. 2016. V. 27. No. 2. P. 204–206. doi: 10.1097/MOL.0000000000000287

8. Kanwugu O.N., Glukhareva T.V., Danilova I.G., Kovaleva E.G. Natural antioxidants in diabetes treatment and management: prospects of astaxanthin // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2022. V. 62. No. 18. P. 5005–5028. doi: 10.1080/10408398.2021.1881434

9. Дьякова Н.А., Сливкин А.И., Гравель И.В. Эколого-фармакогностическая оценка качества лекарственного растительного сырья центрального черноземья. М.: Русайнс, 2025. 238 с.

10. Фокина А.И., Скугорева С.Г., Трефилова Л.В., Даровских Л.В. Определение показателей окислительного стресса в мелиссе лекарственной при действии микромицета *Fusarium culmorum* и его антагонистов // Теоретическая и прикладная экология. 2022. № 2. С. 77–83. doi: 10.25750/1995-4301-2022-2-077-083

11. Тринева О.В. Методы определения антиоксидантной активности объектов растительного и синтетического происхождения в фармации // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2017. № 4. С. 180–197.

12. Яшин А.Я. Методология определения антиоксидантной активности пищевых продуктов и биологических жидкостей // Аналитика. 2021. Т. 11. № 5. С. 370–384. doi: 10.22184/2227-572X.2021.11.5.370.384

13. Шарафутдинова Е.Н., Иванова А.В., Матерн А.И., Брайнина Х.З. Качество пищевых продуктов и антиоксидантная активность // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 3. С. 281–286.

14. Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Тимина Д.С., Герасимова Н.Л., Собина А.В., Шалыгина Ж.В., Крашенинина М.П. Определение антиоксидантной емкости объектов фармации потенциометрическим методом. Показатели точности измерений // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. № 3. С. 259–265. doi: 10.31857/S004445022003007X

15. Головки Т.К., Силина Е.В., Лашманова Е.А., Козловская А.В. Активные формы кислорода и антиоксиданты в живых системах: интегрирующий обзор // Теоретическая и прикладная экология. 2022. № 1. С. 17–26. doi: 10.25750/1995-4301-2022-1-017-026

References

1. Berger R.G., Lunkenbein S., Ströhle A., Hahn A. Antioxidants in food: mere myth or magic medicine? // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2012. V. 52. No. 2. P. 162–171. doi: 10.1080/10408398.2010.499481

2. Arslan N.P., Dawar P., Albayrak S., Doymus M., Azad F., Esim N., Taskin M. Fungi-derived natural antioxidants // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2025. V. 65. No. 9. P. 1593–1616. doi: 10.1080/10408398.2023.2298770

3. Miao W., Yue M., Qiu C., Li X., Sang S., McClements D.J., Jin Z. Interactions between plant-derived antioxidants and cyclodextrins and their application for improving separation, detection, and food quality issues // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2024. V. 64. No. 20. P. 7085–7100. doi: 10.1080/10408398.2023.2180479

4. Abdurahmanov G.M., Gasangadzhieva A.G., Abdurahmanova Je.G., Magomedova A.G. The state of environmental components and the incidence of malignant neoplasms in the Lak region of the Republic of Dagestan // Izvestiya RAN. Seriya geograficheskaya. 2008. No. 4. P. 109–111 (in Russian).

5. Cherevatenko A.A. Environmental risk factors for human health // Zhurnal fundamental'noj mediciny i biologii. 2018. No. 3. P. 39–45 (in Russian).

6. Tseylikman V.E., Lukin A.A. On the effect of oxidative stress on the human body // Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal. 2022. No. 3–1 (117). P. 206–211 (in Russian).

7. Rom O., Aviram M. Endogenous or exogenous antioxidants vs. pro-oxidants in macrophage atherogenicity // Curr. Opin. Lipidol. 2016. V. 27. No. 2. P. 204–206. doi: 10.1097/MOL.0000000000000287

8. Kanwugu O.N., Glukhareva T.V., Danilova I.G., Kovaleva E.G. Natural antioxidants in diabetes treatment and management: prospects of astaxanthin // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2022. V. 62. No. 18. P. 5005–5028. doi: 10.1080/10408398.2021.1881434

9. D'jakova N.A., Slivkin A.I., Gravel' I.V. Ecological and pharmacognostic assessment of the quality of medicinal plant raw materials of the central Chernozem region. Moskva: Rusajns, 2025. 238 p. (in Russian).

10. Fokina A.I., Skugoreva S.G., Trefilova L.V., Darovskih L.V. Determination of oxidative stress indicators in *Melissa officinalis* under the action of micromycete *Fusarium culmorum* and its antagonists // Theoretical and Applied Ecology. 2022. No. 2. P. 77–83 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-2-077-083

11. Trineeva O.V. Methods for determining the antioxidant activity of objects of plant and synthetic origin in pharmacy (review) // Drug development & registration. 2017. No. 4. P. 180–197 (in Russian).

12. Yashin A.Ya. Methodology for determining the antioxidant activity of food and biological fluids // Analytics. 2021. V. 11. No. 5. P. 370–384 (in Russian). doi: 10.22184/2227-572X.2021.11.5.370.384

13. Sharafutdinova E.N., Ivanova A.V., Matern A.I., Brajnina H.Z. Foodstuffs quality and antioxidant activity // *Analitika i kontrol'*. 2011. V. 15. No 3. P. 281–286 (in Russian).

14. Ivanova A.V., Gerasimova E.L., Gazizullina E.R., Timina D.S., Shalygina Z.V., Gerasimova N.L., Sobina A.V., Krasheninina M.P. Determination of the antioxidant capacity of pharmaceuticals by potentiometry: indicators of

measurement accuracy // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. No. 3. P. 259–265 (in Russian). doi: 10.31857/S004445022003007X

15. Golovko T.K., Silina E.V., Lashmanova E.A., Kozlovskaja A.V. Reactive oxygen species and antioxidants in living systems: an integrated overview // *Theoretical and Applied Ecology*. 2022. No. 1. P. 17–26 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-1-017-026

Мониторинг растительности в районе предприятий по утилизации опасных промышленных отходов

© 2025. Е. А. Домнина^{1,2}, к. б. н., с. н. с., доцент, Е. В. Дабах¹, к. б. н., с. н. с.,
Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., зав. лабораторией, г. н. с.,
Г. Я. Кантор^{1,2}, к. т. н., с. н. с., А. С. Тимонов^{1,2}, вед. инженер,
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: ecolab2@gmail.com

На базе ликвидированного объекта уничтожения химического оружия (ОУХО) в Кировской области создаётся производственно-технический комплекс Экотехнопарк «Мирный» (далее – ПТК). На основе опыта проведения мониторинга растительности в санитарно-защитной зоне и зоне защитных мероприятий ОУХО даны рекомендации по организации системы мониторинга растительности на территориях, прилегающих к химически опасным объектам. При репрофилировании ОУХО необходимо учитывать состояние растительности до начала деятельности нового предприятия и рассматривать это состояние как природно-антропогенный фон. Он будет отличаться от естественного фона, но будет объективно отражать влияние на окружающую среду нового предприятия. Травянистая (луговая) растительность отличается большей пластичностью во времени. В связи с этим в таёжно-лесной зоне мониторинг растительности на лесных участках является более информативным, чем на луговых. Рекомендуемый регламент наблюдений за состоянием растительности – ежегодно один раз в одно и то же время; отбор проб хвои и талломов лишайника проводится одновременно с наблюдениями за растениями. При организации мониторинга объекта участки мониторинга растительности следует располагать на разном расстоянии от источников загрязнения с учётом розы ветров и сети мониторинга почв, а также наличия индикаторных видов. При выявлении в талломах лишайников и в хвое загрязняющих веществ, образующихся в результате деятельности ПТК, сеть наблюдений необходимо расширить в соответствующих направлениях с учётом наличия видов-индикаторов. Для вычленения влияния природных факторов следует проводить исследования на фоновых территориях. Пролонгированное действие объекта рекомендуется оценивать по изменению концентраций загрязняющих веществ в лишайниках и хвое сосны на разном удалении от источника воздействия.

Ключевые слова: мониторинг, растительность, загрязнение, *Pinus silvestris* L., *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl.

Vegetation monitoring in the area of hazardous industrial waste disposal facilities

© 2025. E. A. Domnina^{1,2}, ORCID: 0000-0002-5063-8606, E. V. Dabakh¹, ORCID: 0000-0002-6088-4819,
T. Ya. Ashikhmina^{1,2}, ORCID: 0000-0003-4919-0047, G. Ya. Kantor^{1,2}, ORCID: 0000-0002-6462-6702,
A. S. Timonov^{1,2}, ORCID: 0000-0001-8560-3051

¹Institute of Biology of the Komi Science 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: ecolab2@gmail.com

Based on the experience of vegetation monitoring in the sanitary protection zone and the protective measures zone of a chemical weapons destruction facility (CWDF), recommendations for organizing a vegetation monitoring system in the areas adjacent to chemically hazardous facilities are given. When repurposing a CWDF, it is necessary to take into account the state of the vegetation prior to the start of facility operation and consider this state as a natural-anthropogenic background. It will differ from the natural background, but will objectively reflect the environmental impact of the new

facility. Herbaceous, in particular meadow, vegetation is more flexible over time. In this regard, in the taiga-forest zone, vegetation monitoring in forest areas is more informative than in meadow areas. The recommended schedule for vegetation monitoring is once a year at the same time; sampling of needles and lichen thalli is carried out simultaneously with plant observations. When organizing the monitoring, vegetation monitoring sites should be located at different distances from pollution sources, taking into account the wind rose and the soil monitoring network, as well as the indicator species presence. If pollutants formed as a result of the industrial and technical complex activities are detected in lichen thalli and needles, the observation network should be expanded in the appropriate directions, taking into account the indicator species presence. To isolate the natural factors effect, studies should be conducted in background areas. It is recommended to assess the prolonged effect of the facility by the change of pollutants content in lichens and pine needles at different distances from the source of exposure.

Keywords: monitoring, vegetation, pollution, *Pinus silvestris* L., *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl.

Оценка состояния растительного покрова в районах промышленно опасных объектов является составной частью комплексного экологического мониторинга [1].

В Кировской области, согласно Постановлению Правительства РФ от 30 апреля 2019 г. (Постановление Правительства РФ от 30 апреля 2019 г. № 540 «Об осуществлении бюджетных инвестиций за счет средств федерального бюджета в объекты капитального строительства в рамках федерального проекта «Инфраструктура для обращения с отходами I–II классов опасности» (с изменениями) 31 августа 2019 г., 28 июля 2020 г.»), на базе ликвидированного объекта уничтожения химического оружия (ОУХО) «Марадыковский» в пос. Мирный Оричевского района создаётся производственно-технический комплекс Экотехнопарк «Мирный» (далее – ПТК) по переработке отходов I и II классов опасности. Данный комплекс относится к I категории объектов, оказывающих значительное негативное воздействие на окружающую среду (Постановление Правительства РФ от 31.12.2020 № 2398 (ред. от 18.12.2024) «Об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий»), вовлекающих в производственный оборот вещества и соединения, которые ранее не присутствовали на этой территории, с малоизученным влиянием на фитоценозы.

Корневая система растения поглощает элементы питания из почвенного раствора, который может содержать вещества, оседающие на почву из атмосферы. Часть веществ из атмосферного воздуха может поступать в растения через устьица. Перечень антропогенных факторов, воздействующих на растения, очень широк и многообразен. Характер ответной реакции растений зависит не только от этого воздействия, но и от сложной системы взаимодействия антропогенных и природных факторов. При проведении мониторинга необходимо рассматривать не только компоненты

фитоценозов, но и отдельные растительные виды-индикаторы. Для оценки степени атмосферного загрязнения могут использоваться различные индикаторные свойства лишенобиоты и хвои сосны обыкновенной (*Pinus silvestris* L.) [2, 3].

Мониторинг растительности должен базироваться на информации об источниках загрязнения и загрязняющих веществах, связанных с деятельностью ПТК. Подходы, методы мониторинга атмосферного воздуха и почв на территории, прилегающей к ПТК, рассмотрены в работах [4, 5].

В связи с этим цель работы – разработка системы мониторинга растительности как составной части комплексного экологического мониторинга ПТК, включающей обоснование показателей мониторинга растительности и отдельных видов-индикаторов, регламента наблюдений, расположения пунктов наблюдательной сети (ключевых участков), согласованной с системой мониторинга атмосферного воздуха и почв, обеспечивающей объективной информацией о состоянии растительного покрова в районе создаваемого объекта по утилизации, обезвреживанию и переработке отходов I–II классов опасности в процессе его деятельности.

Объекты и методы исследования

Исследования проводились в Кировской области, находящейся на северо-востоке Европейской территории России, характеризующейся умеренно-холодным континентальным климатом, умеренной влажностью [6].

В соответствии с ботанико-географическим делением Кировская область входит в состав Уральско-Западносибирской провинции Европейской таёжной хвойно-лесной области [7]. По лесорастительному районированию территория обследования относится к зоне хвойных лесов, подзоне южной тайги [8].

В Кировской области в 2006 г. был введён в эксплуатацию объект уничтожения хими-

ческого оружия «Марадыковский». До этого была разработана система государственного экологического контроля и мониторинга [9] и проведено фоновое обследование территории. В 2004–2005 гг. для описания и последующего мониторинга в районе ОУХО было заложено 145 ключевых участков с разными типами растительности, были составлены экологические паспорта участков. В 2006 г. с целью проведения мониторинга растительности из них было выбрано 40 участков в типичных биоценозах, менее подверженных сукцессионным изменениям. В 2019 г. в рамках инженерно-экологических изысканий для строительства ПТК растительность была изучена на 43 участках. В 2024 г. было проведено обследование территории для определения фоновых показателей в природных средах и растительных объектах до начала деятельности ПТК. Изучение состояния растительности проводилось на 9 ключевых участках, в том числе на семи лесных и двух луговых.

При выборе репрезентативных ключевых участков учитывали специфику природных систем в санитарно-защитной зоне (СЗЗ) объекта, характер почвенного покрова, удалённость от источника воздействия – ПТК и розу ветров [4].

Для оценки состояния растительного покрова были применены общие геоботанические методики [10, 11], согласно которым описание растительности проводилось на пробных площадках. В луговых биоценозах размер пробных площадок составлял 10 м × 10 м, в лесных – 20 м × 20 м.

При описании растительности фиксировали следующие показатели: состав и структура фитоценозов, видовое разнообразие, проективное покрытие видов, состояние доминирующих и редких видов. На лесных участках проводилась оценка жизненного (санитарного) состояния основных лесобразующих пород [12]. Вся информация заносилась в экологический паспорт ключевого участка.

Кроме стационарных наблюдений проводились и маршрутные исследования. Маршруты проходили между участками и охватывали все биотопы. При проведении маршрутных исследований обращали внимание на наличие у растений отклонений морфологического характера.

На лесных участках отбирали талломы лишайника гипогимния вздутая (*Hypogymnia physodes* (L.) Nyl.) со ствола сосны и хвою сосны обыкновенной (*P. silvestris*).

Пробы лишайника отбирались за пределами ключевого участка в непосредственной близости от него с коры сосны на высоте 1–1,5 м со всех сторон ствола не менее чем с 10 деревьев и объединялись в одну пробу. Всего было отобрано 6 проб лишайников. Общая масса каждой пробы лишайников, включая субстрат (кора сосны), от 100 до 150 г. Перед отправкой на химико-аналитические исследования талломы лишайника высушивали до воздушно-сухого состояния и отделяли от субстрата (коры сосны). Навеску 10 г упаковывали в бумажный пакет.

Отбор проб хвои сосны также проводился за пределами ключевого участка, но в непосредственной близости от него. Для проведения мониторинговых исследований используется хвоя 2-го года жизни, которая характеризует накопление поллютантов из атмосферного воздуха за один год. Масса пробы 100–150 г. Для химико-аналитических исследований готовилась навеска 7–10 г.

Элементный состав образцов талломов лишайников и хвои сосны определяли атомно-эмиссионным и масс-спектральными методами анализа в соответствии с НСАМ № 499 – АЭС/МС в Аналитическом испытательном центре ФГБУН «Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН» (АСИЦ ИПТМ РАН, г. Черноголовка, Московская обл.).

В настоящей работе анализ состояния растительности проведён по многолетним данным, полученным за период наблюдений с 2004 по 2024 гг.

Результаты и обсуждение

Расположение ключевых участков экологического мониторинга состояния растительности должно основываться на результатах выделения типов растительности (луга, леса) по результатам геоботанического картирования и составления карты растительности, так как различные типы растительных сообществ и составляющие их виды по-разному реагируют на химическое загрязнение, переносимое воздушными массами от источника воздействия.

В СЗЗ объекта уничтожения химического оружия были выделены следующие основные растительные сообщества: леса (еловые, сосновые, смешанные); луга (злаково-разнотравные, разнотравно-злаковые); порослевые древесные сообщества разных стадий сукцессионного восстановления, и составлена карта основных типов растительности [12].

В 2024 г. для проведения фонового обследования было заложено девять ключевых участков, которые выбирали с учётом типа растительности, почв, розы ветров, удаления от объекта потенциального воздействия (ПТК). Поскольку преобладающий тип растительности в районе исследования лесной, семь участков были заложены в лесных фитоценозах и только два – в луговых. Большая часть их расположена к северо-востоку от ранее существовавшего источника выбросов – ОУХО (рис., см. цв. вкладку II).

Луговые участки 037 и 233 заложены на заброшенном поле с относительно богатыми пахотными почвами, на которых в настоящее время сформировался залежный луг. Участок 037 располагается недалеко от автодороги. Участок 233 расположен на узкой полосе луга шириной 35–40 м, заходящей в лесной массив, в направлении преобладающих ветров от ПТК.

Общее проективное покрытие травяно-кустарничкового яруса на лугах достигает 90–95%. Видовое разнообразие луговой растительности небольшое, незначительно превышает 20 видов. На участках широко представлены различные злаки, среди которых доминируют *Dactylis glomerata* L., *Bromopsis inermis* (Leyss.) Holub., виды рода мятлик, а из разнотравья: *Valeriana wolgensis* Kazak., *Filipendula ulmaria* (L.) Maxim., *Filipendula denudata* (J. Presl & C. Presl) Fritsch., *Carex echinata* Murray, *Hypericum perforatum* L., *Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop.

Анализ состояния растительности на ключевых участках свидетельствует о том, что каждый из них имеет свои особенности, обусловленные расположением в луговом массиве. Участок 037 находится в непосредственной близости от автодороги с редким движением легкового автотранспорта (до 50–70 машин в сутки), поэтому испытывает на себе воздействие как природного, так и в некоторой степени техногенного характера. За длительный период наблюдения было выявлено, что на нём всегда доминирующими были виды семейства злаки. Следовательно, фитоценоз на этом участке флуктуационно-устойчивый, характерный для экотопов с мало изменяющимися по годам условиями обитания растений. Расположение ключевого участка 233 ниже по рельефу и в окружении лесного массива обуславливает большую изменчивость видового состава.

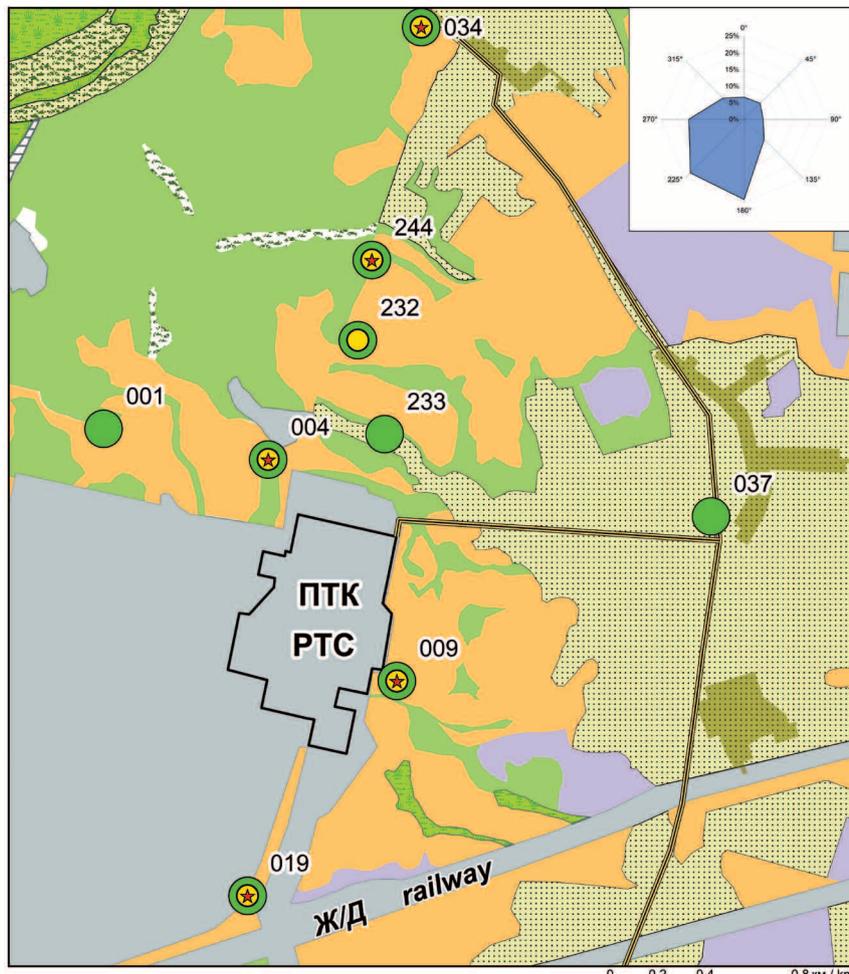
Таким образом, видовой состав лугового фитоценоза изменяется под влиянием как климатических, так и антропогенных факторов. В связи с этим на луговых участках необхо-

димо проводить ежегодный мониторинг с выявлением доминирующих видов и последующим углублённым анализом видового состава с учётом даты описания, особенностей года, жизненного состояния особей, имеющихся данных о сукцессиях, флуктуациях и сезонных изменениях сходных фитоценозов.

Выбор лесных участков был обусловлен не только разным удалением от объекта в направлении преобладающих ветров, но и наличием индикаторных видов.

Большая часть участков (001, 004, 034, 232, 244) находится в смешанных типах леса (табл. 1). Смешанные леса составляют 48,15% от лесопокрытой площади СЗЗ [12] и являются вторичными, то есть представляют собой производный послепожарный или послерубочный вариант еловых лесов. Древесный ярус состоит из *Betula pubescens* Ehrh. или *Betula pendula* Roth с небольшой примесью *Picea × fennica* (Regel.) Kom., *Pinus sylvestris* L., *Populus tremula* L. Сомкнутость древостоя составляет 0,3–0,5. Иногда представлен второй полог, где доминирует *P. fennica*. Сомкнутость второго полога 0,4–0,5; его высота – 5–15 м. В подросте также преобладает *P. fennica*. Ярус подлеска: проективное покрытие (ПП) – 4–15% – состоит преимущественно из *Sorbus aucuparia* L., *Frangula alnus* Mill., изредка представлены *Lonicera xylosteum* L., *Rosa acicularis* Lindl. Травяно-кустарничковый ярус: ПП – 5–40%. В качестве доминантов могут выступать *Vaccinium myrtillus* L., *Oxalis acetosella* L., *Rubus saxatilis* L. Мохово-лишайниковый ярус имеет ПП 1–30%. В нём доминируют *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. или *Polytrichum commune* Hedw.

Два участка были заложены в лесах с преобладанием сосны. Это сосняк зеленомошный (участок 019) и елово-сосновый лес чернично-мёртвопокровный (участок 009). Древостой этих участков представлен *P. sylvestris*, *P. fennica*, *B. pendula*. Сомкнутость крон составляет от 0,2 до 0,4. В подросте отмечены все виды древесного яруса с преобладанием *P. fennica*. Ярус подлеска имеет ПП 1–3%. В его составе доминируют *Padus avium* Mill., *F. alnus*, *S. aucuparia*, *Juniperus communis* L., *L. xylosteum*, присутствует *Daphne mezereum* L. Основными представителями травяно-кустарничкового яруса являются: *V. myrtillus*, *V. vitis-idaea* с ПП до 40%. Мохово-лишайниковый ярус в сосняке зеленомошном может достигать ПП до 90%. Доминантами данного яруса являются – *P. schreberi*, *Dicranum polysetum* Sw., часто встречаются *Hylocomium splendens* (Hedw.) B.



Условные обозначения
 Legend

- | | |
|---------------------------------------|--|
| Тип растительности / Vegetation types | ● Участки обследования растительности
Vegetation survey areas |
| березняки / birch forests | ● Участки отбора проб лишайника
Lichen sampling sites |
| сосняки / pine forests | ★ Участки отбора проб хвои сосны
Pine needle sampling sites |
| ельники / spruce forests | ■ Населённые пункты / populated areas |
| ивняки / willows | □ ПТК / PTC |
| луга / meadows | — Автомодорога / Highway |
| болота / swamps | |
| торфяники / peatlands | |
| вырубки / deforestation | |

Рис. Карта-схема расположения ключевых участков обследования растительности в 2024 г.
 Fig. Map-schematic location of key vegetation survey sites in 2024

Таблица 1 / Table 1

Характеристика древостоя на участках мониторинга
Characteristics of the forest stand at the monitoring sites

№ участка Site No.	Порода Species	Возраст, лет Age, year	Диаметр ствола, см / Diameter, cm					Высота, м Height, m	Состав яруса Layer composition
			2005 год year	2009 год year	2014 год year	2019 год year	2024 год year		
001	С	80	28	29,1	28	28	28	22,5	6БЗСЕ
	Е	50	18,5	19,3	18,5	18,5	18,5	20	
	Б	–	16,8	19,2	16,8	16,8	16,8	25	
004	С	75	24,5	23,6	26,4	26,4	29,2	25	6С4БЕОлс
	Б	65	21,7	21,2	24	24	27,2	25	
	Е	–	–	9,5	12	12	13,8	15	
	Олс	–	–	–	13	13	11	15	
009	Е	75–85	19,5	16,9	14,4	14,4	17,2	24–26	8С1Е1Б
	С	85–95	26,1	31,7	31,7	31,7	31	24–30	
	Б	–	26,1	31,7	31,7	31,7	31	24–26	
019	С	85–95	33,3	31,3	32,5	32,5	26	25–30	10С
034	С	90–110	59,7	44,3	46,4	46,4	47,7	25–28	6БЗС1Е
	Б	–	17,6	15,3	15,3	15,3	15	17–20	
	Е	30–45	17,5	12	13	13	14	18–20	
232	Е	60–80	–	–	–	9,8	20	20	4С4Е2Б
	С	–	–	–	–	24,2	25	20	
	Б	–	–	–	–	21,5	22	20	
244	С	15	–	–	–	–	18	15–18	6Б4С
	Б	–	–	–	–	–	18	15–18	

Примечание: С – сосна, Е – ель, Б – берёза, Олс – ольха серая; «–» – данные отсутствуют.
Note: С – Pinus, Е – Picea, Б – Betula, Олс – Alnus; “–” – no data.

S. G. и P. commune. Присутствуют лишайники: *Cetraria islandica* (L.) Ach., виды рода кладина (*Cladina* sp.).

Расположение участков 009, 019 в непосредственной близости от объекта воздействия обусловило ряд особенностей. На этих участках полностью отсутствовали подрост и подлесок, которые вырубались для улучшения обзора местности с 2010 по 2015 гг.

Существенную роль в устойчивости лесных экосистем играет фитоценотическая структура насаждения. Смешанные насаждения с большим набором видов более устойчивы, чем чистые (не имеющие примеси других пород) [13]. Устойчивость насаждений зависит также от их типа и возрастной структуры. Основным компонентом лесного фитоценоза является древесный ярус. Наиболее значимые характеристики этого яруса приведены в таблице 1.

На участках 004, 232, 244 возраст большинства деревьев не превышает 80 лет. Такие древостои относятся к средневозрастным, у них отмечается ежегодное увеличение высоты и прирост диаметра ствола.

Большинство деревьев на участках 001, 009, 019, 034 имеют возраст 85–95 лет, диаметр ствола в пределах 30 см, высоту – 30 м. Такие древостои относятся к спелым. Ежегодное увеличение высоты и прирост диаметра ствола в таких древостоях незначительны или отсутствуют. Кроме того, на этих участках в 2015 г. были отмечены ветровальные деревья. Видовой состав травяно-кустарничкового яруса на изученных участках практически не изменялся в течение периода наблюдений, что свидетельствует об отсутствии воздействий природного или антропогенного характера [14].

Воздействие атмосферных и почвенных загрязнителей на растения – биохимическое явление, затрагивающее в первую очередь метаболические и физиологические процессы и разрушающее ультрамикроскопические структуры клеток листа [15]. По мере разрушения внутриклеточных структур начинают проявляться внешние, визуально наблюдаемые повреждения и отклонения от нормы у ассимиляционных органов и других частей растений, поэтому оценка санитарного (жиз-

ненного) состояния основных лесообразующих пород является значимым показателем. Оценку состояния древесных пород проводили в соответствии с методикой, приведённой в Постановлении Правительства Российской Федерации от 9 декабря 2020 года № 2047 «Об утверждении Правил санитарной безопасности в лесах» (Приложение 1).

В таблице 2 показаны результаты оценки санитарного состояния видов, произрастающих на ключевых участках. У деревьев, расположенных в непосредственной близости от бывшего ОУХО, наблюдается уменьшение облиственности кроны, её разрежение, что характеризует их состояние как ослабленное (2 балла).

Таким образом, важными для проведения мониторинга на лесных участках будут являться показатели состояния древостоя, которые менее всего подвергаются сукцессионным изменениям: диаметр ствола, количество деревьев и их санитарное состояние, а также видовой состав травяно-кустарничкового яруса. Исследования на участках мониторинга лесной растительности необходимо проводить ежегодно.

Опыт проведения мониторинга показал, что высокую чувствительность к загрязнению воздуха проявляют сосновые леса. Это обуславливает выбор сосны как важнейшего индикатора антропогенного влияния. Интенсивное поверхностное осаждение поллютантов определяет целесообразность использования хвои для биоиндикации и мониторинга атмосферного загрязнения [16]. На основе химического состава хвои может быть выявлен дефицит или избыток элементов и проведена диагностика состояния лесного фитоценоза [2]. По накоплению химических элементов и их соотношению в составе хвои можно выделить территории с разной степенью загрязнения.

Для индикации более длительного техногенного воздействия на состояние атмосферного воздуха широко используются лишайники. Благодаря анатомо-морфологическим и физиологическим особенностям они поглощают из воздуха различные поллютанты и являются чуткими индикаторами промышленных загрязнений [3]. Загрязняющие вещества из атмосферного воздуха могут поступать в лишайники в составе растворов и твёрдых взвешенных частиц [17].

Лишайник гипогимния вздутая (*H. physodes*) доминирует в эпифитном покрове основных лесообразующих пород на изучаемой территории. Его талломы отбирали со стволов сосны обыкновенной на шести ключевых участках, а хвою – на пяти (рис.). Отбор проб талломов лишайника и хвои сосны осуществлялся за пределами ключевого участка, чтобы не нарушать целостность травяного покрова в его пределах.

В непосредственной близости к промплощадке бывшего ОУХО в талломах *H. physodes* выявлено повышенное содержание фосфора и серы относительно более удалённых участков в направлении по розе ветров к северу и к югу от него.

Наблюдается отчётливая пространственная приуроченность к железнодорожной магистрали более высокого содержания в пробах лишайника железа, хрома, ванадия, титана, кобальта, никеля, олова и урана, менее выраженная – меди и мышьяка, концентрации которых постепенно, по мере удаления от железной дороги, снижаются. Аналогичную закономерность выявили в распределении таких элементов как железо, марганец, мышьяк и кобальт в хвое сосны.

При этом в хвое сосны, отобранной в 2024 г., установлено более высокое содержание ванадия, титана, мышьяка, урана и, отчасти, свинца по сравнению с 2019 г. Увеличение

Таблица 2 / Table 2

Санитарное состояние основных лесообразующих пород
Sanitary condition of the main forest-forming species

№ участка Site No.	<i>Pinus sylvestris</i> L.	<i>Picea × fennica</i> (Regel.) Kom.	<i>Betula pubescens</i> Ehrh. <i>Betula pendula</i> Roth
004	1	–	1
009	1	2	2
019	2	–	1
034	2	–	1
232	1	1	–
244	1	–	1
001	1	–	1

Примечание / Note: «–» – данные отсутствуют / no data.

в хвое сосны содержания некоторых тяжёлых металлов и мышьяка, по-видимому, связано с проведением ликвидационных мероприятий (резка металлоконструкций, их перемещение по территории объекта и т. п.).

В то же время отмечено уменьшение содержания фосфора и серы в хвое, что, вероятно, обусловлено прекращением деятельности ОУХО, на котором происходило уничтожение фосфорорганических отравляющих веществ, и ликвидация последствий его деятельности.

Пространственная приуроченность к определённым источникам загрязнений, проявляющаяся в повышении содержания железа, хрома, ванадия, титана, кобальта, никеля, выявленных в талломах лишайника гипогимния вздутая, свидетельствует о длительном периоде поступления загрязняющих веществ от этих источников, а в хвое сосны – за год.

Определение элементного состава образцов талломов лишайника и хвои сосны атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами анализа является информативным, поскольку охватывает максимально возможный перечень элементов, которые могут содержаться в выбросах ПТК. Этот показатель рекомендуется к включению в программу мониторинга и ежегодному определению.

Заключение

Опыт проведения мониторинга растительности на ОУХО позволил выработать рекомендации по организации системы мониторинга растительности на химически опасных объектах.

При перепрофилировании объекта необходимо учитывать состояние растительности до начала деятельности нового предприятия и принимать это состояние как природно-антропогенный фон. Он будет существенно отличаться от естественного фона, но будет объективно отражать влияние на окружающую среду именно этого предприятия. В частности, фоновое обследование растительности в районе строительства ПТК, проведённое в 2024 г., показало, что состояние растительного покрова в районе исследования удовлетворительное; компоненты лесных насаждений имеют нормальное развитие, соответствующее конкретным лесорастительным условиям и возрастному состоянию древостоев, а их санитарное состояние на большинстве участков является хорошим. Некоторое ухудшение состояния отдельных видов деревьев связано с хозяйственной деятельностью человека.

Оценка состояния атмосферного воздуха по биоиндикаторам (лишайники и хвоя сосны) позволила выявить накопление в них ряда элементов, а анализ пространственного распределения повышенных концентраций элементов – определить главные источники воздействия.

Проведённые исследования показали, что травянистая, в частности луговая растительность отличается большей пластичностью во времени. В связи с этим, в таёжно-лесной зоне мониторинг растительности на лесных участках является более информативным, чем на луговых.

Показателем мониторинга на луговых участках будет являться видовой состав с выявлением доминирующих видов и последующим углублённым анализом видового состава с учётом фенологической фазы, особенностей года, жизненного состояния особей, имеющихся данных о сукцессиях, флуктуациях и сезонных изменениях сходных фитоценозов; на лесных участках – видовой состав и состояние древостоя, а также показатели, которые менее всего подвергаются сукцессионным изменениям: диаметр ствола, количество деревьев и их санитарное состояние, а также видовой состав травяно-кустарничкового яруса; у видов-индикаторов загрязнения – элементный состав талломов лишайника гипогимния вздутая и хвои сосны обыкновенной второго года жизни.

Рекомендуемый регламент наблюдений за состоянием растительности – ежегодно один раз в одно и то же время; отбор проб хвои и талломов лишайника необходимо проводить одновременно с наблюдениями за растениями.

При организации мониторинга объекта участки мониторинга растительности следует располагать на разном расстоянии от источников загрязнения с учётом розы ветров и сети мониторинга почв, а также наличия индикаторных видов растений и лишайников.

Выбранные участки являются представительными для наблюдений за состоянием растительности в районе ПТК. При выявлении в талломах лишайников и в хвое загрязняющих компонентов, образующихся в результате деятельности этого объекта, сеть наблюдений необходимо будет расширить в восточном, западном и южном направлениях с учётом наличия видов-индикаторов.

Для вычленения влияния природных факторов (природный фон) необходимо одновременно с проведением наблюдений на территориях, подверженных загрязнению, проводить исследования по этим же показателям

на территориях, не затронутых антропогенным воздействием.

Оценивать пролонгированное действие объекта рекомендуется по изменению концентраций загрязняющих веществ в направлении от источника воздействия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка состояния трансформированных экосистем подзоны южной тайги, методические подходы к их биоремедиации», номер государственной регистрации в ЕГИСУ № 125021402208-5.

Литература

1. Ашихмина Т.Я. Комплексный экологический мониторинг объекта уничтожения химического оружия. Киров: Вятка, 2002. 544 с.

2. Огородникова С.Ю., Домнина Е.А., Пестов С.В. Содержание фосфора в хвое *Pinus sylvestris* L. в условиях аэротехногенного загрязнения // Журн. Сиб. федер. ун-та. Биология. 2022. Т. 15. № 1. С. 107–119. doi: 10.17516/1997-1389-0377

3. Домнина Е.А., Огородникова С.Ю., Пестов С.В., Ашихмина Т.Я. Методы лишеноиндикации в оценке загрязнения атмосферного загрязнения соединениями фосфора // Теоретическая и прикладная экология. 2019. № 4. С. 37–44. doi: 10.25750/1995-4301-2019-4-037-044

4. Ашихмина Т.Я., Кантор Г.Я., Тимонов А.С., Домнина Е.А., Дабах Е.В., Сырчина Н.В., Кондакова Л.В., Кутявина Т.И., Скугорева С.Г., Огородникова С.Ю., Рутман В.В., Кузнецов Д.А. Мониторинг атмосферного воздуха в районе предприятий по утилизации опасных промышленных отходов // Теоретическая и прикладная экология. 2023. № 1. С. 38–46. doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-038-046

5. Дабах Е.В., Ашихмина Т.Я., Кантор Г.Я., Тимонов А.С., Домнина Е.А. Мониторинг почв в районе предприятий по утилизации опасных промышленных отходов // Теоретическая и прикладная экология. 2024. № 1. С. 82–89. doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-038-046

6. География Кировской области. Атлас-книга / под ред. Е.А. Колеватых, А.М. Прокашева, Г.А. Русских. Киров: Кир. обл. тип., 2015. 80 с.

7. Растительность Европейской части СССР / под ред. С.А. Грибовой, Т.И. Исаченко, Е.М. Лавренко. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1980. 429 с.

8. Клирсова В.П. Растительность // Природа Кировской области / Под общ. ред. А.И. Шернина. Киров: Волго-Вят. кн. изд-во, 1966. С. 180–235.

9. Чупис В.Н. Экологический мониторинг объектов уничтожения химического оружия – опыт создания и перспективы развития // Теоретическая и прикладная экология. 2007. № 2. С. 35–41. doi: 10.25750/1995-4301-2007-2-035-41

10. Шенников А.П. Введение в геоботанику. Л.: Изд-во ЛГУ, 1964. 447 с.

11. Ипатов В.С. Описание фитоценоза: Методические рекомендации. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1998. 93 с.

12. Домнина Е.А., Кантор Г.Я. Характеристика растительности в санитарно-защитной зоне объекта уничтожения химического оружия в пос. Мирный Кировской области // Известия СамНЦ РАН. 2016. № 2. С. 80–83.

13. Иванчина Л.А., Залесов С.В. Влияние примеси лиственных пород в составе древостоев ельника зеленомошного на их устойчивость // Успехи современного естествознания. 2017. № 6. С. 61–66.

14. Уланова Н.Г., Каплевский А.А. Мониторинг биоразнообразия ельников Европейской части России после природных и антропогенных «катастроф» // Известия Уфимского научного центра РАН. 2024. № 4. С. 56–61. doi: 10.31040/2222-8349-2024-0-4-56-61

15. Лесные экосистемы и атмосферное загрязнение / под ред. В.А. Алексеева. Л.: Наука, 1990. 200 с.

16. Черненькова Т.В. Методика комплексной оценки состояния лесных биогеоценозов в зоне влияния промышленных предприятий // Пограничные проблемы экологии: сб. научных трудов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. С. 116–127.

17. Елпатьевский П.В. Геохимические исследования аномальных техногеосистем // География и природные ресурсы. 1981. № 4. С. 148–156.

References

1. Ashikhmina T.Ya. Comprehensive environmental monitoring of a chemical weapons destruction facility. Kirov: Vyatka, 2002. 544 p. (in Russian).

2. Ogorodnikova S.Yu., Domnina E.A., Pestov S.V. Content of phosphorus in the needles of *Pinus sylvestris* L. affected by industrial air pollution // J. Sib. Fed. Univ. Biol. 2022. V. 15. No. 1. P. 107–119 (in Russian). doi: 10.17516/1997-1389-0377

3. Domnina E.A., Ogorodnikova S.Yu., Pestov S.V., Ashikhmina T.Ya. Lichenoindication methods for assessing air pollution by phosphorus compounds // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 4. P. 37–44 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-4-037-044

4. Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya., Timonov A.S., Domnina E.A., Dabakh E.V., Syrchina N.V., Kondakova L.V., Kutjavina T.I., Skugoreva S.G., Ogorodnikova S.Yu., Rutman V.V., Kuznetsov D.A. Atmospheric air monitoring in the area of enterprises for the disposal of hazardous industrial waste // Theoretical and Applied Ecology. 2023. No. 1. P. 38–46 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-038-046

5. Dabakh E.V., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya., Timonov A.S., Domnina E.A. Soil monitoring in the area of hazardous industrial waste disposal facilities // Theoretical and Applied Ecology. 2024. No. 1. P. 82–89 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-038-046

6. Geography of the Kirov Region. Atlas-book / Eds. E.A. Kolevatykh, A.M. Prokashev, G.A. Russkikh. Kirov: Kirov Regional Typography, 2015. 80 p. (in Russian).
7. Vegetation of the European part of the USSR / Eds. S.A. Gribova, T.I. Isachenko, E.M. Lavrenko. Leningrad: Nauka, 1980. 429 p. (in Russian).
8. Klirosova V.P. Vegetation // Nature of the Kirov Region / Ed A.I. Shernin. Kirov: Volgo-Vyatka Book Publishing House, 1966. P. 180–235 (in Russian).
9. Chupis V.N. Ecological monitoring of objects of destruction of a chemical weapon experience of creation and prospect for the development // Theoretical and Applied Ecology. 2007. No. 2. P. 35–41 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2007-2-035-41
10. Shennikov A.P. Introduction to Geobotany. Leningrad: Leningrad State University Publishing House, 1964. 447 p. (in Russian)
11. Ipatov V.S. Description of phytocenosis: Methodical recommendations. Sankt-Peterburg: Publishing house of SPbGU, 1998. 93 p. (in Russian).
12. Domnina E.A., Kantor G.Ya. Characteristics of vegetation in the sanitary protective zone of object for chemical weapons destruction in Mirny settlement in Kirov Oblast // Izvestia of RAS SamSC. 2016. No. 2. P. 80–83 (in Russian).
13. Ivanchina L.A., Zalesov S.V. Impact of pine admixtures in green-moss spruce stands composition on their stability // Advances in current natural science. 2016. No. 6. P. 61–66 (in Russian).
14. Ulanova N.G., Kaplevsky A.A. Biodiversity monitoring after natural and anthropogenic “catastrophes” in spruce forests of the European part of Russia // Bulletin of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. 2024. No. 4. P. 56–61 (in Russian). doi: 10.31040/2222-8349-2024-0-4-56-61
15. Forest ecosystems and atmospheric pollution / Ed. V.A. Alekseev. Leningrad: Nauka, 1990. 200 p. (in Russian).
16. Chernenkova T.V. Methodology for a comprehensive assessment of the state of forest biogeocenoses in the zone of influence of industrial enterprises // Border problems of ecology: collection of scientific papers. Sverdlovsk: UNTs AN SSSR, 1986. P. 116–127 (in Russian).
17. Elpatyevsky P.V. Geochemical studies of anomalous technogeosystems // Geography and natural resources. 1981. No. 4. P. 148–156 (in Russian).

Оценка загрязнения приземного слоя атмосферы городской среды

© 2025. Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., г. н. с., зав. лабораторией,
Л. Г. Мальцева³, руководитель отдела, Е. В. Хайданова⁴, заведующая отделом,
Н. В. Сырчина¹, к. х. н., с. н. с., М. Х. Хето¹, аспирант,
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,
³Управление Роспотребнадзора по Кировской области
610027, Россия, г. Киров, ул. Красноармейская, д. 45,
⁴ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Кировской области»
610000, Россия, г. Киров, ул. Свободы, д. 64 А,
e-mail: ecolab2@gmail.com

По фоновым материалам, данным федеральных и региональных докладов о состоянии окружающей среды, результатам собственных исследований сделан анализ состояния атмосферного воздуха на территории города Кирова. Наибольший вклад в загрязнение атмосферного воздуха приходится на предприятия по обеспечению энергией, сбору, обработке и утилизации отходов, производства химических веществ и продукции, а также предприятия растениеводства и животноводства. У 14 хозяйствующих субъектов, осуществляющих деятельность на 26 промышленных площадках, расположенных в северо-западной, западной и юго-западной частях МО «Город Киров», проведена оценка выбросов, установлены ореолы распространения загрязняющих веществ. По данным проведённой инвентаризации стационарных источников и выбросов вредных (загрязняющих) веществ выявлено 107 химических соединения, выбрасываемых в атмосферный воздух городской среды, из них 59 – жидкие и 48 газообразные. По данным 2023–2024 гг. отмечено отсутствие или незначительное покрытие деревьев лишенофлорой на перекрёстках центральных улиц, что свидетельствует о загрязнении атмосферного воздуха городской среды на данных территориях от передвижных источников загрязнения.

Ключевые слова: городская среда, атмосферный воздух, ореолы распространения, загрязняющие вещества, индикаторы загрязнения.

Assessment of pollution of the urban surface layer of the atmosphere

© 2025. Т. Ya. Ashikhmina^{1,2} ORCID: 0000-0003-4919-0047, L. G. Maltseva³ ORCID: 0009-0008-8942-2061,
E. V. Khaidanova⁴ ORCID: 0009-0008-7610-0098, N. V. Syrchina¹ ORCID: 0000-0001-8049-6760,
M. H. Khetov¹ ORCID: 0009-0001-7138-4203,
¹Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
²Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
³Department of Rosпотребнадзор in the Kirov region,
45, Krasnoarmeyskaya St., Kirov, Russia, 610027,
⁴Federal Budgetary Health Maintenance Institution
“Center of Hygiene and Epidemiology in the Kirov region”,
64a, Svobodi St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: ecolab2@gmail.com

Based on stock materials, data from federal and regional reports on the state of the environment, an analysis of the atmospheric air status in the territory of the city of Kirov was made. The largest contribution to atmospheric air pollution is made by enterprises providing energy (31% of emissions), collecting, processing and disposing of waste, manufacturing chemicals and products, as well as crop and livestock enterprises. 14 economic entities operating on 26 industrial sites located in the northwestern, western and southwestern parts of the Municipality “Kirov City” carried out emissions assessment and established areas of pollutants distribution. According to the data of the inventory of stationary sources and emissions of harmful (polluting) substances, we identified 107 chemical compounds emitted into the atmospheric air of the urban environment, 59 of which are liquid and 48 are gaseous. In emissions from stationary sources, the maximum volume is methane, soot (carbon) and ammonia, and from mobile sources – carbon monoxide, nitrogen oxides and non-methane volatile compounds, which include 8 compounds with a specific odor: methanol, ammonia, furfural, acetic acid, formaldehyde, hydrogen sulfide, diethyl ether, dimethylamine. The absence or insignificant covering of trees with lichenoflora at the intersections of central streets was noted according to the data of 2023–2024, which indicates the pollution of urban air in these territories from mobile sources of pollution.

Keywords: urban environment, atmospheric air, distribution areas, pollutants, pollution indicators.

Загрязнение атмосферного воздуха, вызванное интенсивной хозяйственной деятельностью, входит в число важнейших проблем современности. Глобальные масштабы соответствующей проблемы обусловлены разрушительными последствиями, к которым приводит накопление загрязняющих веществ (ЗВ) в воздушной среде. Под влиянием ЗВ изменяется климат, разрушается озоновый слой, снижается биологическое разнообразие и устойчивость природных экологических систем, увеличивается заболеваемость и смертность населения [1–3]. Перечень ЗВ, попадающих в атмосферу в результате антропогенной деятельности, весьма широк. К ЗВ относятся мелкодисперсные твёрдые частицы (пыль, дым), оксиды серы, азота, летучие органические соединения (ЛОС), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), диоксины, угарный газ, соединения тяжёлых металлов (ТМ), микроорганизмы и многие другие компоненты атмосферного воздуха, которые оказывают негативное воздействие на окружающую среду, жизнь и здоровье человека. Загрязняющие вещества повышают риск развития заболеваний органов дыхания, кожи, сердечно-сосудистой, нервной, репродуктивной, опорно-двигательной, выделительной систем [4]. Загрязнение воздуха отражается на здоровье 97% человечества и приводит к сокращению средней продолжительности жизни населения планеты более чем на два года [5].

Особенно страдает от низкого качества воздуха население крупных промышленных центров с высокой концентрацией производства и транспорта на ограниченных территориях [6]. В настоящее время во многих странах, включая Россию, предпринимаются активные действия, направленные на охрану атмосферы от загрязнения. Основные усилия концентрируются на таких направлениях, как разработка правовых основ охраны атмосфер-

ного воздуха, совершенствование системы мониторинга, инвентаризация, нормирование и сокращение объёмов выбросов ЗВ, внедрение более чистых технологий и процессов, сохранение естественных экосистем [7, 8]. Не меньшее природоохранное значение имеют исследования, направленные на оценку рисков и прогнозирование экологических последствий выбросов в атмосферу относительно новых ЗВ – наночастиц, стойких органических соединений и т. п. В соответствии с Распоряжением Правительства РФ от 20 октября 2023 года № 2909-р в настоящее время перечень ЗВ для атмосферного воздуха, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды РФ, включает 293 позиции. Многие из входящих в перечень соединений имеют специфический запах (аммиак, сероводород, метантиол, бензол, стирол, галогенпроизводные углеводородов, спирты, фенолы, эфиры и др.). Накопление соответствующих соединений в атмосферном воздухе приводит к запаховому загрязнению (ЗЗ), вызывающему особый дискомфорт и раздражение населения [9]. Контроль ЗЗ представляет весьма серьёзную проблему, что обусловлено низким порогом восприятия многих запахообразующих веществ (ЗОВ), сложным компонентным составом неприятных запахов, отсутствием необходимой нормативной базы и оборудования для осуществления эффективного и объективного контроля ЗЗ [10].

Весьма перспективным направлением контроля загрязнения воздушной среды может стать пространственное моделирование качества воздуха. Соответствующие модели позволяют анализировать значительные объёмы данных в области экологии и метеорологии (температуру, влажность, скорость ветра, атмосферное давление и др.) для выявления интенсивности переноса, характера транс-

формации и распространения ЗВ, а также определения уровня загрязнения атмосферы в пределах определённых территорий. Создание пространственных моделей позволяет прогнозировать распределение, концентрацию и накопление ЗВ в воздухе конкретных ландшафтов, а также выполнять количественную оценку вклада различных источников в общий уровень загрязнения воздуха в том или ином регионе [11]. Данные об уровне и характере загрязнения воздуха селитебных территорий позволяют прогнозировать риски для здоровья населения и предпринимать необходимые меры для снижения количества выбросов ЗВ и оздоровления экологической обстановки. Сбор и обработка соответствующих данных представляет актуальную и практически значимую задачу.

Целью данного исследования является анализ характера и уровня загрязнения приземного слоя атмосферы городской среды на примере г. Кирова.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования был выбран административный центр Кировской области – г. Киров, являющийся одним из исторических, культурных, промышленных и научных центров Русского севера. Численность населения города в 2024 г. составила 475464 чел., численность населения одноимённого городского округа – 493691 чел. Площадь городской территории – около 800 км². Город расположен в центральной части Кировской области на берегах р. Вятки (природная подзона южной тайги). Климат умеренно континентальный с продолжительной холодной многоснежной зимой и умеренно тёплым летом. Самый тёплый месяц – июль (средняя температура +18,9 °С), самый холодный – январь (средняя температура –11,5 °С). Из-за большого количества промышленных предприятий и жилых строений температура в городе в среднем на 1–3 °С выше температуры окрестностей. Среднегодовое количество осадков – 697 мм. В течение года преобладают юго-западные и южные ветры. Средняя годовая скорость ветра достигает 3–5 м/с.

Основными источниками выбросов ЗВ в атмосферный воздух селитебной территории являются промышленные предприятия (машиностроение и металлообработка, производство резиновых и пластмассовых изделий, металлургия, производство пищевых продуктов, обработка древесины, электроэнергетика,

строительство), автомобильный и железнодорожный транспорт, а также промплощадки крупного агрохолдинга, расположенного в юго-западном направлении от города.

В программу мониторинговых исследований атмосферного воздуха в г. Кирове кроме общепромышленных ЗВ включены четыре специфических соединения: фенол, формальдегид, аммиак и сероводород.

Данные о содержании в воздухе ЗВ представлены по фондовым материалам и экспериментальным данным природоохранных организаций, осуществляющих мониторинг состояния атмосферного воздуха городской территории: Кировский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (наблюдения за состоянием климатических условий и атмосферного воздуха на метеостанции г. Кирова); КОГБУ «Кировский областной центр охраны окружающей среды и природопользования» (наблюдения по определению уровня химического загрязнения атмосферного воздуха на территориях вблизи промышленных предприятий и вдоль транспортных магистралей с использованием стационарного оборудования и передвижной химико-аналитической лаборатории); АИЛЦ ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Кировской области» (определение ЗВ в атмосферном воздухе вблизи санитарно-защитных зон (СЗЗ) предприятий, в жилой застройке, в местах наибольшего обращения граждан в рамках санитарно-гигиенического мониторинга и в местах наибольшего обращения граждан в рамках государственного надзора); Специализированной инспекцией аналитического контроля (СИАК) (контроль за соблюдением нормативов промышленных выбросов в окружающую среду на предприятиях) [12, 13]. Данные о загрязнении атмосферного воздуха вблизи транспортных магистралей, а также на различных техногенных участках городской среды были получены в результате выполнения научных исследований с применением физико-химических методов анализа и методов биоиндикации [13, 14].

Для оценки фонового содержания анализируемых ЗВ в атмосферном воздухе г. Кирова проводился отбор проб воздуха в Заречном парке – вне зоны влияния автотранспортных потоков и промышленных выбросов.

Моделирование рассеивания пахучих ЗВ в атмосферном воздухе с определением зон влияния предприятий и вклада каждого предприятия в потенциальные концентрации ЗВ в расчётных точках, а также моделирование

вероятности обнаружения неспецифического и специфического запаха выполнено ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Кировской области» на основе данных инвентаризации стационарных источников и выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух от 14 хозяйствующих субъектов (26 промплощадок), расположенных в северо-западной, западной и юго-западной частях МО «Город Киров»; разработанной геоинформационной основы проекта, а также метеорологических характеристик и коэффициентов, определяющих условия рассеивания ЗВ в атмосферном воздухе района расположения анализируемых предприятий.

Максимально-разовые и среднегодовые уровни воздействия оценивали на методических принципах, положенных в основу нормативной методики МРР-2017 (Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 06.06.2017 № 273 «Об утверждении методов расчётов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе») и реализованных в программном комплексе оценки загрязнения воздушного бассейна «Эколог» версия 4 (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020612125), имеющем сертификат соответствия требованиям нормативных документов (№ РОСС RU.ВЯ01.Н047). Данный программный комплекс прошёл экспертизу Росгидромета (письмо Росгидромета от 26.05.2020 г. № 140-03382/2020) и получил подтверждение на соответствие Программного комплекса УПРЗА «Эколог» версия 4.60 формулам и алгоритмам расчётов, содержащихся в разделах, утверждённых приказом Минприроды России от 06.06.2017 г. № 273 Методов расчётов рассеивания (МРР) выбросов загрязняющих веществ в атмосферном воздухе (МРР 2017).

Для оценки экспозиции была разработана геоинформационная основа в формате «ГИС Эколог», включающая в себя фрагмент электронной карты МО «Город Киров». При расчёте среднегодовых концентраций ЗВ использовали метео-файл по г. Кирову, подготовленный специалистами Главной географической обсерватории им. А.И. Воейкова (ФГБУ «ГГО»). В соответствии с МРР 2017 значение коэффициента, зависящего от температурной стратификации атмосферы, определяющего условия горизонтального и вертикального рассеивания ЗВ в атмосферном воздухе, принято для Европейской территории РФ и Урала севернее 52° с. ш.

Результаты и обсуждение

Мониторинговые исследования состояния атмосферного воздуха на магистральных улицах и перекрёстках улиц г. Кирова [10–14] не позволили выявить превышение значений ПДК среднесуточного содержания основных ЗВ. Концентрация СО в атмосферном воздухе в течение всего периода наблюдений (2019–2023 гг.) оставалась стабильной. Концентрация Н₂S в атмосферном воздухе варьировала от 0,002 до 0,008 мг/м³. Наиболее высокие значения этого показателя отмечены на перекрёстках улиц Ленина и Профсоюзной, Октябрьского проспекта и ул. Воровского.

Состояние лишенофлоры на деревьях вдоль ул. Ленина ухудшилось по сравнению с 1996 г. Если в 1996 г «лишайниковая пустыня» проявлялась в основном на центральных перекрёстках ул. Ленина и, в особенности, на перекрёстке с ул. Профсоюзной, то в настоящее время она отмечается, за редким исключением, на большинстве деревьев вдоль всей улицы. Отсутствие или незначительное покрытие лишайниками деревьев на перекрёстках центральных улиц свидетельствует о загрязнении атмосферного воздуха.

Анализ содержания примесей в талой снеговой воде (хлоридов, сульфатов, фосфатов, нитратов, натрия, аммония, калия, кальция, железа, взвешенных пылевых частиц) показал, что участки городской территории, расположенные на пониженных участках рельефа, характеризуются повышенным содержанием ЗВ. Самые чистые пробы снега отмечаются в парковых зонах.

По данным государственного доклада «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия в Кировской области в 2023 году» Управления Роспотребнадзора по Кировской области наибольший вклад в загрязнение атмосферного воздуха города вносят обрабатывающие производства, предприятия электроэнергетики, а также автомобильный и железнодорожный транспорт. В 2022 г. при проведении исследований в рамках государственного надзора и производственного контроля в атмосферном воздухе г. Кирова регистрировались превышения гигиенических нормативов по содержанию аммиака, сероводорода, оксида азота, оксида углерода, а в 2023 г. были выявлены превышения гигиенических нормативов по содержанию бутилацетата и этилацетата.

По материалам Регионального доклада «О состоянии окружающей среды Кировской

Таблица 1 / Table 1

Количество выбросов загрязняющих веществ (КВЗВ) в атмосферный воздух г. Кирова от стационарных источников в 2023 г. / The amount of pollutant emissions (APE) into the atmospheric air of Kirov from stationary sources in 2023

Специфические ЗВ Specific pollutants	КВЗВ, т APE, t	Специфические ЗВ Specific pollutants	КВЗВ, т. APE, t
CH ₄	20287	Пыль комбикормовая / Feed dust	11
Сажа (C) / Soot (C)	4560	HCl	10
NH ₃	1759	Фенол / Phenol	9
Пыль неорганическая Inorganic dust	16+1073	Белково-витаминный концентрат (по белку) / Protein-vitamin concen- trate (by protein)	8
Метилбензол / Methylbenzene	258	Mn, MnO ₂	6
Диметилбензол / Dimethylbenzene	217	Гексан / Hexane	6
Бензин нефтяной малосернистый Low-sulfur petroleum gasoline	92	Гидроксиметилбензол Hydroxymethylbenzene	5
Метанол / Methanol	67	Фурфурол / Furfural	5
Ацетон / Acetone	58	Мазутная зола / Fuel oil ash	4
Формальдегид / Formaldehyde	42	H ₂ SO ₄	3
Пропан-2-ол / Propan-2-ol	38	Этиленбензол / Ethenylbenzene	3
Бутилацетат / Butyl acetate	28	HF	3
Этилбензол / Ethylbenzene	28	Бутан / Butane	3
CH ₃ COOH	26	Пропан-1-ол / Propan-1-ol	3
HNO ₃	22	Cl ₂	2
H ₂ S	20	Полиэтен / Polyethylene	2
CCl ₄	13	Диметиламин / Dimethylamine	1
Бензол / Benzene	11	Этоксиэтан / Ethoxyethane	1
Этилацетат / Ethyl acetate	11	Прочие	10,981
Масло минеральное нефтяное Mineral petroleum oil	11	Others	

Таблица 2 / Table 2

Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу г. Кирова от передвижных источников в 2023 г.
Emissions of pollutants into the atmosphere of Kirov from mobile sources in 2023

Загрязняющие вещества Pollutants	Количество выбросов, тыс. т Amount of emissions, thousand t	
	Железнодорожный транспорт Rail transport	Автомобильный транспорт Road transport
Диоксид серы / Sulfur dioxide (SO ₂)	0,000581	0,288787
Оксиды азота (NO _x) в пересчёте на NO ₂ Nitrogen oxides (NO _x) converted to NO ₂	1,149578	13,720929
Неметановые летучие соединения Non-methane volatile compounds	0,134988	8,644902
Оксид углерода(II) / Carbon monoxide (CO)	0,310618	60,690004
Твёрдые частицы в пересчёте на углерод (сажа) Carbon black particulate matter (soot)	0,132956	0,390168
Аммиак / Ammonia (NH ₃)	0,000194	0,298895
Метан / Methane (CH ₄)	0,005225	0,134231
Всего по региону / Total for the region	1,734141	84,167915
Всего по Приволжскому федеральному округу Total for the Volga Federal District	15,335	429,745

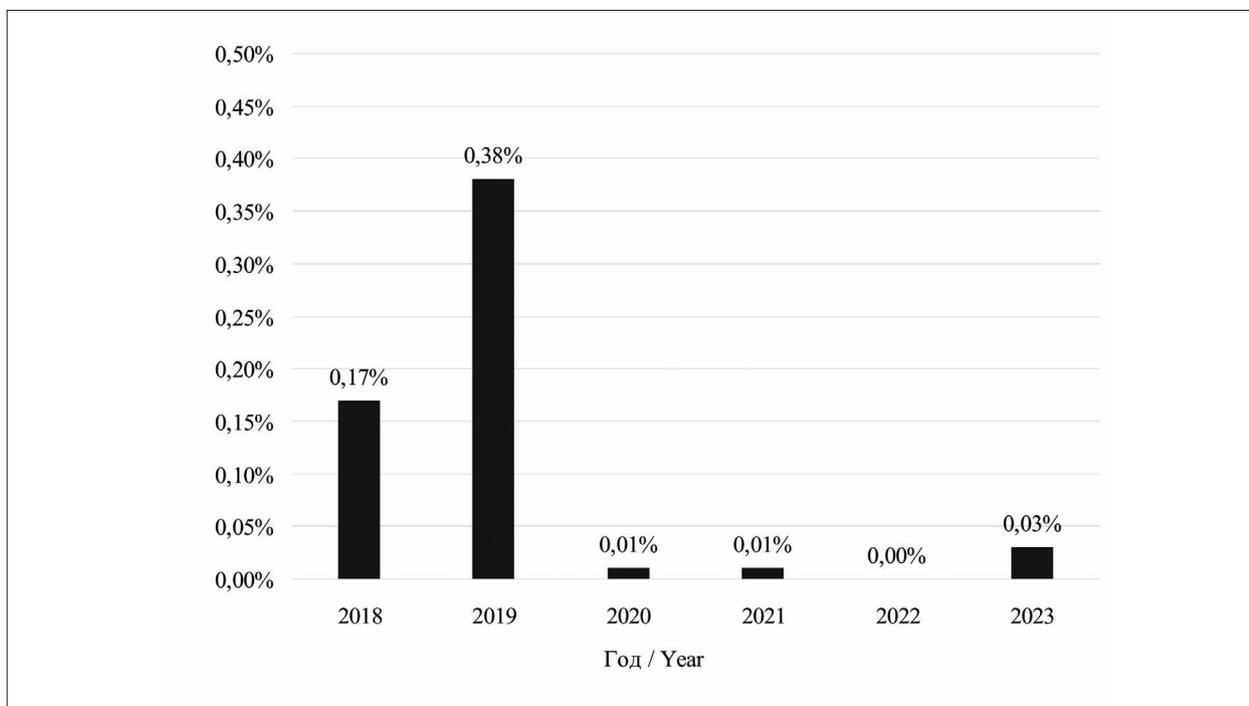


Рис. 1. Доля проб атмосферного воздуха в г. Кирове, не соответствующих гигиеническому нормативу, %
Fig. 1. Proportion of atmospheric air samples in Kirov that do not meet hygienic standards, %

области в 2023 году» в таблицах 1 и 2 представлены данные по выбросам специфических ЗВ от стационарных и передвижных источников.

Анализ данных таблиц 1 и 2 свидетельствует о том, что в выбросах от стационарных источников максимальный объём приходится на метан (20287 т), сажу (углерод) – 4560 т и аммиак – 1759 т, а от передвижных источников на оксид углерода – 60,69 тыс. т, оксиды азота – 13,72 тыс. т и неметановые летучие соединения – 8,64 тыс. т. Многие ЗВ имеют специфический запах (метанол, аммиак, фуран-2-альдегид, этановая кислота, формальдегид, дигидросульфид, этоксиэтан, диметиламин и др.).

В целом в рамках госнадзора на территории жилой застройки г. Кирова ежегодно исследуется 5–8 тыс. проб атмосферного воздуха, из них в 2023 г. к неудовлетворительным по гигиеническому нормативу отнесено 9–10 проб, что в процентном соотношении составляет не более 0,03% (рис. 1).

По данным государственного доклада «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия в Российской Федерации в 2023 году» Кировская область относится к числу субъектов РФ, в которых содержание отдельных ЗВ в атмосферном воздухе городских поселений в 2023 г. превысило 5 ПДК (по содержанию этилацетата).

Мониторинг ЗЗ городской территории имеет большое социальное значение. В последнее время в г. Кирове участились случаи жалоб населения на специфические запахи. Данная проблема становится характерной для многих крупных городов РФ. Факты наличия ЗЗ ряда территорий жилой застройки г. Кирова выявлены такими экологическими службами региона, как Управление Роспотребнадзора по Кировской области, ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Кировской области», Министерство охраны окружающей среды, Центр лабораторного анализа и технических измерений (ЦЛАТИ).

В летний период 2024 г. специалистами ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Кировской области» по заданию Управления Роспотребнадзора в Кировской области были проведены мониторинговые исследования содержания специфических ЗОВ в атмосферном воздухе на территории жилой застройки города в зоне влияния предприятий, выбрасывающих соответствующие ЗВ. В результате лабораторных исследований установлено, что концентрации ЗВ на всех местах отбора проб воздуха были ниже предела обнаружений методик выполнения измерений, а именно: взвешенных веществ – менее 0,15 мг/м³ (при ПДК 0,5 мг/м³), оксида углерода (II) – менее 1,5 мг/м³ (при ПДК 5 мг/м³), диоксида серы – менее 0,03 мг/м³ (при ПДК 0,5 мг/м³), гидроксибензола – менее 0,0018 мг/м³ (при ПДК 0,01 мг/м³),



Рис. 2. Карта-схема расположения предприятий – источников выбросов дурнопахнущих веществ, и расчётных точек для целей моделирования рассеивания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе / **Fig. 2.** Location of enterprises – sources of odoriferous substances emissions, and calculation points for the purpose of modeling the dispersion of pollutants in the atmospheric air

формальдегида – менее $0,0018 \text{ мг/м}^3$ (при ПДК $0,05 \text{ мг/м}^3$), диоксида азота – менее $0,024 \text{ мг/м}^3$ (при ПДК $0,2 \text{ мг/м}^3$). При этом из сотен замеров содержания ЗОВ в местах выявления запаха превышения ПДК установлены лишь в единичных случаях, то есть используемые в обычной практике средства контроля качества атмосферного воздуха являются недостаточными для мониторинга уровня ЗЗ. Это обусловлено тем, что запах формируется не отдельным веществом, а сложной смесью веществ неизвестного состава, присутствующих в смеси в крайне незначительных количествах.

С целью поиска возможного источника запаха и решения данной проблемы ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Кировской области» проведено моделирование рассеивания пахучих ЗВ в атмосферном воздухе с определением зон влияния предприятий и вклада каждого предприятия в потенциальные концентрации ЗВ в расчётных точках, а также моделирование вероятности обнаружения неспецифического и специфического запаха. Моделирование рассеивания в атмосферном воздухе проведено по летним замерам, в связи с тем, что для данного сезона года характерны наибольшие приземные концентрации ЗВ. Выбранные размеры расчётной области, общее количество узлов и шаги расчётной сетки для каждой промплощадки выбирались в соответствии с размерами зоны влияния рассматриваемой совокупности источников выбросов (рис. 2). В целях уточнения уровней

экспозиции дополнительно выбраны расчётные точки по содержанию ЗВ в атмосферном воздухе в 2016–2021 гг.

На первом этапе проведённой ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Кировской области» научно-практической работы выявлено, что в атмосферный воздух с исследуемых промплощадок, по данным инвентаризации стационарных источников и выбросов вредных (загрязняющих) веществ, выбрасывается 107 химических соединений, из них 59 – жидкие и газообразные, 48 – твёрдые (табл. 3).

При анализе 59 жидких/газообразных веществ на наличие запаха в их характеристиках выявлено, что 45 из них имеют запах, 8 – не имеют, по 6 веществам данные о запахе отсутствовали. Определено, что 96,1% суммарных выбросов пахучих веществ (без учёта диоксида серы и диоксида азота) от изученных предприятий формируют 10 веществ (метанол, аммиак, этанол, фурфурол, этановая кислота, диметилсульфид, формальдегид, алканы C12–C19, этилформиат, дигидросульфид) (рис. 3, см. цв. вкладку III).

В «короткий» список веществ для дальнейшей процедуры моделирования рассеивания ЗВ включены 13 приоритетных веществ по критериям «вклад в суммарный валовый выброс веществ, имеющих запах» и/или «характер запаха – резкий неприятный, тошнотворный». Включённые в «короткий» список 13 веществ составляют 93,5% валового выброса веществ, обладающих запахом, от изучаемых предприятий (без учёта диоксида серы

Т. Я. Ашихмина, Л. Г. Мальцева, Е. В. Хайданова, Н. В. Сырчина,
М. Х. Хето «Оценка загрязнения приземного слоя атмосферы
городской среды». С. 72.

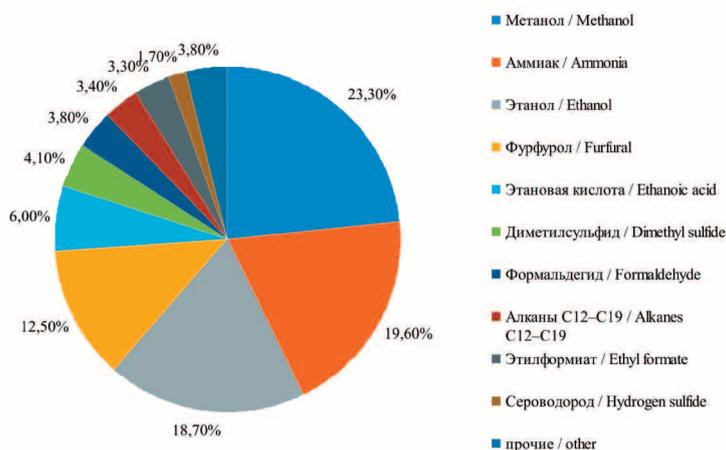


Рис. 3. Вклад в суммарные выбросы пахнущих веществ отдельных химических соединений (без диоксида серы и диоксида азота) / Fig. 3. Contribution to total emissions of odorous substances of selected chemical compounds (excluding sulfur dioxide and nitrogen dioxide)

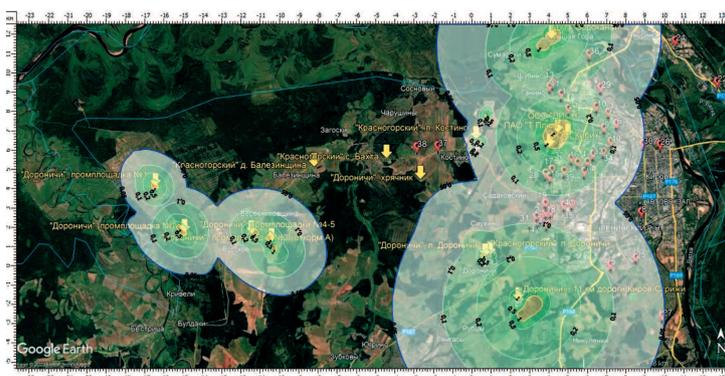


Рис. 4. Пересечение зон влияния выбросов веществ из «короткого списка» от анализируемых источников на фрагменте карты г. Кирова (масштаб 1:100 000) / Fig. 4. Intersection of the zones of emissions effect of the "short list" of substances from the analyzed sources on a fragment of the Kirov map (scale 1:100,000)

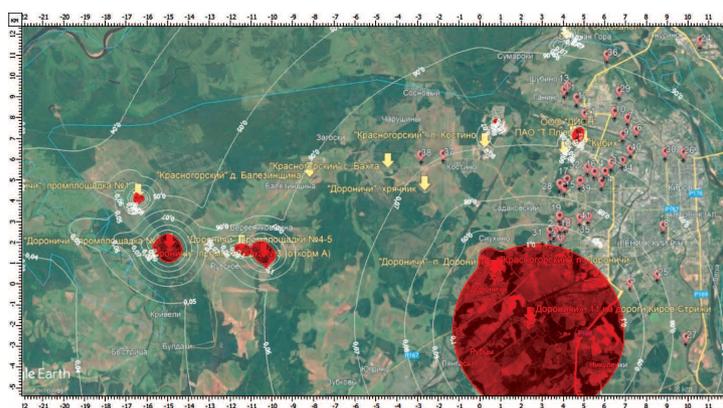


Рис. 5. Вероятность обнаружения неспецифического запаха от суммы веществ из «короткого списка», выбрасываемых источниками, расположенными в юго-западной, западной и северо-западной частях г. Кирова (приемлемое значение = 0,1) (масштаб 1:100 000) / Fig. 5. Probability of detecting a non-specific odor from the sum of "short list" of substances emitted by sources located in the southwestern, western and northwestern parts of Kirov (acceptable value = 0.1) (scale 1:100,000)

Таблица 3 / Table 3

Перечень химических соединений, выбрасываемых в атмосферный воздух с исследуемых промышленных площадок
List of chemical compounds emitted into the atmosphere from the industrial sites under study

№ п/п No.	Загрязняющее вещество / Pollutant		№ п/п No.	Загрязняющее вещество / Pollutant		№ п/п No.	Загрязняющее вещество / Pollutant	
	Код Code	Наименование / Name		Код Code	Наименование / Name		Код Code	Наименование / Name
1	118	TiO ₂	37	931	(Хлорметил)оксиран (Chloromethyl)oxirane	73	2754	Алканы C ₁₂₋₁₉ (в пересчёте на C) Alkanes C ₁₂₋₁₉ (in terms of C)
2	123	Fe ₂ O ₃ (в пересчёте на железо) (in terms of iron)	38	967	Хладон-125 (пентафторэтан) Freon-125 (Pentafluoroethane)	74	2868	Эмульсол / Emulsol
3	143	Mn и его соединения (в пересчёте на MnO ₂) / Mn and its compounds (in terms of MnO ₂)	39	1051	Пропан-2-ол / Propan-2-ol	75	2902	Взвешенные вещества Suspended solids
4	146	CuO (в пересчёте на Cu) (in terms of Cu)	40	1052	Метанол / Methanol	76	2904	Мазутная зола ТЭС (в пересчёте на V) / Fuel oil ash from thermal power plants (in terms of V)
5	150	NaOH	41	1061	Этанол / Ethanol	77	2908	Пыль неорганическая Inorganic dust: 70–20% SiO ₂
6	152	NaCl	42	1069	Гидроксиметилбензол Hydroxymethylbenzene	78	2911	Пыль комбикормовая / Feed dust
7	155	Na ₂ CO ₃	43	1071	Фенол / Phenol	79	2920	Пыль меховая / Fur dust
8	183	Hg	44	1088	Глюкоза / Glucose	80	2924	Полимер 2-метилпроп-2-еной кислоты и метил-2-метилпроп-2-еноат / Polymer of 2-methylprop-2-enoic acid and methyl 2-methylprop-2-enoate
9	203	Cr(VI)	45	1105	Этоксиэтан (диэтиловый эфир) Ethoxyethane (Diethyl Ether)	81	2930	Пыль абразивная / Abrasive dust
10	258	Кальция стеарат / Calcium stearate	46	1206	Бутилпроп-2-еноат Butyl prop-2-enoate	82	2936	Пыль древесная / Wood dust
11	301	NO ₂	47	1240	Этилацетат / Ethyl acetate	83	2938	Пыль желатина / Gelatin dust
12	302	HNO ₃ (по молекуле) / (by molecule)	48	1246	Этилформиаг / Ethyl formate	84	2966	Пыль крахмала / Starch dust
13	303	Аммиак / Ammonia	49	1314	Пропаналь / Propanal	85	2975	Пыль СМС марки «Лотос-М» SMS dust brand "Lotus-M"
14	304	NO	50	1325	Формальдегид / Formaldehyde	86	2977	Пыль талька / Talc dust

№ п/п No.	Загрязняющее вещество / Pollutant		№ п/п No.	Загрязняющее вещество / Pollutant		№ п/п No.	Загрязняющее вещество / Pollutant	
	Код Code	Наименование / Name		Код Code	Наименование / Name		Код Code	Наименование / Name
15	316	HCl	51	1328	Пентандиаль / Pentandial	87	3085	Карбамазепин / Carbamazepine
16	322	Серная кислота (по молекуле H ₂ SO ₄) / Sulfuric acid (by molecule H ₂ SO ₄)	52	1401	Ацетон / Acetone	88	3094	Целлюлоза микрокристаллическая Microcrystalline cellulose
17	323	SiO ₂ аморфный / amorphous	53	1512	Акриловая кислота / Acrylic acid	89	3095	2-гидрокси пропил метил целлюлоза / 2-hydroxypropyl methyl cellulose
18	328	Углерод (сажа) / Carbon (soot)	54	1513	Аскорбиновая кислота / Ascorbic acid	90	3098	Лактобиоза / Lactobiose
19	330	SO ₂	55	1531	Капроновая кислота / Caproic acid	91	3149	Мел (кальций карбонат) Chalk (calcium carbonate)
20	333	H ₂ S	56	1555	CH ₃ COOH	92	3135	Калия оротат / Potassium orotate
21	337	CO	57	1580	Лимонная кислота / Citric acid	93	3183	Магния стеарат / Magnesium Stearate
22	342	HF	58	1707	Диметилсульфид / Dimethyl sulfide	94	3199	Натрий карбоксиметилцеллюлоза Sodium carboxymethylcellulose
23	344	Фториды плохо растворимые Fluorides, poorly soluble	59	1715	Метилмеркаптан / Methyl Mercaptan	95	3228	Полиэтиленгликоль ПЭГ-6000 Polyethylene glycol PEG-6000
24	349	Cl ₂	60	1716	Одорант смесь природных меркаптанов / Odorant mixture of natural mercaptans	96	3342	Карбоновые кислоты C ₁ -C ₆ (по муравьиной кислоте) / Carboxylic acids C1-C6 (by formic acid)
25	403	Гексан / Hexane	61	1728	Этилмеркаптан / Ethyl mercaptan	97	3371	Ципрофлоксацин гидрохлорид Ciprofloxacin hydrochloride
26	410	Метан / Methane	62	1821	N,N-диметилбензиламин N,N-dimethylbenzylamine	98	3381	Амоксициллин тригидрат Amoxicillin trihydrate
27	415	Смесь алканов C ₁ -C ₅ / A mixture of alkanes C ₁ -C ₅	63	1849	Метиламин / Methylamine	99	3623	Поливинилипирролидон Polyvinylpyrrolidone
28	416	Смесь алканов C ₆ -C ₁₀ / A mixture of alkanes C ₆ -C ₁₀	64	2005	Гидразин-гидрат Hydrazine hydrate	100	3656	Дротаверина хлорид Drotaverine chloride
29	501	Пентилены (смесь изомеров) Pentylenes (a mixture of isomers)	65	2155	Амлодипинамалеат / Amlodipine maleate	101	3714	Угольная зола Coal ash (20<SiO ₂ <70)
30	602	Бензол / Benzene	66	2425	Фуфурол / Furfural	102	3721	Пыль муочная / Flour dust

№ п/п No.	Загрязняющее вещество / Pollutant		№ п/п No.	Загрязняющее вещество / Pollutant		№ п/п No.	Загрязняющее вещество / Pollutant	
	Код Code	Наименование / Name		Код Code	Наименование / Name		Код Code	Наименование / Name
31	616	Ксилол (смесь изомеров <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> - isomers) / Xylene (mixture of <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> - isomers)	67	2546	Симвастатин / Simvastatin	103	3749	Пыль каменного угля / Coal dust
32	620	Стирол / Styrene	68	2602	Белково-витаминный концентрат (БВК) (по белку) / Protein-vitamin concentrate (PVC) (by protein)	104	3809	Верапамил / Verapamil
33	621	Толуол / Toluene	69	2603	Микроорганизмы (по общему бактериальному счёту) / Microorganisms (by total bacterial count)	105	3816	Биопаг / Biopag
34	627	Этилбензол / Ethylbenzene	70	2704	Бензин / Petrol	106	3825	Арифон / Arifon
35	703	Бенз(а)пирен / Benz(a)pyrene	71	2732	Керосин / Kerosene	107	3912	Панкреатин / Pancreatine
36	827	Винилхлорид / Vinyl chloride	72	2735	Масло минеральное нефтяное / Mineral petroleum oil			

Таблица 4 / Table 4

«Короткий» список веществ, включённых в исследование по критериям «вклад в суммарный валовый выброс веществ, имеющих запах» и/или «характер запаха – резкий неприятный, тошнотворный»
 “Short” list of substances included in the study according to the criteria “contribution to total gross emission of odorous substances” and/or “odor character – pungent, unpleasant, nauseating”

№	Код Code	Наименование вещества Substance	Вклад в суммарный валовый выброс запаховых веществ, % Contribution to total gross emissions of odorous substances, %	Наличие резкого неприятного, тошнотворного запаха Pungent, unpleasant, nauseating odor
Без учёта диоксида серы и диоксида азота, выбрасываемых Кировской ТЭЦ-4 Excluding sulfur dioxide and nitrogen dioxide emitted by Kirov SNPP-4				
1	1052	Метанол / Methanol	23,3	–
2	303	Аммиак / Ammonia	19,6	+
3	1061	Этанол / Ethanol	18,7	–
4	2425	Фурфурол / Furfural	12,5	–
5	1555	Уксусная кислота / Acetic acid	6,0	+
6	1707	Диметилсульфид / Dimethyl sulfide	3,9	+
7	1325	Формальдегид / Formaldehyde	3,8	+
8	1246	Этилформиат / Ethyl formate	3,3	–
9	333	Сероводород / Hydrogen sulfide	1,7	+
10	1105	Диэтиловый эфир / Diethyl Ether	0,4	+
11	1849	Метиламин / Methylamine	0,3	+
12	1728	Этилмеркаптан / Ethyl mercaptan	0,01	+
13	1715	Метилмеркаптан / Methyl Mercaptan	0,004	+
Итого / Total			93,5	нет данных / no data

Примечание: «+» – присутствует, «–» – отсутствует. / Note: “+” – present, “–” – absent.

и диоксида азота, основная масса которых выбрасывается от «Кировской ТЭЦ-4») (табл. 4).

95,4% вклада в суммарные выбросы 13 приоритетных веществ формируют 3 хозяйствующие субъекта: ООО «ДИОН» – 53,3%; АО «Агрофирма «Дороничи» – 27,6% (промплощадка «Тер. 11 км. автодороги Киров-Стрижи-Оричи» – 19,0%, промплощадки №№1–6 вблизи с. Русское – 7,7%, промплощадка в п. Дороничи – 0,9%); ООО «КИБИХ» – 15,4%. Соответственно, в анализ включены 15 из 26 промплощадок 5 хозяйствующих субъектов, формирующих 99,1% вклада в суммарный выброс веществ из «короткого списка» на изучаемой территории.

По результатам моделирования рассеивания выявлено, что пересечение (объединение) зон влияния выбросов изучаемых пахучих веществ при заданных метеоусловиях отмечается для следующих групп промплощадок ((рис. 4, см. цв. вкладку III):

1 группа промплощадок расположена вблизи с. Русское и включает в себя промплощадки АО «Агрофирма «Дороничи» – репродуктор, доращивание, откорм А, Б, В, биопруды;

2 группа промплощадок расположена в северо-западной, западной и юго-западной частях г. Кирова и включает в себя: животноводческий комплекс АО «Агрофирма «Дороничи», тер. 11 км автодороги Киров-Стрижи-Оричи; АО Агрокомбинат племзавод «Красногорский», животноводческий комплекс в п. Дороничи; производственную базу в п. Дороничи АО «Агрофирма «Дороничи»; ООО «ДИОН»; ООО «КИБИХ»; МУП «Водоканал».

Большое количество выбранных контрольных точек по критерию выбора «максимальная концентрация жалоб населения либо регистрация неудовлетворительных результатов исследований в атмосферном воздухе в 2016–2021 гг.» попадает в зону влияния выбросов второй группы промплощадок (рис. 4).

При анализе территориального распределения вероятности обнаружения неспецифического запаха от суммы приоритетных пахучих веществ в заданных условиях в разрезе расчётных точек выявлено, что наибольшая вероятность обнаружения неспецифического запаха при воздействии суммы пахучих веществ (0,1) отмечается в точках № 31 (ул. Капитана Дорофеева, д. 5), № 1 (ул. Энтузиастов,

д. 15), № 2 (ул. Энтузиастов, д. 60/1), № 42 (сл. Фадино), № 3 (ул. Энтузиастов, д. 62) (рис. 5, см. цв. вкладку III). До 59,0% вклада в вероятность обнаружения неспецифического запаха при воздействии расчётных концентраций вносит диметилсульфид (при этом его расчётные максимально разовые концентрации составляют до 0,03 ПДК_{мр}). На втором месте (до 27,9%) – аммиак при расчётных максимально разовых концентрациях до 0,07 ПДК_{мр}.

При анализе вклада источников выбросов в формирование максимально разовых концентраций, наиболее значимых с точки зрения вероятности обнаружения неспецифического и навязчивого запаха ЗВ на примере отдельных расчётных точек, выявлено, что повышенная концентрация диметилсульфида создаётся в основном источниками промплощадки АО «Агрофирма «Дорони́чи» «Животноводческий комплекс, тер. 11 км автодороги Киров-Стрижи-Оричи» на всей исследуемой территории; а приоритетные источники загрязнения атмосферного воздуха аммиаком различаются в расчётных точках с различной локализацией (к приоритетным в разных частях города могут относиться АО «Агрофирма «Дорони́чи» «Животноводческий комплекс, тер. 11 км автодороги Киров-Стрижи-Оричи», ООО «ДИОН», МУП «Водоканал»).

При этом следует отметить, что промплощадка АО «Агрофирма «Дорони́чи» расположена в 3 км от границы г. Кирова и в 9 км от его центра, а промплощадки ООО «ДИОН» и ООО «КИБИХ» расположены в городской черте на расстоянии 5,7 км от центральной части города. Ореол (шлейф) распространения ЗЗ от промплощадки АО «Агрофирма «Дорони́чи» составляет около 6 км (рис. 4), т. е. не достигает центральной части города.

Следовательно, улучшение ситуации по ЗЗ атмосферного воздуха в городской черте напрямую связано с добросовестностью предприятий-загрязнителей. В настоящее время предприятиями ООО «ДИОН», ООО «КИБИХ», АО «Агрофирма «Дорони́чи» разработаны и реализуются санитарно-противоэпидемические мероприятия, направленные на снижение уровней воздействия на атмосферный воздух, разрабатываются проекты СЗЗ.

Выводы

По материалам проведённых исследований загрязнения приземного слоя атмосферного воздуха в г. Кирове сделаны следующие выводы:

1. Наибольший вклад в загрязнение атмосферы в г. Кирове приходится на предприятия по обеспечению энергией (31% от объёма выбросов), при этом в составе выбросов 50% приходится на оксид углерода и 25% на оксиды азота. На втором месте по выбросам в атмосферный воздух находятся предприятия по сбору, обработке и утилизации отходов, третье место по загрязнению атмосферного воздуха приходится на производство химических веществ и продукции. Существенный выброс ЗВ в атмосферу приходится на предприятия растениеводства и животноводства, где из числа всех ЗВ 41% составляют углеводороды, 29% – оксид углерода.

2. В общем объёме выбросов ЗВ в атмосферу в 2023 г. выбросы от автотранспорта составляли 48,6% и основной объём приходился на оксид углерода, оксиды азота и ЛОС. Несмотря на увеличение количества автомобильного транспорта, общий объём выбросов ЗВ в атмосферный воздух снижается. Во многом это обусловлено использованием двигателей высоких классов Евро-4 и Евро-5 и переходом автотранспорта на газообразное топливо.

3. В атмосферном воздухе г. Кирова в разные годы регистрировались превышения гигиенических нормативов по содержанию аммиака, сероводорода, оксида азота, оксида углерода, бутилацетата и этилацетата. В выбросах от стационарных источников максимальный объём приходился на метан, сажу (углерод) и аммиак, а от передвижных источников – на оксид углерода, оксиды азота и неметановые летучие соединения, в составе которых 8 соединений со специфическим запахом: метанол, аммиак, фурфурол, уксусная кислота, формальдегид, сероводород, диэтиловый эфир, диметиламин.

4. Анализ состояния атмосферного воздуха на магистральных улицах и перекрёстках улиц г. Кирова свидетельствует о том, что из общепромышленных ЗВ и специфических соединений (метана, сероводорода, аммиака) ни по одному из них не было зафиксировано превышения значений ПДК среднесуточного содержания. Однако отмечено, что концентрация сероводорода в атмосферном воздухе городской среды на перекрёстках улиц Ленина и Профсоюзной, Октябрьский проспект и ул. Воровского в отдельные периоды года колебалась от 0,002 до 0,008 мг/м³ (при ПДК 0,008 мг/м³).

5. В сравнении с данными 1996 г., полученными по состоянию лишенофлоры (индикатора атмосферного загрязнения)

в 2023–2024 гг. отмечено незначительное покрытие или полное отсутствие лишайников на деревьях на перекрёстках центральных улиц, что свидетельствует о загрязнении атмосферного воздуха городской среды на данных территориях от передвижных источников загрязнения.

6. Поскольку по результатам моделирования рассеивания ЗВ в атмосферном воздухе г. Кирова наибольший вклад в вероятность обнаружения неспецифического и навязчивого запаха (до 81,7%) вносит диметилсульфид, а расчётные ПДК_{мр} указанного вещества при наличии высокой вероятности обнаружения неспецифического и навязчивого запаха составляют лишь доли ПДК (до 0,03 ПДК_{мр}), необходима разработка комплекса мероприятий, направленных на снижение содержания диметилсульфида в атмосферном воздухе г. Кирова. Основная точка приложения усилий – выбросы ИЗА № 6050 (Биологические пруды) АО «Агрофирма «Дороничи» «Животноводческий комплекс, тер. 11 км автодороги Киров-Стрижи-Оричи».

С целью научного обоснования системы управления качеством атмосферного воздуха с учётом риска возникновения запаха в 2024 г. заключён договор о сотрудничестве Управления Роспотребнадзора по Кировской области и ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Кировской области» с ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора. Экологическими службами региона, а также учёными ВятГУ продолжают исследования загрязнения приземного слоя атмосферы городской среды пылегазовыми выбросами, оценке уровня влияния вредных веществ от автотранспортных потоков на наиболее загруженных перекрёстках г. Кирова и на границах СЗЗ предприятий, проводится лабораторный контроль за загрязнением атмосферного воздуха в городе по актуальным ЗВ в зоне влияния предприятий. По полученным данным планируется разработка программы экологического мониторинга атмосферного воздуха городской среды.

Литература

1. Cichowicz R., Bochenek A.D. Assessing the effects of urban heat islands and air pollution on human quality of life // *Anthropocene*. 2024. V. 46. Article No. 100433. doi: 10.1016/j.ancene.2024.100433
2. Zhang Z., Lin H. Air pollution: a pressing threat to functioning in the older adults // *J. Gerontol. A Biol. Sci. Med. Sci.* 2023. V. 78. No. 12. P. 2307–2308. doi: 10.1093/gerona/glad145

3. Azimi M.N., Rahman M.M. Unveiling the health consequences of air pollution in the world's most polluted nations // *Sci. Rep.* 2024. V. 14. No. 1. Article No. 9856. doi: 10.1038/s41598-024-60786-0

4. Sigsgaard T., Hoffmann B. Assessing the health burden from air pollution // *Science*. 2024. V. 384. No. 6691. P. 33–34. doi: 10.1126/science.abo3801

5. Erum N., Musa K., Sari R.N., Sanusi Z.M., Said J. Quality of governance and urbanization as moderators in the relationship between air quality, inclusive development, and life expectancy // *Air Qual. Atmos. Health*. 2025. doi: 10.1007/s11869-025-01714-7

6. Manisalidis I., Stavropoulou E., Stavropoulos A., Bezirtzoglou E. Environmental and health impacts of air pollution: a review // *Front. Public Health*. 2020. V. 8. Article No. 14. doi: 10.3389/fpubh.2020.00014

7. Seesaard T., Kamjornkittikoon K., Wongchoosuk C. A comprehensive review on advancements in sensors for air pollution applications // *Sci. Total Environ.* 2024. V. 951. Article No. 175696. doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.175696

8. Cheng L., Ye Z., Wei W., Wang K., Wang R., Yang L., Cheng S., Zhang C. Study on the establishment of air pollutant and carbon emission inventory and collaborative emission reduction potential of China's coking industry from 2012 to 2022 // *Sci. Total Environ.* 2024. V. 951. Article No. 175183. doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.175183

9. Сырчина Н.В., Пилип Л.В., Ашихмина Т.Я. Основные подходы к снижению запахового загрязнения окружающей среды предприятиями животноводства (обзор) // *Теоретическая и прикладная экология*. 2024. № 3. С. 6–19. doi: 10.25750/1995-4301-2024-3-006-019

10. Сырчина Н.В., Пилип Л.В., Ашихмина Т.Я. Контроль запахового загрязнения атмосферного воздуха (обзор) // *Теоретическая и прикладная экология*. 2022. № 2. С. 26–34. doi: 10.25750/1995-4301-2022-2-026-034

11. Badawy H. Recent trends in spatial modeling studies of air quality (2010–2023) // *Earth Sci. Inform.* 2025. V. 18. No. 2. Article No. 193. doi: 10.1007/s12145-024-01667-y

12. Абашев Т.Э., Ашихмина Т.Я., Хето М.Х. Сравнительная экологическая оценка техногенного воздействия на воздушный бассейн территории Кировской области // *Теоретическая и прикладная экология*. 2024. № 2. С. 35–47. doi: 10.25750/1995-4301-2024-2-035-047

13. Хето М.Х., Рутман В.В. Содержание загрязняющих веществ в атмосферном воздухе г. Кирова // *Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Материалы XXII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием*. Киров: Вятский государственный университет, 2024. С. 105–108.

14. Рутман В.В., Хето М.Х. Динамика состояния атмосферного воздуха на территории г. Кирова // *Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Материалы XXII Всероссийской*

научно-практической конференции с международным участием. Киров: Вятский государственный университет, 2024. С. 108–113.

References

1. Cichowicz R., Bochenek A.D. Assessing the effects of urban heat islands and air pollution on human quality of life // *Anthropocene*. 2024. V. 46. Article No. 100433. doi: 10.1016/j.ancene.2024.100433
2. Zhang Z., Lin H. Air pollution: a pressing threat to functioning in the older adults // *J. Gerontol. A Biol. Sci. Med. Sci.* 2023. V. 78. No. 12. P. 2307–2308. doi: 10.1093/gerona/glad145
3. Azimi M.N., Rahman M.M. Unveiling the health consequences of air pollution in the world's most polluted nations // *Sci. Rep.* 2024. V. 14. No. 1. Article No. 9856. doi: 10.1038/s41598-024-60786-0
4. Sigsgaard T., Hoffmann B. Assessing the health burden from air pollution // *Science*. 2024. V. 384. No. 6691. P. 33–34. doi: 10.1126/science.abo3801
5. Erum N., Musa K., Sari R.N., Sanusi Z.M., Said J. Quality of governance and urbanization as moderators in the relationship between air quality, inclusive development, and life expectancy // *Air Qual. Atmos. Health*. 2025. doi: 10.1007/s11869-025-01714-7
6. Manisalidis I., Stavropoulou E., Stavropoulos A., Bezirtzoglou E. Environmental and health impacts of air pollution: a review // *Front. Public Health*. 2020. V. 8. Article No. 14. doi: 10.3389/fpubh.2020.00014
7. Seesaard T., Kamjornkittikoon K., Wongchoosuk C. A comprehensive review on advancements in sensors for air pollution applications // *Sci. Total Environ.* 2024. V. 951. Article No. 175696. doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.175696
8. Cheng L., Ye Z., Wei W., Wang K., Wang R., Yang L., Cheng S., Zhang C. Study on the establishment of air pollutant and carbon emission inventory and collaborative emission reduction potential of China's coking industry from 2012 to 2022 // *Sci. Total Environ.* 2024. V. 951. Article No. 175183. doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.175183
9. Syrchina N.V., Pilip L.V., Ashikhmina T.Ya. Basic approaches to reducing odor pollution of the environment by livestock farms (review) // *Theoretical and Applied Ecology*. 2024. No. 3. P. 6–19 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2024-3-006-019
10. Syrchina N.V., Pilip L.V., Ashikhmina T.Ya. Control of odor pollution of atmospheric air (review) // *Theoretical and Applied Ecology*. 2022. No. 2. P. 26–34 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-2-026-034
11. Badawy H. Recent trends in spatial modeling studies of air quality (2010–2023) // *Earth Sci. Inform.* 2025. V. 18. No. 2. Article No. 193. doi: 10.1007/s12145-024-01667-y
12. Abashev T.E., Ashikhmina T.Ya., Kheto M.H. Ecological assessment of technogenic impact on the air basin of the Kirov region // *Theoretical and Applied Ecology*. 2024. No. 2. P. 35–47 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2024-2-035-047
13. Kheto M.H., Rutman V.V. Content of pollutants in Kirov atmospheric air // *Biodiagnostics of the state of natural and natural-technogenic systems: Materialy XXII Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem*. Kirov: Vyatka State University, 2024. P. 105–108 (in Russian).
14. Rutman V.V., Kheto M.H. Air quality dynamics in Kirov // *Biodiagnostics of the state of natural and natural-technogenic systems: Materialy XXII Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem*. Kirov: Vyatka State University, 2024. P. 108–113 (in Russian).

**Оценка экологического состояния таёжных озёр
нефтедобывающего района Западной Сибири
на основе анализа состояния сообществ зообентоса**

© 2025. В. В. Перминова, к. т. н., м. н. с.,
Ю. А. Франк, д. б. н., доцент,
Д. С. Воробьев, д. б. н., доцент,
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 36,
e-mail: pvv@mail.tsu.ru

Выполнены гидроэкологические исследования состояния донных сообществ организмов нефтезагрязнённых озёр на территории Самотлорского нефтяного месторождения. Обследовано 101 озеро, среди которых преобладают водоёмы с органогенными донными отложениями и низкими значениями pH. Концентрации нефтепродуктов в донных отложениях обследованных озёр превышают фоновые значения. Минимальное значение суммарного содержания нефтепродуктов в донных отложениях составило 1,5 г/кг, максимальные значения выше 300 г/кг. В озёрах зафиксировано 12 экологических групп макрозообентоса. Максимальной встречаемостью обладали личинки Chironomidae – 38,0% и малощетинковые черви Oligochaeta – 9,6%. Личинки Chironomidae были доминирующей группой по численности (86%) и биомассе (56%). Средние показатели макрозообентоса составили 328 экз./м² и 1,62 г/м². По состоянию сообществ макрозообентоса, большинство обследованных озёр имеют низкую продуктивность (олиготрофные) и высокий уровень загрязнения (полисапробные, VI класс). По результатам обследования 85% озёр нуждаются в очистке донных отложений от нефти и нефтепродуктов. Полученные данные о состоянии сообщества бентосных беспозвоночных важны для будущих исследований и мониторинга экологического состояния таёжных озёр.

Ключевые слова: бентос, донные сообщества, озеро, донные отложения, нефть, нефтепродукты, мониторинг.

**Assessment of the ecological status of taiga lakes
in the oil-producing region of Western Siberia based
on the zoobenthos analysis**

© 2025. V. V. Perminova ORCID: 0000-0002-5991-9455,
Y. A. Frank ORCID: 0000-0001-6347-4009,
D. S. Vorobiev ORCID: 0000-0003-4397-4406,
National Research Tomsk State University,
36, Lenin Ave., Tomsk, Russia, 634050,
e-mail: pvv@mail.tsu.ru

Hydroecological studies of the state of benthos communities in the oil-polluted lakes situated in the Samotlor oil field were carried out. One hundred and one lakes were examined, among which water bodies with organogenic bottom sediments and low pH values prevail. Oil products' content in the bottom sediments of the examined lakes exceed background values. The minimum value of the total oil product content in the bottom sediments was 1.5 g/kg, the maximum values were above 300 g/kg. Twelve ecological groups of macrozoobenthos were found in bottom sediment samples. Chironomidae larvae (38.0%) and Oligochaeta (9.6%) were the most abundant. Chironomidae larvae were the dominant group in terms of abundance (86%) and biomass (56%). The average macrozoobenthos values were 328 ind./m² and 1.62 g/m². According to the state of macrozoobenthos communities, most of the examined lakes have low sediment productivity (oligotrophic) and high pollution level (polysaprobic, class VI). According to the examination results, most of the lakes (85%) need cleaning of their bottom sediments from oil and petroleum products. We made a conclusion about the long-term, chronic nature of oil pollution of the studied lakes. Poorly soluble oil agglomerates on the bottom of water bodies lose their toxicity and are covered with bottom sediments where bottom invertebrates live, avoiding direct contact with oil pollution. The obtained data on the state of the benthic invertebrate communities are important for future research and monitoring of the ecological status of taiga lakes.

Keywords: benthos, bottom communities, lake, bottom sediments, oil, oil products, monitoring.

Ханты-Мансийский автономный округ – Югра (ХМАО-Югра) – один из крупнейших центров добычи углеводородного сырья на территории Западной Сибири. По данным ежегодного мониторинга в 2019 г. в 28,3% проб донных отложений поверхностных водоёмов региона содержание нефтепродуктов (НП) соответствовало категории «область нарастающего угнетения донной экосистемы», в 8% проб выявлено резкое угнетение донной экосистемы при концентрации НП более 500 мг/кг [1]. Больше всего таких случаев отмечается на давно разрабатываемых месторождениях с повышенными показателями аварийности на трубопроводных системах. Как известно, сопутствующее загрязнение водоёмов в зонах интенсивной добычи нефти приводит к деградации биоценозов [2]. Наиболее подвержены техногенному воздействию внутриболотные озёра, которые не имеют разгрузки в водотоки. Загрязнители, попавшие в водоёмы, концентрируются в донных отложениях, которые становятся источником вторичного загрязнения водных масс [3]. Нефтяное загрязнение оказывает влияние на все группы пресноводных организмов, особенно на макрозообентос, ввиду их стационарности и сравнительно высокой продолжительности жизни [4].

Целью данной работы являлось изучение сообществ зообентоса в условиях нефтяного загрязнения и оценка экологического состояния нефтезагрязнённых таёжных озёр на основании анализа состава и структуры зообентоса.

Объекты и методы исследования

Обследованная группа озёр, состоящая из 101 водного объекта, находится в междуречье р. Вах и р. Ватинский Еган. Здесь преобладают малые озёра площадью менее 5 км². Глубины этих озёр обычно невелики и не превышают 1,5 м. Дно этих озёр выложено отложениями торфа. Донные торфяные отложения подстилаются преимущественно суглинками и супесями. В Нижневартовском районе большинство малых внутриболотных озёр являются бессточными, а средние и крупные озёра имеют сток [5].

Объектами исследования являлись озёра без названия, загрязнённые нефтью и НП (101 озеро), расположенные на территории производственной деятельности нефтедобывающей компании. Отбор проб донных отложений проводили согласно ГОСТ 17.1.5.01-80. В пробах донных отложений определяли массовую кон-

центрацию НП и содержание органического вещества, а также проводили гидробиологический анализ состояния донных сообществ. Места расположения участков опробования донных отложений определяли исходя из морфологических особенностей каждого водного объекта и локализации видимых загрязнений. Всего отобрано 487 проб донных отложений и 481 проба зообентоса. Суммарное содержание НП определяли методом инфракрасной спектрофотометрии по ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Для определения типа донных отложений проанализировано содержание органического вещества гравиметрическим методом (потери массы при прокаливании) в соответствии с ГОСТ 27800-93.

Для взятия проб зообентоса использовали дночерпатель системы Петерсена с площадью захвата 0,0125 м². Для устранения возможной ошибки, связанной с неоднородностью распределения гидробионтов, каждая проба зообентоса на одном участке включает содержимое двух-четырёх дночерпателей. Взятую пробу отмывали от мелких фракций ила в промывочном мешке, изготовленном из мельничного газа № 28. Камеральную обработку выполняли в соответствии с общепринятыми методами [6].

К макрозообентосу отнесли организмы, обитающие на поверхности донного грунта (эпибентос) или в его толще (эндобентос), размерами более 1 мм. Для оценки качества донных отложений и воды использовали следующие показатели: численность и биомасса животных (в пересчёте на 1 м²); число таксонов (экологических групп) бентосных организмов; с целью оценки качества вод по гидробиологическим показателям согласно ГОСТ 17.1.3.07-82 рассчитывали индекс удельного биотического разнообразия по формуле Шеннона и олигохетный индекс Гуднайта и Уитлея [7, 8].

Статистическую обработку полученных данных проводили по общепринятым методикам [9]. Проверку нормальности распределения проводили с помощью статистики Колмагорова-Смирнова. При анализе данных вычисляли коэффициенты корреляции Спирмена, применяли непараметрические методы. Статистическую обработку данных проводили в программе Statistica 10.

Результаты и обсуждение

Среди обследованных водных объектов преобладают озёра с органогенными донны-

ми отложениями (84% проб с содержанием органического вещества 60–100%), кислой и слабокислой реакцией рН донных отложений (преимущественно в диапазоне 4,2–6,0). В проанализированных пробах донных отложений минимальное значение суммарного содержания НП 1,5 г/кг зафиксировано в одной из проб, отобранных из озера № 72, максимальные значения выше 330 г/кг – в единичных пробах из озёр № 22 и № 99. Среднее содержание НП во всех отобранных пробах донных отложений составило 29,4 г/кг, а в пробах донных отложений, в которых обнаружен зообентос, – 24,6 г/кг. В донных отложениях 30% озёр обнаружены скопления нефтяных битумов, которые, как известно, нерастворимы в воде. При планировании исследования предполагалось, что для оценки влияния НП на донные сообщества все исследованные озёра можно будет разделить на 4-е группы в соответствии с разработанным нормативом ПДУ содержания нефти и НП в донных отложениях поверхностных вод для территории ХМАО [10]. Результаты анализа концентраций нефти и НП в донных отложениях обследованных озёр показали, что даже минимальные концентрации значительно превышают текущий допустимый уровень, который составляет 0,02 г/кг. Следовательно, все водные объекты соответствуют экстремально загрязнённым озёрам с содержанием нефти и НП более 0,5 г/кг, в которых должно наблюдаться резкое угнетение донных сообществ.

Макрозообентос, обнаруженный в 77 водных объектах из 101, представлен беспозвоночными следующих таксономических групп: комары-звонцы сем. Chironomidae, комары-мокрецы сем. Ceratopogonidae, комары толстохоботные сем. Chaoboridae, ручейники отр. Trichoptera, малощетинковые черви кл. Oligochaeta и круглые черви кл. Nematoda, моллюски двустворчатые кл. Bivalvia и брюхоногие кл. Gastropoda, водяные клещи гр. Hydracarina, подёнки отр. Ephemeroptera, веснянки отр. Plecoptera и стрекозы отр. Odonata. По результатам обработки проб, средние количественные показатели макрозообентоса во всех обследованных озёрах с органогенными донными отложениями составили 328 экз./м² и 1,62 г/м². Из 12 экологических групп макрозообентоса, встреченных в органогенных донных отложениях обследованных озёр, наибольшей встречаемостью в 38,0% проб характеризовались личинки комаров-звонцов, олигохеты – 9,6% проб и личинки хаборусов – 5,9% проб. Остальные экологи-

ческие группы зообентоса встречались намного реже: стрекозы – в 3,5% проб, нематоды – в 2,2% проб, двустворчатые моллюски – в 1,7% проб. По количественным показателям лидирующие позиции занимали личинки хирономид 86% численности (290±50 экз./м²) и 56% биомассы (920±220 мг/м²), значителен вклад личинок стрекоз (33% биомассы, 550±230 мг/м²). Таким образом, биомасса донных беспозвоночных всех обследованных озёр на 89% сформирована двумя группами макрозообентоса: личинками комаров-звонцов и стрекоз, а остальные организмы вносят минимальный вклад в показатели численности и биомассы. По гидробиологическим показателям большинство обследованных озёр относится к водоёмам с низкой продуктивностью (олиготрофные) и высоким уровнем загрязнения (полисапробным, VI класс) [11].

Для оценки влияния нефтезагрязнения на развитие донных сообществ проведён корреляционный анализ между биологическими показателями, такими как число таксонов макрозообентоса, численность и биомасса (общие показатели и отдельных таксонов) и содержанием нефти и НП в донных отложениях различных типов. Достоверной связи между содержанием углеводородов нефти в донных отложениях и количественными показателями зообентоса не обнаружено. Полученные результаты подтверждаются в некоторых других исследованиях [12–14]. Данный факт может указывать на хронический характер нефтяного загрязнения группы озёр. Как известно, с течением времени остаточные НП в донных отложениях становятся менее токсичными или превращаются в нетоксичную органику нефти, которая может вызывать увеличение количественных показателей бентоса [12].

Распределение содержания нефти и НП в 487 пробах донных отложениях не соответствует нормальному, медиана 12128 мг/кг значительно меньше среднего арифметического значения 29407 мг/кг, что косвенно подтверждает влияние техногенных факторов на формирование химического состава загрязнения озёр. Не обнаружена достоверная зависимость между содержанием углеводородов нефти и содержанием органического вещества в донных отложениях, которая характерна для фоновых озёр Западной Сибири, удалённых от источников загрязнения [15]. Данный результат также подтверждает антропогенное происхождение нефтяного загрязнения и может свидетельствовать о

схожести условий, при которых происходило загрязнение исследованной группы озёр.

В пробах с концентрацией НП свыше 280 г/кг бентос не обнаружен. Комары-звонцы отмечены в пробах при максимальном содержании углеводородов нефти до 200 г/кг, олигохеты – 249,2 г/кг. Стоит отметить, что *Bivalvia* и *Gastropoda* в одних и тех же пробах не встречены, однако статистически не подтверждена разница между содержанием НП в донных отложениях проб, в которых обнаружены моллюски различных классов. Брюхоногие моллюски обнаружены в пробах с диапазоном содержания нефти и НП 6,1–62,4 г/кг (рН более 5,0), двустворчатые моллюски – при рН более 5,0 и содержанием углеводородов нефти в диапазоне 7,2–70,9 г/кг.

Наиболее чувствительными индикаторами экологического состояния водных объектов являются личинки насекомых (ручейников, подёнок, хирономид, веснянок). Единично представители отр. *Trichoptera* обнаружены в 4-х пробах органогенных донных отложений с рН менее 5,0, при содержании НП от 5,3 до 17,2 г/кг. Подёнки и веснянки также встречены в единичных пробах органогенных донных отложений при содержании НП 3,2–14,2 г/кг и с рН менее 5,0. Широкий диапазон концентраций НП в пробах донных отложений, где были обнаружены олигосапробы, можно объяснить также особенностью залегания нефтяных загрязнений на дне водных объектов. Агломераты, в том числе и битумы, углеводородов нефти на поверхности донных отложений расположены не сплошным слоем, а мозаично. Загрязнённые участки дна с течением времени покрываются наносами и преобразовываются в погребённые слои нефтезагрязнённых донных отложений. Без механического воздействия, то есть в состоянии покоя, нефть и НП в погребённых слоях донных отложений являются малотоксичными настолько, что даже чувствительные беспозвоночные могут заселять покрывающий слой донных отложений.

Среди водных объектов озеро № 28 было комплексно исследовано ранее в 2017 и в 2018 гг. в рамках опытно-промышленных испытаний технологии очистки воды и донных отложений водоёмов от нефти и НП. Особенности применённой флотационной технологии и ключевые результаты изложены в соответствующем материале [16]. При первичном обследовании в 2017 г. дно озера № 28 было неравномерно загрязнено НП, минимальная концентрация НП составила 2,2 г/кг, рекордно

высокое значение – 342 г/кг, среднее содержание НП в донных отложениях озера – 102 г/кг. На всех обследованных участках водного объекта в пробах донных отложений бентос обнаружен не был. Озеро № 28 характеризовалось очень низким классом трофности донных ценозов по шкале Китаева (α -олиготрофный класс) и очень низким качеством донных отложений, что обусловлено сильным нефтяным загрязнением – VI класс качества (очень грязные).

В 2018 г. провели очистку водоёма от НП, в результате которой итоговая концентрация НП в донных отложениях в среднем по озеру составила 2 г/кг, при нормативе остаточного содержания нефти и НП в донных отложениях после проведения восстановительных работ на водных объектах ХМАО– Югры 4 г/кг [17].

Повторный (контрольный) отбор проб провели непосредственно после завершения очистных работ. Бентос был обнаружен только в литоральной зоне озера. Установлено, что продуктивность озера № 28 формируется за счёт фитофильных групп бентоса (доминанты – личинки стрекоз), развивающихся в прибрежной и мелководной зоне. Средняя численность организмов составила 960 экз./м², биомасса 5,9 г/м². Донные ценозы охарактеризованы как загрязнённые, отнесены к IV классу чистоты.

Мониторинг состояния донной экосистемы озера № 28 состоялся в 2019 г. По результатам обследования 5-и станций содержание НП в донных отложениях составило в среднем 5,4 г/кг, что превышает установленный норматив в 4,0 г/кг для органогенных донных отложений. Таким образом, в 2019 г. зафиксирован факт вторичного загрязнения озера № 28. Предположительно, в процессе сезонного подъёма уровня воды НП поступали из прибрежной зоны, не подвергавшейся очистке. На 2-х станциях из 5-и отмечены организмы бентоса – олигохеты численностью 240 экз./м² с биомассой 0,4 г/м² в профундальной части озера, где ранее бентос не фиксировался. В береговой зоне обнаружены личинки хирономид, подёнок, хелеид, стрекоз, ручейников, жуков-плавунцов, свободноживущие нематоды и двустворчатые моллюски. Трофность озера – очень низкая (α -олиготрофный класс), интегральный класс чистоты донных отложений – III–IV, мезосапробная (умеренно загрязнённая). Таким образом, за 12 месяцев после очистки донных отложений от нефти и НП флотационной технологией произошла смена трофического статуса озера.

Заключение

Обследована группа озёр на территории Саяно-Алтайского нефтяного месторождения, загрязнённых нефтью и НП вследствие нахождения водных объектов на территории активной добычи нефти. По содержанию нефти и НП в донных отложениях все обследованные озёра относятся к категории экстремально загрязнённых. В пробах донных отложений обнаружены представители 12 экологических групп макрозообентоса. По состоянию бентосных сообществ, большинство обследованных озёр относится к водоёмам с низкой продуктивностью донных отложений (олиготрофные) и высоким уровнем загрязнения (полисапробным, VI класс). Показатели зообентоса не коррелируют с содержанием углеводородов нефти в донных отложениях. Олигосапробы, такие как ручейники, подёнки и веснянки, обнаружены в пробах донных отложений с содержанием углеводородов нефти до 17,2 г/кг. Сделан вывод о продолжительном, хроническом характере нефтяного загрязнения озёр, при котором малорастворимые агломераты нефти на дне водных объектов теряют токсичность, а также покрываются наносами донных отложений, в которых обитают донные беспозвоночные, избегая прямого соприкосновения с нефтезагрязнением. Под длительным воздействием НП донные беспозвоночные сформировали устойчивые сообщества, характеризующиеся однообразным видовым составом толерантных организмов (олигохетно-хириномидный комплекс), низкими значениями численности и биомассы.

Проведён мониторинг процесса восстановления бентофауны озера № 28 после очистки донных отложений от нефтезагрязнений, состоявшийся спустя 12 месяцев после проведения работ. Количественный анализ проб донных отложений показал небольшое превышение допустимых значений содержания нефти и НП (1,4 ПДК), что свидетельствует о факте вторичного загрязнения водного объекта. Отмечена положительная динамика развития организмов бентоса, что отражается на биоразнообразии и биоиндикационных интегральных показателях: 2017 год – VI класс (очень грязные), 2018 год – IV класс чистоты (загрязнённые), 2019 год – III–IV класс (умеренно загрязнённые).

По результатам обследования 85% озёр нуждаются в очистке донных отложений от нефти и НП. Проведённый мониторинг состояния сообществ макрозообентоса водных

объектов с учётом полученных данных в качестве «отправной точки» позволит отследить процесс восстановления их экосистем.

Литература

1. Доклад об экологической ситуации в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре в 2019 году [Электронный ресурс] <https://prirodnadzor.admhmao.ru/doklady-i-otchyety/doklad-ob-ekologicheskoy-situatsii-v-khanty-mansiyskom-avtonomnom-okruge-yugre/4372185/2019-god-/> (Дата обращения: 01.02.2022).
2. Воробьев Д.С. Влияние нефти и нефтепродуктов на макрозообентос // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 3. С. 42–45.
3. Закруткин В.Е., Гибков Е.В., Решетняк О.С., Решетняк В.Н. Донные отложения как индикатор первичного и источник вторичного загрязнения речных вод углепромышленных территорий Восточного Донбасса // Известия РАН. Серия географическая. 2020. Т. 84. № 2. С. 259–271. doi: 10.31857/S2587556620020168
4. Безматерных Д.М. Зообентос как индикатор экологического состояния водных экосистем Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. 87 с. doi: 10.13140/RG.2.1.2432.7207.
5. Лёзин В.А., Тюлькова Л.А. Озёра Среднего Приобья. Тюмень: Тюменский государственный университет, 1994. 288 с.
6. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений / Под ред. В.А. Абакумова. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 239 с.
7. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоёмов / Под ред. Ф.Д. Мордухая-Болтовского. М.: Наука, 1975. 240 с.
8. Макрушин А.В. Биологический анализ качества вод. Л.: ЗИН АН СССР, 1974. 60 с.
9. Шитиков В.К., Розенберг Г.С., Зинченко Т.Д. Количественная гидроэкология: методы, критерии, решения. Кн. 1. М.: Наука, 2005. 337 с.
10. Состояние донных отложений в границах лицензионных участков [Электронный ресурс] <https://prirodnadzor.admhmao.ru/sostoyanie-okruzhayushchey-sredy/poverkhnostnye-vodnye-obekty/donnyetotlozheniya/131966/sostoyanie-donnykh-otlozheniy-v-granitsakh-litsenzyonnykh-uchastkov/> (Дата обращения: 01.02.2022).
11. Китаев С.П. Экологические основы биопродуктивности озёр разных природных зон. М.: Наука, 1984. 207 с.
12. Рузанова А.И., Воробьев Д.С. Трансформация донных сообществ в условиях нефтяного загрязнения // Экология пойм сибирских рек и Арктики / Под ред. В.В. Зуева. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. С. 71–78.
13. Михайлова Л.В., Кудрявцев А.А., Абдуллина Г.Х., Бондарь М.С., Голова В.Г., Князева Н.С., Кова-

ленко А.И., Сидорова М.И., Ядуванкина М.А. Влияние нефтяного загрязнения на состояние озёрных экосистем Ханты-Мансийского автономного округа // Вестник рыбохозяйственной науки. 2017. Т. 4. № 4 (16). С. 56–86.

14. Us lamin D.V., Aleshina O.A., Gashev S.N., Grado va A.V. Characteristics of the species composition and structure of macrozoobenthos in taiga lakes in oil-producing regions in western Siberia // *Inland Water Biol.* 2019. No. 12 P. 306–316. doi: 10.1134/S1995082919030179

15. Паничева Л.П., Кремлева Т.А., Волкова С.С. Аккумуляция нефтепродуктов донными отложениями в фоновых водоёмах западной Сибири // Вестник ТюмГУ. Сер.: Экология. 2013. № 12. С. 204–211.

16. Frank Y.A., Vorobiev D.S., Merzlyakov O.E., Sataev F.R., Trifonov A.A., Kopylov E.O., Stryuk K.V., Kalinovskaya E.A., Gronskiy S.V., Chibrikov O.V., Perminova V.V., Branevskiy Y.V., Kulizhskiy S.P., Hunter T.S. Cleaning of oil-polluted bottom sediments of the boreal lake, Samotlor oil field, North Russia: case report // *Water Sci. Technol.* 2020. V. 82. No. 12. P. 3062–3073. doi: 10.2166/wst.2020.555

17. Постановление Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры № 432-п от 23.11.2018 О нормативе “Допустимое остаточное содержание нефти и нефтепродуктов в донных отложениях после проведения восстановительных работ на водных объектах Ханты-Мансийского автономного округа – Югры” [Электронный ресурс] <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/8600201811300004> (Дата обращения: 01.02.2022).

References

1. Report on the environmental situation in the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug – Yugra in 2019 [Internet resource] <https://prirodnadzor.admhmao.ru/doklady-i-otchyety/doklad-ob-ekologicheskoy-situatsii-v-khanty-mansiyskom-avtonomnom-okruge-yugre/4372185/2019-god-/> (Accessed: 01.02.2022) (in Russian).

2. Vorobiev D.S. Influence of oil and oil products on macrozoobenthos // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University.* 2006. V. 309. No. 3. P. 42–45 (in Russian).

3. Zakrutkin V.E., Gibkov E.V., Reshetnyak O.S., Reshetnyak V.N. River sediments as river waters’ primary pollution indicator and secondary pollution source in East Donbass coal-mining areas // *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Geograficheskaya.* 2020. V. 84. No. 2. P. 259–271 (in Russian). doi: 10.31857/S2587556620020168

4. Bezmaternykh D.M. Zoobentos as an indicator of water ecosystems state in Western Siberia. Novosibirsk: Izdatelstvo SO RAN, 2007. 87 p. (in Russian). doi: 10.13140/RG.2.1.2432.7207

5. Lezin V.A., Tyulkova L.A. Lakes of the Middle Ob region. Tyumen: Tyumenskiy gosudarstvennyy universitet, 1994. 288 p. (in Russian).

6. Guidelines on methods for hydrobiological analysis of surface waters and bottom sediments / Ed. V.A. Abakumov. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1983. 239 p. (in Russian).

7. Methodology for studying biogeocenoses of inland water bodies / Ed. F.D. Mordukhay-Boltovskiy. Moskva: Nauka, 1984. 207 p. (in Russian).

8. Makrushin A.V. Biological water quality analysis. Leningrad: ZIN AN USSR, 1974. 60 p. (in Russian).

9. Shitikov V.K., Rosenberg G.S., Zinchenko T.D. Quantitative hydroecology: methods, criteria, solutions. V. 1. Moskva: Nauka, 2005. 281 p. (in Russian)

10. The state of bottom sediments within the licensed areas [Internet resource] <https://prirodnadzor.admhmao.ru/sostoyanie-okruzhayushchey-sredy/poverkhnostnye-vodnye-obekty/donnye-otlozheniya/131966/sostoyanie-donnykh-otlozheniy-v-granitsakh-litsenzionnykh-uchastkov> (Accessed: 01.02.2022).

11. Kitaev S.P. Ecological bases of bioproductivity of lakes of different natural zones. Moskva: Nauka, 1984. 207 p. (in Russian).

12. Ruzanova A.I., Vorobev D.S. Transformation of benthic communities in conditions of oil pollution // *Ecology of floodplains of Siberian rivers and the Arctic* / Ed. V.V. Zuev. Novosibirsk: Izdatelstvo SO RAN, 1999. P. 71–78 (in Russian).

13. Mikhaylova L.V., Kudryavtsev A.A., Abdullina G.Kh., Bondar M.S., Golova V.G., Knyazeva N.S., Kovalenko A.I., Sidorova M.I., Yaduvankina M.A. Impact of oil pollution on the state of lake ecosystems of Khanty-Mansi Autonomous okrug // *Vestnik rybkhozyaystvennoy nauki.* 2017. V. 4. No. 4 (16). P. 56–86 (in Russian).

14. Us lamin D.V., Aleshina O.A., Gashev S.N., Grado va A.V. Characteristics of the species composition and structure of macrozoobenthos in taiga lakes in oil-producing regions in western Siberia // *Inland Water Biol.* 2019. No. 12. P. 306–316. doi: 10.1134/S1995082919030179

15. Panicheva L.P., Moiseenko T.I., Kremleva T.A., Volkova S.S. Accumulation of petrochemicals by bottom sediments in the background waters reservoir of Western Siberia // *Bulletin of Tyumen State University. Ecology.* 2013. No. 12. P. 204–211 (in Russian).

16. Frank Y.A., Vorobiev D.S., Merzlyakov O.E., Sataev F.R., Trifonov A.A., Kopylov E.O., Stryuk K.V., Kalinovskaya E.A., Gronskiy S.V., Chibrikov O.V., Perminova V.V., Branevskiy Y.V., Kulizhskiy S.P., Hunter T.S. Cleaning of oil-polluted bottom sediments of the boreal lake, Samotlor oil field, North Russia: case report // *Water Sci. Technol.* 2020. V. 82. No. 12. P. 3062–3073. doi: 10.2166/wst.2020.555

17. Resolution of the Government of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug – Yugra No. 432-p dated November 23, 2018 “On the norm “Permissible residual content of oil and oil products in bottom sediments after restoration work on water bodies of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug – Yugra” [Internet resource] <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/8600201811300004> (Accessed: 01.02.2022).

Ихтиофауна реки Зимней Золотицы в районе месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова

© 2025. И. И. Студёнов¹, к. б. н., эксперт,
Г. М. Устюжинский², ведущий специалист,

¹Министерство агропромышленного комплекса и торговли Архангельской области,
163000, Россия, г. Архангельск, ул. Выучейского, д. 18,

²Всероссийский научно-исследовательский институт
рыбного хозяйства и океанографии,
105187, Россия, г. Москва, Окружной проезд, д. 19,
e-mail: IStudenov@yandex.ru

В 2000 г. начаты комплексные исследования рыбного населения р. Зимней Золотицы и её притоков: р. Светлой и руч. Светлого, – в зоне воздействия месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова. Исследования на водотоках проводились до строительства руслоотводного канала вокруг карьера, в процессе и по окончании его строительства. Поскольку станции мониторинга ихтиофауны стали постоянными лишь в 2011 г., после завершения строительства канала, приведён анализ популяционных показателей за период 2011–2021 гг. В составе рыбного населения за период исследований было обнаружено 11 видов рыб. Основу уловов (по количеству выловленных особей) составили лососевидные рыбы – хариус и кумжа, на долю которых пришлось чуть менее половины всех выловленных рыб. Доля лососевидных рыб в контрольных уловах за весь период наблюдений варьировала от 51,6 до 77,3% от общей численности, составив в среднем $61,0 \pm 2,6\%$; доля прочих видов рыб изменялась от 22,7 до 48,4%, в среднем – $39,0 \pm 2,6\%$. По результатам измерения длины и массы тела рыб установлено, что лососевидные рыбы на рассматриваемом участке представлены либо молодью, либо впервые созревающими особями. В многолетнем аспекте линейный тренд уловов кумжи и хариуса на единицу промыслового усилия имеет устойчивую тенденцию роста, что позволяет ожидать увеличения доли лососевидных рыб в уловах в речной системе р. Зимней Золотицы в районе месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова.

Ключевые слова: река Зимняя Золотица, рыбное население, биологические параметры, относительная численность.

Ichthyofauna of the Zimnyaya Zolotitsa River at the Lomonosov diamond deposit

© 2025. I. I. Studenov¹ ORCID: 0000-0002-0826-2537, G. M. Ustyuzhinsky² ORCID: 0000-0001-6657-3694

¹Ministry of Agriculture and Trade of the Arkhangelsk region,
18, Vyucheyskogo St., Arkhangelsk, Russia, 163000,

²Federal State Budget Scientific Institution “Russian Federal
Research Institute of Fisheries and Oceanography”,
19, Okruzhnoy proezd, Moscow, Russia, 105187,
e-mail: IStudenov@yandex.ru

Fish population comprehensive analysis of the Zimnyaya Zolotitsa River and its tributaries (the Svetlaya River and the Svetly Creek) in the impact zone of the Lomonosov diamond deposit started in 2000. Watercourses were studied before the construction of the channel around the pit, during and after its construction. Since the ichthyofauna monitoring points became permanent only in 2011, after the completion of the canal construction, the population indicators for the 2011–2021 period are analyzed. Eleven fish species were found in the ichthyofauna during the studied period. Salmonoidei (salmonoid fishes) – grayling and brown trout – were the basis of the catch (in terms of the number of caught individuals), which accounted for slightly less than half of all caught fish. The proportion of Salmonoidei in control catches over the entire observation period ranged from 51.6% to 77.3% of the total number, averaging $61.0 \pm 2.6\%$. The proportion of other fish species ranged from 22.7% to 48.4%, on average – $39.0 \pm 2.6\%$. Based on measurements of fish length and body weight, it was determined that in the studied area Salmonoidei are either juveniles or first spawning individuals. In the long-term aspect, the linear trend of catches per effort for brown trout and grayling has a stable upward trend, which allows us to expect an increase in the share of Salmonoidei in catches in the Zimnyaya Zolotitsa river system in the impact area of the Lomonosov diamond deposit.

Keywords: Zimnyaya Zolotitsa River, fish population, biological parameters, relative abundance.

Первые сведения о рыбном населении р. Зимней Золотицы и её притоков опубликованы в 2001 г. по итогам производственно-экологического контроля, выполненного в зоне влияния месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова [1, 2]. В 2024 г. был выполнен обзор экологической обстановки в р. Зимняя Золотица и её притоках [3].

Цель работы – оценка состава рыбного населения в зоне разработок первого в Европе месторождения алмазов и динамика его изменений за многолетний период.

Объекты и методы исследований

Актуальность работы заключается в представлении обобщённых результатов исследований, впервые дающих наиболее полное представление об ихтиофауне верховий р. Зимней Золотицы и её притоков в 2011–2021 гг., в период выхода месторождения в режим эксплуатации.

Река Зимняя Золотица берёт начало из оз. Золотицкого на Беломорско-Кулойском плато, протекает по западной части Беломорско-Кулойского полуострова и впадает в Горло Белого моря с Зимнего берега. Протяжённость реки – 177 км, площадь водосбора – 1950 км² [4]. В 2003 г. в бассейне р. Золотицы в районе впадения в неё р. Светлой начата разработка месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова. Месторождение по своим совокупным горно-геологическим характеристикам является

уникальным и не имеет аналогов в мировой практике, поскольку состоит из двух расположенных рядом и одновременно разрабатываемых кимберлитовых трубок «Архангельская» и «им. Карпинского-1». Разработка месторождения ведётся открытым способом. В процессе разработки проектировалось расширение карьеров, что могло привести к поглощению ими русел р. Зимней Золотицы и её притоков – р. Светлой и руч. Светлого. Во избежание поглощения карьером частей русел р. Зимней Золотицы, р. Светлой (впадала на 155 км от устья с правого берега) и руч. Светлого (впадал в р. Светлую на 1 км от устья с правого берега) был построен руслоотводной канал (РОК), отсекающий устьевые части р. Светлой и руч. Светлого, а также часть русла р. Зимней Золотицы с 156 по 152 км от её устья. Помимо отвода русел естественных водотоков, канал принимает подземные воды из скважин, откачивающих воды из водоносных слоёв вокруг карьеров. Канал строился поэтапно: первая очередь (РОК-1) соединила руч. Светлый и р. Светлую, вторая очередь (РОК-2) проложена от впадения р. Светлой до участка отвода русла р. Зимней Золотицы (РОК-3) (рис. 1).

Систематические исследования рыбного населения р. Зимней Золотицы и её притоков были начаты Северным филиалом ФГБНУ «ВНИРО» в 2000 г. Исследования на водотоках проводились до строительства руслоотводного канала вокруг карьера, в процессе и по окончании его строительства [1].

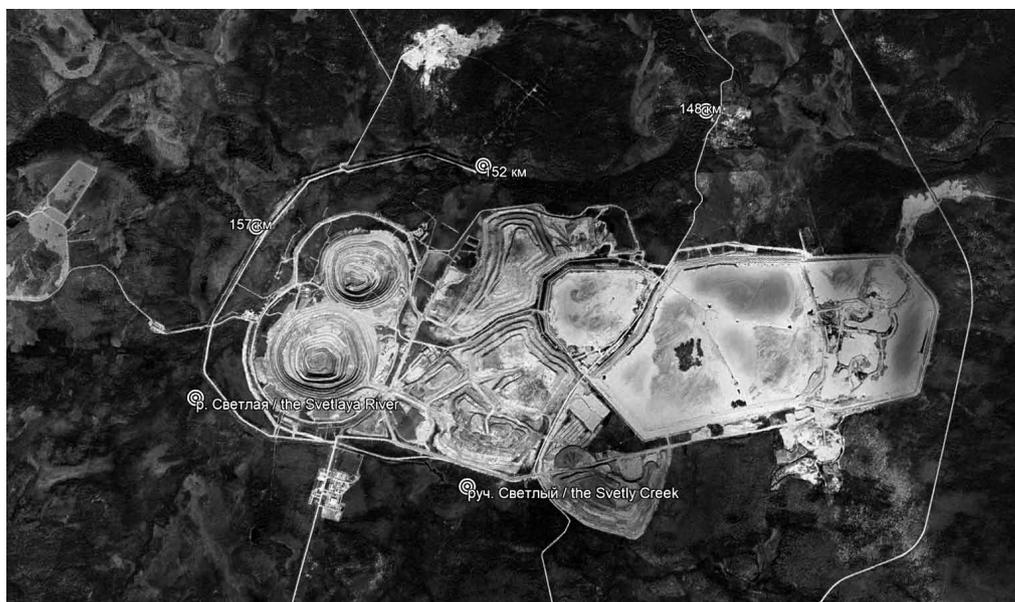


Рис. 1. Схема расположения станций мониторинга в речной системе р. Зимней Золотицы в районе месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова в 2011–2021 гг.
 Fig. 1. Monitoring stations location in the Zimnyaya Zolotitsa river system in the area of the Lomonosov diamond deposit in 2011–2021

Поскольку станции мониторинга ихтиофауны стали постоянными лишь в 2011 г., после завершения строительства канала, приведён анализ материалов за период 2011–2021 гг. Расположение станций мониторинга представлено на рисунке 1.

На всех станциях ежегодно в период летней межени (конец июля – первая половина августа) выполняли контрольные обловы ставными жаберными сетями длиной от 2 до 20 м с размерами ячеек от 16 до 40 мм. Для унификации результатов полученные показатели уловов на единицу промыслового усилия (далее – уловов на усилие) (экз./1 сеть за период времени) пересчитывались на 12-часовую экспозицию, а для анализа пространственного распределения рыб – на 10 м длины сети [5]. Биологические показатели рыб определялись по стандартным методикам [6, 7].

Статистическая обработка данных выполнена с использованием программы Microsoft Excel.

Результаты и обсуждение

В составе рыбного населения за период исследований с 2011 по 2021 гг. было обнаружено 11 видов рыб: атлантический лосось – сёмга (*Salmo salar* L., 1758), кумжа (*Salmo trutta* L., 1758), горбуша (*Oncorhynchus gorbuscha* Walbaum, 1792), сиг (*Coregonus lavaretu* L., 1758), хариус (*Thymallus thymallus* L., 1758), щука (*Esox lucius* L., 1758), налим (*Lota lota* L., 1758), плотва (*Rutilus rutilus* L., 1758), елец (*Leuciscus leuciscus* L., 1758), окунь (*Perca fluviatilis* L., 1758), ёрш (*Gymnocephalus cernua* L., 1758). Количество видов рыб в уловах варьировало от 9 (2013 г.) и 7 (2014, 2020 гг.) до 6 во все остальные годы исследований (рис. 2).

Ежегодно в уловах встречались кумжа и хариус (табл. 1). Несколько реже вылавливались щука и елец. Наиболее редко в уловах встречались горбуша и сёмга: частота их встречаемости составила по 0,091.

Основу уловов (по количеству выловленных особей) в 2011–2021 гг. составили хариус

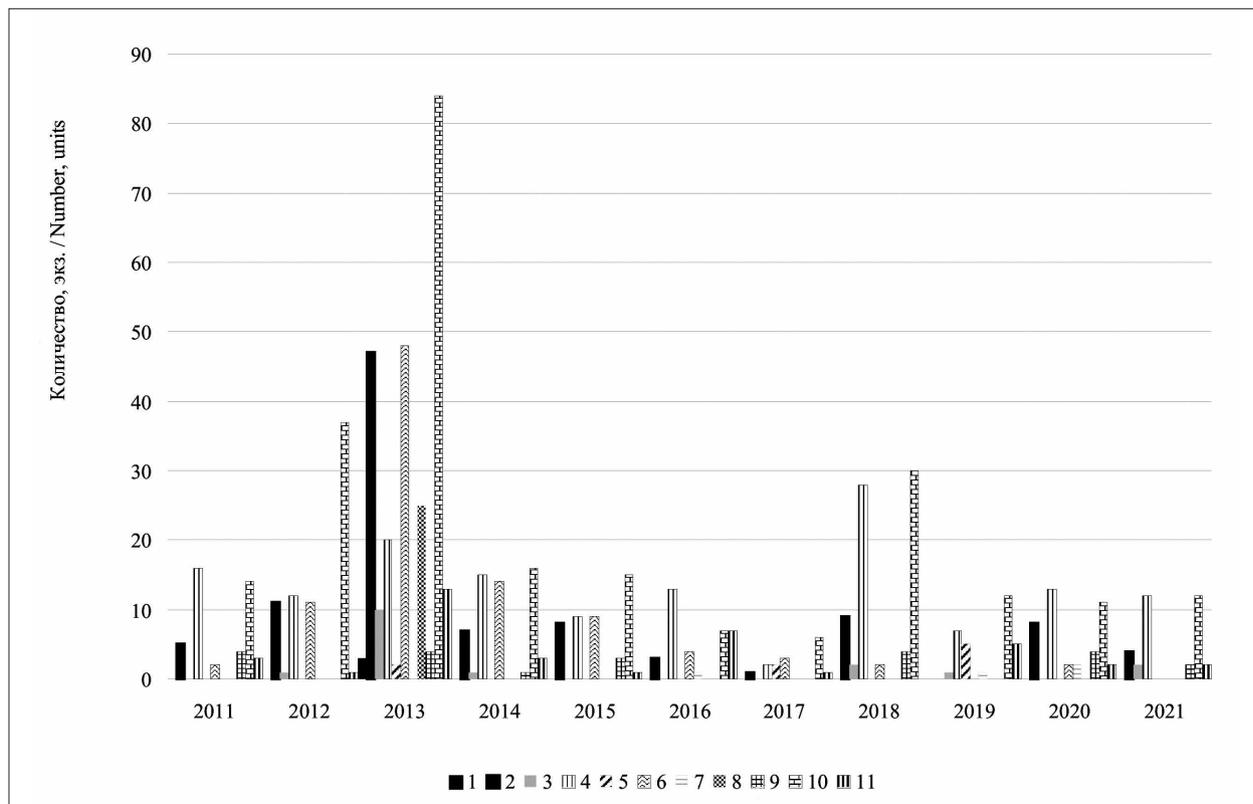


Рис. 2. Количество рыб в уловах по всем станциям мониторинга в речной системе р. Зимняя Золотца в районе месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова в 2011–2021 гг. Здесь и далее на рисунках и в таблицах виды рыб обозначены соответствующими цифрами: 1 – горбуша, 2 – елец, 3 – ёрш, 4 – кумжа, 5 – налим, 6 – окунь, 7 – плотва, 8 – сёмга, 9 – сиг, 10 – хариус, 11 – щука

Fig. 2. Number of fish in catch at all monitoring stations in the river system of the Zimnyaya Zolotitsa River in the area of the Lomonosov diamond deposit in 2011–2021. Here and further in the figures and tables, fish species are indicated by corresponding numbers: 1 – *Oncorhynchus gorbuscha*, 2 – *Leuciscus leuciscus*, 3 – *Gymnocephalus cernua*, 4 – *Salmo trutta*, 5 – *Lota lota*, 6 – *Perca fluviatilis*, 7 – *Rutilus rutilus*, 8 – *Salmo salar*, 9 – *Coregonus lavaretu*, 10 – *Thymallus thymallus*, 11 – *Esox lucius*

Таблица 1 / Table 1

Состав уловов и частота встречаемости различных видов рыб в уловах в речной системе р. Зимней Золотицы в районе исследования в 2011–2021 гг. / Fish catch composition and frequency index of various fish species in catches in the Zimnyaya Zolotitsa river system in the studied area in 2011–2021

Виды рыб Fish species	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Доля в уловах, % Percent in catches, %	0,9	10,4	2,5	20,2	7,9	10,6	2,8	7,6	4,5	26,8	5,8
Частота встречаемости Frequency occurrences	0,091	0,909	0,545	1,000	0,273	0,818	0,273	0,091	0,636	1,000	0,909

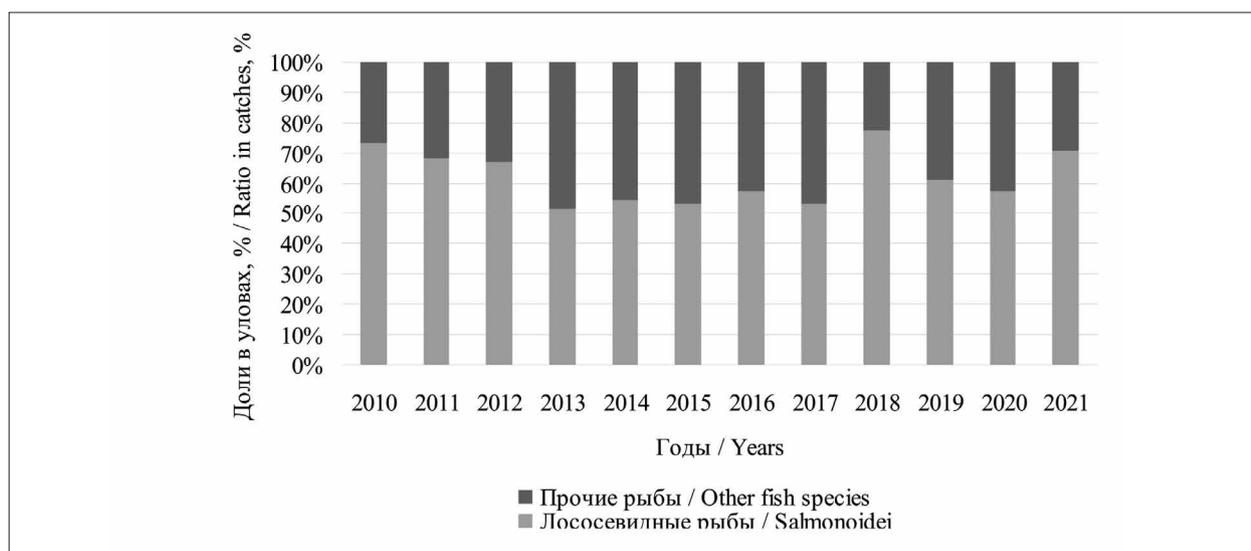


Рис. 3. Соотношение в уловах лососевидных и прочих видов рыб в речной системе р. Зимняя Золотица в районе исследования в 2011–2021 гг., %
Fig. 3. Ratio in catches of Salmonoidei and other fish species in the Zimnyaya Zolotitsa river system in the studied area in 2011–2021, %

(26,8%), кумжа (20,2%), на долю которых пришлось чуть менее половины (47,0%) всех выловленных рыб. Для сравнения – в 2000 г., до начала интенсивного строительства и разработки месторождения в сетных уловах в р. Зимней Золотице и р. Светлой было выявлено 4 вида рыб: сёмга, кумжа, хариус и налим, на которые приходилось 11,5; 11,5; 63,5 и 13,5% соответственно. Таким образом, видовой состав уловов с 2000 г. по рассматриваемый период существенно расширился – с 4 до 11 видов, при этом доля лосося по сравнению с 2000 г. снизилась в 1,5 раз, кумжи – увеличилась в 1,8 раза, хариуса – уменьшилась в 2,4 раза, налима – снизилась в 1,7 раза.

Доля лососевидных рыб в контрольных уловах за весь период наблюдений варьировала от 51,6 до 77,3%, составив в среднем $61,0 \pm 2,6\%$; доля прочих видов рыб изменялась от 22,7 до 48,4%, в среднем – $39,0 \pm 2,6\%$ (рис. 3). Как отмечено выше, основу состава лососевидных рыб в уловах формировали хариус и кумжа – виды, требовательные к высокому качеству воды.

По результатам измерения длины тела по Смитту у горбуши, кумжи и атлантического лосося – сёмги, а также промысловой длины – у всех остальных видов установлено, что рыбное население рассматриваемого участка представлено либо молодью, либо впервые созревающими особями. Единственная выловленная в районе работ особь горбуши – производитель, зашедший в реку на нерест. У остальных видов рыб длина тела либо незначительно превышала минимальный размер, устанавливаемый в Правилах рыболовства для впервые созревающих особей (сиг, хариус), либо была значительно меньше (кумжа, щука), что свидетельствует о выявлении на исследуемом участке преимущественно молодых рыб (табл. 2).

Средние значения массы различных видов рыб, стандартные отклонения, её минимальные и максимальные значения представлены в таблице 3. Масса соответствовала выявленному на исследуемом участке возрастным группировкам рыбы. Так, масса горбуши в улове соответствовала средней массе особей данного

Таблица 2 / Table 2

Средняя длина различных видов рыб из контрольных уловов в речной системе р. Зимней Золотицы в районе исследования в 2011–2021 гг., см / The length of various fish species from control catches in the Zimnyaya Zolotitsa river system in the studied area in 2011–2021, cm

Показатели Indicators	Виды рыб / Fish species										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Среднее значение Mean value	51,2	17,1	10,6	19,2	22,7	16,4	15,1	7,2	26,0	20,6	31,5
Стандартное отклонение Standard deviation	–	1,4	1,5	1,4	4,1	2,0	0,8	–	3,3	1,6	6,2
Минимальный размер, согласно [8] Minimum size according to [8]	н.д. n.d.	н.д. n.d.	н.д. n.d.	40,0	н.д. n.d.	н.д. n.d.	н.д. n.d.	н.д. n.d.	22,0	20,0	35,0
Минимум Minimum	51,2	15,3	8,6	17,6	19,7	13,1	14,5	7,2	20,7	17,6	22,1
Максимум Maximum	51,2	20,0	12,3	22,5	27,4	20,1	16,0	7,2	30,7	23,7	41,1

Примечание к таблицам 2–5: прочерк обозначает отсутствие вариабельности, т. к. данные виды были представлены в уловах в 1 экземпляре; н.д. – отсутствие данных.

Note to Tables 2–5: a dash indicates the absence of variability, since there was a single species representative in the catches; n.d. – no data.

Таблица 3 / Table 3

Средняя масса различных видов рыб из контрольных уловов в речной системе р. Зимней Золотицы в районе исследования в 2011–2021 гг., г
Average weight of different fish species from control catch in the Zimnyaya Zolotitsa river system in the studied area in 2011–2021, g

Показатели Indicators	Виды рыб / Fish species										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Среднее значение Mean value	1701,7	94,6	23,6	101,7	99,3	104,2	69,2	7,4	310,9	127,5	346,8
Стандартное отклонение Standard deviation	–	28,2	9,5	31,3	57,9	40,8	19,0	–	144,1	27,8	200,6
Минимум Minimum	1701,7	64,6	11,0	72,0	56,0	61,5	56,0	7,4	136,0	86,0	105,9
Максимум Maximum	1701,7	156,0	36,5	178,4	165,0	199,0	91,0	7,4	582,5	190,5	668,9

вида, заходящих на нерест в реки бассейна Белого моря [9]. Масса сёмги была в пределах средних показателей массы рыб возрастного класса 1+ в реках Архангельской области [10].

Как и предполагалось, по результатам измерения и взвешивания уловов лососевидные рыбы были представлены преимущественно молодью и впервые созревающими особями (табл. 4). Возраст горбуши соответствовал классу 1+. Этот вид рыб, как и в естественном ареале, возвращается на нерест, проводя в море одну зиму. Пестрятка сёмги также была возрастного класса 1+. Средний возраст кумжи варьировал от 1,7 до 4,5 лет, составив в среднем 2,5 года; сига – от 3,3 до 8,5 лет, в среднем – 5 лет, что соответствует возрасту первого вступления в воспроизводство (табл. 4).

Возраст хариуса в разные годы изменялся от 2,1 до 4,4 лет, в среднем составил 3,1 года, что также соответствует возрасту первого нереста. Елец, ёрш и плотва были представлены преимущественно половозрелыми особями, средний возраст их составил 5,9; 4,8 и 6,2 года соответственно.

Вероятно, представленная возрастная структура связана с особенностями как самого биотопа, так и распределения ихтиофауны в речной системе р. Зимней Золотицы. Исследуемый участок располагается в верхнем течении реки, где нет основных нерестилищ атлантического лосося и горбуши. По результатам учётных съёмок, выполненных в 2001–2005 гг., доля нерестово-выростных угодий (НВУ) сёмги и горбуши на участке

от истока р. Зимней Золотицы до 131 км от устья не превышает 0,185% от общей площади НВУ, поэтому наличие в уловах этих двух видов на исследуемом участке имеет скорее случайный, чем закономерный характер. Сброс в руслоотводной канал подземных вод со стабильной температурой привлекает кумжу, сига и хариуса – они находят здесь более стабильные температурные условия обитания по сравнению с соседними участками. Поскольку кумжа, сиг и хариус совершают сравнительно протяжённые миграции в пределах речных систем, особи старших возрастных классов, вероятно, мигрируют после нереста на более кормные и глубоководные участки р. Зимняя Золотица, а в руслоотводных каналах и прилегающих участках естественных водотоков нагуливается преимущественно молодь.

Уловы на единицу промыслового (рыболовного) усилия характеризуют плотность пространственного распределения рыб в водном объекте и служат индексом численности запаса. Чем выше запас, тем больше концентрация рыбы и тем больше её будет отловлено

единичным усилием. Суммарные уловы на усилие на контрольных станциях в речной системе р. Зимней Золотицы в 2011–2021 гг. изменялись в диапазоне от 1,19 до 3,59 экз./10 м сети/12 ч лова, составив в среднем 2,11 экз./10 м сети/12 ч лова (табл. 5). При этом уловы на усилие основных видов изменялись в очень широких пределах: для хариуса – в 4,9 раза – от 0,29 до 1,44 экз./10 м сети/12 ч лова; для кумжи – в 5,1 раз (от 0,26 до 1,34 экз./10 м сети/12 ч лова) и окуня – в 18,4 раза (от 0,05 до 0,92 экз./10 м сети/12 ч лова). Основу уловов на усилие составляли три вида – хариус, кумжа и окунь, на долю которых приходилось соответственно 20,48; 17,03 и 13,77% от суммарного улова.

Изменения уловов на усилие зависят не только от численности популяций тех или иных видов рыб, но и напрямую связаны с гидрологическими условиями водотоков в период проведения контрольных уловов. Чем выше водность рек и ручьёв, тем меньше концентрация рыбы на единицу объёма воды. Кроме того, сетные орудия в условиях более высоких

Таблица 4 / Table 4

Средний возраст различных видов рыб из контрольных уловов в речной системе р. Зимней Золотицы в районе исследования в 2011–2021 гг., лет
Average age of different fish species from control catch in the Zimnyaya Zolotitsa river system in the studied area in 2011–2021, years

Показатели Indicators	Виды рыб / Fish species										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Среднее значение Mean value	1,0	5,9	4,8	2,5	3,0	4,0	6,2	1,0	5,0	3,1	2,9
Стандартное отклонение Standard deviation	–	1,1	1,1	0,8	0,5	1,3	0,3	–	1,6	0,6	0,4
Минимум / Minimum	1,0	5,0	3,0	1,7	2,5	2,5	6,0	1,0	3,3	2,1	2,2
Максимум / Maximum	1,0	8,0	6,0	4,5	3,4	6,0	6,5	1,0	8,5	4,4	3,5

Таблица 5 / Table 5

Уловы на усилие различных видов рыб в речной системе р. Зимней Золотицы в районе исследования в 2011–2021 гг., экз./10 м сети/12 ч лова / Total catches per effort for different fish species in the Zimnyaya Zolotitsa river system in the studied area in 2011–2021, sp./10 m of net/12 h of fishing

Показатели Indicators	Виды рыб / Fish species											Всего Total
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Среднее значение Mean value	0,06	0,34	0,09	0,51	0,28	0,37	0,06	0,41	0,12	0,62	0,15	2,11
Стандартное отклонение Standard deviation	–	0,21	0,05	0,30	0,24	0,31	0,03	–	0,06	0,33	0,10	0,79
Минимум Minimum	0,06	0,12	0,03	0,26	0,04	0,05	0,04	0,41	0,03	0,29	0,04	1,12
Максимум Maximum	0,06	0,84	0,18	1,34	0,51	0,92	0,09	0,41	0,19	1,44	0,29	3,59

скоростей течения работают хуже, поскольку заваливаются течением, вытягиваются ячеи, а также происходит забивание сетей сносимой течением растительностью. Проанализирована связь уловов на усилие с водностью водотоков. Поскольку абсолютные значения уровня воды по участку исследований нами не измерялись, применено ранжирование от -1 до 1 для уровней от меженных до паводковых (-1 – низкий, межень; 0 – средний, окончание летней межени; 1 – высокий, паводок). На рисунке 4 проиллюстрирована обратная зависимость между уровнями и уловами: чем выше уровни воды в речной системе, тем ниже уловы на усилие и наоборот.

За период наблюдений относительный показатель численности кумжи и хариуса демонстрировал устойчивый рост, что позволяет ожидать увеличения доли лососевидных рыб в составе рыбного населения р. Зимней Золотицы.

Заключение

Впервые исследован состав рыбного населения в зоне разработок первого в Европе месторождения алмазов и его изменений за

многолетний период – с 2011 по 2021 гг. В составе рыбного населения за период исследования было обнаружено 11 видов рыб. Ежегодно в уловах встречались кумжа и хариус, у горбуши и атлантического лосося – сёмги отмечены наиболее редкие попадания. Основу уловов (по количеству выловленных особей) составили лососевидные рыбы – хариус и кумжа, на долю которых пришлось чуть менее половины всех выловленных рыб. Эти виды требовательны к высокому качеству воды и значительному содержанию растворённого кислорода. Доля лососевидных рыб в контрольных уловах за весь период наблюдений варьировала от 51,6 до 77,3%, составив в среднем $61,0 \pm 2,6\%$; доля прочих видов рыб изменялась от 22,7 до 48,4%, в среднем – $39,0 \pm 2,6\%$. По результатам измерения длины и массы тела рыб установлено, что лососевидные рыбы на рассматриваемом участке представлены либо молодью, либо впервые созревающими особями. Прочие виды рыб – в основном вступившие в воспроизводство особи. Основу уловов на усилие составляли 3 вида – хариус, кумжа и окунь, на долю которых приходилось соответственно 20,48; 17,03 и 13,77% от суммарного улова на усилие. Наблюдающийся рост индекса чис-

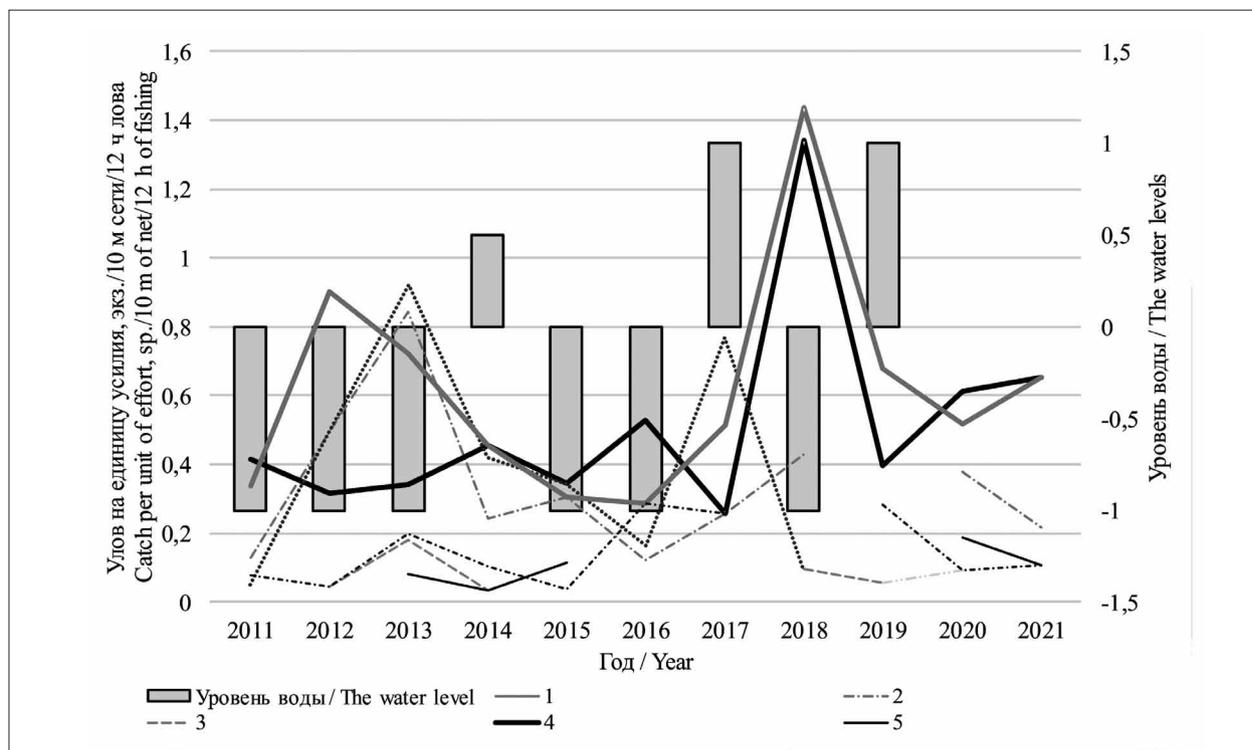


Рис. 4. Зависимость уловов на усилие различных видов рыб от уровней воды в речной системе р. Зимняя Золотица в районе исследования в 2011–2021 гг. Пояснения по ранжированию уровня воды приведены в тексте

Fig. 4. The dependence of catches per unit of effort of various fish species on the water levels in the Zimnyaya Zolotitsa river system in the studied area in 2011–2021. Explanations on water level ranking are given in the text

ленности кумжи и хариуса позволяет ожидать увеличения доли лососевидных рыб в составе рыбного населения р. Зимней Золотицы, что свидетельствует о благополучном состоянии этой водной экосистемы.

Работа выполнена в рамках производственного экологического мониторинга АО «Севералмаз».

Литература

1. Студёнов И.И., Новосёлов А.П., Иванов А.К., Устюжинский Г.М., Боркичев В.С. Рыбохозяйственная характеристика речной системы Зимней Золотицы в зоне обустройства месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова и разработка мероприятий по снижению ущерба рыбным ресурсам // Материалы отчётной сессии Северного отделения ПИНРО по итогам научно-исследовательских работ 2002–2003 гг. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2005. С. 190–213.
2. Студёнов И.И., Новосёлов А.П., Устюжинский Г.М., Завиша А.Г., Иванов А.К. Современное состояние реки Зимняя Золотица в зоне разработки месторождения им. М.В. Ломоносова // Материалы отчётной сессии Северного филиала ПИНРО по итогам научно-исследовательских работ 2006–2008 гг. Мурманск: Изд-во ПИНРО, 2010. С. 127–134.
3. Студёнова М.А., Студёнов И.И., Завиша А.Г., Лапикова А.Т. Зообентос реки Зимней Золотицы в районе месторождения алмазов имени М. В. Ломоносова // Теоретическая и прикладная экология. 2024. № 1. С. 54–63. doi: 10.25750/1995-4301-2024-1-054-063
4. Ресурсы поверхностных вод СССР. Гидрологическая изученность. Т. 3. Северный край / Под ред. Н.Д. Шека. Л.: Гидрометеиздат, 1965. 612 с.
5. Сечин Ю.Т. Биоресурсные исследования на внутренних водоёмах. Калуга: ЭЙДОС, 2010. 204 с.
6. Правдин И.Ф. Руководство по изучению рыб. М.: Пищевая промышленность, 1966. 376 с.
7. Чугунова Н.И. Руководство по изучению возраста и роста рыб. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 164 с.
8. Об утверждении правил рыболовства для Северного рыбохозяйственного бассейна: приказ № 292 Минсельхоза России от 13.05.2021 (ред. от 04.07.2023) [Электронный ресурс] <https://murmansk.fish.gov.ru/upload/iblock/58e/5vfwxzt90kul3b9c29hyc05tbfudx1le.pdf> (Дата обращения: 21.11.2024).
9. Студёнов И.И. Горбуша // Поморская энциклопедия. Т. 2: Природа Архангельского Севера. Архангельск: Помор. гос. ун-т, 2007. С. 134.
10. Студёнов И.И. Условия и состояние естественного воспроизводства атлантического лосося

(*Salmo salar* Linnaeus, 1758) в р. Мегра, Зимний берег Белого моря // Биология внутренних вод. 2000. № 2. С. 125–131.

References

1. Studenov I.I., Novosyolov A.P., Ivanov A.K., Ustyuzhinskij G.M., Borkichev V.S. Fishery characteristics of the Zimnyaya Zolotitsa river system in the development zone of the M.V. Lomonosov diamond deposit and development of measures to reduce damage to fish resources // Materialy otchyotnoj sessii Severnogo otdeleniya PINRO po itogam nauchno-issledovatel'skih rabot 2002–2003 gg. Arkhangelsk: Izdatelstvo AGTU, 2005. P. 190–213 (in Russian).
2. Studenov I.I., Novoselov A.P., Ustyuzhinsky G.M., Zavisha A.G., Ivanov A.K. The current state of the Zimnyaya Zolotitsa River in the area of the Lomonosov diamond deposit // Materialy otchyotnoj sessii Severnogo filiala PINRO po itogam nauchno-issledovatel'skikh rabot 2006–2008 gg. Murmansk: Polyarnyy nauchno-issledovatel'skiy institut morskogo rybnogo khozyaystva i okeanografii imeni N.M. Knipovicha, 2010. P. 127–134 (in Russian).
3. Studenova M.A., Studenov I.I., Zavisha A.G., Lapikova A.T. Zoobentos of the Zimnyaya Zolotitsa River at the Lomonosov diamond deposit // Theoretical and Applied ecology. 2024. No. 1. P. 54–63 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2024-1-054-063
4. Surface water resources of the USSR. Hydrological study. V. 3. Northern area / Ed. N.D. Shek. Leningrad: Hydrometeoisdat, 1965. 612 p. (in Russian).
5. Sechin Yu.T. Bioresource research in inland waters. Kaluga: EJDOS, 2010. 204 p. (in Russian).
6. Pravdin I.F. Guide to the study of fish. Moskva: Pishchevaya promyshlennost, 1966. 376 p. (in Russian).
7. Chugunova N.I. Guide to studying fish age and growth. Moskva: Izdatelstvo AN SSSR, 1959. 164 p. (in Russian).
8. On approval of fishing rules for the Northern fishery basin: The Order No. 292 of the Ministry of Agriculture of Russia dated 13.05.2021 (as amended on 04.07.2023) [Internet resource] <https://murmansk.fish.gov.ru/upload/iblock/58e/5vfwxzt90kul3b9c29hyc05tbfudx1le.pdf> (Accessed: 21.11.2024). (in Russian)
9. Studenov I.I. Pink salmon // Pomor Encyclopaedia. V. 2. Nature of the Arkhangelsk North. Arkhangelsk: Pomorskiy gosudarstvennyy univversitet, 2007. P. 134 (in Russian).
10. Studenov I.I. Conditions and state of natural reproduction of Atlantic salmon (*Salmo salar* Linnaeus, 1758) in the Megra River, Winter Coast of the White Sea // Biologiya vnutrennih vod. 2000. No. 2. P. 125–131 (in Russian).

Сообщества свободноживущих инфузорий в пресных водоёмах с доминированием разных видов цианобактерий

© 2025. С. В. Быкова, к. б. н., с. н. с.,

М. В. Уманская, к. б. н., с. н. с.,

М. Ю. Горбунов, к. б. н., с. н. с.,

Институт экологии Волжского бассейна РАН,
445003, Россия, г. Тольятти, ул. Комзина, д. 10,

e-mail: svbykova514@gmail.com, mvumansk67@gmail.com,
myugor1960@gmail.com

Представлены первые результаты исследования зависимости количественных и структурных показателей сообщества инфузорий от состава доминирующих видов цианобактерий в водоёмах Самарской области. По итогам проведённого скрининга водоёмов с разным уровнем «цветения» воды и структурой доминирования цианобактерий было выявлено 123 вида свободноживущих инфузорий. Показано, что максимальные количественные характеристики сообщества инфузорий совпадают с явным доминированием в сообществе фитопланктона *Planktothrix agardii* Gomont и *Raphidiopsis rachiborskii* (Woloszynska). Трофическая структура более разнообразна в сообществах с доминированием *P. agardii* и *Aphanizomenon flos-aquae* (L.) Ralfs. Напротив, в пробах с преобладанием эукариотических водорослей или с доминированием *R. rachiborskii* из трофической структуры выпадает целая трофическая группа – гистофаги. В сообществе инфузорий преобладают альгофаги в условиях доминирования *A. flos-aquae*. В целом в период массового «цветения» закономерно лидируют бактериодетритофаги. Интересен факт большей значимости хищников при доминировании в составе фитопланктона *R. rachiborskii*.

Ключевые слова: инфузории, биоразнообразие, пресные водоёмы, цианобактериальное цветение, метабаркодирование 16S, структура сообщества.

Communities of free-living ciliates in freshwater bodies dominated by different species of cyanobacteria

© 2025. S. V. Bykova ORCID: 0000-0002-4486-9416, M. V. Umanskaya ORCID: 0000-0003-2097-4913

M. Yu. Gorbunov ORCID: 0000-0003-2718-4877

Institute of Ecology of Volga River Basin RAS,
10, Komzina St., Togliatti, Russia, 445003,

e-mail: svbykova514@gmail.com, mvumansk67@gmail.com,
myugor1960@gmail.com

Cyanobacteria and their toxins can cause changes in the aquatic food web, affecting almost all components of plankton, including free-living ciliates. The aim of the work is to identify the ciliates diversity in different types of waterbodies in the Samara region (rivers, reservoirs, bays, and lakes with/without outflows) and to establish the dependence between the quantitative and structural characteristics of ciliate communities and the dominant species of cyanobacteria. The composition of cyanobacterial communities was determined using metabarcoding of the V4-V5 regions of the 16S rRNA gene. According to the composition of phototrophic plankton, all samples were divided into four groups: 1) with a low intensity of “cyanobacterial bloom” or without it, but with a great diversity of cyanobacteria; 2) with the dominance of *Planktothrix agardii* Gomont; 3) with the dominance of *Aphanizomenon flos-aquae* (L.) Ralfs; 4) mixed group with different types of cyanobacterial bloom, including one lake with the dominance of *Raphidiopsis rachiborskii* (Woloszynska). 123 species of ciliates were identified in the studied water bodies of Samara region in 2023. The maximum quantitative characteristics of the plankton ciliates communities are observed in floodplain and terrace lakes and coincide with the predominance of *P. agardii* and *R. rachiborskii*. The trophic structure is more diverse in communities dominated by *P. agardii* and *A. flos-aquae*. Conversely, a whole trophic group (histophages) drops out from the trophic structure in samples dominated by eukaryotic algae or *R. rachiborskii*. In samples with *A. flos-aquae* bloom, algovores predominate in the ciliates community. Interestingly, predators are more prominent among the ciliates when *R. rachiborskii* bloom was observed. Generally, during the cyanobacterial blooms, bacterio-detritivores play the leading role among the ciliates.

Keywords: ciliates, biodiversity, freshwater bodies, cyanobacterial blooming, metabarcoding 16S, the structure of the ciliates community.

В большинстве комплексных лимнологических исследований в центре внимания находится изучение фитопланктона [1, 2]. Это основной биотический компонент экосистемы, участвующий в круговороте вещества и энергии и оказывающий большое влияние на интенсивность трофических взаимодействий всех компонентов экосистемы [1]. Так, многими авторами неоднократно показано, что цианобактерии и их токсины вызывают изменения в водной пищевой сети [3, 4], затрагивая и бактерий, и протистов. В основном, речь идёт об «угнетении», т. е. снижении количественного развития данных компонентов планктона в целом. Мы же предприняли попытку проанализировать, как влияет состав доминирующих видов цианобактерий на структуру всего планктона и, в частности, на состав, таксономическую и функциональную, в том числе трофическую, структуру планктонных инфузорий.

Цель данной работы – выявить разнообразие инфузорий в разнотипных водоёмах Самарской области и установить особенности их видовой и трофической структуры в зависимости от преобладающего вида цианобактерий.

Объекты и методы исследования

Исследование свободноживущих инфузорий и структуры цианобактерий проведено в период с мая по сентябрь 2023 г. в разнотипных водоёмах Самарской области: реки, водохранилища, сточные и бессточные озёра, объединённые нами для удобства по географически-ландшафтному признаку в группы: пойменные озёра, озёра и пруды надпойменной террасы, Куйбышевское водохранилище, его заливы (рис. 1).

Пробы отбирали из фотического слоя (от поверхности до 3х прозрачностей по белому диску Секки). Температуру, pH и содержание растворённого кислорода в водной толще измеряли портативными приборами (Эксперт-001 (Россия), Hi-9143 (Германия)) в момент отбора проб. Концентрацию хлорофиллов *a*, *b*, *c* (Хл *a*, Хл *b* и Хл *c*) определяли в ацетоновых экстрактах согласно [5].

Количественный учёт инфузорий планктона проводили после концентрирования пробы через мембранные фильтры с диаметром пор 4–10 мкм, фиксирования её насыщенным раствором сулемы (HgCl₂) и последующей от-



Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб в водоёмах Самарской области в мае–сентябре 2023 г.
 Fig. 1. Layout of sampling stations in Samara region water bodies in May–September 2023

мывки 1 М раствором хлорида кальция [6, 7]. Исходный объём пробы варьировал от 100 до 500 мл, в зависимости от численности инфузорий и количества взвеси. Индивидуальные массы рассчитывали объёмным методом, плотность принимали равной единице [8]. Видовую идентификацию осуществляли под микроскопом Leica DM5500B (Германия) (увеличение $\times 400$ и $\times 1000$), исследуя живых и фиксированных сулемой инфузорий, а также используя стандартные методы окрашивания ядерного аппарата и аргирома. Условную разбивку на трофические группы проводили по [9].

Определение состава цианобактериального сообщества проводили метабаркодированием переменных регионов V4–V5 гена 16S рРНК. Выделение ДНК с помощью набора Сорб-ГМО-Б, создание библиотек и высокопроизводительное секвенирование на Illumina MiSeq было выполнено в компании Синтол (Москва, Россия). Амплификация переменных регионов гена 16S рРНК осуществлялась с помощью специфических праймеров 515F и 806R [10]. Объединение парноконцевых ридов и последующую обработку полученных сырых объединённых ридов выполняли в программе Usearch 11.0.67 [11]. Биоинформатический анализ полученных последовательностей цианобактерий и хлоропластов проводили до уровня операционных таксономических единиц (ОТЕ). Таксономическую принадлежность ОТЕ определяли с использованием базы данных SILVA SSU v. 138.1 [12].

Статистическую обработку данных и их графическое представление проводили с помощью программ Microsoft Excel 2010, Statistica 12.

Результаты и обсуждение

Экологические условия. Для исследованных водоёмов характерна относительно невысокая прозрачность воды с выраженными отличиями между разными типами водоёмов: наибольшие величины прозрачности были зарегистрированы на станциях Куйбышевского водохранилища (в среднем $1,4 \pm 0,4$ м). В пойменных водоёмах ($0,4 \pm 0,3$) и водоёмах надпойменной террасы ($0,8 \pm 0,8$) вода менее прозрачная. Активная реакция среды в течение практически всего периода наблюдений была щелочной 7,2–10,6 (в среднем, $8,7 \pm 0,7$). Более щелочная вода (рН > 9) отмечена в сильно цветущих водоёмах поймы и надпойменной террасы, что вполне соответствует более ин-

тенсивному развитию фитопланктона в этих водоёмах. По показателям электропроводности наиболее минерализованы некоторые озёра поймы, надпойменной террасы и р. Усы (электропроводность – 700–900 мкСм/см) и менее – Куйбышевское водохранилище (<400 мкСм/см). Фотический слой воды исследованных водоёмов был хорошо аэрирован (~100% насыщения). Концентрация Хл *a* в исследованных пробах из поверхностного горизонта и интегральных пробах изменялась от 4,2 до 982,6 мкг/л, медианная концентрация составила 35,9 мкг/л. Средние доли вспомогательных пигментов, Хл *b* и Хл *c* составляли 4,7% и 7,3% от концентрации Хл *a*, что указывает на преобладание цианобактерий в составе фитопланктона. В целом, для всего массива данных содержание Хл *a* и уровень прозрачности воды в водоёмах соответствовал уровням продуктивности от мезотрофно-эвтрофного до гипертрофного.

Таким образом, все исследуемые водоёмы являются пресными, с хорошо аэрированной щелочной водной толщей, причём диапазон варьирования большинства абиотических показателей был незначительным. Однако, переменность концентрации Хл *a* и, соответственно, уровня развития фитопланктона, в разных водоёмах была велика. Это позволяет предположить, что в исследуемой выборке водоёмов именно биотические факторы, в первую очередь уровень развития и состав доминирующих видов фитопланктона, более существенно влияют на структуру сообщества планктонных инфузорий.

Биоразнообразие инфузорий в исследованных водоёмах. Одной из важных задач исследования явилась инвентаризация фауны инфузорий и выявление их видового разнообразия как в отдельных пробах и отдельных водоёмах (α - и β -разнообразии), так и во всех водоёмах в целом (γ -разнообразии). Всего было зарегистрировано 123 вида инфузорий (32 вида в водохранилищах; 83 – в заливах; 22 – на речном участке притока, в пойменных озёрах – 55 видов, в озёрах надпойменной террасы – 66 видов).

В группу с наибольшим средним видовым разнообразием инфузорий в пробе (α -разнообразие) вошли пойменные озёра и речной участок (р. Усы), при том, что они занимают полярные позиции по числу видов и количественным характеристикам (табл. 1): средние показатели на речном участке минимальны, а в пойменных водоёмах максимальны. Высокое значение

Таблица 1 / Table 1

Показатели α -разнообразия сообщества инфузорий исследованных водоёмов и количественного развития: средние в пробе (*) и их пределы (**)
 Indicators of α -diversity of the ciliates community in studied water bodies and quantitative development: average in the sample (*) and their limits (**)

Группы водоёмов Water bodies	n	H_n	H_b	d_n	E_n	E_b	N	B
Водохранилища Reservoirs (8–13) ¹	12* 6–19**	2,74 2,27–3,46	1,88 0,98–3,00	0,78 0,73–0,87	0,81 0,70–0,88	0,52 0,38–0,71	408 120–1080	10,3 2,9–19,2
Заливы Bays (14, 15, 17–20, 25, 27)	16,8 5–30	3,01 2,01–3,86	1,98 0,54–3,29	0,81 0,70–0,91	0,79 0,58–0,89	0,53 0,14–0,84	616 56–1828	26,5 0,5–87,4
Реки Rivers	10,3 7–14	3,22 2,75–3,72	2,29 1,83–2,70	0,88 0,85–0,92	0,97 0,96–0,98	0,69 0,60–0,81	61 48–76	1,8 1,3–2,4
Пойменные озёра Floodplain lakes (1, 21, 23, 28, 30–37)	21,4 13–28	3,11 2,62–3,52	3,09 2,58–3,46	0,83 0,78–0,88	0,72 0,65–0,86	0,71 0,66–0,74	2572 284–5368	31,6 5,6–67,4
Озёра адпойменной террасы Terrace lakes (6, 7, 16, 22, 24, 26, 29)	12,9 2–29	2,70 0,72–3,96	2,29 0,05–3,15	0,75 0,32–0,91	0,78 0,59–0,95	0,63 0,05–0,83	880 20–3628	31,6 0,6– 109,9

Примечание: здесь и для табл. 2: n – число видов, экз.; H_n и H_b – индексы Шеннона по численности и биомассе, бит/экз.; d_n – индекс разнообразия Симпсона по численности; E_n и E_b – индексы выровненности Пielу по численности и биомассе; N – численность, тыс. экз./м³; B – биомасса, мг/м³; ¹ – здесь в скобках и на рисунке 3 приведены номера станций отбора проб.

Note: here and for Table 2: n – number of species, ind.; H_n and H_b – Shannon indices in abundance and biomass, bits/ind.; d_n – Simpson diversity index in abundance; E_n and E_b – Pielu alignment indices in abundance and biomass; N – abundance, thousand cells/m³; B – biomass, mg/m³; ¹ – here, in Table 3 and in Fig. 3, the numbers of sampling stations are shown in parentheses.

индекса Шеннона сообщества инфузорий речного участка объясняется высокой выровненностью ($E_n=0,97$) при незначительном числе видов.

По показателям видового богатства и видового разнообразия для водоёмов в целом лидируют сообщества Усинского залива и оз. Прудовики, расположенного в надпойменной террасе (табл. 2), а по показателям видового разнообразия инфузорий для отдельных типов водоёмов и ландшафтных групп, – сообщества инфузорий этих же групп водоёмов: заливы и водоёмы надпойменной террасы (табл. 2). На данном этапе исследования различия и сходства сообществ на разных уровнях видового разнообразия во многом определяются различной репрезентативностью проб. В целом же, кривые доминирования-разнообразия наглядно демонстрируют большее разнообразие сообществ озёр надпойменной террасы и поймы и наименьшее – речного участка р. Усы (рис. 2а).

Все сообщества инфузорий на основе кластеризации данных по сходству видового состава сообществ объединились в два основных кластера, в которые входят, с одной сто-

роны, сообщества водохранилища и речного участка р. Усы, а, с другой, – заливов и всех озёр (рис. 2б).

Виды, входящие в доминантные комплексы инфузорий разных водоёмов, довольно близки (табл. 3), однако лидирующие позиции занимают разные доминанты, согласно их экологическим предпочтениям.

Состав и особенности развития цианобактерий в исследованных водоёмах. По данным метабаркодинга, всего в составе фитопланктона было зарегистрировано 671 тысяча последовательностей хлоропластов эукариотических водорослей, объединённых в 290 ОТЕ, и 1090 тыс. последовательностей цианобактерий (102 ОТЕ). Соотношение числа последовательностей цианобактерий и хлоропластов эукариотических водорослей с учётом высокой вариабельности числа копий рибосомного оперона в хромосоме [13], пloidности [14] и количества хлоропластов в клетках эукариотических водорослей [15], указывает, что в большинстве проб в фитопланктоне доминировали цианобактерии. В целом, в исследованной выборке среди цианобактерий преобладали представители сем.

Таблица 2 / Table 2

Показатели β - и γ -разнообразия сообществ инфузорий планктона в разных группах водоёмов Самарской области / Indicators of β - and γ -diversity of planktonic ciliates communities in different groups of Samara region waterbodies

Водоёмы / Water bodies	n	H_n	H_b	d_n	d_b	E_n	E_b
Водохранилище / Reservoir							
Приплотинный плёс (4) ¹ / The dammed area	32	4,08	3,36	0,91	0,84	0,82	0,67
Заливы / Bays							
Усинский залив (10) / Usinsky Bay	74	4,42	3,71	0,92	0,86	0,71	0,60
Черемшанский залив (1) / Cheremshansky Bay	17	3,66	0,54	0,90	0,12	0,89	0,14
Сусканский залив (2) / Suskan Bay	28	3,67	1,55	0,88	0,39	0,76	0,33
Итого / Total:	83	4,54	3,80	0,93	0,88	0,71	0,60
Река / River							
Речной участок Усы (3) / The river section of Usa	22	4,20	2,95	0,94	0,79	0,94	0,65
Пойма / Floodplain							
Оз. Б. Островное (1) / Lake B. Ostrovnoye	17	3,52	2,72	0,88	0,75	0,86	0,66
Оз. Шелехметское (2) / Lake Shelekhmetskoeye	33	3,18	3,72	0,83	0,89	0,63	0,74
Оз. Широкое (2) / Lake Shirokoe	31	3,38	3,53	0,85	0,86	0,68	0,71
Итого / Total:	55	3,88	4,33	0,90	0,92	0,67	0,75
Надпойменная терраса / Terrace							
Оз. Пляжное (3) / Lake Plyazhnoe	20	3,38	2,31	0,87	0,68	0,78	0,53
Оз. Прудовиков (4) / Lake Prudovikov	44	4,61	3,98	0,94	0,90	0,84	0,73
Оз. Восьмерка (2) / Lake Vosmerka	28	3,23	3,07	0,78	0,83	0,67	0,64
Оз. Б. Васильевское (2) / Lake B. Vasilyevskoye	21	4,07	3,58	0,93	0,89	0,93	0,83
Итого / Total:	66	5,13	4,71	0,96	0,95	0,85	0,78
В целом, все водоёмы (36) In general, all waterbodies:	123	5,13	5,05	0,95	0,95	0,74	0,73

Примечание: в скобках – количество проб.
Note: the number of samples is given in parentheses.

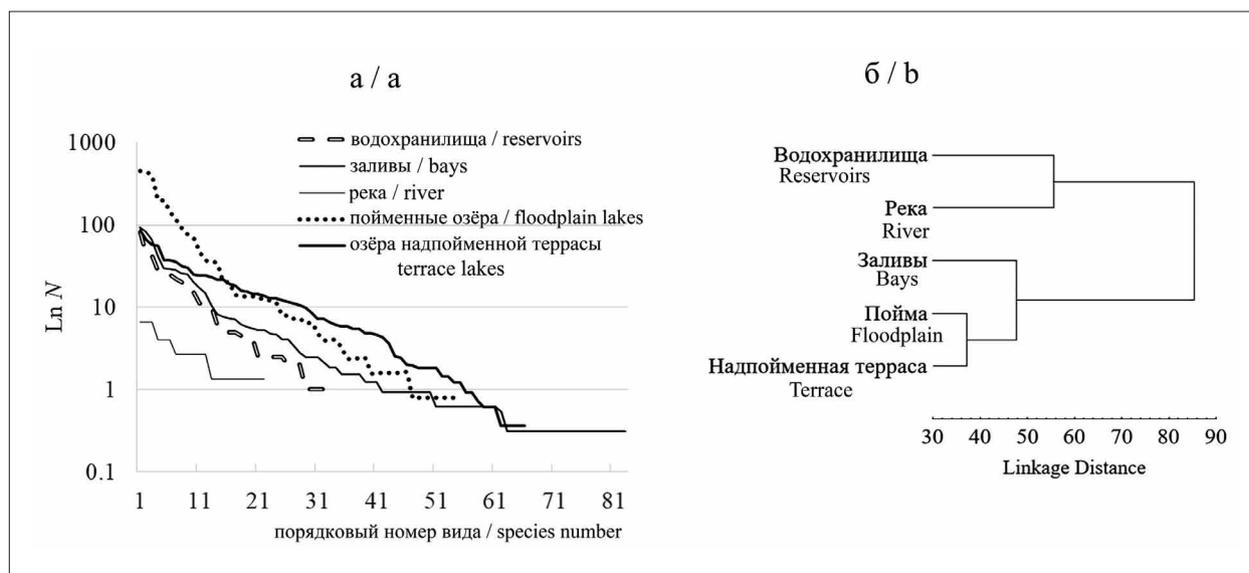


Рис. 2. Кривые доминирования–разнообразия инфузорий разнотипных водоёмов Самарской области (а) и дендрограмма различий сообществ инфузорий методом Варда (б)

Fig. 2. Graph of the dominance–diversity curves of the ciliates in different types of water bodies in the Samara region (a) and a dendrogram of differences in the ciliates communities with the Ward's method (b)

Таблица 3 / Table 3

Состав доминирующих видов (>10% численности) инфузорий в водоёмах разных типов и ландшафтных групп / The composition of dominant species of ciliates (>10% of the abundance) in reservoirs of different types and landscape groups

Группы водоёмов Water bodies	Доминанты Dominants
Водохранилища Reservoirs	<i>Pelagostrombidium mirabile</i> (Penard, 1916) Krainer, 1991 (48%), <i>Balanion planctonicum</i> Foissner et al., 1994 (32–40%), <i>Rimostrombidium lacustris</i> (Foissner, Skogstad & Pratt, 1988) Petz & Foissner, 1992 (16–29%), <i>Vorticella</i> spp. (20–28%), <i>Halteria grandinella</i> (O. F. Müller, 1773) (16%), <i>Pelagostrombidium fallax</i> (Zacharias, 1895) Krainer, 1991 (14%), <i>Limnostrombidium pelagicum</i> (Kahl, 1932) (13%), <i>Cinetochilum margaritaceum</i> Perty, 1852 (10%), <i>Tintinnopsis cylindrata</i> Kofoid & Campbell, 1929 (10%)
Заливы Bays	<i>Vorticella</i> spp. (16–52%), <i>T. cylindrata</i> (10–40%), <i>Urotricha</i> spp. (<25 мкм) (12–39%), <i>L. pelagicum</i> (35%), <i>Histiobalantium bodamicum</i> Krainer & Muller, 1995 (31%), <i>Rimostrombidium hyalinum</i> (Mirabdulaev, 1985) Petz & Foissner, 1992 (11–30%), <i>B. planctonicum</i> (12–29%), <i>H. grandinella</i> (27%), <i>R. lacustris</i> (17–26%), <i>Tokophrya lemnae</i> (Stein, 1859) (21%), <i>Coleps hirtus viridis</i> Ehrenberg, 1831 (13–21%), <i>Askenasia volvox</i> (Eichwald, 1852) Blochmann, 1895 (19%), <i>P. mirabile</i> (16%), <i>Epistylis</i> cf. <i>pigmaeum</i> (Ehrenberg, 1838) Foissner et al., 1999 (15%), <i>Linostomella vorticella</i> (Ehrenberg, 1834) (13%), <i>Epistylis anastatica</i> Linnaeus, 1767 (12%), <i>Urotricha</i> spp. (40–50 мкм) (12%), <i>Urotricha</i> spp. (25–40 мкм) (11%)
Река River	<i>Urotricha</i> spp. (20%), <i>Calypotricha lanuginosa</i> (17%), <i>Frontonia acuminata</i> (Ehrb., 1834) Bütschli, 1889 (7–17%), <i>Paramecium</i> sp. (11–17%), <i>Rimostrombidium humile</i> (Penard, 1922) Petz & Foiss., 1992 (11–17%), <i>Vorticella</i> spp. (13–17%), <i>C. hirtus viridis</i> Ehrenberg, 1831 (13%), <i>H. grandinella</i> (13%), <i>Cyclidium</i> sp. (11%), <i>R. lacustris</i> (11%), <i>Urotricha</i> spp. (<25 мкм) (11%).
Пойменные озёра Floodplain lakes	<i>Halteria</i> sp. (37%), <i>H. grandinella</i> (13–36%), <i>Vorticella</i> spp. (16–31%), <i>C. hirtus viridis</i> (14–27%), <i>T. cylindrata</i> (20%), <i>L. pelagicum</i> (18%), <i>R. hyalinum</i> (12–14%), <i>R. humile</i> (11%)
Озёра надпойменной террасы Terrace lakes	<i>C. hirtus viridis</i> (15–80%), <i>P. mirabile</i> (11–75%), <i>H. grandinella</i> (28–32%), <i>Urotricha castalia</i> (29%), <i>Strombidinopsis</i> sp. (29%), cf. <i>Spathidium</i> (22–29%), <i>C. hirtus</i> (Müller, 1786) Nitzsch, 1827 (24%), <i>C. lanuginosa</i> (24%), <i>C. acanthocrypta</i> (24%), <i>Cyclidium</i> spp. (23%), <i>R. humile</i> (11–20%), <i>C. margaritaceum</i> (14–16%), <i>Holophrya ovum</i> Ehrenberg 1831 (13%), <i>Lagynophrya acuminata</i> Kahl, 1935 (13%), <i>Vorticella</i> spp. (11–12%), <i>Urotricha</i> spp. (<25 мкм) (11%), <i>Monodinium chlorelligerum</i> Krainer, 1995 (11%), <i>Pelagovorticella mayeri</i> (Faure-Fremiet, 1920) Jankowski, 1980 (10%), <i>P. natans</i> (Faure-Fremiet, 1924) Jankowski, 1985 (10%), <i>R. hyalinum</i> (10%)

Примечание: виды расположены в порядке убывания максимальных значений вкладов в общую численность инфузорий в отдельно взятых водоёмах.

Note: The species are arranged in descending order of maximum contributions to the total abundance of ciliates in individual water bodies.

Nostocaceae, Microcoleaceae, Prochlorococcaceae, Microcystaceae и Pseudanabaenaceae, в порядке уменьшения вклада в общее число последовательностей цианобактерий. Все пробы были разделены на четыре кластера (рис. 3а, см. цв. вкладку IV), отличающиеся по степени выраженности цианобактериального цветения и по составу доминирующего комплекса цианобактерий. Первый, второй и четвёртый кластеры объединяют пробы с более или менее выраженным цианобактериальным цветением, тогда как в третий кластер вошли пробы с большим разнообразием и вкладом

эукариотических водорослей и слабым развитием цианобактерий (рис. 3а, б, см. цв. вкладку IV). Надо отметить, что полученная кластеризация сообществ во многом соответствует ландшафто-географическому районированию водоёмов (табл. 1).

Первый кластер (I) объединяет в основном пойменные водоёмы с цветением *Planktothrix agardhii* (Gomont) Anagnostidis & Komárek, два его подкластера несколько различаются степенью доминирования *P. agardhii* и составом минорных видов цианобактерий (рис. 3а, в, см. цв. вкладку

IV). Во второй кластер (II) вошли пробы с цветением *Aphanizomenon flos-aquae* (Linnaeus) Ralfs ex Bornet & Flahault, отобранные в Куйбышевском водохранилище и его заливах. При этом в первом подкластере (IIa) *A. flos-aquae* составляет 90% последовательностей цианобактерий, а во втором (IIb) – его вклад снижается и возрастает доля сопутствующих видов (*Dolichospermum flos-aquae* ([Lyngbye] Brebisson ex Bornet et Flahault) Wacklin, Hoffmann et Komarek, *Microcystis aeruginosa* (Kützing) Kützing и пикоцианобактерий сем. Prochlorococcaceae (рис. 3а, в).

Третий кластер (III) объединяет пробы некоторых станций Куйбышевского водохранилища и Усинского залива, а также отдельных озёр, в которых в фитопланктоне преобладали эукариотические водоросли (рис. 3а, б, в). В четвёртый кластер (IV) входят преимущественно водоёмы поймы и надпойменной террасы с разными типами цианобактериального цветения (рис. 3а, в). В нём можно выделить подкластеры с полидоминантным цветением (IVa); со слабым преобладанием пикоцианобактерий сем. Prochlorococcaceae и значительным вкладом прочих видов (IVc), с явным доминированием *Raphidiopsis raciborskii* (Woloszynska) Aguilera & al. (IVb).

Особенности сообществ инфузорий в группах водоёмов с доминированием разных видов цианобактерий. В водных экосистемах простейшие, в частности инфузории, при определённых условиях играют важную роль в сокращении популяций фитопланктона [16, 17]. С другой стороны, их развитие, возможно, определяется соотношением групп внутри фитопланктона. Исследование этих вопросов способствует пониманию цианобактериально-протозойных взаимоотношений, без которых не решить проблему биоконтроля в такой важной сфере как борьба с цветением водоёмов.

В водоёмах кластера I (рис. 3а) в сообществе планктонных инфузорий доминировали *C. hirtus viridis*, *H. grandinella*, *R. humile*, эпипланктонные виды р. *Vorticella* (табл. 3). Численности инфузорий варьировали в широких пределах: от 284 до 5638 тыс. экз./м³, отмечалось высокое видовое разнообразие (табл. 1); значима доля миксотрофных инфузорий в структуре сообщества в озёрах Б. Островное и Широкое – 24–27% общей численности. В трофической структуре, за небольшим исключением, преобладали представители детритной пищевой цепи (рис. 3г): бактерио-детритофаги и гистофаги (до 30% численности и биомассы).

Сообщество характеризуется наименьшей средней массой особи в сообществе (0,014·10⁻⁶ мг), по сравнению с другими кластерами.

Сообщества инфузорий в пробах, входящих в кластер II (рис. 3а), характеризуются незначительными численностями и биомассами: 132–208 тыс. экз./м³ и 4,2–6,9 мг/м³, соответственно. В доминирующий комплекс входят *C. hirtus viridis*, *R. hyalinum*, *R. lacustris*, *Epistilys* sp. (cf. *pigmaeum*) и *E. anastatica* (эпибионты раков), мелкие *Urotricha* (*U. farcta*, *U. furcata*), хищный *M. chlorelligerum*. Значителен вклад, как и в первом кластере, миксотрофных инфузорий (до 27% численности и 13,7% биомассы), в основном, за счёт одного из доминантов, гистофага *C. hirtus viridis* (до 21% общей численности). По числу видов и по численности в трофической структуре преобладают альгофаги (до 39% численности и 75% биомассы) (рис. 3г). Кроме того, за счёт колониального фильтрата *E. anastatica*, вклад бактерио-детритофагов в биомассу возрастает до 65%. За счёт данного вида и крупного *R. lacustris* выровненность структуры сообщества (индекс Пиелу), особенно по биомассе, невелика: немного больше 50%.

Сообщество инфузорий водоёмов кластера III (рис. 3а) характеризуется низкими численностью и биомассой, за исключением станции в средней части Усинского залива. Так, например, в июньском сообществе инфузорий оз. Пляжное было обнаружено всего 2 вида, с численностью 20 тыс. экз./м³. В сообществах кластера III вклад миксотрофных инфузорий в численность варьирует от 6 до 26%. Трофическая структура, за небольшим исключением, очень схожа со структурой водохранилищного сообщества инфузорий в летний период: преобладают альгофаги (до 84% численности). Гистофаги в структуре сообщества практически отсутствуют (рис. 3г).

Особенность инфузориального сообщества подкластера IVc (оз. Пляжное в августе и Черемшанский залив в июле) – в невысоких количественных показателях (160–400 тыс. экз./м³ (A) и 12–18 мг/м³ (B)), в низком вкладе миксотрофных инфузорий (2,5–10,0% общей численности), доминировании в трофической структуре бактерио-детритофагов и неселективных всеядных видов (рис. 3г). В сообществе инфузорий планктона доминируют *U. castalia*, *T. cylindrata*, *C. acanthocrypta*, *Urotricha* spp., *C. lanuginosa*, *L. vorticella* (табл. 3). Доминантный комплекс инфузорий подкластера IVb (оз. Прудовики) содержит много не идентифицированных на настоящий

С. В. Быкова, М. В. Уманская, М. Ю. Горбунов
 «Сообщества свободноживущих инфузорий в пресных водоёмах
 с доминированием разных видов цианобактерий». С. 100.

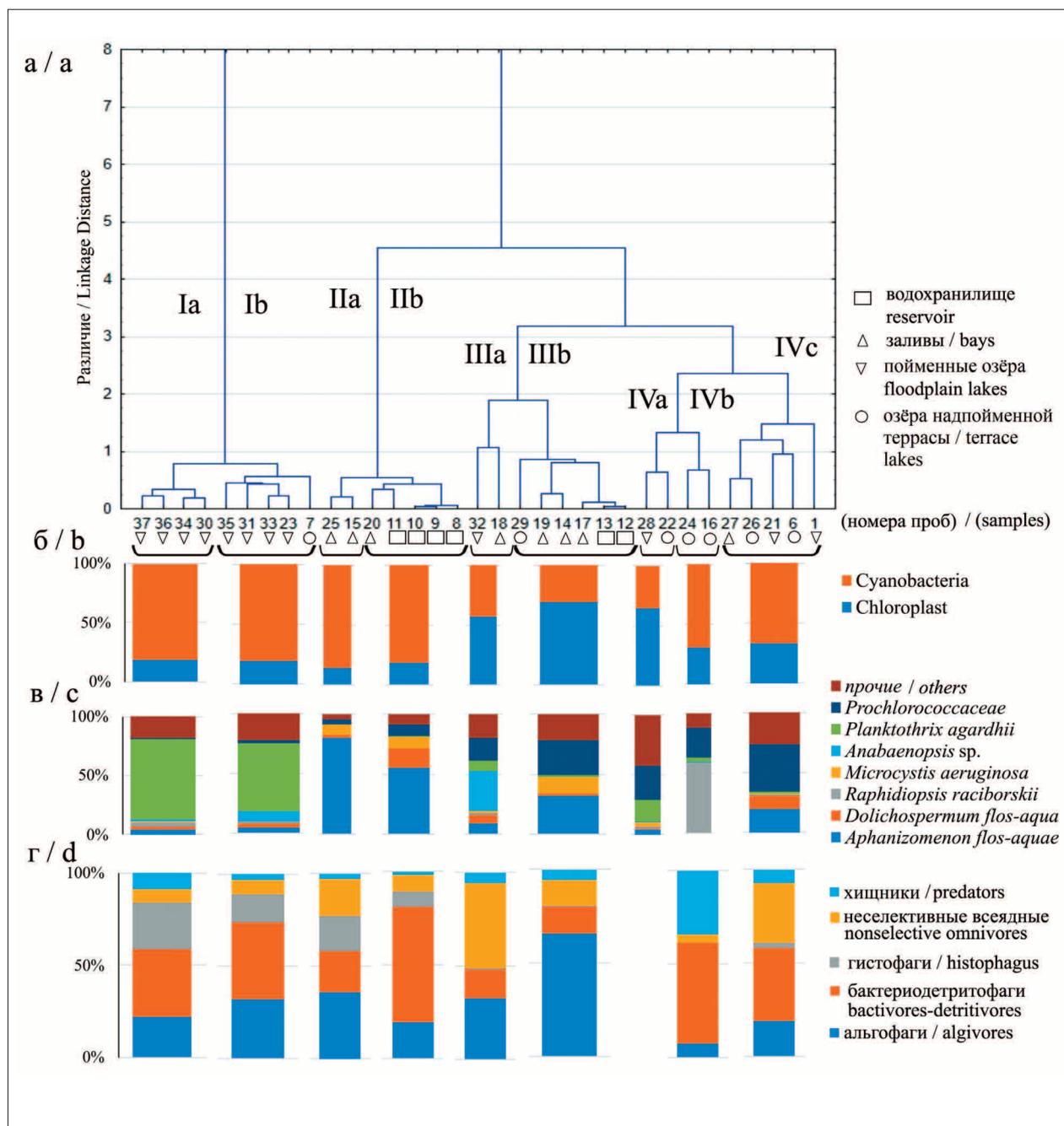


Рис. 3. Кластеризация исследованных водоёмов по составу фототрофного планктона методом Варда (а); соотношение цианобактерий и хлоропластов (% от суммы последовательностей хлоропластов и цианобактерий) (б); структура цианобактерий (% суммарного числа последовательностей цианобактерий) (в); трофическая структура инфузорий по численности (г); I–IV – номера кластеров
Fig. 3. Clustering of the studied water bodies according to the composition of phototrophic plankton by the Ward's method (a); the ratio of cyanobacteria and chloroplasts (% of the sum of the sequences of chloroplasts and cyanobacteria) (b); the structure of cyanobacteria (% of the total number of cyanobacteria sequences) (c); trophic structure of ciliates (% of the total abundance) (d); I–IV – cluster numbers

момент видов. Количественные показатели и показатели видового разнообразия довольно высоки: 1981–3628 тыс. экз./м³ (*N*) и 98–110 мг/м³ (*B*); $H_p=3,24-3,96$. Особенности экологической и трофической структуры: незначительна роль миксотрофов в поверхностных слоях исследуемого водоёма и существенен вклад хищников – 46% (*N*) и 66% (*B*). Сообщество инфузорий данного кластера характеризуется большей долей крупных видов и, соответственно, большей индивидуальной массой ($0,056 \cdot 10^{-6}$ мг).

Заключение

По итогам проведённого исследования свободноживущих инфузорий в водоёмах Самарской области с разными типами цианобактериальных цветений, выявлено 123 вида свободноживущих инфузорий, проанализированы особенности видового богатства, разнообразия, количественных характеристик и структуры сообществ инфузорий (видовая, трофическая, экологическая и т. д.). Показано, что максимальные количественные характеристики сообщества инфузорий совпадают с явным доминированием в сообществе фитопланктона *Planktothrix agardii* и *Raphidiopsis rachiborskii*. Трофическая структура более разнообразна в сообществах с доминированием *P. agardii* и *Aphanizomenon flos-aquae*. Напротив, в планктоне с преобладанием эукариотических водорослей или с доминированием *R. rachiborskii* из трофической структуры выпадает целая трофическая группа – гистофаги. Если в фитопланктоне доминирующую и субдоминирующую позиции занимают *A. flos-aquae* и *Microcystis aeruginosa*, соответственно, то в сообществе инфузорий существенно возрастает доля альгофагов. В целом, в период массового цветения закономерно лидируют бактерио-детритофаги. Интересен факт большей значимости хищников при доминировании в составе фитопланктона *R. rachiborskii*. Дальнейшие исследования в этом направлении должны способствовать расширению представлений о специфичном влиянии отдельных видов цианобактерий на сообщество протистов.

Авторы выражают благодарность инженеру-исследователю А. А. Агапову и м. н. с. Е. С. Красновой за помощь в отборе проб.

Исследование выполнено за счёт средств гранта Российского научного фонда № 23-14-20005, <https://rscf.ru/project/23-14-20005/>.

References

1. Datsenko Yu.S., Puklakov V.V., Edelstein K.K. Analysis of the influence of abiotic factors on phytoplankton growth in a low-flow stratified reservoir // Transactions of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences. 2017. No. 10. P. 73–85 (in Russian). doi: 10.17076/lim611
2. Korneva L.G. Phytoplankton of Volga River basin reservoirs. Kostroma: Kostromskoy pechatnyy dom, 2015. 284 p. (in Russian).
3. Kosiba J., Wilk-Woźniak E., Krztoń W. The effect of potentially toxic cyanobacteria on ciliates (Ciliophora) // Hydrobiologia. 2019. V. 827. No. 1. P. 325–335. doi: 10.1007/s10750-018-3783-9
4. Pearman J.K., Casas L., Merle T., Michell C., Iri-goien X. Bacterial and protist community changes during a phytoplankton bloom // Limnol. Oceanogr. 2016. V. 61. No. 1. P. 198–213. doi: 10.1002/lno.10212
5. Jeffrey S.W., Humfrey G.F. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls *a*, *b*, *c* and *c*₂ in higher plants algae and natural phytoplankton // Biochem. Physiol. Pflanzen. 1975. V. 167. No. 2. P. 161–194. doi:10.1016/s0015-3796(17)30778-3
6. Berezcky M.C. Fixations-und Färbungsschnellverfahren bei quantitativen ökologischen Untersuchungen von Protozoen in Binnengewässern // Arch. Protistenkd. 1985. V. 129. No. 1–4. P. 187–190. doi: 10.1016/S0003-9365(85)80021-X
7. Zharikov V.V. Cadastre of free-living ciliates of the Volga river. Togliatti: IEVB RAS, 1996. 76 p. (in Russian).
8. Bryantseva Yu.V., Kurilov A.V. The cell volume calculation of the microalgae and planktonic infusoria of the Black Sea. Sevastopol: IBSS, 2003. 20 p. (in Russian).
9. Pratt J.R., Cairns J.R.J. Functional groups in the Protozoa: roles in differing ecosystems 1, 2: protozoan functional groups // J. Protozool. 1985. V. 32. No. 3. P. 415–423.
10. Walters W., Hyde E.R., Berg-Lyons D., Ackermann G., Humphrey G., Parada A., Gilbert J.A., Jansson J.K., Caporaso J.G., Fuhrman J.A., Apprill A. Knight R. Improved bacterial 16S rRNA gene (V4 and V4-5) and fungal internal transcribed spacer marker gene primers for microbial surveys // mSystems. 2016. V. 1. No. 1. Article No. 00009-15. doi: 10.1128/msystems.00009-15
11. Edgar R.C. Search and clustering orders of magnitude faster than BLAST // Bioinformatics. 2010. V. 26. No. 19. P. 2460–2461. doi: 10.1093/bioinformatics/btq461
12. Quast C., Pruesse E., Yilmaz P., Gerken J., Schweer T., Yarza P., Peplies J., Gökner F.O. The SILVA ribosomal RNA gene database project: improved data processing and web-based tools // Nucleic Acids Res. 2013. V. 41. P. D590–D596. doi: 10.1093/nar/gks1219
13. Schirrmeister B.E., Dalquen D.A., Anisimova M., Bagheri H.C. Gene copy number variation and its significance in cyanobacterial phylogeny // BMC Microbiol. 2012. V. 12. Article No. 177. doi: 10.1186/1471-2180-12-177

14. Griese M., Lange C., Soppa J. Ploidy in cyanobacteria // FEMS Microbiol. Lett. 2011. V. 323. No. 2. P. 124–131. doi: 10.4467/16890027AP.16.017.5749

15. Pierella Karlusich J.J., Pelletier E., Zinger L., Lombard F., Zingone A., Colin S., Gasol J.M., Dorrell R.G., Henry N., Scalco E., Acinas S.G., Wincker P., de Vargas C., Bowler C. A robust approach to estimate relative phytoplankton cell abundances from metagenomes // Mol. Ecol. Resour. 2023. V. 23. No. 1. P. 16–40. doi: 10.1111/1755-0998.13592

16. Canter H.M., Heaney S.I., Lund J.W.G. The ecological significance of grazing on planktonic populations of cyanobacteria by the ciliate *Nassula* // New Phytol. 1990. V. 114. P. 247–263. doi: 10.1111/j.1469-8137.1990.tb00397.x

17. Tirjaková E., Krajčovičová K., Illyová M., Vďačný P. Interaction of ciliate communities with cyanobacterial water bloom in a shallow, hypertrophic reservoir // Acta Protozool. 2016. V. 55. No. 3. P. 173–188. doi: 10.4467/16890027AP.16.017.5749

Комплексная оценка химического состава питьевых вод, с учётом особенностей природных водоисточников урбоэкосистемы

© 2025. Ю. А. Тунакова¹, д. х. н., профессор, зав. кафедрой, В. С. Валиев², с. н. с., Р. И. Файзуллин³, к. м. н., доцент, А. Р. Галимова¹, к. х. н., доцент, Е. В. Байбакова¹, аспирант,

¹Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, 420111, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 10,

²Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, 420089, Россия, г. Казань, ул. Даурская, д. 28,

³Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 35, e-mail: juliaprof@mail.ru

Природные воды являются растворами сложного состава с широким перечнем и диапазонами содержания растворённых веществ. Ограничения действующей системы водоподготовки на водозаборах определяет влияние химического состава природных вод на формируемый состав приготавливаемых питьевых вод. Количество растворённых веществ в питьевой воде будет зависеть, с одной стороны, от природно-антропогенных условий формирования химического состава используемых природных вод, а с другой – от методов и эффективности их очистки при приготовлении вод питьевого качества. Устаревшие и недостаточно эффективные системы очистки природных вод на водозаборах формируют тесную связь между химическим составом природных вод и приготавливаемых из них питьевых вод. Однако, оценка качества питьевых вод централизованных систем питьевого водоснабжения проводится с санитарно-гигиенических позиций, без учёта антропогенной нагрузки на природные воды и влияния природно-антропогенных особенностей на их химический состав. Более того, питьевые воды, приготавливаемые из природных вод, являются водным элементом урбоэкосистемы, что требует использования и экологических подходов к оценке их качества. Объективность оценки качества любых объектов напрямую зависит от перечня учитываемых загрязняющих веществ. Так, согласно РД 52.24.643-2002, для комплексной оценки химического состава поверхностных вод при расчёте удельного комбинаторного индекса загрязнения воды (УКИЗВ) должны учитываться 15 обязательных показателей. Для оценки качества питьевых вод применялась методология расчёта УКИЗВ, однако с использованием перечня показателей и их порогов, определяемых в программе социально-гигиенического мониторинга питьевой воды. Предложен новый показатель для оценки химического состава питьевых вод, названный гидрохимический статус, предназначенный для обобщения экологических и санитарно-гигиенических подходов при оценке качества питьевых вод как водного элемента урбоэкосистемы. Приведена апробация расчёта предлагаемого показателя для оценки химического состава питьевых вод на территории г. Казани. Проведена верификация показателя со значениями УКИЗВ и уровнем экологического риска с градациями приемлемости риска и классами качества вод, что позволяет совместно оценивать все указанные показатели.

Ключевые слова: поверхностные воды, питьевые воды, химический состав, удельный комбинаторный индекс загрязнённости воды, методика расчёта, комплексный показатель, оценка качества питьевых вод.

Comprehensive assessment of water chemical composition, taking into account the peculiarities of natural water sources of urban ecosystems

© 2025. Yu. A. Tunakova¹ ORCID: 0000-0002-8826-8639, V. S. Valiev² ORCID: 0000-0002-8848-5326, R. I. Fayzulin³ ORCID: 0000-0003-0719-7910, A. R. Galimova¹ ORCID: 0000-0002-7535-1724, E. V. Baibakova¹ ORCID: 0000-0002-9281-0216

¹Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev, 10, K. Marx St., Kazan, Russia, 420111,

²Institute of Ecology and Subsoil Use of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, 28, Daur'skaya St., Kazan, Russia, 420089,

³Kazan (Volga region) Federal University, 35, Kremlevskaya St., Kazan, Russia, 420008, e-mail: juliaprof@mail.ru

Natural waters are solutions of complex composition with a wide list and ranges of dissolved substances content. Limitations of the current water treatment system at water intakes determine the influence of the chemical composition of natural waters on the formed composition of prepared drinking water. The amount of dissolved substances in drinking water will depend, on the one hand, on natural and anthropogenic conditions of formation of chemical composition of used natural waters, and, on the other hand, on methods and efficiency of their treatment during preparation of drinking water. Outdated and insufficiently effective systems of natural water treatment at water intakes form a close relationship between chemical compositions of natural waters and drinking water prepared from them. However, the quality assessment of prepared drinking water of centralized drinking water supply systems is carried out from sanitary-hygienic positions, without taking into account anthropogenic load on natural waters and natural-anthropogenic features of their chemical composition. Moreover, drinking water prepared from natural waters is an aquatic element of the urban ecosystem, which requires the use of ecological approaches to assess their quality. Objectivity of quality assessment of any objects directly depends on the list of accounted pollutants. Thus, according to RD 52.24.643-2002, for a comprehensive assessment of the chemical composition of surface waters, 15 mandatory indicators should be taken into account when calculating the specific combinatorial index of water pollution (SCIWPI). To assess the quality of drinking water, the methodology of SCIWPI calculation was applied, but using the list of indicators and their thresholds determined in the program of socio-hygienic monitoring of drinking water. A new indicator for assessing the chemical composition of drinking water, called hydrochemical status, is proposed to generalize ecological and sanitary-hygienic approaches in assessing the quality of drinking water as an aquatic element of the urban ecosystem. The calculation of the proposed indicator for assessing the chemical composition of drinking water in the territory of Kazan is tested. The verification of the indicator with the SCIWPI values and the level of ecological risk with gradations of risk acceptability and water quality classes is carried out, which allows to assess all these indicators together.

Keywords: surface water, drinking water, chemical composition, specific combinatorial index of water pollution, calculation methodology, complex indicator, drinking water quality assessment.

Оценка качества природных вод по большому числу параметров с учётом разнообразных свойств воды реализуется с помощью комплексных показателей, которые продолжают модернизироваться и разрабатываться [4–7]. Комплексные показатели предназначены для количественной оценки процессов, изменяющихся во времени, характеризующихся различными показателями состава и свойств воды в различных местах пробоотбора. Таким образом, комплексные показатели позволяют устанавливать уровни загрязнённости природных вод в пространственно-временном аспекте и разрабатывать адекватные водоохранные решения [6–10]. Природные воды используются для приготовления вод питьевого качества, но методы водоподготовки на водозаборах на сегодняшний день недостаточно эффективны из-за возрастающего уровня загрязнённости вод. На очистку природных вод с существующим уровнем загрязнённости водозаборы не были рассчитаны конструктивно, более того, растёт процент износа используемого оборудования, что ухудшает качество питьевых вод [11, 12].

В настоящее время качество питьевых вод оценивается только с санитарно-гигиенических позиций. Особенностью действующей системы санитарно-гигиенического нормирования питьевых вод является то, что нормативными документами предусмотрено регламентирование содержания отдельных загрязняющих веществ. Интегральная оценка качества питьевых вод, согласно МР 2.1.4.0032–11, проводится на предмет хими-

ческой безвредности для потребления населением, путём оценки риска для здоровья. Но химический состав питьевых вод напрямую связан с уровнем загрязнённости природных вод, из которых они получены, поэтому разработка подходов для комплексной оценки качества питьевых вод с экологических позиций является актуальнейшей задачей.

Оценка качества питьевых вод также должна быть трёхмерной: время – порог – пространство. Под порогом в данном случае подразумевается тот предел концентраций, который обеспечивает качество. То есть, «качество» – это целевое понятие, оно реализуется лишь при наличии обеспечивающего эталона, порога [13, 14]. Экологические и санитарно-гигиенические пороги могут значительно различаться.

Естественная тесная взаимосвязь таких водных элементов урбоэкосистемы, как природные и питьевые воды, делает целесообразным использование подходов, применяемых для оценки природных вод, и к оценке качества питьевых вод. Но только методические рекомендации, утверждённые Минздравом РФ 30.07.1997 № 2510/5716-97-32, содержат единообразные подходы к оценке природных поверхностных и питьевых вод, как элементов комплексной оценки эколого-гигиенического состояния окружающей среды. Данные методические рекомендации предназначены для характеристики питьевой воды, состояния водных объектов хозяйственно-питьевого и рекреационного назначения с использованием показателя химического загрязнения

воды (ПХЗ–10) и гидрохимического индекса загрязнения воды (ИЗВ), хотя применение ПХЗ–10 предназначено для зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия [15]. Несмотря на то, что оценка качества природных вод производится для водных объектов хозяйственно-питьевого и рекреационного назначения, при расчётах ИЗВ и ПХЗ–10 берутся самые жёсткие предельно допустимые концентрации (ПДК) – рыбохозяйственные.

Применение ИЗВ как показателя для оценки качества природных поверхностных вод упразднено в 2002 г. введением РД 52.24.643-2002, в котором предложен алгоритм расчёта комбинаторного индекса загрязнённости воды (КИЗВ) и удельного комбинаторного индекса загрязнённости воды (УКИЗВ). Расчёт УКИЗВ, в отличие от ИЗВ, включает кроме определения кратности превышения ПДК ещё и определение повторяемости случаев превышения нормативных значений. Расчёт УКИЗВ не только учитывает вклад отдельных показателей при определении уровней загрязнённости природных поверхностных вод, но и масштабирует веса этих показателей при комплексной оценке. Поэтому использование комплексных показателей КИЗВ и УКИЗВ, как более корректно характеризующих качество природных вод, на сегодняшний день становится приоритетным. Более того, методология УКИЗВ позволяет реализовать оценку описанной выше трёхмерной модели качества, так как обеспечивает возможность комплексной оценки показателей с комбинированием порогов качества.

В этой связи, определена цель работы – с использованием методологии расчёта УКИЗВ разработать подходы и комплексный показатель для оценки химического состава питьевых вод, как водного элемента урбоэкосистемы, который соответствует требованиям к комплексным показателям и объединяет экологические и санитарно-гигиенические подходы.

Материалы и методы исследования

Предложено использовать методологию расчёта УКИЗВ, объединяющую в себе вероятностные и пороговые подходы к оценке химического состава питьевых вод, но не по обязательному перечню показателей, согласно РД 52.24.643-2002, а по показателям, определяемым в программе социально-гигиенического мониторинга питьевых вод. Предложен комплексный показатель, названный нами гидро-

химический статус (ГХ-статус) для оценки качества питьевых вод, приготавливаемых из природных вод. Апробация расчёта данного показателя проведена для питьевых вод, приготавливаемых из природных вод на территории г. Казани.

Водозабор «Волжский» обеспечивает 92% хозяйственно-питьевого водоснабжения и является самым главным производителем воды питьевого качества в г. Казани. Анализ нормативных документов (СП 31.13330.2012, СанПиН 2.1.3684-21, МДС 40-3.2000, Постановление Исполнительного комитета муниципального образования города Казани от 10 декабря 2015 г. № 4345) показал, что работающие очистные сооружения, спроектированные в 60-е гг. XX века, не были рассчитаны на существующий уровень загрязнённости поверхностных вод, что влияет на химический состав приготавливаемых из них вод питьевого качества. Для оценки качества питьевых вод, приготавливаемых из природных вод, пробы отбирали в 22 местах пробоотбора на различных улицах г. Казани, с охватом всей территории города: жилой массив Игумново; ул. Боевая, 147; ул. Татарстан, 7; ул. Тимирязева, 2а; ул. Х.Такташ, 123; ул. Космонавтов, 44; ул. Чистопольская, 3; ул. Чистопольская, 4; ул. Трансформаторная, 16; ул. Волкова, 15; ул. Коновалова, 26; ул. Карбышева, 5; ул. Крайняя, 1; ул. Горсоветская, 17; ул. Оренбургский тракт, 6; ул. Четаева, 18; ул. Горького, 34; ул. Лукина-Прежевальского, 1; ул. Сибирский тракт, 34; ул. Блюхера, 4; ул. Сеченова, 13а; ул. Тэцевская, 16.

В каждом месте пробоотбора в период 2014–2021 гг. анализировались 12 показателей: алюминий, железо, магний, нитраты, нитриты, сульфаты, медь, фториды, хлориды, сухой остаток, хлороформ (мг/дм^3), а также общая жёсткость (в градусах жёсткости).

Места отбора проб питьевых вод были адресно сгруппированы в 11 зон, охватывающих практически всю территорию г. Казани, для оптимизации последующей разработки управленческих решений. Был сформирован кортеж из 216 уникальных образцов, а в качестве порогов вместо ПДК были использованы медианы показателей, полученные в результате анализа рядов наблюдений (табл. 1), на основе которых рассчитывали значения удельных комбинаторных индексов ($S_{уд}$). Помимо показателей, перечисленных в таблице 1, был принят порог для общей жёсткости (4,17 градусов жёсткости).

В каждом месте пробоотбора были рассчитаны значения $S_{уд}$ без коррекции по КПЗ

Таблица 1 / Table 1

Пороговые значения показателей, используемых для оценки качества питьевых вод
Threshold values of indicators used to assess the quality of drinking water

Показатель / Indicator	Порог, мг/дм ³ / Threshold, mg/dm ³
Алюминий / Aluminum	0,27
Железо / Iron	0,065
Магний / Magnesium	14,9
Нитраты / Nitrates	4,51
Нитриты / Nitrites	0,0001
Сульфаты / Sulfates	61,3
Медь / Copper	0,006
Фториды / Fluorides	0,128
Хлориды / Chlorides	29,7
Сухой остаток / Dry residue	379,1
Хлороформ / Chloroform	0,061

и оценки классов качества. Использование методологии расчёта УКИЗВ позволило учесть как повторяемость случаев загрязнённости, т. е. частоту обнаружения образцов на конкретном участке исследования с концентрациями химических показателей выше медианных значений, так и среднее значение кратности превышения медиан каждого рассматриваемого показателя по участку, представленному местом пробоотбора. В связи с тем, что в алгоритме расчёта кратность и повторяемость выражаются в баллах от 1 до 4, а обобщённый оценочный балл $S_{уд}$ является их произведением, то итоговое значение масштабировалось приведением к максимально возможному произведению ($4 \cdot 4 = 16$).

В работе использована качественная характеристика уровня экологического риска, предложенная в известных, ставших классическими, работах [16, 17]. Степень приемлемости экологического риска для водных объектов оценивалась сопоставлением значений его индекса качества со значениями диапазонов классов качества УКИЗВ.

Приведение к единой шкале характеристик качества осуществлялось с использованием индекса качества. Индекс качества – это мера качества исследуемого водного объекта, выраженная через индикаторы, и коррелирующая с мерой риска. Индекс качества определялся следующим образом [18]:

$$\chi_j = m_{ij} / n_{ij}, \quad (1)$$

где n_{ij} – число полных признаков, оценивающих качество (в нашем случае 13 показателей i по 215 наблюдениям, разбитым на

11 групп j); m_{ij} – число признаков, не превышающих ПДК.

Экологический риск определялся в виде вероятностной меры уровня экологической опасности и магнитуды ущерба, которая пропорциональна отклонению от качества, при этом диапазоны риска и индекса качества находятся в одном и том же интервале (0–1) и измеряются в сопоставимых линейных шкалах [19]:

$$R_j = 1 - \chi_j \quad (2)$$

Таким образом, в качестве пороговой меры качества питьевой воды нами использовались нормализованные значения УКИЗВ по каждому месту отбора проб воды, рассчитанные по отношению к медианам всего ряда наблюдений и приведённые к долям единицы. Приведение к единой шкале различных характеристик качества осуществляли с использованием индекса качества экологического риска.

Результаты и обсуждение

Установлено, что большая часть показателей проб питьевой воды соответствует нормам СанПиН 1.2.3685-21, были зафиксированы отклонения от действующих нормативов по отдельным показателям (хлороформ, сульфаты).

В результате оценки выделенных групп наблюдений, по каждой зоне были рассчитаны нормализованные значения $S_{уд}$ в диапазоне от 0,194 до 0,394, как показано на рисунке 1.

Точно также, как и при интерпретации результатов с использованием УКИЗВ [20],

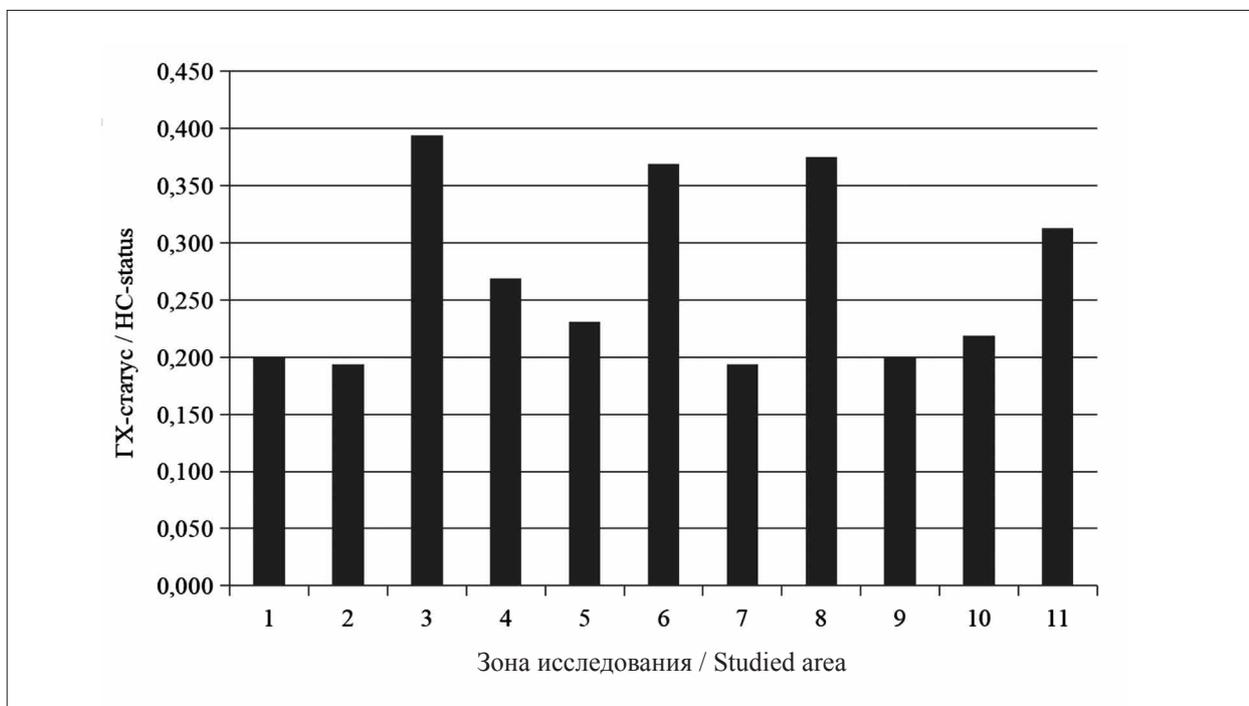


Рис. 1. Значения гидрохимического статуса (ГХ-статуса) для питьевых вод по 11 зонам исследования
 Fig. 1. Hydrochemical status (HC-status) values for drinking water in 11 studied areas

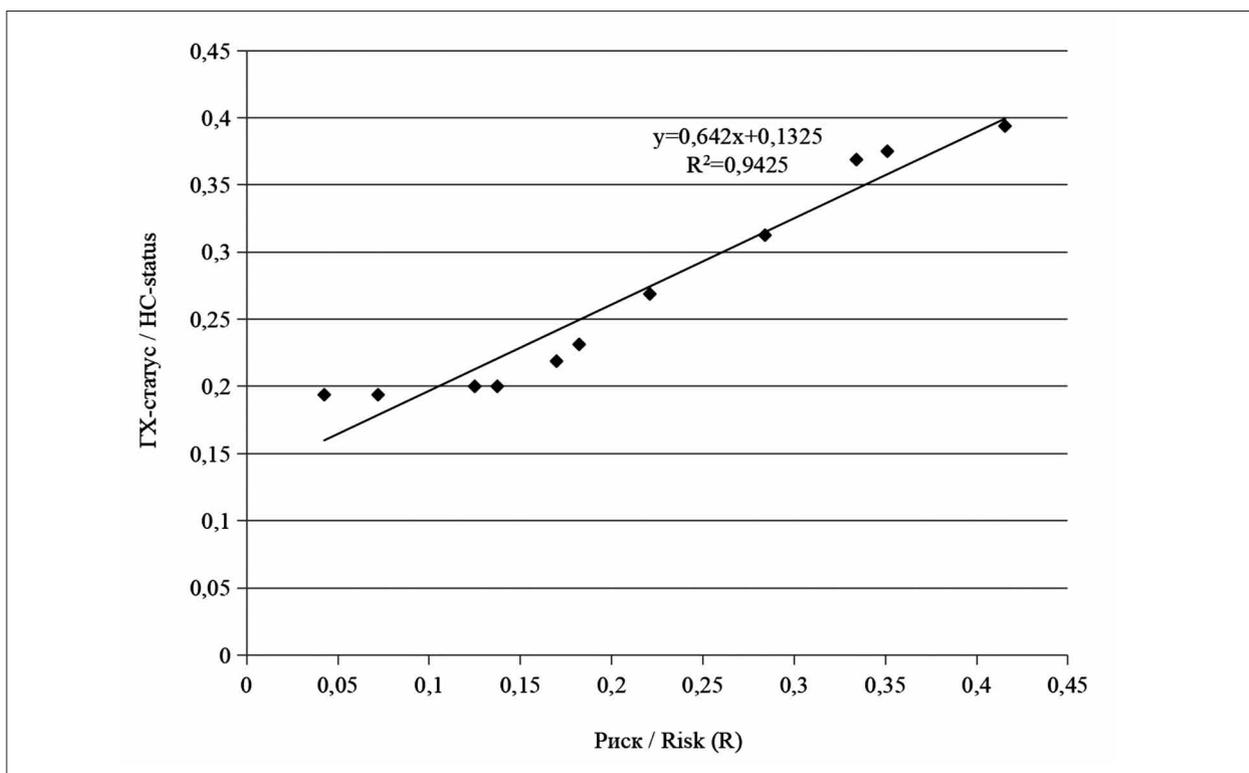


Рис. 2. Взаимосвязь показателей риска и ГХ-статуса, рассчитанных по одним и тем же наборам данных
 Fig. 2. Relationship between risk indicators and HC-status calculated from the same data sets

Таблица 2 / Table 2

Значения показателей, их градации и характеристики качества вод
Indicator values, their gradations and water quality characteristics

ГХ-статус HC-status	Риск (R) Risk (R)	УКИЗВ SCIWPI	Характеристика риска Risk characteristics	Класс качества по УКИЗВ / Quality class according to SCIWPI
0,194	0,042	0,48	Фоновая зона Background zone	Условно чистая Conditionally clean
0,194	0,072	0,68		
0,200	0,125	0,62	Вполне удовлетворительный Quite satisfactory	
0,200	0,137	0,63		
0,219	0,169	0,77		
0,231	0,182	0,71	Удовлетворительный Satisfactory	
0,269	0,220	0,80		
0,313	0,284	0,94	Приемлемый Acceptable	
0,369	0,334	1,48		
0,375	0,351	1,67		
0,394	0,415	1,64	Допустимый Acceptable	
0,517	0,6	–	Зона риска Risk area	–
0,581	0,7		Опасный риск Dangerous risk	
0,646	0,8	–	Критический риск Critical risk	–

Примечание: УКИЗВ – удельный комбинаторный индекс загрязнения воды. Курсивом выделены значения ГХ-статуса, рассчитанные по регрессионной модели. Прочерк означает, что значения УКИЗВ, попадающие в зону риска, отсутствуют, при расчёте по измеренным значениям гидрохимических показателей.

Note: SCIWPI – specific combinatorial index of water pollution. HC-status values calculated by regression model are italicized. A dash means that there are no SCIWPI values falling within the risk zone when calculated using measured values of hydrochemical indicators.

чем выше эти нормализованные значения, тем ниже качество питьевых вод. То есть, полученные нормализованные значения можно представить в виде особых весовых коэффициентов, отражающих особенности состава питьевых вод, в связи с чем мы используем их в качестве параметра, характеризующего предлагаемый показатель ГХ-статус. Такая характеристика оправдана не только при относительных оценках отдельных участков внутри общей территории, но и при сопоставлении различных проб воды, обеспеченных одним и тем же набором оцениваемых химических показателей.

Для характеристики качества питьевых вод как водного элемента урбоэкосистемы, с использованием предлагаемого показателя ГХ-статус, нами проводилось его сопоставление с качественной характеристикой уровня экологического риска.

Анализ методики расчёта УКИЗВ позволяет определить интервал перехода от приемлемого уровня загрязнённости к уровню, который характеризуется как опасный, что позволяет определить неприемлемые риски

загрязнённости воды на основе химических показателей.

Рассчитав уровни экологического риска для тех же наборов наблюдений, по которым оценивался ГХ-статус, было получено регрессионное отношение этих двух показателей (рис. 2).

В таблице 2 представлены полученные нами значения уровня экологического риска, ГХ-статуса и УКИЗВ, рассчитанного для тех же групп наблюдений, но по ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, а также соответствующие характеристики риска и классы качества УКИЗВ. Значения ГХ-статуса для показателей риска 0,6–0,8 рассчитаны по регрессионному уравнению, указанному на рисунке 2.

Согласно описанию качественных характеристик уровня экологического риска, представленному в работе [16], допустимые его значения находятся в интервале 0–0,5, что соответствует значениям ГХ-статуса, равным 0,45. При этом следует отметить, что эта гра-

ница практически совпадает с началом класса «загрязнённая» по шкале классов качества УКИЗВ. В целом, градации классов качества УКИЗВ являются сильно растянутыми по диапазону качественных характеристик риска, однако хорошо отражают границы зон приемлемости и неприемлемости риска, что позволяет сопоставлять и совместно оценивать все представленные показатели.

Выводы

Естественная тесная взаимосвязь водных элементов урбоэкосистемы «природные воды – питьевые воды» должна быть отражена в единых подходах к оценке качества вод, что должно способствовать единству системы водопользования. Этот показатель имеет такой же физический смысл, что и УКИЗВ, по сути это приведённые к долям 1 значения удельного комбинаторного индекса ($S_{уд}$), однако рассчитанные по статистическим порогам, в качестве которых используются медианы вариационных рядов оцениваемых показателей. Предложенный комплексный показатель для оценки химического состава питьевых вод имеет перспективы использования для нормирования качества вод поверхностного источника водоснабжения. Использование методологии расчёта УКИЗВ позволяет учесть в предлагаемом показателе ГХ-статус как повторяемость случаев загрязнённости, так и среднее значение кратности превышения порогов, а использование в качестве пороговых значений медиан масштабирует оценки с учётом региональных распределений значений концентраций. Уровни экологического риска и значения предложенного показателя сопоставляются для масштабирования показателей относительно друг друга, с целью построения шкалы предлагаемого показателя, сопоставимой со шкалой экологического риска. Соответственно, ГХ-статус, рассчитываемый по методологии УКИЗВ, но с использованием санитарно-гигиенических нормативов и приведённый к шкале экологического риска, позволяет оценивать качество питьевых вод с учётом региональных особенностей их химического состава.

Таким образом, целесообразность введения показателя ГХ-статус обосновывается тем, что он обеспечивает приведение к единому знаменателю экологических и санитарно-гигиенических подходов при комплексной оценке качества питьевых вод, как водного элемента урбоэкосистемы. Предлагаемые подходы к разработке комплексного показателя,

учитывающего как повторяемость случаев загрязнённости, так и значения кратностей превышения порогов, определяемых статистически, могут быть применены для формирования комплексных показателей и других элементов урбоэкосистемы (почвы, воздуха), с целью получения интегральной оценки загрязнённости урбоэкосистемы в целом.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению номер № 75–03–2024–067 от 17.01.2024 г. (номер темы FZSU–2023–0005).

Литература

1. Гагарина О.В. Обзор методов комплексной оценки качества поверхностных вод // Вестник Удмурского университета. Серия: Биология, науки о Земле. 2005. № 11. С. 45–58.
2. Беляева Т.А., Буяров В.С., Малинина Т.В. Интегральная оценка качества водной среды // Рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды: Труды ЛПИ. 1985. Вып. 8. С. 19–23.
3. Кобзев А.В., Ерофеева М.Р. О комплексных показателях оценки качества природных вод по гидрохимическим показателям // Труды БрГУ. Серия Естественные и инженерные науки. 2019. № 1. С. 224–230.
4. Гелашвили Д.Б., Зинченко Т.Д., Выхристюк Л.А., Карандашова А.А. Интегральная оценка экологического состояния водных объектов по гидрохимическим и гидробиологическим показателям // Известия СамНЦ РАН. 2002. Т. 4. № 2. С. 270–275.
5. Зубарев В.А. Гидрохимические индексы оценки качества поверхностных вод // Региональные проблемы. 2014. Т. 17. № 2. С. 71–77.
6. Янин Е.П., Кузьмич В.Н., Иваницкий О.М. Региональная природная неоднородность химического состава поверхностных вод суши и необходимость её учёта при оценках их экологического состояния и интенсивности техногенного загрязнения // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2016. № 6. С. 3–72.
7. Моисеенко Т.И. Методология оценки качества вод с позиций экологической парадигмы // Известия РАН. Серия географическая. 2009. № 1. С. 23–35.
8. Черногаева Г.М., Журавлева Л.Р., Малеванов Ю.А. Интегральная оценка качества воды в бассейне Волги по данным мониторинга в XXI в. // Известия РАН. Серия географическая. 2023. Т. 87. № 6. С. 875–884. doi: 10.31857/S2587556623060043
9. Таганов Д.Н. К вопросу об интегральном показателе загрязнённости воды реки // Методы расчёта характеристик загрязнения окружающей среды / Под ред. Д.Н. Таганова, А.Ф. Яковлева. М.: Гидрометеоздат, 1982. С. 32–34.

10. Никаноров А.М., Хоружая Т.А., Миронова Т.В. Анализ влияния мегаполисов на качество воды поверхностных водных объектов по эколого-токсикологическим показателям // *Водные ресурсы*. 2011. Т. 38. № 5. С. 621–628.
11. Татарникова Н.А., Кочетова О.В., Сидорова К.А., Юрина Т.А., Матвеева А.А. Некоторые вопросы оценки качества воды городского водозабора // *Московский экономический журнал*. 2022. № 5. С. 280–289. doi: 10.55186/2413046X_2022_7_5_283
12. Сайридино С.Ш., Селезнёв В.А., Селезнёва А.В. Анализ проблемы водоснабжения и водоотведения в Поволжье и обоснование её решения программными методами // *Журнал Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура*. 2015. № 4. С. 68–77. doi: 10.17673/Vestnik.2015.04.9
13. Михайличенко К.Ю., Коршунова А.Ю., Курбатова А.И. Интегральная оценка качества питьевой воды централизованных систем водоснабжения // *Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности*. 2014. № 4. С. 99–106.
14. Новикова Ю.А., Тихонова Н.А., Мясников И.О., Овчинникова Е.Л., Колчин А.С., Черкашина М.Н., Винокурова И.Г. Интегральная оценка качества питьевой воды Омской области // *Гигиена и санитария*. 2022. Т. 101. № 8. С. 861–865. doi: 10.47470/0016-9900-2022-101-8-861-865
15. Методика «Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия» (утв. Минприроды РФ 30.11.1992) [Электронный ресурс] <https://docs.cntd.ru/document/901797511> (Дата обращения: 01.07.2024).
16. Музалевский А.А., Карлин Л.Н. Оценка и управление качеством трансграничных водных объектов // *Учёные записки РГГМУ*. 2015. № 41. С. 199–214.
17. Яйли Е.А., Музалевский А.А. Методология и способ оценки качества компонентов природной среды урбанизированных территорий на основе индикаторов, индексов и риска // *Экологические системы и приборы*. 2006. № 12. С. 23–29.
18. Музалевский А.А., Карлин Л.Н. Экологические риски: теория и практика. СПб.: РГГМУ, 2011. 448 с.
19. Музалевский А.А. Управление рисками // *Безопасность жизнедеятельности*. 2012. № S10. С. 2–24.
20. Тунакова Ю.А., Новикова С.В., Байбакова Е.В., Валиев В.С. Методология определения региональных пороговых концентраций для расчёта нормативов допустимого сброса жидких производственных отходов в поверхностные воды // *Теоретическая и прикладная экология*. 2021. № 4. С. 28–33. doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-028-033
21. Nikanorov A.M., Khoruzhaya T.A., Mironova T.V. Analysis of the effect of megapolises on water quality in surface water bodies by ecological-toxicological characteristics // *Water resources*. 2011. V. 38. No. 5. P. 621–628 (in Russian).
22. Tatarnikova N.A., Kochetova O.V., Sidorova K.A., Yurina T.A., Matveeva A.A. Some issues water quality assessment in urban water intake // *Moscow economic journal*. 2022. No. 5. P. 280–289 (in Russian). doi: 10.55186/2413046X_2022_7_5_283
23. Sairiddinov S.Sh., Seleznev V.A., Selezneva A.V. On the issue of water supply and sewage in the Volga region and software methods for its solution // *Vestnik SGASU. Series Biology. Earth Sciences*. 2005. No. 11. P. 45–58 (in Russian).
24. Belyaeva T.A., Buyarov V.S., Malinina T.V. Integral assessment of water environment quality // *The survey of methods of a complex estimation of quality of surface waters // Bulletin of Udmurt University. Series Biology. Earth Sciences*. P. 19–23 (in Russian).
25. Kobzev A.V., Erofeeva M.R. On integrated indicators of natural water quality assessment by hydrochemical indicators // *Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Estestvennye i inzhenernye nauki*. 2019. V. 1. P. 224–230 (in Russian).
26. Gelashvili D.B., Zinchenko T.D., Vikhristyuk L.A., Karandashova A.A. The integral assessment of the ecological states of a water objects by hydrochemical and hydrobiological indexes // *Izvestia of RAS SamSC*. 2002. V. 4. No. 2. P. 270–275 (in Russian).
27. Zubarev V.A. Hydrochemical indices for surface waters quality assessment in the Jewish autonomous region // *Regional problems*. 2014. V. 17. No. 2. P. 71–77 (in Russian).
28. Yanin E.P., Kuzmich V.N., Ivanitsky O.M. Regional natural heterogeneity of the chemical composition of surface waters on land and the need to take it into account when assessing their ecological state and the intensity of technogenic pollution // *Problemy okruzhayushchey sredy i prirodnykh resursov*. 2016. No. 6. P. 3–72 (in Russian).
29. Moiseenko T.I. Methodology for assessing water quality from the perspective of the ecological paradigm // *Izvestiya RAN. Seriya geograficheskaya*. 2009. No. 1. P. 23–35 (in Russian).
30. Chernogaeva G.M., Zhuravleva L.R., Malevanov Yu.A. Integral assessment of water quality in the Volga basin according to monitoring data in the 21st century // *Izvestiya RAN. Seriya geograficheskaya*. 2023. V. 87. No. 6. P. 875–884 (in Russian). doi: 10.31857/S2587556623060043
31. Taganov D.N. On the issue of the integral indicator of river water pollution // *Methods of calculation of environmental pollution characteristics / Eds. D.N. Taganov, A.F. Yakovlev. Moskwa: Gidrometeoizdat*, 1982. P. 32–34 (in Russian).

References

1. Gagarina O.V. The survey of methods of a complex estimation of quality of surface waters // *Bulletin of Ud-*

murt University. Series Biology. Earth Sciences. 2005. No. 11. P. 45–58 (in Russian).

Town Planning and Architecture. 2015. No. 4. P. 68–77 (in Russian). doi: 10.17673/Vestnik.2015.04.9

13. Mikhailichenko K.Yu., Korshunova A.Yu., Kurbatova A.I. Integral assessment of drinking water quality of water supply systems // RUDN journal of ecology and life safety. 2014. No. 4. P. 99–106 (in Russian).

14. Novikova Yu.A., Tikhonova N.A., Myasnikov I.O., Ovchinnikova E.L., Kolchin A.S., Cherkashina M.N., Vinokurova I.G. Integral assessment of the drinking water quality water in the Omsk region // Hygiene and Sanitation. 2022. V. 101. No. 8. P. 861–865 (in Russian). doi: 10.47470/0016-9900-2022-101-8-861-865

15. Methodology “Criteria for assessing the environmental situation of territories to identify environmental emergency and disaster zones” (approved by the Ministry of Natural Resources of the Russian Federation on 30.11.1992) [Internet resource] <https://docs.cntd.ru/document/901797511> (Accessed: 01.07.2024).

16. Muzalevsky A.A., Karlin L.N. Assessment and quality management of cross-border water bodies //

Proceedings of the Russian State Hydrometeorological University. 2015. No. 4. P. 199–211 (in Russian).

17. Yayli E.A., Muzalevsky A.A. The methodology and way of an assessment of quality of main components of natural environment operating the instrument of detecting instruments, indices and risk // Ecological Systems and Devices. 2006. No. 12. P. 23–29 (in Russian).

18. Muzalevsky A.A., Karlin L.N. Environmental risks: theory and practice. Sankt-Peterburg: RGGMU, 2011. 448 p. (in Russian).

19. Muzalevsky A.A. Risk management // Life safety. 2012. No. S10. P. 2–24 (in Russian).

20. Tunakova Yu.A., Novikova S.V., Baibakova E.V., Valiev V.S. Methodology for determining regional thresholds for the calculation of standards for the permissible discharge of liquid industrial waste into surface waters // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 4. P. 28–33 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-028-033

**Эндемичные виды рода *Thymus*: эколого-ценотическое
и фитохимическое исследование**

© 2025. Е. С. Богданова, к. б. н., с. н. с.,
О. А. Розенцвет, д. б. н., г. н. с.,
В. Н. Нестеров, к. б. н., с. н. с., зав. лабораторией,
В. А. Розенцвет, д. х. н., в. н. с.,
Самарский федеральный исследовательский центр РАН,
Институт экологии Волжского бассейна РАН,
445003, Россия, г. Тольятти, ул. Комзина, д. 10,
e-mail: cornales@mail.ru

В настоящей работе изучены эколого-ценотические и фитохимические особенности эндемичных видов растений *Thymus cretaceus*, *T. dubjanskyi* и *T. talijevii*, произрастающих в разных ботанико-географических условиях. Ареал распространения менялся в направлении с северных широт к южным: *T. talijevii* > *T. dubjanskyi* > *T. cretaceus*. Растения произрастали на кальций-содержащих субстратах и различались по эколого-ценотическому окружению. Листья растений северных широт содержали больше влаги, фосфолипидов, но меньше нейтральных липидов, гликолипидов и ненасыщенных жирных кислот. Различия в содержании и соотношении фотосинтетических пигментов связаны с видовой принадлежностью растения. Эндемизм изученных растений обеспечивается как за счёт географического положения, климатических и эдафических условий, так и своеобразия фитоценоза, физиологических и биохимических процессов.

Ключевые слова: *Thymus cretaceus*, *Thymus dubjanskyi*, *Thymus talijevii*, липиды, жирные кислоты, фотосинтетические пигменты.

**Endemic species of the genus *Thymus*:
ecological, coenotic and phytochemical study**

© 2025. E. S. Bogdanova ORCID: 0000-0002-2445-1952*
O. A. Rozentsvet ORCID: 0000-0001-6312-3620*
V. N. Nesterov ORCID: 0000-0002-3590-7097*
V. A. Rozentsvet ORCID: 0000-0002-1826-9636*
Samara Federal Research Scientific Center RAS
Institute of Ecology of Volga River Basin RAS,
10, Komzin St., Togliatti, Russia, 445003,
e-mail: cornales@mail.ru

The article examines the ecological-coenotic and phytochemical features of endemic plant species *Thymus cretaceus*, *T. dubjanskyi* and *T. talijevii*, growing in different botanical and geographical conditions. Plant material (fresh leaves) was collected in the Orenburg, Ulyanovsk and Volgograd regions. The water content in plant leaves was determined by the calibration method after they were dried. Photosynthetic pigments were analyzed in acetone extract by spectrophotometer. Lipids from plant tissues were extracted with organic solvents after their complete destruction. Separation of lipids was carried out by thin layer chromatography using various solvent systems. Fatty acids were analyzed as their methyl esters. It is shown that the range of distribution of the studied species changed from northern to southern latitudes: *T. talijevii* > *T. dubjanskyi* > *T. cretaceus*. The plants grew on calcium-containing substrates and differed in their ecological and coenotic environment. Leaves of plants from northern latitudes contained more moisture than more southerly ones. The content of lipids and fatty acids changed sideways, a decrease in glycolipids and an increase in phospholipids and unsaturated fatty acids as the plants moved from north to south. Differences in the content and ratio of photosynthetic pigments are more related to the species of the plant than to the place of growth. The endemism of the studied plants is ensured by the geographical location, climatic and edaphic conditions, and the peculiarity of the phytocenosis. Habitat conditions affected physiological and biochemical processes.

Keywords: *Thymus cretaceus*, *Thymus dubjanskyi*, *Thymus talijevii*, lipids, fatty acids, photosynthetic pigments.

Род *Thymus* (тимьян) является одним из самых многочисленных в семействе Lamiaceae [1]. Он представлен как вечнозелеными, так и полувечнозелеными кустарничками, а также травянистыми многолетними растениями. Большинство видов *Thymus* распространено в Евразии, в Северной Африке, на Канарских и достигающих северо-запада Гренландии островах. В целом род характеризуется космополитичностью, но принято считать, что центр разнообразия находится в Средиземноморье. На территории России растения *Thymus* встречаются от западных до восточных границ, всего насчитывается около 160 видов. Среди растений рода *Thymus* встречаются эндемичные виды, которые произрастают преимущественно на меловых обнажениях [2].

Представители рода *Thymus* давно привлекают внимание исследователей как источники лекарственного и пищевого сырья [3]. Химический состав растений, как правило, варьирует в зависимости от видовых особенностей, зоны выращивания и погодных условий [4]. Например, содержание карвакрола и тимола – главных фенольных соединений тимьянов – существенно различается. В частности, в различных видах северных широт содержится больше карвакрола, чем тимола [5].

Растительные липиды и жирные кислоты (ЖК) широко используются в медицине (коррекция метаболических процессов), косметологии (формирование липосом), пищевой промышленности (биологически активные добавки) [6]. Однако липиды в растениях рода *Thymus* мало изучены. Отметим также, что липидам и их ЖК отводится ведущая роль в регулировании внутриклеточных процессов и адаптационной взаимосвязи клетки и внешней среды [7].

Фотосинтетические пигменты интегрированы в биологические мембраны, функционирование которых напрямую зависит от состава липидов. Эффективное поглощение света и преобразование его энергии хлорофиллом существенно зависит от организации внутренних мембранных структур хлоропластов [7, 8]. Главными структурными элементами мембран хлоропластов являются гликолипиды (ГЛ): моно-, и дигалактозилдиацилглицерины ((МГДГ и ДГДГ) и сульфохиновозилдиацилглицерин (СХДГ). Липидный матрикс экстрапластинных мембран клеток представлен фосфолипидами (ФЛ) – фосфатидилхолином (ФХ), фосфатидилэтаниламином (ФЭ), фосфатидилглицерином (ФГ), а также минорными компонентами, фосфатидной кислотой

(ФК), фосфатидилинозитом (ФИ) и дифосфатидилглицерином (ДФГ).

Цель работы – изучение эколого-ценологических и фитохимических особенностей трёх эндемичных видов растений *Thymus cretaceus* Klokov et Des.-Shost., *Thymus dubjanskyi* Klokov et Des.-Shost. и *Thymus talijevii* Klokov et Des.-Shost.

Материалы и методы исследования

Растительный материал отбирали в период наиболее интенсивной вегетации растений (июнь–июль) в 2015, 2017 и 2021 гг. в Оренбургской, Ульяновской и Волгоградской областях. Исследованные виды тимьянов являются эндемиками, в частности: *T. talijevii* – средне- и южноуральский лесостепной вид [11], *T. dubjanskyi* – средне-вожжский лесостепной вид [12], а *T. cretaceus* – средне- и нижнедонский лесостепной и степной вид [13].

Данные основных метеорологических условий районов исследования предоставлены сайтом <https://nuipogoda.ru>.

Для анализов использовали свежие полностью сформированные листья среднего яруса с 15–20 растений в пределах одного экотопа. В полевых условиях листья измельчали, из усреднённой биомассы составляли три биологических пробы по 0,2–2,0 г сырой массы и хранили в жидком азоте.

Почвенный субстрат отбирали в корнеобитаемом слое на глубине 10–15 см для определения кислотности и влажности почв [9].

Оводнённость листьев растений определяли после их высушивания при 60 °С до постоянной массы, и рассчитывали как разницу между сырой и сухой массой, выражали в %.

Содержание пигментов определяли в ацетоновой вытяжке (90%) на спектрофотометре ПЭ-3000 УФ (ПромЭкоЛаб, Россия). Концентрацию хлорофиллов *a* и *b* (Хл *a* и *b*) измеряли при $\lambda=662$ и 645 нм соответственно, каротиноидов (К) – при 470 нм. Расчёт концентрации выделенных пигментов производили по методу [10].

Липиды экстрагировали смесью хлороформа и метанола (1:2, об./об.) с одновременным механическим разрушением тканей. Гликолипиды разделяли методом одномерной тонкослойной хроматографии (ТСХ) в системе органических растворителей ацетона:бензола:воды (91:30:8, об.). Хроматограммы анализировали с помощью программного обеспечения Sorbfil TLC View (Sorbfil,

Россия), используя в качестве стандарта МГДГ. Для идентификации отдельных компонентов ГЛ использовали стандарты ДГДГ и СХДГ (Sigma-Aldrich, США). Фосфолипиды разделяли двумерной ТСХ с использованием систем растворителей в первом направлении – хлороформ:метанол:бензол:аммиак (130:60:20:12, об./об.), во втором – хлороформ:метанол:бензол:ацетон:уксусная кислота (140:60:20:10:8, об./об.). Нейтральные липиды (НЛ) разделяли также с помощью ТСХ с последовательным применением систем растворителей – толуол:гексан:муравьиная кислота (70:30:0,5, об./об.) и гексан:диэтиловый эфир:муравьиная кислота (60:40:1, об.). Количество НЛ определяли денситометрически, в качестве стандарта для построения калибровочных кривых использовали трипальмитат (Sigma, США) [8].

Состав ЖК анализировали в виде их метиловых эфиров. Метилирование проводили кипячением растительного экстракта в 5%-ном растворе HCl в метаноле в течение 1 ч. После охлаждения полученные эфиры экстрагировали гексаном и очищали с помощью ТСХ. Метиловые эфиры анализировали на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл 5000.1 (Хроматэк, Россия) в изотермическом режиме с использованием капиллярной колонки длиной 105 м и диаметром 0,25 мм (RESTEK, США). Температура колонки – 180 °С, испарителя и детектора – 260 °С, скорость тока газа-носителя (гелий) – 2 мл/мин.

Статистическую обработку результатов анализов проводили с использованием программ STATISTICA 6.0 для Windows, Microsoft Excel 2007. Данные представлены как средние арифметические из трёх биологических и трёх аналитических повторностей и их стандартные ошибки.

Результаты и обсуждение

Согласно полученным данным, все виды тимьяна географически удалены друг от друга (табл. 1). Их ареал меняется в направлении от северных широт к южным в следующей последовательности *T. talijevii* > *T. dubjanskyi* > *T. cretaceus*. Исследованные виды предпочитают селиться в каменистых степях, на меловых и мергелистых обнажениях. Приуроченность группировок тимьянников к меловым обнажениям свидетельствует об их приспособленности к специфическим условиям обитания, которые характеризуются своеобразием фитоценоза (табл. 1).

Условия произрастания тимьянов различались по температурному режиму и количеству выпавших осадков. Самую низкую среднесуточную температуру, с наибольшим количеством осадков отмечали в районе произрастания вида *T. talijevii* в сравнении с условиями, в которых росли *T. dubjanskyi* и *T. cretaceus* (табл. 1). Субстрат, на котором произрастали растения, не различался по кислотности. В то же время меловой почвенный субстрат, на котором произрастал *T. dubjanskyi*, содержал на 12% больше влаги, чем субстраты под другими видами тимьянов.

Необходимо отметить, что виды тимьянов по режиму увлажнения относятся к ксерофитам. Благодаря развитию мелких суховатых с хорошо развитыми механическими тканями листьев и мощной корневой системе в сочетании с высоким осмотическим давлением растения получают воду даже из сухих почв и переносят длительный дефицит почвенного увлажнения [14]. Результаты анализа уровня общей обводнённости листьев показали, что в листьях растений *T. dubjanskyi* содержание воды составило 70,0%, в листьях *T. talijevii* – 68,4%, а в *T. cretaceus* – 60,4%. Таким образом, произраставшие на более увлажнённой почве растения *T. talijevii* и *T. dubjanskyi* имели листья более обводнённые в сравнении с *T. cretaceus*.

Изменения температуры и влажности среды могут вызывать сдвиги в пигментном составе листьев растений, сигнализируя о физиологическом состоянии растений и их фотосинтетического аппарата [11]. Повышенное содержание Хл *a* отмечено для растений *T. dubjanskyi* (2,1 мг/г сухой массы) (рис. 1). Листья растений *T. talijevii* больше накапливали Хл *b* (2,0 мг/г), в то время как в листьях растений *T. cretaceus* содержание Хл *a* и Хл *b* было практически равным (1,6 и 1,7 мг/г сухой массы). Содержание К составляло 0,6–0,7 мг/г сухой массы. Судя по полученным данным, различия в содержании и соотношении фотосинтетических пигментов в большей степени связаны с видовой принадлежностью растения, чем с местом произрастания.

Количественное содержание суммарных липидов (СЛ) в листьях растений *T. dubjanskyi* составляло 98,7 мг/г сухой массы, что в 1,5 и 2,0 раз больше, чем в растениях *T. talijevii* и *T. cretaceus* (рис. 2А).

В составе СЛ трёх видов преобладали НЛ (24,5–72,5 мг/г сухой массы). В листьях *T. dubjanskyi* содержание НЛ составляло более 70% от суммарного содержания липидов

Таблица 1 / Table 1

Климатические и эдафические условия районов исследования
Climatic and edaphic conditions of the study areas

Характеристики Characteristics	<i>Thymus talijevii</i>	<i>Thymus dubjanskyi</i>	<i>Thymus cretaceus</i>
Координаты Coordinates	53°40'38.7" с. ш. 53°34'11.1" в. д. 53°40'38.7" N 53°34'11.1" E	52°74'58" с. ш. 47°47'23" в. д. 52°74'58" N 47°47'23" E	49°71'53" с. ш. 44°36'.89" в. д. 49°71'53" N 44°36'.89" E
Экологическая приуроченность Ecology	обнажения мергелистые пестроцветные глины в сообществах [<i>Stipa korshinskyi</i> + <i>Herbae stepposae</i>] outcrops of marly variegated clays in communities of stony steppes	мергелисто-меловые обнажения в сообществах [<i>Herbae stepposae</i> + <i>Helictotrichon desertorum</i>] marl chalk outcrops in communities of stony steppes	меловые обнажения в сообществах [<i>Thymus cretaceus</i>] chalk outcrops in stony steppe communities
Экологическая группа Ecological group	ксерофит / xerophyte		
Среднесуточная температура воздуха (июнь и июль), °C Average daily air temperature (June and July), °C	16,7	22,0	24,5
Сумма осадков, мм The amount of precipitation, mm	151,0	52,0	140,0
Влажность почвы, % Soil moisture, %	11,0	12,0	10,6
pH _{H₂O}	8,2	8,6	8,4

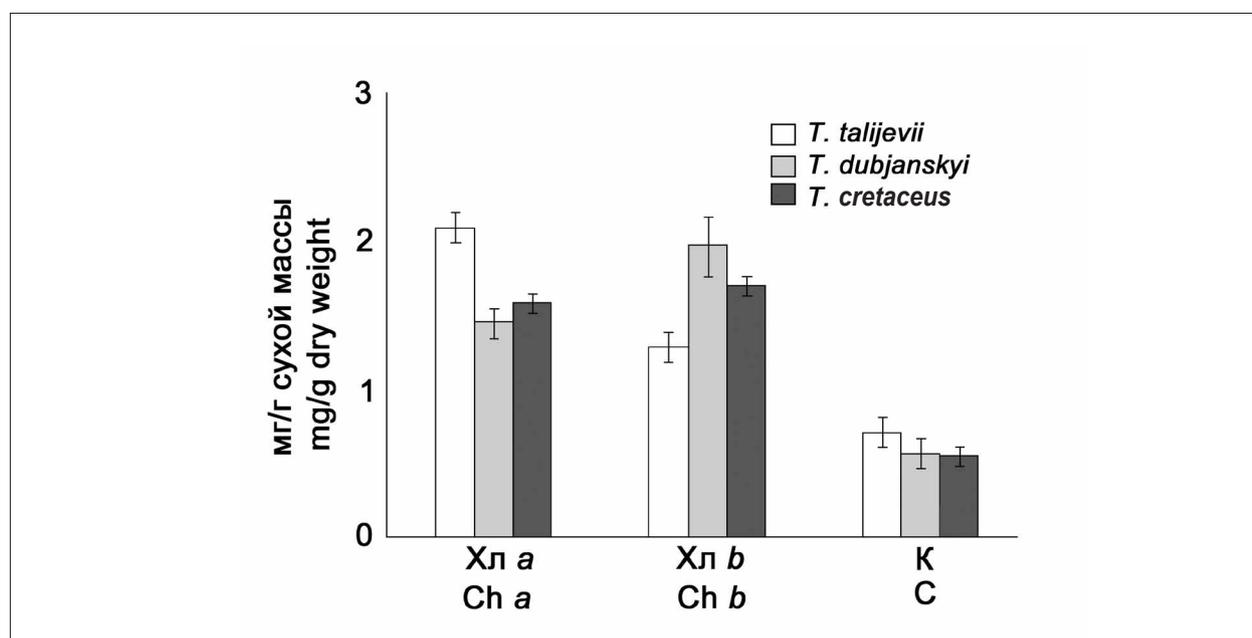


Рис. 1. Содержание фотосинтетических пигментов в листьях тимьянов (мг/г сухой массы).

Хл a, Хл b – хлорофиллы a и b, соответственно; К – каротиноиды

Fig. 1. Photosynthetic pigments content in thyme leaves (mg/g dry weight).

Ch a, Ch b – chlorophylls a and b, respectively; C – carotenoids

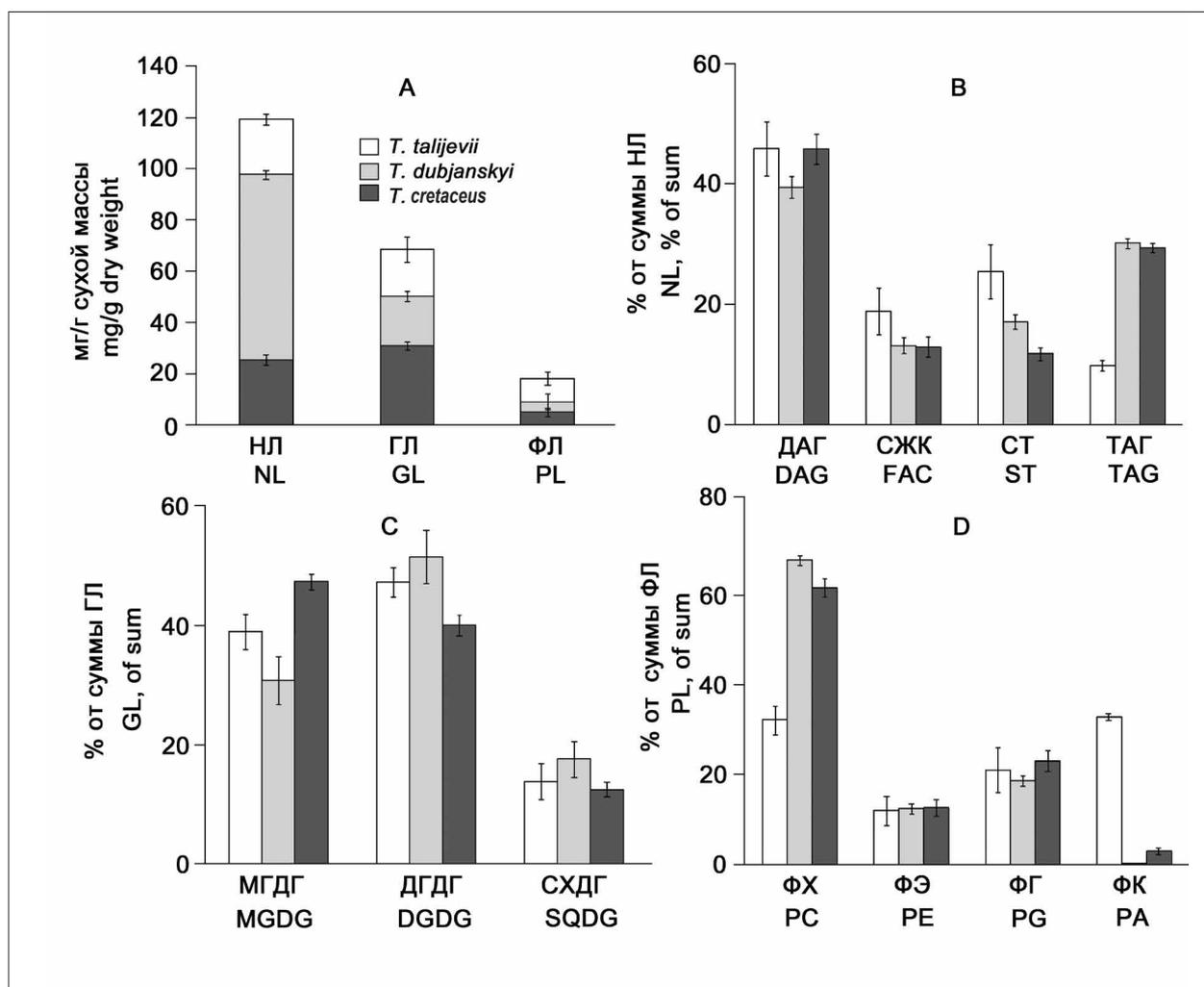


Рис. 2. Состав и содержание индивидуальных классов и липидных групп в листьях тимьянов. НЛ – нейтральные липиды, ГЛ – гликолипиды, ФЛ – фосфолипиды, ДАГ – диацилглицерол, СЖК – свободные жирные кислоты, СТ – стерины, ТАГ – триацилглицерол, МГДГ – моногалактозилдиацилглицерин, ДГДГ – дигалактозилдиацилглицерин, СХДГ – сульфохиновозилдиацилглицерин, ФХ – фосфатидилхолин, ФЭ – фосфатидилэтаналамин, ФГ – фосфатидилглицерол, ФК – фосфатидная кислота

Fig. 2. Composition and content of individual classes and lipid groups in thyme leaves. NL – neutral lipids, GL – glycolipids, PL – phospholipids, DAG – diacylglycerol, FFA – free fatty acid, ST – sterols, TAG – triacylglycerol, MGDG – monogalactosyldiacylglycerol, DGDG – digalactosyldiacylglycerol, SQDG – sulfoquinovosyldiacylglycerol, PC – phosphatidylcholine, PE – phosphatidylethanolamine, PG – phosphatidylglycerol, PA – phosphatidic acid

(рис. 2А), в то время как в растениях *T. talijevii* и *T. cretaceus* этот показатель был в 2,8 и 3,3 раз ниже. Второе место по вкладу в СЛ принадлежит ГЛ, за которыми следуют ФЛ. Доля ГЛ в составе СЛ снижалась в ряду *T. talijevii* > *T. dubjanskyi* > *T. cretaceus* (30,9, 19,3 и 18,2 мг/г сухой массы соответственно) по мере продвижения растений с севера на юг. В отношении ФЛ обнаружена противоположная закономерность: в растениях *T. talijevii* и *T. dubjanskyi* содержание ФЛ фиксировали на уровне 4,0 и 5,1 мг/г, а в *T. cretaceus* – 9,0 мг/г сухой массы.

Основной вклад в пул ГЛ для видов *T. talijevii* и *T. dubjanskyi* вносят ДГДГ (47,3 и

51,6% от суммы ГЛ) (рис. 2В). Уровень СХДГ в этих же растениях соответствовал значениям 13,8 и 12,5% от суммы ГЛ. У вида *T. cretaceus*, произрастающего в более южном регионе, был обнаружен классический состав ГЛ, а именно МГДГ > ДГДГ > СХДГ. Поскольку МГДГ и ДГДГ являются главными мембранообразующими компонентами тилакоидов, изменение их соотношения является важным показателем адаптивности растений к экологическим условиям [15]. Соотношение МГДГ/ДГДГ менялось в зависимости от направления продвижения с севера на юг в ряду 0,8 > 0,6 > 1,2. Предполагается, что снижение доли МГДГ

и увеличение ДГДГ в растениях *T. talijevii* связано с низкими среднесуточными температурами, а в случае с *T. dubjanskyi* – недостаточным увлажнением почвенного субстрата.

Среди ФЛ преобладающим липидом был ФХ. Однако в листьях растений *T. dubjanskyi* и *T. cretaceus* его относительное содержание составляет 67,9 и 61,8% от суммы ФЛ, а у *T. talijevii* – только 39% (рис. 2С). В отношении других ФЛ достоверных отличий не выявлено. Следовательно, наиболее значимые различия среди изученных видов тимьянов на уровне состава ФЛ связаны с двумя липидами – ФХ и ФК. Физиологическая роль ФХ в растительном организме заключается не только в структурировании мембран, но и регулировании их текучести, а ФК считается ключевой молекулой в передаче сигналов [16]. Их разнонаправленное изменение вероятнее всего связано с климатическими условиями произрастания растений вида *T. talijevii*.

В группе НЛ вне зависимости от места произрастания доминировал дигалактозилдиацилглицерин (ДАГ) (39,5–45,8% от суммы НЛ) (рис. 2D). Далее в ряду убывания следовали триацилглицерин (ТАГ) > стерины (СТ) > свободные жирные кислоты (СЖК). Известно, что ДАГ является предшественником синтеза ГЛ и промежуточным звеном в синтезе ТАГ [17]. В растениях *T. dubjanskyi* и *T. cretaceus* содержание ТАГ, которые являются основным энергетическим депо клетки, было в 3 раза выше, чем в растениях *T. talijevii*. В то же время в листьях *T. talijevii* существенно больше накапливалось СТ и СЖК (25,4 и

18,8% от суммы соответственно). В ассимилирующих тканях растений ТАГ содержатся в небольших количествах, однако различные стрессовые факторы, включая дефицит почвенной влаги, резкие температурные колебания могут способствовать их накоплению. Это связано как с утилизацией СЖК, так и с высвобождением ТАГ из липидных капель для образования полиненасыщенных ЖК. Более высокое содержание ТАГ в растениях *T. dubjanskyi* и *T. cretaceus*, по сравнению с *T. talijevii*, по-видимому, связано с более высокими среднесуточными температурами воздуха на участках произрастания первых двух видов. В последних нами обнаружено более высокое содержание СТ, которые участвуют во многих физиологических процессах от регуляции роста и развития до стрессоустойчивости за счёт изменения их состава и количественного содержания [18]. Обнаруженное снижение содержания СТ в тимьянах в продвижении их произрастания с севера на юг, скорее всего, связано с поддержанием мембранного гомеостаза за счёт уплотнения мембранных структур [18].

Основные ЖК, участвующие в метаболических процессах растений, представлены на рисунке 3А.

В составе ЖК насыщенные ЖК (НЖК) варьировали от 24,1 до 29,1%, ненасыщенные ЖК (ННЖК) – 70,8–75,8% от суммы ЖК. При этом у всех видов среди НЖК преобладала пальмитиновая (С16:0) (18,8–21,2%), а в составе ННЖК С18:2n6 (12,1–18,7%) и С18:3n3 (41,6–52,0%) кислоты. Нами отмечено, что

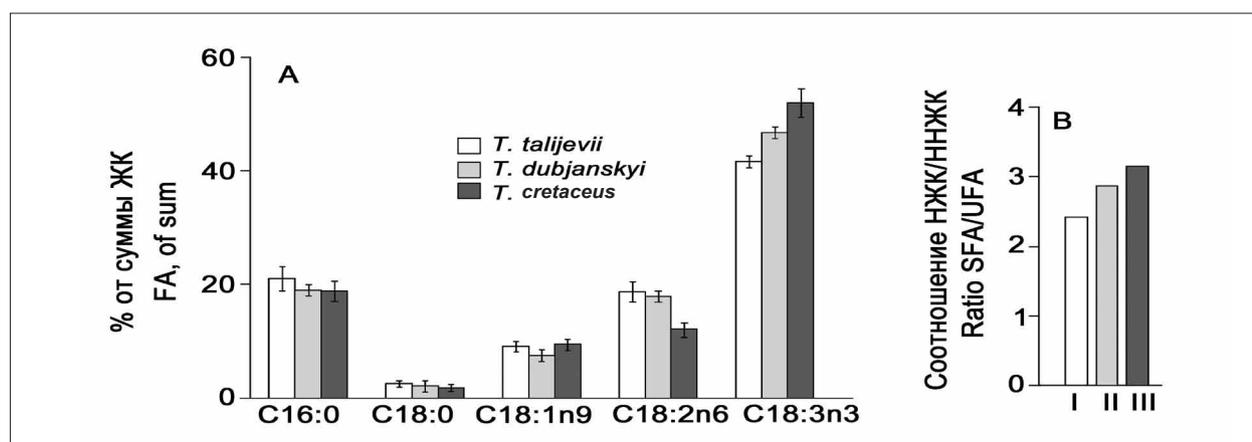


Рис. 3. Содержание и соотношение жирных кислот (ЖК) в листьях тимьянов. С16:0 – пальмитиновая ЖК, С18:0 – стеариновая ЖК, С18:1n9 – олеиновая ЖК, С18:2n6 – линолевая ЖК, С18:3n3 – линоленовая ЖК; НЖК – насыщенные жирные кислоты, ННЖК – ненасыщенные жирные кислоты, I – *T. talijevii*, II – *T. dubjanskyi*, III – *T. cretaceus*

Fig. 3. The content and ratio of the main fatty acids (FA) in thyme leaves. С16:0 – palmitic FA, С18:0 – stearic FA, С18:1n9 – oleic FA, С18:2n6 – linoleic FA, С18:3n3 – linolenic FA; SFA – saturated fatty acids, UFA – unsaturated fatty acids, I – *T. talijevii*, II – *T. dubjanskyi*, III – *T. cretaceus*

в зависимости от ботанико-географических зон произрастания растений происходило существенное изменение соотношения НЖК/ННЖК. Так, уровень ННЖК увеличивался в ряду *T. talijevii* (2,4) → *T. dubjanskyi* (2,8) → *T. cretaceus* (3,1) (рис. 3В), что, очевидно, связано с совокупностью условий произрастания. Изменение данного соотношения происходило за счёт взаимосвязанного снижения уровня С16:0 и С18:2n6 с одновременным увеличением содержания С18:3n3.

Заключение

Исследованиями трёх эндемичных видов тимьянов *T. cretaceus*, *T. dubjanskyi* и *T. talijevii*, развивающихся на карбонатных субстратах в разных эколого-географических условиях, установлена большая оводнённость листьев растений северных широт, большее содержание МГДГ и СТ. Обнаружено снижение содержания ГЛ на фоне увеличения количества ФЛ и доли ННЖК по мере продвижения зон произрастания растений с севера на юг. Параметрами, связанными с особенностями вида, оказались состав пигментов и состав индивидуальных классов липидов. Полученные результаты не только расширяют представления об эндемизме растений, который обеспечивается как за счёт географического положения, климатических и эдафических условий, так и своеобразия фитоценоза и физиолого-биохимических процессов, но и могут служить основой для охраны редких видов растений.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме: «Комплексная оценка состояния биологических ресурсов и мониторинг природных экосистем Волжского бассейна», № 1024032600230-5-1.6.19.

Литература

1. Быструшкин А.Г. Состояние уникальной для Пермского края популяции уральского субэндемика *Thymus bashkiriensis* Klok. et Shost. на северном пределе ареала в историко-природном комплексе «Ледяная гора и Кунгурская ледяная пещера» // Вестник Пермского университета. Сер.: Биология. 2018. № 1. С. 1–7. doi: 10.17072/1994-9952-2018-1-1-7
2. Сагалаев В.А. Эндемизм аридной флоры степей и пустынь Юго-Востока европейской части России // Известия Волгоградского гос. педагогич. ун-та. 2005. № 4. С. 79–88.
3. Zaïri A., Nour S., Zarrouk A., Haddad H., Khélifa A., Achour L., Tangy F., Chaouachi M., Trabelsi M. Chemical

composition, fatty acids profile and biological properties of *Thymus capitatus* (L.) Hoffmanns, essential oil // Sci. Rep. 2019. V. 9. No. 1. Article No. 20134. doi: 10.1038/s41598-019-56580-y

4. Quílez M., Ferreres F., López-Miranda S., Salazar E., Jordán M.J. Seed oil from Mediterranean aromatic and medicinal plants of the Lamiaceae family as a source of bioactive components with nutritional // Antioxidants. 2020. V. 10. No. 9. Article No. 510. doi: 10.3390/antiox9060510
5. Jaouadi R., Silva A.M.S., Boussaid M., Yahia I.B.H., Cardoso S.M., Zaouali Y. Differentiation of phenolic composition among Tunisian *Thymus algeriensis* Boiss. et Reut. (Lamiaceae) populations: correlation to bioactive activities // Antioxidants. 2019. V. 8. No. 11. Article No. 515. doi: 10.3390/antiox8110515
6. Богданова Е.С., Нестеров В.Н., Сенатор С.А., Васюков В.М., Розенцвет О.А. Липиды, жирные кислоты и пигменты листьев *Dictamnus caucasicus* Fisch. ex Grossh (Rutaceae) // Химия растительного сырья. 2020. № 3. С. 233–238. doi: 10.14258/jcprm.2020036635
7. Reszczyńska E., Hanaka A. Lipids composition in plant membranes // Cell Biochem. Biophys. 2020. V. 78. No. 4. P. 401–414. doi: 10.1007/s12013-020-00947-w
8. Bogdanova E., Ivanova L., Yudina P., Semenova G., Nesterov V., Rozentsvet O. Seasonal dynamics of functional parameters of wintergreen steppe relict *Globularia punctata* Lapeyr // Flora. 2022. V. 289. Article No. 152037. doi: 10.1016/j.flora.2022.152037
9. Розенцвет О.А., Богданова Е.С., Табаленкова Г.Н., Розина С. Н. Морфологические и физиолого-биохимические особенности адаптации кальцефитов рода *Hedysarum* // Сибирский экологический журнал. 2021. Т. 28. № 5. С. 580–589. doi: 10.15372/SEJ20210507
10. Иванова Т.В., Майорова О.В., Орлова Ю.В., Кузнецова Э.И., Халилова Л.А., Мясоедов Н.А., Балнокин Ю.В., Цыдендамбаев В.Д. Ультраструктура и жирнокислотный состав липидов клеток вегетативных органов *Chenopodium album* L. в условиях солевого стресса // Физиология растений. 2016. Т. 63. № 6. С. 783–795. doi: 10.7868/S0015330316060051
11. Дымова О.В., Головки Т.К. Фотосинтетические пигменты в растениях природной таёжной зоны европейской части северо-востока России // Физиология растений. 2019. Т. 66. № 3. С. 198–206. doi: 10.1134/S0015330319030035
12. Тетерюк Н.А., Широкова Н.А. Онтогенез, структура и самоподдержание ценопопуляций *Thymus talijevii* Klok. et Schost. (Lamiaceae) на Южном Тимане // Известия СамНЦ РАН. 2010. Т. 12. № 1. С. 822–826.
13. Саксонов С.В., Васюков В.М., Сенатор С.А. Виды растений, рекомендуемые для включения во второе издание Красной книги Российской Федерации // Фиторазнообразие Восточной Европы. 2017. № 11. С. 86–97.
14. Королюк А.Ю., Сенатор С.А., Васюков В.М., Зибзеев Е.Г. Синтаксономия некоторых сообществ меловых обнажений малой излучины Дона (Волгоградская область) // Ботанический журнал. 2021. Т. 106. № 2. С. 166–176. doi: 10.31857/S000681362102006X

15. Таймусов М.А., Магомадова Р.С., Абдуракова А.С., Астамирова М.А., Хасуева Б.А., Ханаева Х.Р., Исраилова С.А. Классификация ксерофитов Российской Кавказа по морфолого-физиологическим признакам и схема их деления // Научное обозрение. Биологические науки. 2015. № 1 [Электронный ресурс] <https://science-biology.ru/ru/article/view?id=431> (Дата обращения: 22.05.2024)

16. Wag S., Uddin M.I., Tanaka K., Yin L., Shi Z., Qi Y., Mano J., Matsui K., Shimomura N., Sakaki T., Deng X., Zhang S. Maintenance of chloroplast structure and function by overexpression of the rice monogalactosyldiacylglycerol synthase gene leads to enhanced salt tolerance in tobacco // Plant Physiol. 2014. V. 165. No. 3. P. 1144–1155. doi: 10.1104/pp114.238899

17. Lu J., Xu Y., Wang J., Singer S.D., Chen G. The role of triacylglycerol in plant stress response // Plants. 2020. V. 9. No. 4. Article No. 472. doi: 10.3390/plants9040472

18. Rogowska A., Szakiel A. The role of sterols in plant response to abiotic stress // Phytochem. Rev. 2020. V. 19. P. 1525–1538. doi: 10.1007/s11101-020-097-2

References

1. Bystrushkin A.G. Estimation of the unique Perm territory Uralian subendemics *Thymus bashkiriensis* Klok. et Shost. population at northern limit range in the historical-natural complex “Ice hill and Kungur ice cave” // Bulletin of Perm University. Biology. 2018. No. 1. P. 1–7 (in Russian). doi: 10.17072/1994-9952-2018-1-1-7

2. Sagalae V.A. Endemism of the arid flora of the steppes and deserts of the South-East of the European part of Russia // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta. 2005. No. 4. P. 79–88 (in Russian).

3. Zaïri A., Nouir S., Zarrouk A., Haddad H., Khélifa A., Achour L., Tangy F., Chaouachi M., Trabelsi M. Chemical composition, fatty acids profile and biological properties of *Thymus capitatus* (L.) Hoffmanns, essential oil // Sci. Rep. 2019. V. 9. No 1. Article No. 20134. doi: 10.1038/s41598-019-56580-y

4. Quílez M., Ferreres F., López-Miranda S., Salazar E., Jordán M.J. Seed oil from Mediterranean aromatic and medicinal plants of the Lamiaceae family as a source of bioactive components with nutritional // Antioxidants. 2020. V. 10. No. 9. Article No. 510. doi: 10.3390/antiox9060510

5. Jaouadi R., Silva A.M.S., Boussaid M., Yahia I.B.H., Cardoso S.M., Zaouali Y. Differentiation of phenolic composition among Tunisian *Thymus algeriensis* Boiss. et Reut. (Lamiaceae) populations: correlation to bioactive activities // Antioxidants. 2019. V. 8. No. 11. Article No. 515. doi: 10.3390/antiox8110515

6. Bogdanova E.S., Nesterov V.N., Senator S.A., Vasjukov V.M., Rozentsvet O.A. Lipids, fatty acids and pigments of leaves *Dictamnus caucasicus* Fisch. ex Grossh (Rutaceae) // Chemistry of plant raw material. 2020. No. 3. P. 233–238 (in Russian). doi: 10.14258/jcprm.2020036635

7. Reszczyńska E., Hanaka A. Lipids composition in plant membranes // Cell Biochem. Biophys. 2020. V. 78. No. 4. P. 401–414. doi: 10.1007/s12013-020-00947-w

8. Bogdanova E., Ivanova L., Yudina P., Semenova G., Nesterov V., Rozentsvet O. Seasonal dynamics of functional parameters of wintergreen steppe relict *Globularia punctata* Lapeyr // Flora. 2022. V. 289. Article No. 152037. doi: 10.1016/j.flora.2022.152037

9. Rozentsvet O.A., Bogdanova E.S., Tabalenkova G.N., Rozina S.N. Morphological, physiological, and biochemical characteristics of adaptation of calcephytes of the genus *Hedysarum* // Sibirskij ekologicheskij zhurnal. 2021. V. 28. No. 5. P. 580–589 (in Russian). doi: 10.15372/SEJ20210507

10. Ivanova T.V., Maiorova O.V., Orlova Y.V., Kuznetsova E.I., Khalilova L.A., Myasoedov N.A., Balnokin Yu.V., Tsydendambaev V.D. Cell ultrastructure and fatty acid composition of lipids in vegetative organs of *Chenopodium album* L. under salt stress conditions // Russian Journal Plant Physiology. 2016. V. 63. No. 6. P. 783–795 (in Russian). doi: 10.7868/S0015330316060051

11. Dymova O.V., Golovko T.K. Photosynthetic pigments in native plants of the taiga zone at the European Northeast Russia // Russian Journal Plant Physiology. 2019. No. 66. P. 384–392 (in Russian). doi: 10.1134/S0015330319030035

12. Teteryuk N.A., Shirokova N.A. Ontogenesis, structure and self-maintenance of coenopopulations of *Thymus talijevii* Klok. et Schost. (Lamiaceae) on Southern Timan // Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. 2010. V. 12. No. 1. P. 822–826 (in Russian).

13. Saksonov S.V., Vasjukov V.M., Senator S.A. Plant species recommended for inclusion in the second edition of the Red Book of the Russian Federation // Phytodiversity of Eastern Europe. 2017. No. 11. P. 86–97 (in Russian).

14. Korolyuk A.Yu., Senator S.A., Vasyukov V.M., Zibzeev E.G. Syntaxonomy of some calcareous communities in the Lesser Bend of the Don River (Volgograd Region) // Botanicheskii zhurnal. 2021. V. 106. No. 2. P. 166–176 (in Russian). doi: 10.31857/S000681362102006X

15. Taymusov M.A., Magomadova R.S., Abdurzakova A.S., Astamirova M.A., Khasueva B.A., Khanaeva H.R., Israilova S.A. Classification of xerophytes of the Russian Caucasus according to morphological and physiological characteristics and patterns of their division // Scientific review. Biological Science. 2015. No. 1 (in Russian) [Internet resource] <https://science-biology.ru/ru/article/view?id=431> (Accessed: 22.05.2024).

16. Wag S., Uddin M.I., Tanaka K., Yin L., Shi Z., Qi Y., Mano J., Matsui K., Shimomura N., Sakaki T., Deng X., Zhang S. Maintenance of chloroplast structure and function by overexpression of the rice monogalactosyldiacylglycerol synthase gene leads to enhanced salt tolerance in tobacco // Plant Physiol. 2014. V. 165. No. 3. P. 1144–1155. doi: 10.1104/pp114.238899

17. Lu J., Xu Y., Wang J., Singer S.D., Chen G. The role of triacylglycerol in plant stress response // Plants. 2020. V. 9. No. 4. Article No. 472. doi: 10.3390/plants9040472

18. Rogowska A., Szakiel A. The role of sterols in plant response to abiotic stress // Phytochem. Rev. 2020. V. 19. P. 1525–1538. doi: 10.1007/s11101-020-097-2

Состав водорастворимых полисахаридов клеток каллусной ткани стебля *Heracleum sosnowskyi*

© 2025. Е. Н. Гордина, ст. преподаватель, А. А. Злобин, к. х. н., доцент,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: gordina_elenabk.ru

Из каллусной ткани стебля борщевика Сосновского *Heracleum sosnowskyi* Manden. выделена фракция водорастворимых полисахаридов, экстрагируемых из клеток горячей водой. Показано, что главными компонентами углеводных цепей фракции водорастворимых полисахаридов каллуса являются остатки галактозы, арабинозы, а также остатки гликуроновых (D-галактуроновой и D-глюкуроновой) кислот, которые идентифицированы практически в равных количествах. В качестве минорных моносахаридов в состав каллусной ткани входят также остатки глюкозы, рамнозы, ксилозы и маннозы. С помощью методов ультрафильтрации и ионообменной хроматографии установлено, что данная фракция полисахаридов представлена гетерогенной смесью кислых полисахаридов, отличающихся по моносахаридному составу. Показано, что в её состав входят полисахариды, которые по набору нейтральных моносахаридных остатков соответствуют фракциям арабиногалактанов, входящих в состав протеогликанов, экстрагируемых из растения горячей водой. В то же время, они отличаются от арабиногалактанов нативного растения более высоким содержанием остатков арабинозы и галактозы, а также меньшим количеством остатков D-галактуроновой и D-глюкуроновой кислот. Установлено, что в состав фракции водорастворимых полисахаридов каллуса входят кислые полисахариды, которые по содержанию остатков D-галактуроновой кислоты и по соотношению нейтральных моносахаридных остатков близки к фракции пектиновых полисахаридов протопектинового комплекса клеточных стенок каллусной ткани, главные углеводные цепи которых содержат протяжённые области низкометилэтерифицированного 1,4- α -D-галактуронана и рамногалактуронана-I, а также боковые углеводные цепи, представленные арабином, галактаном и/или арабиногалактаном. Показано, что полисахариды, входящие в состав фракции полисахаридов каллуса, содержат значительные количества соединений белковой природы, которые, вероятно, образуют с ними прочные комплексы или ковалентно связаны с их углеводными цепями.

Ключевые слова: каллусная ткань, водорастворимые полисахариды, арабиногалактаны, пектиновые полисахариды, хромато-масс-спектрометрия, ультрафильтрация, ионообменная хроматография.

The composition of water-soluble polysaccharides of *Heracleum sosnowskyi* stem callus cells

© 2025. E. N. Gordina ORCID: 0000-0002-7490-9132,
A. A. Zlobin ORCID: 0000-0002-2129-8999,
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: gordina_elenabk.ru

A fraction of water-soluble polysaccharides extracted from cells with hot water was isolated from the callus tissue of the stem of the *Heracleum sosnowskyi* Manden. It was shown that the main components of the carbohydrate chains of the water-soluble polysaccharides fraction of callus are galactose, arabinose, and glycuronic (D-galacturonic and D-glucuronic) acid residues, which were identified in almost equal amounts. Glucose, rhamnose, xylose, and mannose residues are also included as minor monosaccharides in callus. Using ultrafiltration and ion exchange chromatography methods, it was found that this polysaccharide fraction is represented by a heterogeneous mixture of acidic polysaccharides differing in monosaccharide composition. It is shown that its composition includes polysaccharides, which by the set of neutral monosaccharide residues correspond to the fractions of arabinogalactans, which are part of proteoglycans extracted from the plant with hot water. At the same time, they differ from native plant arabinogalactans in a higher content of arabinose and galactose residues, as well as lower amount of D-galacturonic and D-glucuronic acid residues. It was found that the fraction of water-soluble polysaccharides of callus includes acidic polysaccharides, which are close to the pectin polysaccharides fraction of protopectin complex of callus tissue cell walls in terms of the content of D-galacturonic acid residues and the ratio of neutral monosaccharide residues, the main carbohydrate chains of which contain extended regions of low-methylesterified 1,4- α -D-galacturonan and rhamnogalacturonan-I, as well as the side carbohydrate chains represented by arabinan, galactan and/or arabinogalactan. It was revealed that

polysaccharides included in the callus polysaccharide fraction contain significant amounts of protein compounds that probably form strong complexes with them or are covalently bound to their carbohydrate chains.

Keywords: callus tissue, water-soluble polysaccharides, arabinogalactans, pectin polysaccharides, chromatography-mass spectrometry, ultrafiltration, ion exchange chromatography.

Способность с высокой скоростью накапливать большое количество биомассы позволяет рассматривать борщевик Сосновского в качестве перспективного источника биологически активных веществ и водорастворимых полисахаридов (содержание легкогидролизуемых полисахаридов в стеблях борщевика может достигать 22,5%) [1]. Водные экстракты полисахаридов борщевика проявляют выраженное иммуностимулирующее и сосудорасширяющее действие, а также могут использоваться для лечения экзематозов и псориазов [2–5], а арабиногалактаны и пектиновые полисахариды борщевика оказывают стимулирующий эффект на ранних стадиях онтогенеза злаков и увеличивают продуктивность травянистых растений [6]. Вместе с тем использование данной агрокультуры на практике крайне затруднительно, т. к. она является агрессивным инвазивным видом [7, 8], для которого характерно быстрое и неконтролируемое распространение в естественных экосистемах. Кроме того, на фракционный состав фитополисахаридов и их характеристики оказывают влияние стадия вегетации и условия произрастания растений, а также тип растительных тканей, в которых они локализованы. В то же время, культуры дедифференцированных клеток и тканей растений синтезируют водорастворимые полисахариды, которые благодаря отсутствию организменного контроля и влияния почвенно-климатических условий отличаются относительно постоянными характеристиками [9], что позволяет использовать их для получения фитополисахаридов, обладающих определённым спектром биологической активности, обусловленным особенностями состава и структуры их углеводных цепей [10].

Цель данной работы – сравнение состава водорастворимых полисахаридов каллуса стебля борщевика Сосновского с составом арабиногалактанов надземной части нативного растения.

Объекты и методы исследования

Растительный материал. Для выделения водорастворимых полисахаридов использовали 21-суточную каллусную ткань борщевика Сосновского, которую выращивали в темноте

в термостате Binder (Германия) при $t=26$ °С. В качестве питательной среды применяли минеральную основу среды Мурасиге-Скуга [11], с добавлением сахарозы (30 г/л), глицина (2 мг/л), мио-инозита (100 мг/л), витаминов (B_1 , B_2 , B_3 , B_5 , B_6 , B_7 , B_9 и B_{12}) и фитогормонов (2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты – 2,0 мг/л и 6-бензиламинопурина – 0,1 мг/л) [12].

Выделение водорастворимых полисахаридов. Лиофилизированную каллусную ткань (36,79 г) обезжиривали кипящей смесью хлороформа и метанола (2:1 по объёму) в аппарате Сокслета и проводили истощающую экстракцию водорастворимых полисахаридов дистиллированной водой (порциями по 2 л) при $t=68$ °С [12]. Окончание экстракции полисахаридов определяли качественной реакцией с фенолом и концентрированной серной кислотой по методу Смита [13]. Объединённый экстракт концентрировали упариванием под вакуумом при $t=40$ °С, диализовали и осаждали полисахариды четырёхкратным объёмом 96% этанола. Осадок водорастворимых полисахаридов растворяли в минимальном объёме дистиллированной воды и лиофильно высушивали – фракция HscI (1248,0 мг).

Общие методы. Упаривание растворов проводили на роторном вакуумном испарителе ИКА НВ 10 basic (Германия). Центрифугирование растворов проводили на центрифуге Sigma 2-16 РК (Германия). Для диализа использовали плёнки из ацетата целлюлозы с отсекаемыми молекулярными массами 5–8 кДа (CelluSep H1, Бельгия). Высушивание образцов проводили с помощью лиофильной сушилки ALPHA 2-4LD plus (Германия).

Общее содержание гликуроновых кислот (УА) в образцах определяли спектрофотометрическим методом [14] по калибровочному графику для D-галактуроновой кислоты (10–100 мкг/мл), белка – с использованием реактива Фолина-Чиокалтеу [15] с калибровочным графиком для фракции V бычьего сывороточного альбумина (10–100 мкг/мл), а метоксильных групп – по методу [16] с использованием пентан-2,4-диона и калибровочного графика для метанола (10–80 мкг/мл). Измерения оптических плотностей растворов проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-mini 1240 (Япония).

Для обнаружения и количественного определения моносахаридов использовали газовую хромато-масс-спектрометрию (ГЖХ-МС). Моносахариды перед определением переводили в летучие триметилсилиловые эфиры [17] и полные ацетаты полиолов [18] после полного кислотного гидролиза 2М раствором трифторуксусной кислоты (ТФУ) при $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4–5 ч.

Определение триметилсилиловых эфиров моносахаридов и ацетатов полиолов проводили на газовом хроматографе G2589A (Agilent Tech., США) с колонкой HP-5MS (0,25 мм × 30 м) (Hewlett-Packard, США) и масс-селективным детектором 5973 INERT (Agilent Tech., США). Скорость газа-носителя (гелия): 1,0 мл/мин (деление потока 1:20). Температура инжектора – 250 °С. Температурный режим термостата колонки: 175 °С (1 мин) → 250 °С (градиент – 3 °С/мин). Температура интерфейса – 230 °С. Температура ионного источника – 230 °С. Энергия ионизирующих электронов – 70 эВ. Сканируемый диапазон масс – 44–550 m/z . Объём вводимых проб – 1 мкл. Количественное содержание моносахаридов в виде ацетатов полиолов рассчитывали с использованием соответствующих молярных коэффициентов (внутренний стандарт миоинозит – 0,1 мг/мл).

Ультрафильтрация. Навеску водорастворимых полисахаридов HScI (885,6 мг) растворяли в 200 мл дистиллированной воды, фильтровали через мембрану Vivacell 250, ПЭС (Владисарт, Россия) с отсекаемой M_w – 100 кДа и лиофильно высушивали концентрат – фракция HScI-и (644,7 мг).

Ионообменная хроматография. Для разделения полисахаридов HScI-и (76,5 мг) использовали колонку (37±1,5 см) с ДЭАЭ-целлюлозой (Fluka, Швеция) в Cl⁻ форме. Ступенчатое элюирование полисахаридов проводили 0,01–0,5М растворами NaCl с объёмным расходом – 30 мл/ч. Контроль выхода фракций полисахаридов из колонки контролировали фенол-серноокислотным методом по Смитсу [13]. Фракции полисахаридов, элюируемые 0,01М, 0,1М, 0,2М и 0,3М растворами NaCl, диализовали и лиофильно высушивали: HScI-и-1d (4,7 мг), HScI-и-2d (14,5 мг), HScI-и-3d (24,0 мг) и HScI-и-4d (10,5 мг).

Результаты и обсуждение

Выход экстрагируемых водой полисахаридов (фракция водорастворимых полисахаридов HScI) из каллусной ткани стебля

борщевика составил 3,4%, что в 2,8 раза выше, чем выход полисахаридной фракции из надземной части нативного растения [19–21]. Как было показано ранее [21], из надземной части борщевика Сосновского водой экстрагируются главным образом арабиногалактановые белки. Было установлено, что фракция HScI включает значительное количество белковых веществ – до 17%. Фракция полисахаридов HScI характеризуется достаточно высоким содержанием гликуроновых кислот (табл.). Методом ГЖХ-МС триметилсилиловых (ТМС) эфиров в их составе идентифицированы остатки глюкуроновой (GlcA) и галактуриновой (GalA) кислот. При определении нейтральных моносахаридов, входящих в состав HScI, методом ГЖХ-МС в виде перацетатов полиолов показано, что главными компонентами углеводных цепей фракции водорастворимых полисахаридов являются остатки галактозы (Gal) и арабинозы (Ara). Кроме того, в состав фракции HScI входят остатки глюкозы (Glc), ксилозы (Xyl), рамнозы (Rha) и маннозы (Man). **В отличие от протеогликанов, экстрагируемых водой из надземной части борщевика Сосновского [21], полисахариды фракции HScI отличаются повышенным содержанием остатков Gal и Ara.**

Для удаления низкомолекулярных фрагментов фракцию водорастворимых полисахаридов HScI подвергали ультрафильтрации на мембране с отсекаемой среднемассовой молекулярной массой (M_w) 100 кДа. В результате получена фракция HScI-и, содержащая 4,4% белка, моносахаридный состав полисахаридов которой практически идентичен полисахаридам исходной фракции HScI (табл.).

При фракционировании HScI-и на ДЕАЭ-целлюлозе (Cl⁻ форма) были получены четыре различных по составу фракций полисахаридов. В отличие от фракций HScI-и-1-d и HScI-и-2-d, элюируемых 0,01 М и 0,1 М растворами NaCl, которые содержат незначительные количества остатков UA, фракции HScI-и-3-d и HScI-и-4-d, элюируемые 0,2 М и 0,3 М растворами NaCl, характеризуются повышенным их содержанием (табл.). В составе UA фракций HScI-и-1-d и HScI-и-2-d идентифицированы остатки GlcA и GalA. Во фракциях HScI-и-2-d и HScI-и-4-d идентифицированы остатки GalA, а остатки GlcA обнаружены в следовых количествах.

По набору нейтральных моносахаридных остатков HScI-и-1-d и HScI-и-2-d близки к соответствующим фракциям арабиногалактанов II, получаемым при ионообменной хро-

Состав фракций полисахаридов каллуса борщевика Сосновского
Composition of polysaccharides fractions of *Heracleum sosnowskyi* callus

Фракция Fraction	Выход, % Output, %	Содержание, % / Content, %								
		MeO ¹	UA ²	Ara ²	Gal ²	Rha ²	Xyl ²	Man ²	Glc ²	Σms ⁴
HScI	3,4 ³	1,0	26,3	20,6	36,6	0,6	6,2	1,1	8,6	68,2
HScI-u	72,8 ⁴	0,7	27,6	17,8	38,2	2,3	5,1	1,4	7,6	66,2
HScI-u-1-d	6,1 ⁴	–	12,9	18,7	36,2	0,8	2,9	4,6	23,9	39,9
HScI-u-2-d	19,0 ⁴	tr.	9,7	29,3	54,6	2,2	1,0	0,7	2,5	80,0
HScI-u-3-d	31,4 ⁴	2,0	34,0	20,8	33,3	2,7	0,7	0,8	7,7	78,3
HScI-u-4-d	13,7 ⁴	1,2	57,9	12,0	18,5	2,3	1,4	2,0	5,9	52,3

Примечание: ¹ – массовые проценты; ² – мольные проценты; ³ – в пересчёте на массу сухого вещества каллусной ткани; ⁴ – в пересчёте на массу полисахарида, взятого на ультрафильтрацию и ионообменную хроматографию; Σms – суммарное содержание моносахаридов; MeO – метоксильные группы; прочерк означает – не определено; tr. – следовые количества.

Note: ¹ – mass percentages; ² – molar percentages; ³ – in terms of the dry mass of callus tissue; ⁴ – in terms of the mass of the polysaccharide taken for ultrafiltration and ion exchange chromatography (in parentheses – yields in terms of the mass of the initial polysaccharide HScI); Σms – the total content of monosaccharides; MeO – methoxyl groups; a dash means undefined; tr. – trace amounts.

матографии полисахаридов, экстрагируемых водой из надземной части нативного растения [19]. Однако, в отличие от них, она характеризуется меньшим (в 2 раза) количеством остатков UA и более высоким количеством (в 2 раза) остатков Ara. **В то же время, по содержанию остатков UA и соотношению нейтральных моносахаридных остатков HScI-u-3-d и HScI-u-4-d близки к фракциям пектиновых полисахаридов, экстрагируемых из каллусной ткани борщевика Сосновского 0,7% водным раствором оксалата аммония [12].**

Все фракции содержат значительные количества белковых соединений: HScI-u-1-d – 19,0%, HScI-u-2-d – 16,1%, HScI-u-3-d – 12,1% и **HScI-u-4-d – 14,4%, которые, вероятно, образуют прочные комплексы с углеводными цепями или ковалентно связаны с ними.**

Заключение

Таким образом, экстракцией горячей водой из каллусной ткани борщевика выделена фракция водорастворимых полисахаридов с выходом, существенно превышающим выход водорастворимых полисахаридов из надземной части растения. Это позволяет рассматривать её в качестве перспективного источника для получения водорастворимых полисахаридов.

С помощью методов ультрафильтрации и ионообменной хроматографии показано, что главными компонентами фракции водорастворимых полисахаридов каллуса борщевика являются полисахариды, близкие по

моносахаридному составу арабиногалактану II надземной части нативного растения, а также пектиновым полисахаридам клеточных стенок каллуса.

Литература

1. Возняковский А.П., Карманов А.П., Неверовская А.Ю., Возняковский А.А., Кочева Л.С., Кидалов С.В. Биомасса борщевика Сосновского как сырьё для получения 2D углеродных наноструктур // *Химия растительного сырья*. 2020. № 3. С. 833–892. doi: 10.14258/jcrpm.2020047739
2. Kumar S., Gupta P., Sharma S., Kumar D. A review on immunostimulatory plants // *J. Chin. Integr. Med.* 2011. V. 9. No. 2. P. 117–128. doi: 10.3736/jcim20110201
3. Senejoux F., Demougeot C., Cuciureanu M., Miron A., Cuciureanu R., Berthelot A., Girard-Thernier C. Vaso-relaxant effects and mechanisms of action of *Heracleum sphondylium* (Apiaceae) in rat thoracic aorta // *J. Ethnopharmacol.* 2013. V. 147. P. 536–539. doi: 10.1016/j.jep.2013.03.030
4. Суханов А.И. Средство для лечения экзематозов // Патент RU 2057541 С1. Заявление: 92011705/14, 14.12.1992. Дата публикации: 10.04.1996. Бюлл. 32.
5. Суханов А.И. Способ лечения псориаза // Патент RU 2076726 С1. Заявление: 93015568/14, 22.03.1993. Дата публикации: 04.10.1997.
6. Михайлова Е.А., Щербакова Т.П., Шубаков А.А. Изучение эффективности применения препаратов пектиновых полисахаридов на разнотравье в условиях полевого опыта // *Научные достижения биологии, химии, физики: материалы международ. заочной науч.-практ. конф.* Новосибирск: Сибирская ассоциация консультантов, 2012. С. 41–46.

7. Ашихмина Т.Я., Товстик Е.В., Адамович Т.А. Экологические факторы, определяющие естественную и антропогенную инвазию борщевика Сосновского *Heracleum sosnowskyi* Manden., меры борьбы с ним (обзор) // Теоретическая и прикладная экология. 2023. № 2. С. 20–31. doi: 10.25750/1995-4301-2023-2-020-031
8. Ашихмина Т.Я., Рутман В.В., Адамович Т.А., Товстик Е.В. Мониторинг распространения *Heracleum sosnowskyi* на урбанизированных территориях по данным дистанционного зондирования Земли // Теоретическая и прикладная экология. 2023. № 3. С. 73–80. doi: 10.25750/1995-4301-2023-3-073-080
9. Гюнтер Е.А., Попейко О.В., Оводов Ю.С. Модификация полисахаридов каллусной культуры *Silene vulgaris* (М.) Г. с помощью карбогидраз *in vitro* // Биохимия. 2007. Т. 72. № 9. С. 1238–1247.
10. Оводов Ю.С. Современные представления о пектиновых веществах // Биоорганическая химия. 2009. Т. 35. № 3. С. 293–310.
11. Murashige T., Skoog F. A revised medium for rapid growth and bio-assays with tobacco tissue cultures // *Physiol. Plant.* 1962. V. 15. No. 3. P. 473–497. doi: 10.1111/j.1399-3054.1962.tb08052.x
12. Гордина Е.Н., Кузнецов С.П., Головченко В.В., Злобин А.А. Предварительная структурная характеристика полисахаридов, экстрагируемых из каллусной ткани стебля борщевика Сосновского *Heracleum Sosnowskyi* Manden. водным раствором оксалата аммония // Биоорганическая химия. 2019. Т. 45. № 6. С. 633–639. doi: 10.1134/S0132342319060186
13. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances // *Anal. Chem.* 1956. V. 28. No. 3. P. 350–356. doi: 10.1021/ac60111a017
14. Usov A.T., Bilan M.I., Klochkova N.G. Polysaccharides of algae. 48. Polysaccharide composition of several calcareous red algae: isolation of alginate from *Corallina pilulifera* P. et R. (Rhodophyta, Corallinaceae) // *Bot. marina.* 1995. V. 38. P. 43–51. doi: 10.1515/botm.1995.38.1-6.43
15. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent // *J. Biol. Chem.* 1951. V. 193. No. 1. P. 265–275. doi: 10.1016/S0021-9258(19)52451-6
16. Goldstein I.J., Hamilton J.K., Montgomery R., Smith F. Reduction of the products of periodate oxidation of carbohydrates. V. The constitution of cellulose // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. V. 79. No. 24. P. 6469–6473. doi: 10.1021/ja01581a029
17. Sweeley C.C., Bentley R., Makita M., Wells W.W. Gas-liquid chromatography of trimethylsilyl derivatives of sugars and related substances // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. V. 85. No. 16. P. 2497–2507. doi: 10.1021/ja00899a032
18. York W.S., Darvil A.G., McNeil M., Stevenson T.T., Albersheim P. Isolation and characterization of plant cell walls and cell wall components // *Methods Enzymol.* 1986. V. 118. P. 3–40. doi: 10.1016/B978-0-12-743655-5.50007-5
19. Шахматов Е.Г., Михайлова Е.А., Макарова Е.Н. Структурно-химическая характеристика и биологическая активность полисахаридов *Heracleum Sosnowskyi* Manden // *Химия растительного сырья.* 2015. № 4. С. 15–22. doi: 10.14258/jcprpm.201504878
20. Shakhmatov E.G., Atukmaev K.V., Makarova E.N. Structural characteristics of pectic polysaccharides and arabinogalactan proteins from *Heracleum sosnowskyi* Manden // *Carbohydr. Polym.* 2016. V. 136. P. 1358–1369. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.10.041
21. Shakhmatov E.G., Toukach P.V., Kuznetsov S.P., Makarova E.N. Structural characteristics of water-soluble polysaccharides from *Heracleum sosnowskyi* Manden // *Carbohydr. Polym.* 2014. V. 102. P. 521–528. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.12.001

References

1. Voznyakovsky A.P., Karmanov A.P., Novrovskaya A.V., Voznyakovsky A.A., Kocheva L.S., Kidalov S.V. Biomass *Sosnowskyi*'s hogweed as raw material for 2D the carbonic nanostructures obtaining // *Chemistry of raw plant material.* 2020. No. 3. P. 833–892 (in Russian). doi: 10.14258/jcprpm.2020047739
2. Kumar S., Gupta P., Sharma S., Kumar D. Review of immunostimulant plants // *J. Chin. Integr. Med.* 2011. V. 9. No. 2. P. 117–128. doi: 10.3736/jcim20110201
3. Senejoux F., Demougeot C., Cuciureanu M., Miron A., Cuciureanu R., Berthelot A., Girard-Thernier C. Vasorelaxant effects and mechanisms of action of *Heracleum sphondylium* (Apiaceae) in rat thoracic aorta // *J. Ethnopharmacol.* 2013. V. 147. P. 536–539. doi: 10.1016/j.jep.2013.03.030
4. Sukhanov A.I. Agent for eczematosis treatment // Patent RU 2057541 C1. Application: 92011705/14, 12/14/1992. Date of publication: 04.10.1996. Bull. 32 (in Russian).
5. Sukhanov A.I. Method in psoriasis treatment // Patent RU 2076726 C1. Application: 93015568/14, 03.22.1993. Date of publication: 04.10.1997. (in Russian).
6. Mikhailova E.A., Shcherbakova T.P., Shubakov A.A. Study of the effectiveness of pectin polysaccharide preparations on grasses under field experiment conditions // *Scientific achievements in biology, chemistry, physics: materialy mezhdunarodnoy zaochnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii.* Novosibirsk: Siberian Association of Consultants Publ., 2012. P. 41–46 (in Russian).
7. Ashikhmina T.Ya., Tovstik E.V., Adamovich T.A. Ecological factors determining natural and anthropogenic invasion of *Heracleum sosnowskyi* Manden., measures to combat it (review) // *Theoretical and Applied Ecology.* 2023. No. 2. P. 20–31 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-2-020-031
8. Ashikhmina T.Ya., Rutman V.V., Adamovich T.A., Tovstik E.V. Monitoring the distribution of *Heracleum*

- sosnowskyi* in urban areas based on Earth remote sensing data // Theoretical and applied ecology. 2023. No. 3. P. 73–80 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-3-073-080
9. Gunter E.A., Popeyko O.V., Ovodov Yu.S. Modification of polysaccharides from callus culture of *Silene vulgaris* (M.) G. using carbohydrases *in vitro* // Biochemistry. 2007. V. 72. No. 9. P. 1238–1247 (in Russian).
10. Ovodov Yu.S. Current views on pectin substances // Bioorganic chemistry. 2009. V. 35. No. 3. P. 293–310 (in Russian).
11. Murashige T., Skoog F. A revised medium for rapid growth and bio-assays with tobacco tissue cultures // Physiol. Plant. 1962. V. 15. No. 3. P. 473–497. doi: 10.1111/j.1399-3054.1962.tb08052.x
12. Gordina E.N., Kuznetsov S.P., Golovchenko V.V., Zlobin A.A. Preliminary structural characteristic of polysaccharides extracted from the callus tissue of Sosnovskyi's Hogweed (*Heracleum sosnowskyi* Manden) stem by aqueous ammonium oxalate // Bioorganic Chemistry. 2019. V. 45. No. 6. P. 633–639 (in Russian). doi: 10.1134/S0132342319060186
13. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F. Colorimetric method for the determination of sugars and related substances // Anal. Chem. 1956. V. 28. No. 3. P. 350–356. doi: 10.1021/ac60111a017
14. Usov A.T., Bilan M.I., Klochkova N.G. Polysaccharides of algae. 48. Polysaccharide composition of several calcareous red algae: isolation of alginate from *Corallina pilulifera* P. et R. (Rhodophyta, Corallinaceae) // Bot. marina. 1995. V. 38. P. 43–51. doi: 10.1515/botm.1995.38.1-6.43
15. Lowry O.H., Rosebrow N.J., Farr A.L., Randall R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent // J. Biol. Chemistry. 1951. V. 193. No. 1. P. 265–275. doi: 10.1016/S0021-9258(19)52451-6
16. Goldstein I.J., Hamilton J.K., Montgomery R., Smith F. Reduction of the products of periodate oxidation of carbohydrates. V. The constitution of cellulose // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. No. 24. P. 6469–6473. doi: 10.1021/ja01581a029
17. Sweeley C.C., Bentley R., Makita M., Wells W.W. Gas-liquid chromatography of trimethylsilyl derivatives of sugars and related substances // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. No. 16. P. 2497–2507. doi: 10.1021/ja00899a032
18. York U.S., Darvil A.G., McNeil M., Stevenson T.T., Albersheim P. Isolation and characterization of plant cell walls and cell wall components // Methods Enzymol. 1986. V. 118. P. 3–40. doi: 10.1016/B978-0-12-743655-5.50007-5
19. Shakhmatov E.G., Mikhailova E.A., Makarova E.N. Structural-chemical characteristic and biological activity of polysaccharides from *Heracleum sosnowskyi* Manden // Chemistry of plant raw material. 2015. No. 4. P. 15–22 (in Russian). doi: 10.14258/jcprm.201504878
20. Shakhmatov E.G., Atukmaev K.V., Makarova E.N. Structural characteristics of pectic polysaccharides and arabinogalactan proteins from *Heracleum sosnowskyi* Manden // Carbohydr. Polym. 2016. V. 136. P. 1358–1369. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.10.041
21. Shakhmatov E.G., Tukach P.V., Kuznetsov S.P., Makarova E.N. Structural characteristics of water-soluble polysaccharides from *Heraculum sosnowskyi* Manden // Carbohydr. Polym. 2014. V. 102. P. 521–528. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.12.001

Исследование очистки вод от ионов меди модифицированными плодовыми оболочками зерновых культур

© 2025. С. В. Степанова, д. т. н., профессор,
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

В статье оценена возможность использования отходов сельского хозяйства для удаления из сточных вод ионов меди, а также повышение сорбционной ёмкости образцов плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса обработкой 1% раствором H_2SO_4 . Изучены механизмы сорбции ионов меди из модельных вод для исходных и модифицированных образцов плодовых оболочек зерновых культур по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. Модификация плодовых оболочек зерновок овса, ячменя и пшеницы 1% раствором H_2SO_4 позволяет увеличить степень поглощения ионов металлов из модельных образцов вод, содержащих ионы меди заданной концентрации (2–15%). Показано, что химическая обработка плодовых оболочек зерновых культур не оказывает влияния на механизм процесса сорбции, поскольку константы моделей адсорбции для всех образцов находятся в рамках одного порядка. Рентгенодифракционный анализ и микроскопические исследования показали, что модификация плодовых оболочек зерновых культур позволяет освободить активные сорбционные центры при химической обработке сорбционного материала, а за счёт межмолекулярного взаимодействия удерживать Cu^{2+} на поверхности сорбционного материала, вследствие чего возросла эффективность очистки вод от ионов металлов.

Ключевые слова: плодовые оболочки злаков, химическая модификация, сорбенты, очистка воды, ионы меди.

Study of water purification from copper ions by modified hulls of cereals

© 2025. S. V. Stepanova ORCID: 0000-0003-4831-313X
A. A. Alekseeva ORCID: 0000-0002-6119-1934
Kazan National Research Technological University,
68, Karl Marx St., Kazan, Russia, 420015,
e-mail: annank90@mail.ru

The paper investigates the possibility of using agricultural wastes such as hulls of barley, wheat and oat grains to remove copper ions (Cu^{2+}) from wastewater. The effect of sorption material modification with 1% sulfuric acid solution (H_2SO_4) on water treatment efficiency was studied. Hulls of cereals, which are wastes of grain processing enterprises, were used as sorbents (SM) of copper ions from model waters with Cu^{2+} concentration from 0.3 to 62.9 mmol/L (20–4000 mg/L).

It is shown that modification with 1% H_2SO_4 solution allows increasing the sorption capacity of the investigated materials by 2–15% depending on the initial Cu^{2+} concentration. The maximum sorption capacity of the modified samples is 1.266 mmol/g for barley hulls, 1.186 mmol/g – for wheat hulls, and 1.266 mmol/g – for oats hulls. The calculation of adsorption parameters showed that the process of copper ions sorption for all studied samples corresponds to the Langmuir model in the area of Cu^{2+} concentrations from 0.3 to 15.7 mmol/L and to the Freundlich model at concentrations from 15.7 to 62.9 mmol/L.

Measurements of the degree of crystallinity revealed an increase in the amorphous nature of the material after modification, which was confirmed by diffractometric analysis. Microscopic studies showed that H_2SO_4 treatment alters the surface structure of the sorbent, increasing the specific surface area and releasing active sorption centers. These changes provide a more efficient retention of Cu^{2+} due to intermolecular interactions with the active sorbent centers.

Thus, modified grain hulls of barley, wheat and oat are promising, environmentally friendly and economical sorbent for the removal of copper ions from wastewater. Modification with 1% H_2SO_4 solution provides improvement of sorption characteristics of the material, which makes it applicable for additional treatment of industrial and domestic wastewater containing copper ions.

Keywords: hulls of cereals, chemical modification, sorbents, water purification, copper ions.

Сточные воды (СВ), поступающие в поверхностные и грунтовые водные объекты, могут содержать различные механические, химические и бактериальные загрязнители. Ионы металлов в концентрациях, превышающих нормативы, могут приводить к хроническим проблемам со здоровьем людей, нарушать ход естественных процессов в водных экосистемах.

Загрязнение природных вод соединениями меди является одной из распространённых проблем, связанных с риском возникновения экологического дисбаланса и нарушения здоровья человека. Ионы меди являются токсичными для многих водных организмов, таких как рыба, раки, водные насекомые и микроорганизмы [1]. Норматив содержания Cu^{2+} в воде водоёмов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет не более 1,0 мг/л, Всемирной организацией здравоохранения данный показатель установлен на уровне не более 2,0 мг/л.

Повышенное содержание ионов меди в воде может привести к изменению экосистем, нарушению пищевых цепей, снижению биоразнообразия и даже вымиранию некоторых видов. Источниками поступления ионов меди, как и многих других тяжёлых металлов (ТМ), являются СВ промышленности и сельского хозяйства [1–3]. Следует отметить, что присутствие в воде ионов Cu^{2+} отрицательно сказывается на функционировании водопроводных и сантехнических устройств. Ионы Cu^{2+} относятся к веществам третьего класса опасности.

Среди множества перспективных способов удаления ионов ТМ, а именно Cu^{2+} , из загрязнённых вод можно выделить физико-химические методы [4]. Один из наиболее распространённых методов – это адсорбция, которая относится к популярному методу доочистки вод, поскольку обладает высокой эффективностью, широким диапазоном применения, сравнительно низкими затратами, а также технологической простотой реализации [5–7].

Поглощение ионов ТМ из водных сред методом сорбции осуществляется растительным сырьём различного происхождения: шишки, опилки, листья, плоды и стебли растений, кора деревьев, жом, оболочки орехов и т. д. Кроме того, существуют примеры применения ила, морских водорослей, биомассы бактерий, дрожжей и т. д. [8–13].

Однако, как и в случае с другими методами, необходимо правильно подобрать сорбционный материал (СМ) и оптимальные

условия его применения. Для удаления мешающих веществ, повышения поглощающей способности, избирательности, возможности регенерации и повторного использования растительных отходов в качестве сорбентов их подвергают модификации. Так, например, химическая обработка скорлупы арахиса 3%-ным раствором H_2O_2 при температуре 85 °С приводит к повышению сорбционной ёмкости по отношению к нефти в среднем в 1,4 раза [14]. Применение в качестве СМ опилок акации ушковидной, модифицированных растворами минеральных кислот, приводит к повышению сорбционной ёмкости по отношению к Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} в 1,5 раза по сравнению с активированным углем [15].

Цель работы – исследование эффективности применения сорбционного материала на основе плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса, модифицированных 1% раствором серной кислоты, для удаления ионов меди из сточных вод, а также анализ механизмов адсорбции и влияния модификации на сорбционные свойства сельскохозяйственных отходов.

Объекты и методы исследования

В продолжение работ [16, 17] с целью увеличения эффективности очистки воды и выявления механизмов поглощения (МП) Cu^{2+} плодовыми оболочками зерновок ячменя, пшеницы и овса проведена модификация последних 1%-м раствором серной кислоты. Плодовые оболочки зерновок ячменя, пшеницы и овса являются отходами, образующимися в больших количествах на зерноперерабатывающих предприятиях в процессе шлифовки зерна. Незначительная часть данных материалов используется при производстве комбикорма, остальная масса отходов вывозится на полигоны, либо складывается.

Для проведения эксперимента по удалению ионов меди из загрязнённых СВ были приготовлены модельные воды. Модельная вода представляет собой дистиллированную воду, которая содержит ионы меди заданной концентрации. В качестве модельной воды готовили растворы соли $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией ионов Cu^{2+} от 0,3 до 62,9 ммоль/дм³, что соответствует концентрации ионов меди в сточных водах промышленных предприятий, т. е. 20–4000 мг/дм³ (20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1 000, 2 000, 3 000, 4 000 мг/дм³). Навески солей использовались с учётом кристаллизационной воды.

В качестве модификатора СМ использовали 1% раствор серной кислоты. В конические колбы объёмом 250 см³ наливали 200 см³ 1% раствора H₂SO₄ и добавляли 5 г исследуемых образцов плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса. Исследуемые образцы предварительной сушке не подвергались, влажность образцов при нормальных условиях окружающей среды составляла 5–15%. Колбы с содержимым помещали на орбитальный шейкер на 20 мин. Затем полученные образцы отделяли от модификатора через воронку Бюхнера и высушивали при температуре 20 °С до постоянной массы.

Процесс очистки модельных вод проводили в плоскодонных колбах объёмом 250 см³, в которые наливали по 200 см³ растворов, содержащих ионы Cu²⁺, и в них помещали образцы исходного и модифицированного исследуемого СМ массой 1 г. Эксперимент проводили в течение трёх часов при постоянном перемешивании с использованием немодифицированных и модифицированных плодовых оболочек зерновых культур. Затем СМ отфильтровывали через обеззоленный фильтр (синяя лента), а в фильтраатах определяли остаточное содержание ионов Cu²⁺ фотометрическим методом в соответствии с РД 52.24.516-2006.

Количество ионов поллютанта, сорбированное 1 г СМ в мг/г, рассчитывали по формуле:

$$A = (C_s - C_e) \cdot V / m, \quad (1)$$

где A – сорбционная ёмкость СМ по отношению к ионам меди, ммоль/г, C_s – начальная концентрация Cu²⁺ в модельном растворе, ммоль/дм³; C_e – конечная концентрация Cu²⁺ в модельном растворе, ммоль/дм³; V – объём модельного раствора, см³; m – масса образца СМ, г.

Для обработки результатов экспериментов вычисляли среднее арифметическое значение из трёх повторностей, результаты статистически обрабатывали с расчётом средних значений и стандартного отклонения. Погрешность измерений составила не более 5±2%, что обеспечивает достоверность полученных данных.

Результаты и обсуждение

В результате проведённых экспериментов по определению адсорбционной ёмкости полученных СМ построены изотермы адсорбции (рис. 1–3). По полученным данным рассчитаны показатели адсорбции ионов Cu²⁺

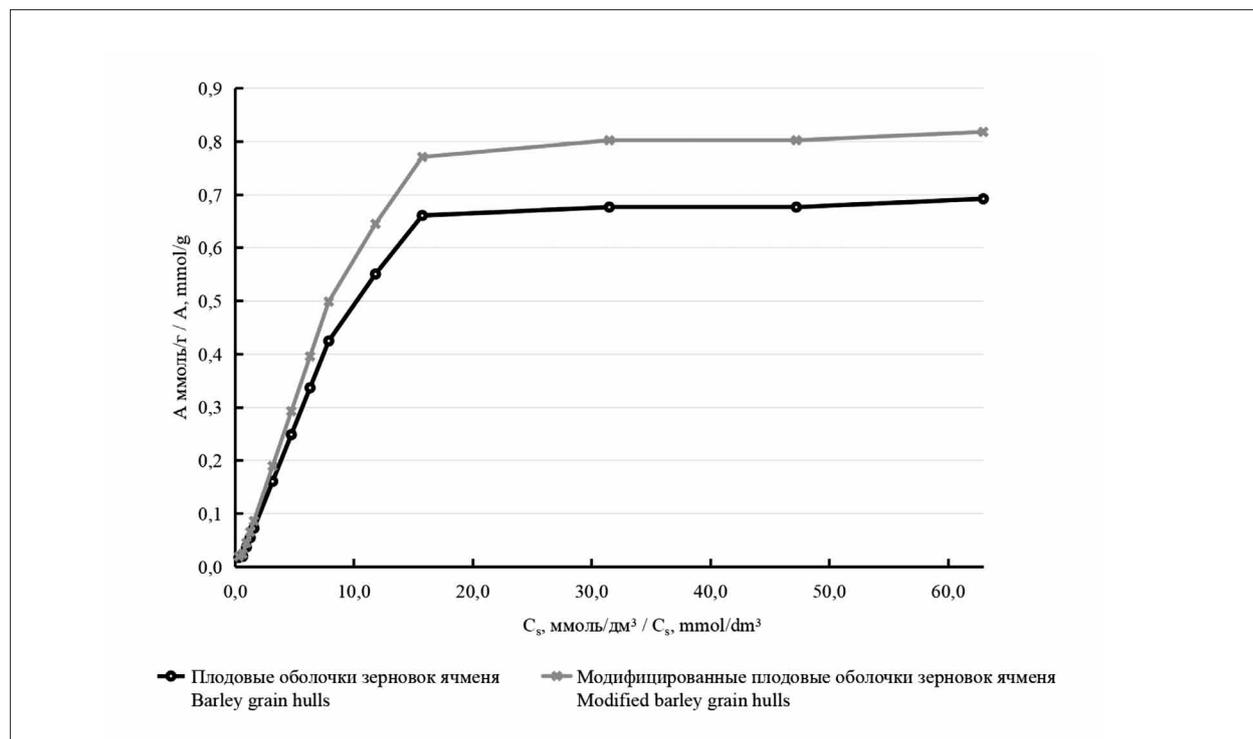


Рис. 1. Изотерма сорбции ионов Cu²⁺ исходными и модифицированными образцами сорбционного материала из плодовых оболочек зерновок ячменя. Обозначения к рисункам 1–3: A – сорбционная ёмкость, C_s – начальная концентрация Cu²⁺ в модельном растворе

Fig. 1. Sorption isotherm of Cu²⁺ ions by original and modified samples of sorbent from barley grain hulls. Legend for figures 1–3: A – sorption capacity, C_s – initial concentration of Cu²⁺ in the model solution

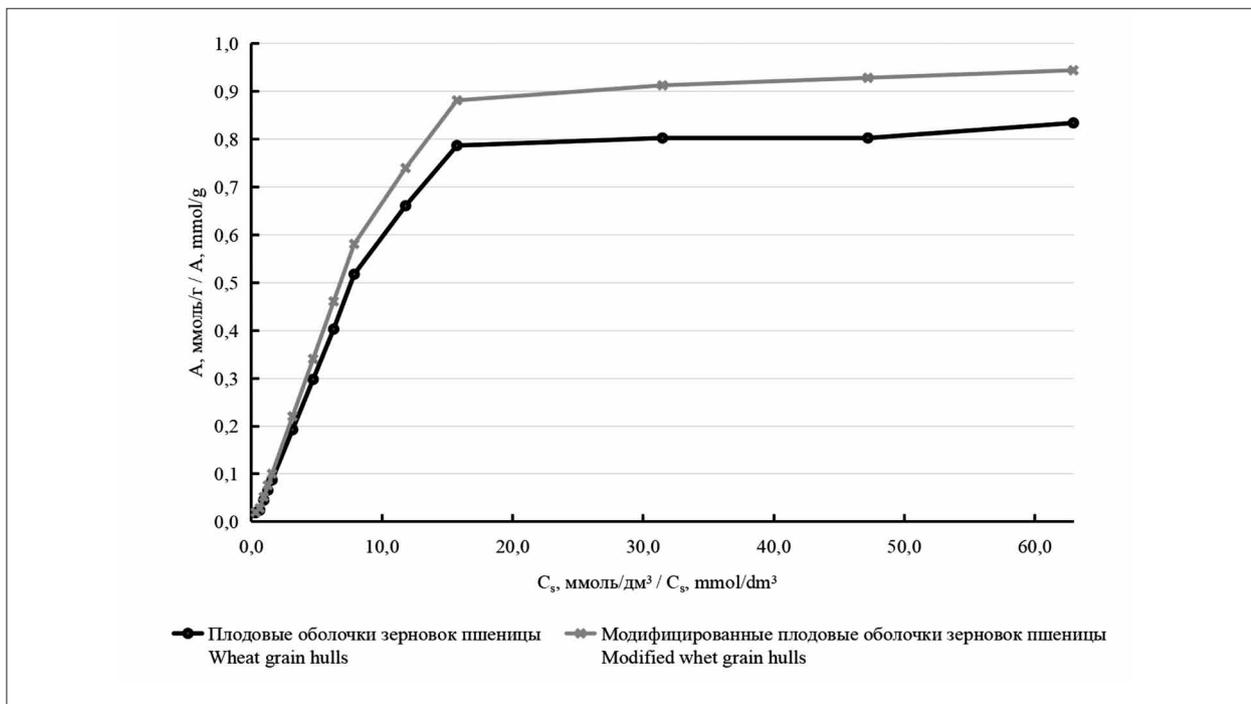


Рис. 2. Изотерма сорбции ионов Cu^{2+} исходными и модифицированными образцами сорбционного материала из плодовых оболочек зерновок пшеницы
Fig. 2. Sorption isotherm of Cu^{2+} ions by original and modified samples of sorbent from wheat grain hulls

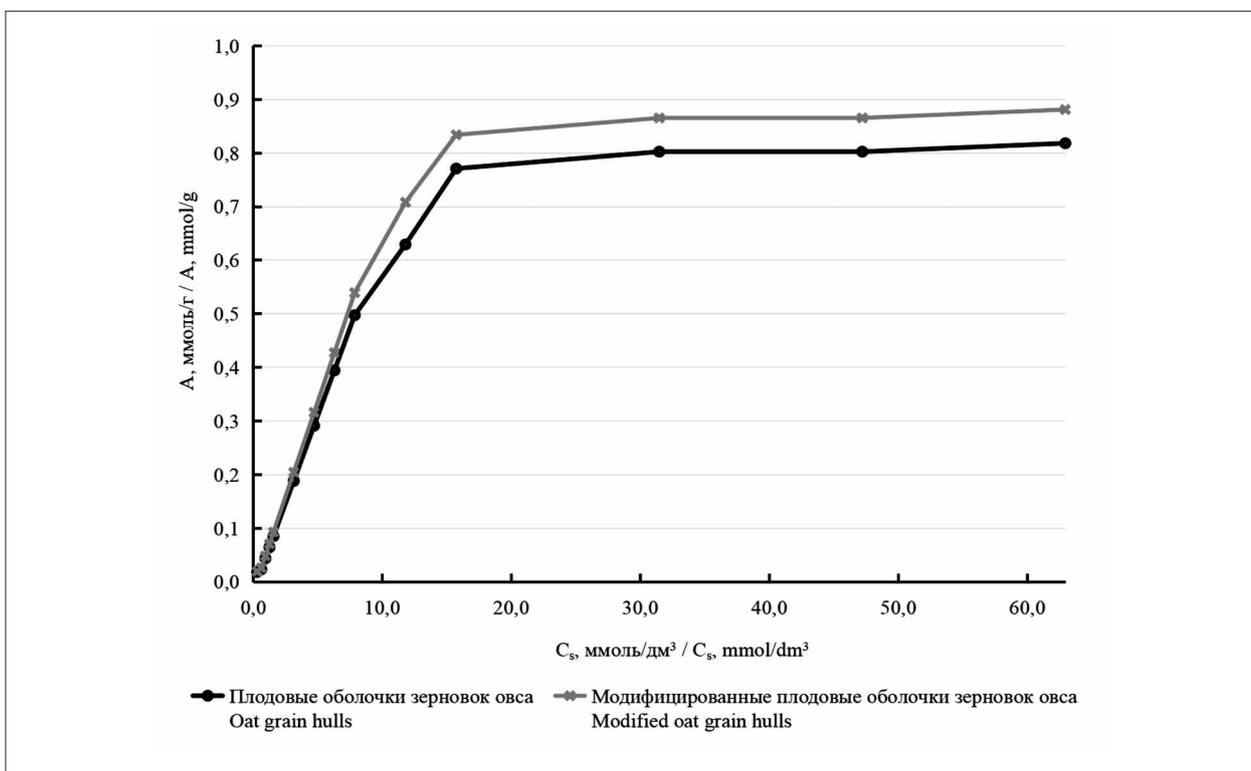


Рис. 3. Изотерма сорбции ионов Cu^{2+} исходными и модифицированными образцами сорбционного материала из плодовых оболочек зерновок овса
Fig. 3. Sorption isotherm of Cu^{2+} ions by original and modified samples of sorbent from oat grain hulls

Таблица 1 / Table 1

Параметры уравнений описания адсорбции Cu^{2+} исследованных образцов сорбентов
Parameters of the equations describing Cu^{2+} adsorption of the studied sorbent samples

Плодовые оболочки зерновок Grain hulls	Коэффициент корреляции R^2 Correlation coefficient R^2	Константы Constants	
Модель сорбции Ленгмюра Langmuir sorption model $1/A=1/A_{\infty}+1/(K_L \cdot A_{\infty} \cdot C_e)$			
ячменя / barley	$R^2=0,9039$	K_L A_{∞}	0,640 0,927
ячменя (модифицированные) barley (modified)	$R^2=0,9119$	K_L A_{∞}	0,075 0,926
пшеницы / wheat	$R^2=0,9096$	K_L A_{∞}	0,063 1,185
пшеницы (модифицированные) wheat (modified)	$R^2=0,9076$	K_L A_{∞}	0,062 1,186
овса / oat	$R^2=0,9018$	K_L A_{∞}	0,063 1,108
овса (модифицированные) oat (modified)	$R^2=0,913$	K_L A_{∞}	0,063 1,266
Модель сорбции Фрейндлиха Freundlich sorption model $\log A = \log K_F + 1/n \cdot \log C_e$			
ячменя / barley	$R^2=0,7179$	K_F n	0,050 1,253
ячменя (модифицированные) barley (modified)	$R^2=0,7237$	K_F n	0,0589 1,249
пшеницы / wheat	$R^2=0,7159$	K_F n	0,059 1,246
пшеницы (модифицированные) wheat (modified)	$R^2=0,7159$	K_F n	0,063 1,239
овса / oat	$R^2=0,7250$	K_F n	0,057 1,238
овса (модифицированные) oat (modified)	$R^2=0,7239$	K_F n	0,067 1,241

Примечание к таблицам 1 и 2: C_e – конечная концентрации Cu^{2+} в растворе, ммоль/дм³, A_{∞} – предельная адсорбция; K_L , K_F , n – константы адсорбции.

Note to tables 1 and 2: C_e – final concentration of Cu^{2+} in solution, mmol/dm³, A_{∞} – limiting adsorption; K_L , K_F , n – adsorption constants.

из модельных вод исходными и модифицированными образцами СМ.

Изотермы, представленные на рисунках 1–3, показывают, что модификация всех образцов СМ положительно сказывается на величине сорбционной ёмкости: наблюдается увеличение данного параметра на 2–15% в зависимости от начальной концентрации загрязнителя в воде. При этом наименьшей адсорбционной способностью по отношению к ионам Cu^{2+} обладают исходные, не модифицированные, образцы СМ. Десорбция у исходных и модифицированных образцов СМ не наблюдается даже при максимальных концентрациях ионов меди в модельных растворах – 4000 мг/дм³.

Экспериментально полученные изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} в соответствии с основ-

ными типами изотерм адсорбции-десорбции по классификации IUPAC можно отнести к типу 1b, т. е. изотерма выпукла относительно оси абсцисс, и количество адсорбата приближается к пределу при возрастании концентрации ионов Cu^{2+} . Данный тип изотермы сорбции характеризует адсорбцию на микропористых материалах. Кроме того, данный тип изотермы характерен для СМ, которые обладают ограниченной адсорбционной ёмкостью, но имеют высокую степень сродства и притяжения к адсорбату.

Очевидно, что модификация отходов злаковых культур не оказывает влияния на характер сорбции, т. к. изотермы нативных и модифицированных образцов идентичны. Для выявления истинной причины увеличения сорбционной способности образцов после их

модификации, и с целью изучения природы процесса произведён расчёт адсорбционных параметров с использованием уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Изотерма Ленгмюра предполагает одинаковую адсорбционную способность для всех активных мест на поверхности сорбента, а изотерма Фрейндлиха учитывает изменяющуюся адсорбционную способность активных мест на поверхности сорбента. В рамках данных моделей методом наименьших квадратов с использованием аппроксимации данных провели обработку экспериментальных изотерм сорбции для всех образцов, результаты представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, модификация не оказывает значительного влияния на механизм сорбционного процесса, поскольку константы моделей сорбции для всех образцов находятся в рамках одного порядка. По коэффициенту аппроксимации R^2 очевидно, что для всех образцов СМ наиболее характерна Ленгмюровская сорбция: образование на поверхности СМ однослойной структуры адсорбата, т. е. предполагается мономолекулярная адсорбция, при которой все активные места на поверхности сорбента имеют одинаковую адсорбционную способность. Таким образом, показано, что поверхность нативных и модифицированных образцов СМ однородна и адсорбирует ионы Cu^{2+} [18, 19].

Модель Фрейндлиха, которая предполагает мультислойную адсорбцию, т. е. образование на поверхности сорбента нескольких слоёв адсорбата, также имеет высокие коэффициенты корреляции (табл. 1).

Известно, что мономолекулярная адсорбция по модели Ленгмюра характерна для СМ, которые обладают однородной и равномерной поверхностью [20], однако природные полимеры, в т. ч. образцы плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса, такой поверхностью не характеризуются. В данном случае коэффициент неоднородности n у модели Фрейндлиха более 1 для всех образцов. Это означает, что адсорбция на поверхности сорбента зависит нелинейно от концентрации Cu^{2+} . В свою очередь, это может свидетельствовать о том, что на поверхности образцов существуют различные типы активных участков, которые притягивают Cu^{2+} . В такой ситуации некоторые участки поверхности могут сильно адсорбировать загрязнитель и насыщаться при низких концентрациях, в то время как другие участки могут проявлять более слабое взаимодействие и поглощать адсорбат при более высоких концентрациях ионов Cu^{2+} .

Исходя из данных, представленных на рисунках 1–3, с целью более детального изучения процесса выдвинуто предположение, что адсорбция ионов Cu^{2+} на участке изотермы от 0,3 до 15,7 ммоль/дм³ возрастает, и происходит активное насыщение поверхности СМ. На участке от 15,7 до 62,9 ммоль/дм³ график выходит на плато, наблюдается равновесие и незначительное повышение адсорбционной ёмкости СМ. Исходя из данных предположений и ссылаясь на ранее проведённые расчёты [16, 17], изотерму сорбции разделили на два участка и рассчитали параметры уравнений для каждого из них. Выявили, что при концентрации меди в модельных водах от 0,3 до 15,7 ммоль/дм³ изотерма сорбции соответствует модели Ленгмюра, а от 15,7 до 62,9 ммоль/дм³ – модели Фрейндлиха.

Параметры уравнений описания адсорбции Cu^{2+} образцами плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса для различных концентраций Cu^{2+} в модельной воде представлены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что при концентрациях меди в модельных водах от 15,7 до 62,9 ммоль/дм³ для исходных и модифицированных образцов плодовых оболочек зерновок коэффициенты, степень достоверности и уравнения сорбции имеют подобные или сходные числовые значения. Это свидетельствует о том, что механизм адсорбции при данных концентрациях идентичен. Однако это не объясняет повышенную сорбционную способность исходных растительных отходов в отличие от модифицированных раствором серной кислоты.

Для выявления изменения структуры поверхности сорбционного материала при его модификации и влияния данного факта на характер адсорбции определена степень кристалличности образцов плодовых оболочек. Методом дифрактометрии на примере образцов плодовых оболочек зерновок овса отмечено снижение кристалличности образцов на 0,1 единицы, что свидетельствует об увеличении аморфности сорбционного материала. Дифрактограммы исходных и модифицированных плодовых оболочек зерновок овса представлены на рисунке 4 (см. цв. вкладку V).

Модификация поверхности образцов исследуемых материалов раствором серной кислоты сопровождается изменением структуры материала. Результаты микроскопических исследований, проведённые на атомно-силовом и электронном микроскопе, подтверждают данное предположение. Микрофотографии,

Таблица 2 / Table 2

Параметры уравнений описания адсорбции Cu^{2+} образцами плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса для различных концентраций Cu^{2+} в модельных растворах
Parameters of the equations describing the adsorption of Cu^{2+} by samples of barley, wheat and oat grain hulls for various concentrations

Плодовые оболочки зерновок Grain hulls	Коэффициент корреляции R^2 Correlation coefficient R^2	Константы Constants	
Модель сорбции Ленгмюра C_s от 0,315 до 15,737 ммоль/дм ³ $1/A = 1/A_\infty + 1/(K_L \cdot A_\infty \cdot C_e)$ Langmuir sorption C_s from 0.315 through 15.737 mmol/dm ³			
ячменя / barley	$R^2=0,9989$	K_L A_∞	4,154 20,576
ячменя (модифицированные) barley (modified)	$R^2=0,7361$	K_L A_∞	-0,032 -1,558
пшеницы / wheat	$R^2=0,9999$	K_L A_∞	3,843 17,007
пшеницы (модифицированные) wheat (modified)	$R^2=0,7361$	K_L A_∞	-0,032 -1,640
овса / oat	$R^2=0,9993$	K_L A_∞	3,979 17,575
овса (модифицированные) oat (modified)	$R^2=0,733$	K_L A_∞	-0,032 -1,805
Модель сорбции Фрейндлиха C_s от 15,737 до 62,947 ммоль/дм ³ $A = \log K_F + 1/n \cdot \log C_e$ Freundlich sorption model C_s from 15.737 through 62.947 mmol/dm ³			
ячменя / barley	$R^2=0,9997$	K_F n	0,690 25,063
ячменя (модифицированные) barley (modified)	$R^2=0,9217$	K_F n	0,693 25,063
пшеницы / wheat	$R^2=0,9987$	K_F n	0,607 33,898
пшеницы (модифицированные) wheat (modified)	$R^2=0,9218$	K_F n	0,755 27,027
овса / oat	$R^2=0,9998$	K_F n	0,689 25,063
овса (модифицированные) oat (modified)	$R^2=0,998$	K_F n	0,770 20,408

Примечание: жирным шрифтом выделены образцы, имеющие наибольший коэффициент корреляции по модели Ленгмюра; C_s – начальная концентрация Cu^{2+} в модельном растворе, ммоль/дм³.

Note: the samples with the highest correlation coefficient according to the Langmuir model are highlighted in bold, C_s – начальная концентрация Cu^{2+} в растворе, ммоль/дм³.

полученные по результатам исследований, представлены на рисунке 5 (см. цв. вкладку V).

Так, для исходных образцов плодовых оболочек зерновок овса наибольшее количество чешуек имеет высоту 400–600 нм, тогда как у образца, обработанного 1%-ным раствором H_2SO_4 – 400 нм.

Таким образом, при химической обработке плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса, в ходе протекания начальной фазы гидролиза происходит разрушение наиболее доступных и реакционноспособных связей. При этом водный раствор кислоты реагирует с наименее прочными связями в доступных

областях целлюлозы, чередующихся с упорядоченными кристаллическими областями, которое ведёт за собой резкое увеличение удельной поверхности и суммарного объёма мезо- и макропор для всех образцов и, как следствие, возрастает эффективность очистки на 2–15% за счёт освобождения пор от лигнина, гемицеллюлозы.

Заключение

При концентрациях меди в модельных водах от 0,3 до 15,7 ммоль/дм³ у образцов модифицированных плодовых оболочек зерно-

С. В. Степанова, А. А. Алексеева
«Исследование очистки вод от ионов меди модифицированными
плодовыми оболочками зерновых культур». С. 132.

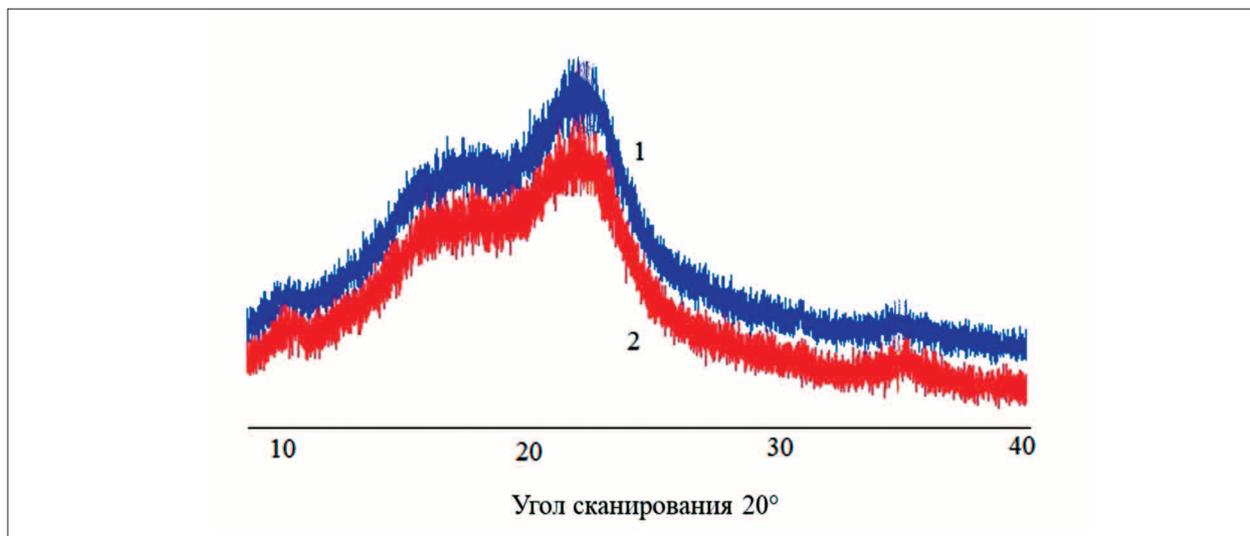


Рис. 4. Дифрактограммы исходных (1) и модифицированных (2) плодовых оболочек зерновок овса
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of native (1) and modified (2) oat grain hulls

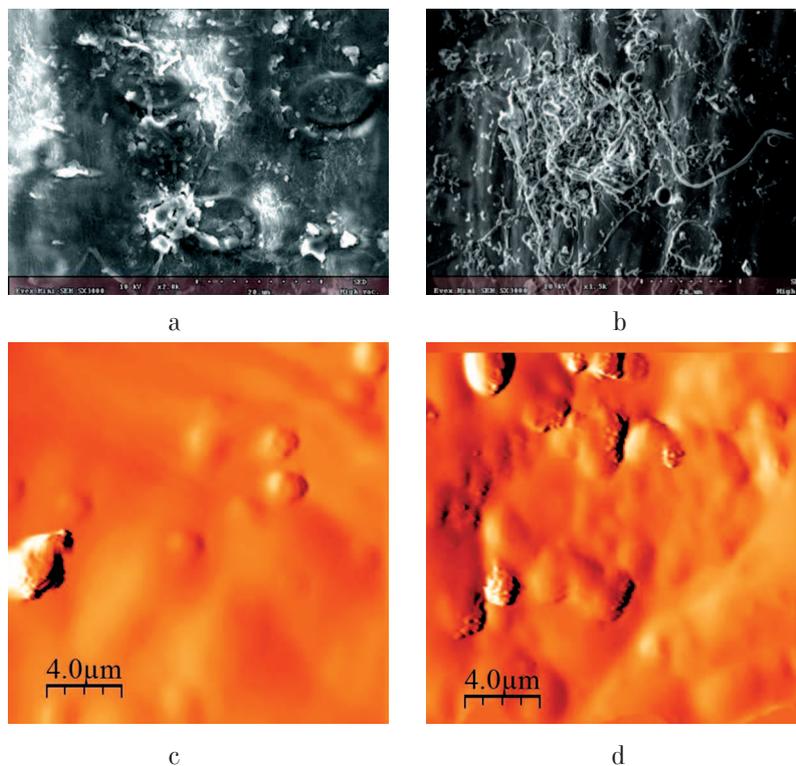


Рис. 5. Микрофотографии поверхности образцов исходных (a, c)
и модифицированных плодовых оболочек зерновок овса (b, d)
Fig. 5. Microphotographs of the surface of samples
of the original oat grain hulls (a, c) and modified oat grain hulls (b, d)

вок ячменя, пшеницы и овса не наблюдается высокой степени корреляции в соответствии с моделью сорбции Ленгмюра, в отличие от исходных образцов, следовательно, мономолекулярная адсорбция не выражена и насыщение СМ протекает по другому механизму. Известно, что при модификации растительных сорбентов растворами реагентов происходит вымывание из пор мелкодисперсных механических загрязнений. Таким образом, после модификации СМ происходит увеличение его пористости и свободные поры заполняются загрязняющим веществом. Взаимодействие между молекулами H_2SO_4 и активными участками сорбента приводит к изменению поверхностных свойств модифицированных плодовых оболочек зерновок ячменя, пшеницы и овса и увеличению активных адсорбционных мест. Данный факт объясняет увеличение сорбционной ёмкости модифицированных сорбентов по отношению к ионам меди и отсутствие мономолекулярной адсорбции при C_s от 0,3 до 15,7 ммоль/дм³. После того, как поры сорбента заполняются загрязнителем, при C_s от 15,7 до 62,9 ммоль/дм³, процесс идёт по уравнению Фрейндлиха для исходных и модифицированных образцов плодовых оболочек зерновых культур.

Делая вывод из проведённых исследований, можно сказать, что использование плодовых оболочек зерновых культур в качестве СМ для очистки вод от ионов Cu^{2+} является потенциально приемлемым способом очистки СВ. Повышения сорбционной способности материала можно добиться модификацией кислотами при малых концентрациях. Модификация СМ позволяет не только освободить активные сорбционные центры при промывке, но и за счёт межмолекулярного взаимодействия удерживать Cu^{2+} на поверхности СМ. Обработка плодовых оболочек зерновок овса, ячменя и пшеницы 1% раствором H_2SO_4 позволяет увеличить степень поглощения ионов меди из модельных растворов на 2–15%, что свидетельствует о том, что модифицированные плодовые оболочки зерновок ячменя, пшеницы и овса можно рассматривать в качестве эффективного, экономичного и экологичного материала для доочистки воды от данного загрязняющего компонента. Отработанный СМ предлагается регенерировать методом десорбции раствором HCl концентрацией 1,2 моль/дм³ при температуре 20 °С в течении 60 мин при постоянном перемешивании (степень извлечения 65–80%). После двукратного применения СМ на основе плодовых оболочек

зерновых культур предлагается утилизировать термическим способом при температуре 1000 °С в установке с пульсирующим горением. Определён и рассчитан состав золы, полученной при сжигании СМ с сорбированными ионами металлов. Он соответствует 4 классу опасности, что позволяет захоранивать такую золу на полигонах твёрдых коммунальных отходов.

Литература

1. Галимова А.Р., Тунакова Ю.А. Поступление, содержание и воздействие высоких концентраций металлов в питьевой воде на организм // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 20. С. 165–169.
2. Степанова С.В. Очистка вод от ионов меди сточными водами производства целлюлозы из отходов злаковых культур // Вестник технологического университета. 2017. № 19. С. 142–145.
3. Колесников В.А., Нистратов А.В., Колесникова О.Ю., Канделаки Г.И. Комплексный подход к обезвреживанию сточных вод, содержащих ионы меди и лиганда ЭДТА // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 2. С. 108–114. doi: 10.6060/ivkkt.20196202.5779
4. Бокиева Ш.К., Тошев Ш.Ш., Дустов Х.Б. Исследования химических методов очистки нефтепромысловых сточных вод // Scientific progress. 2021. Т. 1. № 6. С. 904–908.
5. Николаева Л.А., Айкенова Н.Е., Демин А.В. Адсорбционная очистка сточных вод промышленных предприятий отходом энергетики // Вестник НЦ ВостНИИ. 2021. № 2. С. 102–110. doi: 10.25558/VOSTNII.2021.69.62.011
6. Кумпаненко И.В., Дюбанов М.В., Тамеева В.В. Очистка сточных вод химических производств методом динамической адсорбции // Российский химический журнал. 2021. Т. 65. № 4. С. 61–64. doi: 10.6060/rcj.2021654.10
7. Татаринцева Е.А., Арефьева О.А., Олышанская Л.Н., Петров А.А., Бугерара Ф. Извлечение ионов меди и цинка из сточных вод сорбентом на основе хитозана // Теоретическая и прикладная экология. 2023. № 1. С. 148–153. doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-148-153
8. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. No. 14. P. 6017–6027. doi: 10.1016/j.biortech.2007.11.064
9. Aydin H., Bulut Y., Yerlikaya C. Removal of copper(II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents // J. Environ. Manage. 2008. V. 87. No. 1. P. 37–45. doi: 10.1016/j.jenvman.2007.01.005
10. Biswas S., Siddiqi H., Meikap B.C., Sen T.K., Khiadani M. Preparation and characterization of raw and inorganic acid-activated pine cone biochar and its applica-

tion in the removal of aqueous-phase Pb²⁺ metal ions by adsorption // *Water Air Soil Pollut.* 2020. V. 231. Article No. 3. doi: 10.1007/s11270-019-4375-7

11. Шайхиев И.Г. Использование компонентов дубового рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды. Обзор литературы // *Вестник технологического университета.* 2017. Т. 20. № 5. С. 151–160.

12. Карабаева М.И., Мирсалимова С.Р., Салиханова Д.С., Мамадалиева С.В., Ортикова С.С. Основные направления использования отходов растительного сырья (скорлупа арахиса) в качестве адсорбентов (обзор) // *Химия растительного сырья.* 2022. № 1. С. 53–69 doi: 10.14258/jcrpm.2022019956

13. Шайхиева К.И., Фридланд С.В., Свергузова С.В. Использование биомассы и отходов от переработки фасоли (*Phaseolus vulgaris*) и гороха (*Pisum sativum*) в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // *Химия растительного сырья.* 2021. № 4. С. 47–64. doi: 10.14258/jcrpm.2021049125

14. Абдель-Гадир Б.М., Дряхлов О.В., Ягфарова Г.Г., Кузнецова Г.М., Низамеев И.Р., Нефедьев Е.С. Модифицированные растительные сорбенты для очистки воды от нефтяных загрязнений // *Башкирский химический журнал.* 2019. Т. 26. № 2. С. 75–79. doi: 10.17122/bcj-2019-2-75-79

15. Нгуен Т.К.Т., Галимова Р.З., Дряхлов В.О., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В., Воронина Ю.С. Очистка сточных вод от ионов тяжёлых металлов нативными и модифицированными опилками акации ушковой // *Экономика строительства и природопользования.* 2022. № 1–2 (82–83). С. 185–192.

16. Stepanova S., Alekseeva A., Khafizova L. Studies on the sorption mechanism of removing nickel ions from model waters by cereal grain husks // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2021. V. 720. Article No. 012038. doi: 10.1088/1755-1315/720/1/012038

17. Stepanova S., Alekseeva A., Suntsova M. Studies of removing copper ions from water with the seed coats of grain crops // *E3S Web of Conf. Sustainable Development of Industrial Region.* 2023. V. 389. Article No. 03025. doi: 10.1051/e3sconf/202338903025

18. Макаревич Н.А., Богданович Н.И. Теоретические основы адсорбции. Архангельск: САФУ им. М.В. Ломоносова, 2015. 350 с.

19. Пирузян А.В., Боковинова Т.Н., Найденев Ю.В. Перспективный сорбент на основе отходов растительного сырья для очистки жиросодержащих сточных вод // *Фундаментальные исследования.* 2008. № 10. С. 62.

20. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Закономерности влияния природы полисахаридных материалов на распределение ионов тяжёлых металлов в гетерофазной системе биосорбент водный раствор // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52. № 3. С. 243–274. doi: 10.7868/S0044185616030219

References

1. Galimova A.R., Tunakova Yu.A. Intake, content and effects of high concentrations of metals in drinking water on the body // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta.* 2013. No. 20. P. 165–169 (in Russian).

2. Stepanova S.V. Purification of water from copper ions by wastewater from the production of cellulose from cereal waste // *Bulletin of the technological university.* 2017. No. 19. P. 142–145 (in Russian).

3. Kolesnikov V.A., Nistratov A.V., Kolesnikova O.Yu., Kandelaki G.I. Integrated approach to neutralization of wastewater containing copper ions and EDTA ligand // *Izv. vyssh. uchebn. zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. No. 2. P. 108–114 (in Russian). doi: 10.6060/ivkkt.20196202.5779

4. Bokieva Sh.K., Toshev Sh.Sh., Dustov Kh.B. Research on chemical methods of oilfield wastewater treatment // *Scientific progress.* 2021. V. 1. No. 6. P. 904–908 (in Russian).

5. Nikolaeva L.A., Aikenova N.E., Demin A.V. Adsorption treatment of waste water from industrial enterprises with energy waste // *Vestnik Nauchnogo tsentra VostNII.* 2021. No. 2. P. 102–110 (in Russian). doi: 10.25558/VOSTNII.2021.69.62.011

6. Kumpanenko I.V., Dubanov M.V., Tameeva V.V. Waste water treatment from chemical productions dynamic adsorption method // *Ros. Khim. Zh.* 2021. V. 65. No. 4. P. 61–64 (in Russian). doi: 10.6060/rcj.2021654.10

7. Tatarintseva E.A., Arefieva O.A., Olshanskaya L.N., Petrov A.A., Bugerara F. Extraction of copper and zinc ions from wastewater by a sorbent on chitosan // *Theoretical and Applied Ecology.* 2023. No. 1. P. 148–153 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-148-153

8. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review // *Bioresour. Technol.* 2008. V. 99. No. 14. P. 6017–6027. doi: 10.1016/j.biortech.2007.11.064

9. Aydin H., Bulut Y., Yerlikaya C. Removal of copper(II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents // *J. Environ. Manage.* 2008. V. 87. No. 1. P. 37–45. doi: 10.1016/j.jenvman.2007.01.005

10. Biswas S., Siddiqi H., Meikap B.C., Sen T.K., Khiadani M. Preparation and characterization of raw and inorganic acid-activated pine cone biochar and its application in the removal of aqueous-phase Pb²⁺ metal ions by adsorption // *Water Air Soil Pollut.* 2020. V. 231. Article No. 3. doi: 10.1007/s11270-019-4375-7

11. Shaikhiev I.G. Utilization of the *Quercus* trees components as sorption materials for the removal of pollutants from water. Literature review // *Bulletin of the technological university.* 2017. V. 20. No. 5. P. 151–160 (in Russian).

12. Karabaeva M.I., Mirsалимова S.R., Salikhанова D.S., Mamadaliyeva S.V., Ortikova S.S. Main directions

of use of waste of plant raw materials (peanut shells) as adsorbents (review) // *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2022. No. 1. P. 53–69 (in Russian). doi: 10.14258/jcprm.2022019956

13. Shaikhieva K.I., Fridland S.V., Svergzova S.V. Using of biomass and wastes of beans (*Phaseolus vulgaris*) and peas (*Pisum sativum*) processing as sorption material from pollutants removing from water environments (literature review) // *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2021. No. 4. P. 47–64 (in Russian). doi: 10.14258/jcprm.2021049125

14. Abdel'-Gadir B.M., Dryakhlov O.V., Yagafarova G.G., Kuznetsova G.M., Nizameev I.R., Nefed'ev E.S. Modified plant sorbents for water treatment from oil contaminants // *Bashkir Chemical Journal*. 2019. V. 26. No. 2. P. 75–79 (in Russian). doi: 10.17122/bcj-2019-2-75-79

15. Nguyen T.K.T., Galimova R.Z., Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G., Svergzova S.V., Voronina Yu.S. Purification of wastewater from ions of heavy metal with native and modified sawdust of *Acacia auriculiformis* // *Ekonomika stroitel'stva i prirodopol'zovaniya*. 2022. V. 1–2. No. 82–83. P. 185–192 (in Russian).

16. Stepanova S., Alekseeva A., Khafizova L. Studies on the sorption mechanism of removing nickel ions from

model waters by cereal grain husks // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2021. V. 720. Article No. 012038. doi: 10.1088/1755-1315/720/1/012038

17. Stepanova S., Alekseeva A., Suntsova M. Studies of removing copper ions from water with the seed coats of grain crops // *E3S Web of Conf. Sustainable Development of Industrial Region*. 2023. V. 389. Article No. 03025. doi: 10.1051/e3sconf/202338903025

18. Makarevich N.A. Theoretical foundations of adsorption. Arkhangel'sk: SAFU im. M.V. Lomonosova, 2015. 350 p. (in Russian).

19. Piruzyan A.V., Bokovikova T.N., Naydenov Yu.V. Promising sorbent based on waste plant raw materials for the treatment of fat-containing wastewater // *Fundamental research*. 2008. No. 10. P. 62 (in Russian).

20. Nikiforova T.E., Kozlov V.A. Regularities of the effects of the nature of polysaccharide materials on distribution of heavy metal ions in a heterophase biosorbent-water solution system // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016. V. 52. No. 3. P. 243–271 (in Russian). doi: 10.7868/S0044185616030219

Analysis of water quality characteristics and test of the whole functioning process at a sewage treatment plant

© 2025. Changwei An¹ ORCID: 0009-0001-5390-2011, Danfeng Zhang¹ ORCID: 0000-0001-6838-7959,
 Haiyang Yu^{1,2} ORCID: 0009-0006-9462-3285, Pengda Hu^{1,2} ORCID: 0009-0000-7530-6475,
 Jun Zhang³ ORCID: 0009-0008-3282-1061^{*}
¹Liaoning Institute of Science and Technology,
 176, Xianghuai Rd., Benxi, P.R. China, 117004,
²Vyatka State University,
 36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
³Shenyang University of Chemical Technology,
 11th St., Shenyang Economic and Technological Development Zone,
 Shenyang, P. R. China, 110142,
 e-mail: Anchangwei@lnist.edu.cn, zhangdanfeng@lnist.edu.cn

With the steady development of society and economy, protecting of water environment and improving the drainage standards are more paid attention to in China. Therefore, the existing sewage treatment plants are studied in detail to analyze water quality characteristics and their operating status. Combined with the water quality analysis results, the water quality conditions of contaminations, such as organic matter, COD, BOD₅, nitrogen, phosphorus and others, were investigated in detail. Also, based on the results analysis of water quality characteristics, the whole test of process functioning is carried out to explore the removal effect for contamination in different functional areas (anaerobic area, anoxic area, aerobic area). Through the analysis of process operation and existing problems, the optimal measures are put forward to provide effective guarantee for the efficient operation of a sewage treatment plant.

Keywords: wastewater treatment, water quality characteristics, process functioning test, sewage treatment plant.

УДК 628.3

Анализ характеристик качества воды и проверка всего процесса функционирования на очистных сооружениях

© 2025. Чанвэй Ан¹, доктор наук, профессор, Чан Данфэн¹, доктор наук, доцент,
 Хаиянг Ю^{1,2}, студент, Пенгда Ху^{1,2}, студент, Юн Чжан³, студент,
¹Ляонинский институт науки и технологии,
 117004, КНР, провинция Ляонин, г. Бэньси, Сянхуай Роуд, д. 176,
²Вятский государственный университет,
 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
³Шэньянский химико-технологический университет,
 110142, КНР, Шэньян, Район экономики и техники в Шэньяне, ул. 11,
 e-mail: Anchangwei@lnist.edu.cn, zhangdanfeng@lnist.edu.cn

С устойчивым развитием общества и экономики в Китае всё больше внимания уделяется защите водной среды и улучшению стандартов дренажа. Поэтому существующие очистные сооружения подробно изучаются для анализа характеристик качества воды и оценки их работоспособности. Совместно с результатами анализа качества воды были подробно исследованы условия загрязнения воды органическими веществами, азотом, фосфором и другими соединениями, а также показатели ХПК и БПК₅. Кроме того, на основе результатов анализа характеристик качества воды проводится тестирование полного процесса функционирования очистных сооружений для изучения эффекта удаления загрязнений в различных функциональных областях (анаэробная область, бескислородная область, аэробная область). Благодаря анализу работы процесса и существующих проблем водоочистки предлагаются оптимальные меры для обеспечения гарантии эффективной работы очистных сооружений.

Ключевые слова: очистка сточных вод, характеристики качества воды, тест функционирования процесса, очистные сооружения.

Water environment protection concerns the vital interests of people in production and life [1–4]. Analysis of water quality characteristics is conducive to environmental monitoring, water pollution control and environmental management [5–7]. Under the requirements of building “resource-saving + environment-friendly” society and the guidance of the goals of “Carbon peak and carbon neutralization” [8], with the concept of comprehensive treatment, different wastewater treatment processes are adopted for polluted water bodies through different components and characteristics. Appropriate technological routes are formulated to improve the capacity of sewage treatment plants for various types of sewage, which has significant social and practical importance [9–12].

According to the State Environmental Protection Administration issued by the “Urban Sewage Treatment Plant Pollutant Discharge Standards” (GB 18918-2002) [13] and Liaoning provincial standard “Liaoning Provincial Sewage Comprehensive discharge standards” (DB 21/1627-2008) [14], the effluent from the sewage treatment plant needs to be complied with the requirements of GB 18918-2002. The Grade A standard of GB 18918-2002 has more strict requirements for the stable operation of sewage plants [15]. In order to comprehensively improve the technical level of the sewage plant, the technical assessment and analysis of the whole process of operation of Shenyang Zhenxing Sewage Treatment Plant were carried out. Through the analysis of the preliminary data and the quality of the incoming and outgoing water in the calendar year, the whole process analysis of the sewage treatment plant was analyzed. Meanwhile, the operation status and existing

problems of the sewage treatment plant were also researched, and the feasible measures to optimize their operation were proposed.

Objects and methods of research

Research object. Shenyang Zhenxing Sewage Treatment Plant (ZXSTP) as one of the representative sewage treatment plants on treating environmental waste water, is located in the east side of the chemical industry park in Shenyang of China, which has the designed scale of the sewage treatment at the level of 250 thousand m³/d. Its east, west and north sides are close to the highway, and the south is near to the railway, covering an area of 24.74 thousand m². The sewage treatment plant mainly treats the tail water of the pharmaceutical factory (70 thousand m³/d) and the untreated municipal sewage (180 thousand m³/d). The effluent quality meets the grade GB 18918-2002, and the tail water is discharged into the river after treatment. The satellite image of the ZXSTP location is shown in Figure 1 (see color insert VI). The design and actual operation parameters of the ZXSTP are displayed in Table 1.

Wastewater treatment process. The complex composition of pharmaceutical factory tail water, containing a variety substances, is difficult for biodegradability because it inhibits microbial growth and the waste water content of aromatic hydrocarbons and heterocyclic hydrocarbons in sewage is high.

In order to reduce COD and increase BOD₅/COD to a certain extent, the pharmaceutical wastewater is pretreated by “Ozonation + hydrolytic acidification process”. The municipal sewage contains industrial wastewater, so

Table 1

The biological tank design and actual running parameters of the ZXSTP

Contents	Design parameters	Actual parameters
Number of biological tanks	Two seats in four groups	Two seats in four groups
Total design flow	250 thousand m ³ /d, 2.60 thousand m ³ /h single pool	200 thousand m ³ /d, 2.083 thousand m ³ /h single pool
Total HRT under design flow (h)	20.50	25.6
HRT of anterior anoxic pool (h)	1.06	1.32
HRT of anaerobic phase (h)	1.59	1.98
HRT of anoxic phase (h)	5.93	7.4
HRT of aerobic phase (h)	11.87	14.82
Designed aerobic sludge age (d)	12.5	no data
Sludge concentration (mg/L)	3000	8000
Sludge load (kgBOD ₅ /kg MLSS·d)	0.061	no data
nitrate recirculation ratio (%)	100–300	150
External reflux ratio (%)	50–150	80

“aeration sand settling + hydrolytic acidification process” was used for pretreatment. After pretreatment, the two kinds of wastewater are mixed. The mixed sewage enters the improved A²/O biological treatment section to complete the biological phosphorus removal, nitrification/denitrification nitrogen removal and organic matter removal. The effluent from the secondary sedimentation tank passes through the high-efficiency sedimentation tank and fiber bundle filter to further remove the pollutants in the water. Then, the effluent is discharged after ultraviolet disinfection.

Results and discussion

Analysis of water quality characteristics.

In order to further grasp the current operation status of ZXSTP, the water quality characteristics and the variation rules of organic matter, nitrogen, phosphorus and other pollutants in the inlet and outlet water from January to December 2019 are analyzed in detail. The analysis results of the water quality characteristics, the COD, BOD₅, TN, NH₃-N, TP, SS concentration change in the influent and effluent of ZXSTP, are as follows (Fig. 2, see color insert VI).

From the analysis of the historical data about the inlet and outlet water quality, it can be found that the chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅), NH₃-N, total nitrogen (TN), total phosphorus (TP) and suspended solids (SS) in the effluent can reach the Grade A standard of “Discharge Standards for Water Pollutants from Municipal Sewage Treatment Plants” [15]. In this case, the removal effect of contaminants is satisfactory. In order to make clear whether SS, degradable COD and biochemical BOD₅/COD are improved after pretreatment, through the distribution point, the whole process analysis is carried out to investigate the variation characteristics of the related pollutants along the process. Table 2 presents the data of effluent standards for ZXSTP.

Analysis of the whole process test. Combined with the production process and the analy-

sis of historical data in ZXSTP, the distribution of sampling points in the whole process includes: influent from the chemical park, effluent from the aerobic tank of the chemical park and effluent from the sedimentation tank; inlet water of the pharmaceutical factory, fine grid outlet water of the pharmaceutical factory, effluent from the aeration grit chamber of the pharmaceutical factory, ozonation effluent of the pharmaceutical factory and hydrolytic acidification tank outlet water; municipal line inlet water, fine grid outlet water, effluent from the municipal aeration grit chamber and effluent from the municipal hydrolysis acidification tank, as well as the biochemical section front anoxic tank, the anaerobic tank, the anoxic tank, the aerobic tank, secondary sedimentation tank outlet water, the coagulation sedimentation tank, the fiber bundle filter tank and final effluent. The test indicators include dissolved oxygen (DO), TN, NH₃-N, NO₃-N, TP, PO₄-P and COD. The sampling layout of ZXSTP is shown in Figure 3.

Problems and improvement methods.

1. Change in DO along the process. The control of DO in each process stage plays an important role in the effect of nitrogen and phosphorus removal. From Figure 4, the values of DO in the former-anoxic tank and posterior anoxic pool are at the range of 0.018~0.86 mg/L, which is higher than the normal value. The main reason is that the influent and return sludge carry some dissolved oxygen. The DO at the inlet of the former-anoxic tank is as high as 0.86 mg/L, and at the outer return port is 0.5 mg/L, which destroys the anoxic environment in this area. However, the DO concentration at the end of the anoxic tank is basically close to 0 mg/L. The DO at front-end and middle stage of the aerobic section are over 0.8 mg/L, which is lower than the normal value (2.4 mg/L). Then DO concentration of the terminal section (deoxygenation zone) is 2.8 mg/L, which is so high that the deoxygenation effect is not obvious. It is easy to make a large amount of DO carried in the reflux of activated sludge and is not conducive to denitrification of the anoxic tank.

Table 2

The data of effluent standards at sewage treatment plants

Project	COD	NH ₃ -N	TN	TP
Grade A standard (GB 18918-2002) (mg/L)	50	5 (8)*	15	0.5
Control rates (%)	100	100	100	100
Coverage rate (%)	86.8	85	98	98.4

Note: * The value outside the parentheses is the control index when the water temperature is >12 °C; The value inside the bracket is the control index when water temperature is ≤ 12 °C.

Changwei An, Danfeng Zhang, Haiyang Yu, Pengda Hu, Jun Zhang
 "Analysis of water quality characteristics and test
 of the whole functioning process at a sewage treatment plant". C. 142.



Fig. 1. The satellite image of ZXSTP's location and structure

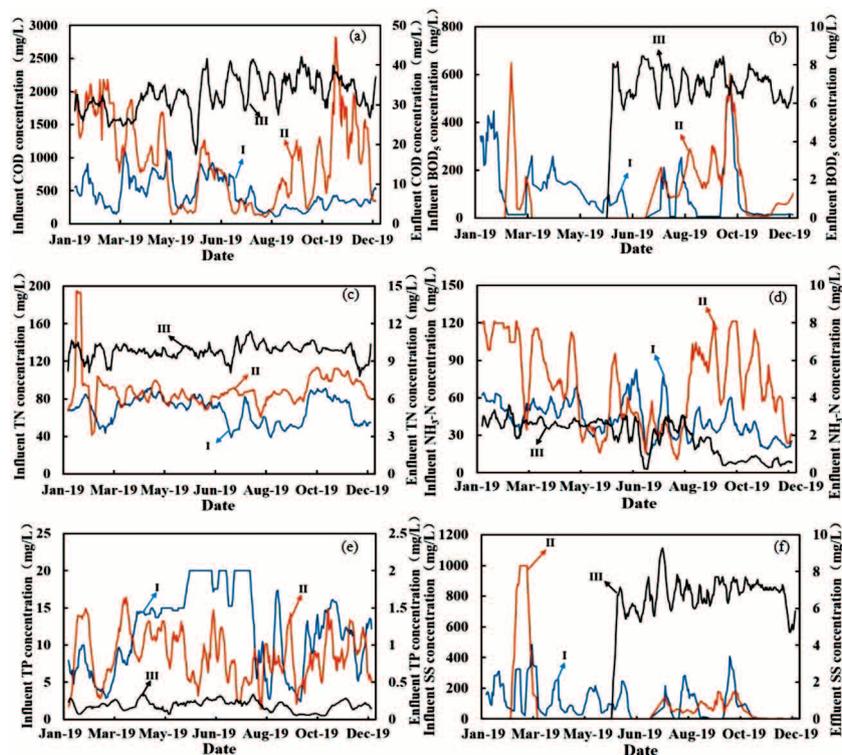


Fig. 2. (a) COD concentration changes; (b) BOD₅ concentration changes; (c) TN concentration changes; (d) NH₃-N concentration changes; (e) TP concentration change; (f) SS concentration changes in inlet and effluent of ZXSTP (I: municipal sewage, II: pharmaceutical wastewater, III: effluent)

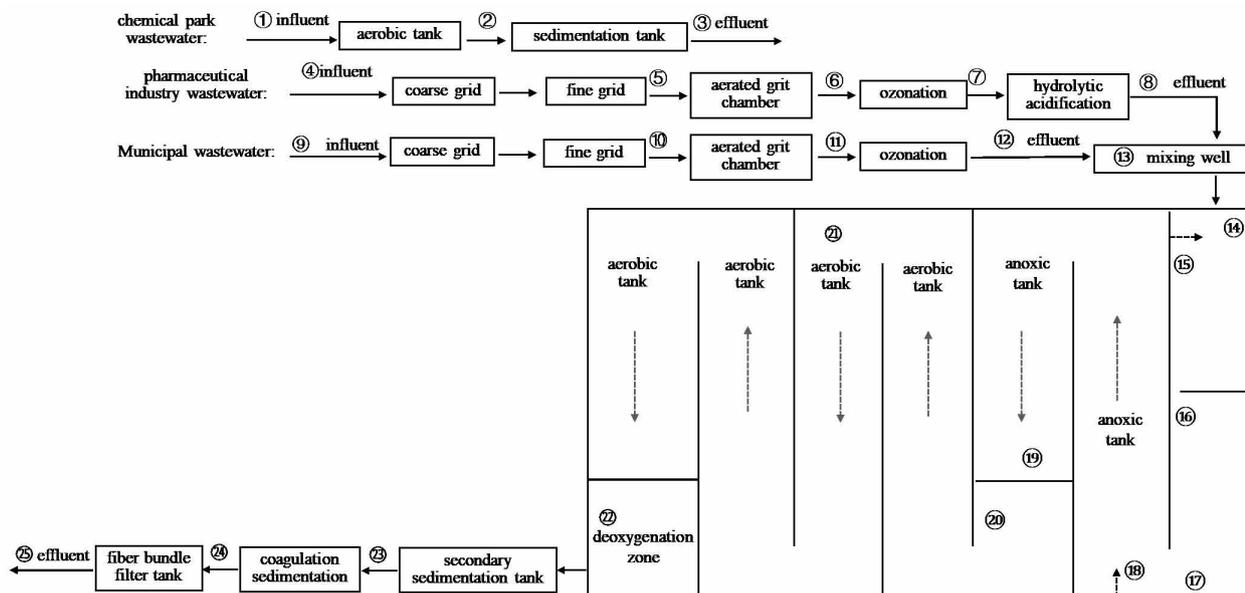


Fig. 3. Sampling distribution diagram of the entire process of water purification at the ZXSTP

1 – Influent from the chemical park, 2 – Effluent from the aerobic tank of the chemical park, 3 – Effluent from the sedimentation tank, 4 – Inlet water of the pharmaceutical factory, 5 – Fine grid outlet water of the pharmaceutical factory, 6 – Effluent from the aeration grit chamber of the pharmaceutical factory, 7 – Ozonation effluent of the pharmaceutical factory, 8 – Hydrolytic acidification tank outlet water of the pharmaceutical factory, 9 – Municipal line inlet water, 10 – Fine grid outlet water, 11 – Effluent from the Municipal aeration grit chamber, 12 – Effluent from the Municipal hydrolysis acidification tank, 13 – Mixing water after pretreatment, 14 – Inlet water of the front anoxic tank, 15 – Anterior anoxic pool outflow orifice, 16 – Influent of the anaerobic tank, 17 – Effluent of the anaerobic tank, 18 – Influent of the anoxic tank, 19 – Effluent of the anoxic tank, 20 – Influent of the aerobic tank, 21 – Middle section of the aerobic tank, 22 – Effluent of the aerobic tank, 23 – Effluent of the secondary sedimentation tank, 24 – Effluent of the coagulation sedimentation tank, 25 – Effluent of the fiber bundle filter tank

2. Change in COD along the process. From Figure 5, it can be seen that the amount of COD changes along the process of wastewater treatment in ZXSTP. The COD concentration of municipal influent is relatively low, around 402 mg/L, and the influent is mainly soluble COD (SCOD) with the proportion of 78%. Through the filtration and precipitation of the pretreatment unit equipment and facilities of the municipal line, the SCOD concentration is 120 mg/L after mixing with the pretreated pharmaceutical wastewater. Compared with the design value (≤ 300 mg/L), the additional carbon source needs to be added because the available carbon source is limited after entering the biochemical system. After the biochemical system and the advanced treatment unit, the final effluent COD concentration is 49 mg/L, which can meet the Grade A standard of “Urban Sewage Treatment Plant Pollutant Discharge Standard”. But there is also a risk of exceeding the standard, so the sewage treatment process must be further optimized.

3. Change in Nitrogen along the process. It can be seen from Figure 6, the soluble total nitrogen (STN) concentration of the effluent

from the mixing well, that is, the influent from the biochemical system, is 21.5 mg/L. The main component of STN is $\text{NH}_3\text{-N}$ with the concentration of 19.9 mg/L, accounting for about 92.6% of STN. The concentrations of $\text{NO}_3\text{-N}$ in the former-anoxic tank and the outer reflux are 1.45 mg/L and 2.02 mg/L, respectively. It is mainly because $\text{NO}_3\text{-N}$ is carried in the outer reflux and denitrification occurs in the tank by using the carbon source in the influent. A large amount of $\text{NO}_3\text{-N}$ is carried in the reflux to the anoxic tank, and the concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$ at the front end of the anoxic tank is 3.81 mg/L. After denitrification, the concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$ in the effluent of the anoxic tank decreases to 1.92 mg/L. The nitrification effect of the aerobic segment is satisfactory, and the content of $\text{NH}_3\text{-N}$ decreases significantly.

4. Change in Phosphorus along the process. As shown in Figure 7, the situation of phosphorus change along the process is given. The TP concentration of the effluent from the mixing well, namely the influent from the biochemical system, is 1.09 mg/L. The TP concentrations at the front end and the end of the anaerobic tank

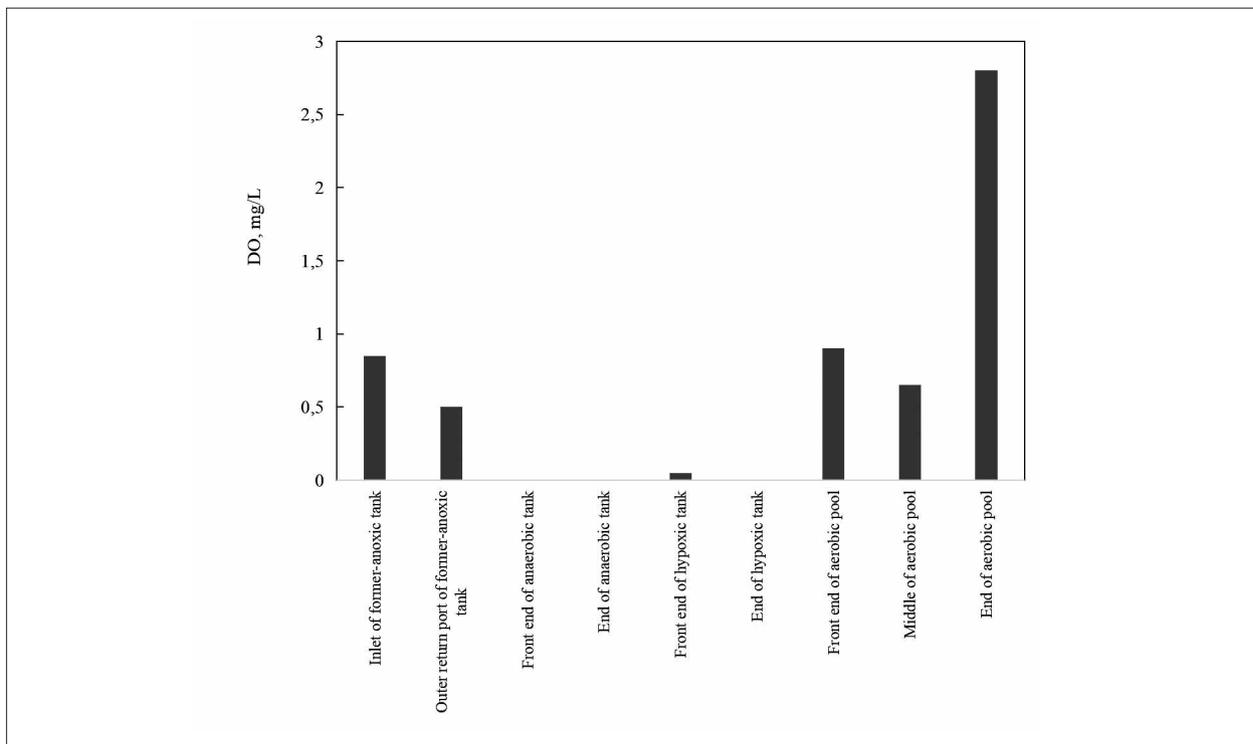


Fig. 4. DO change along the process of ZXSTP

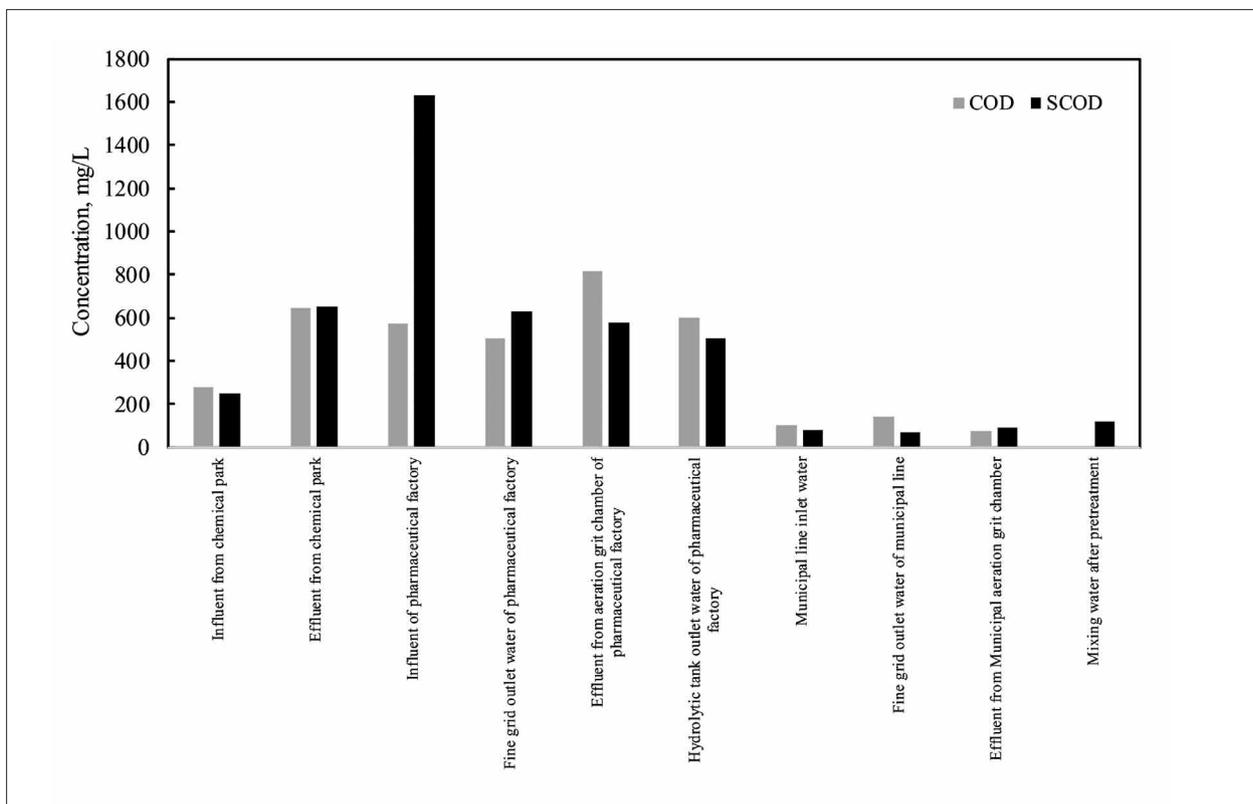


Fig. 5. COD change along the process of ZXSTP

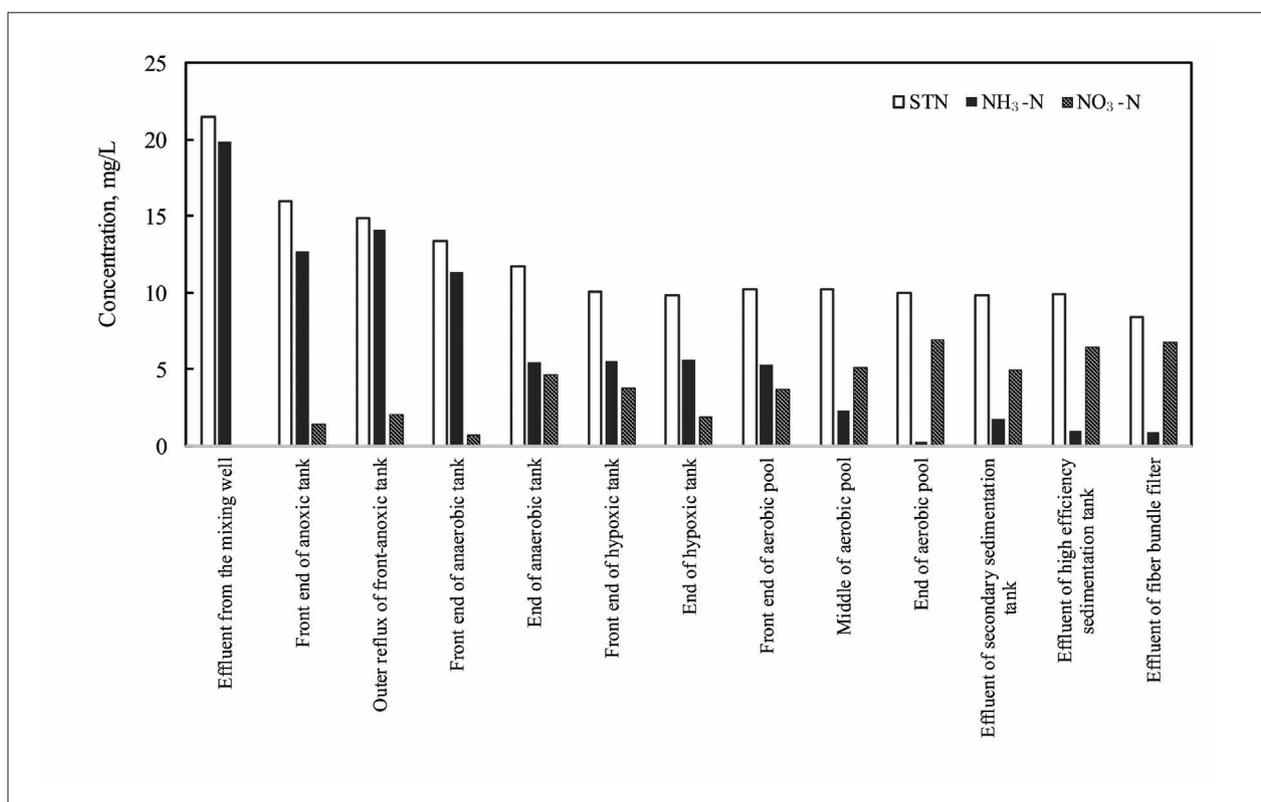


Fig. 6. Nitrogen change along the process of wastewater treatment of ZXSTP

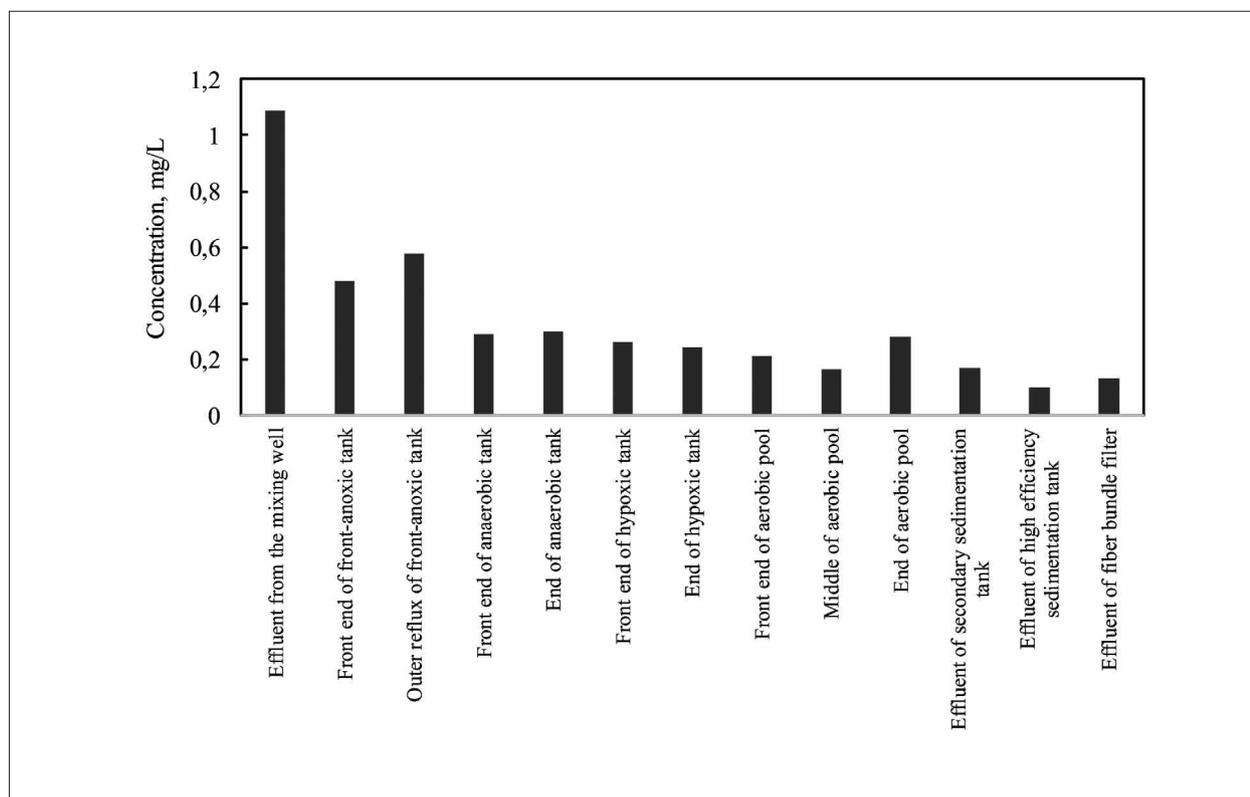


Fig. 7. Phosphorus change along the process of wastewater treatment

are 0.289 mg/L and 0.298 mg/L, respectively. There is no obvious anaerobic phosphorus release phenomenon, which may be related to the large amount of sludge at the bottom of the anaerobic tank. The capacity of tank and the hydraulic retention time are seriously compressed, which results in the aging and death of the sludge. A large amount of the floating sludge appears on the surface of the tank.

Constructive comments on the whole process. According to the above analysis, some existing problems can be found in ZXSTP. Correspondingly, the suggestions and improvement methods are proposed as follows.

Firstly, the concentration of ammonia nitrogen at the end of the aerobic tank is 0.268 mg/L, which is basically converted into nitrate nitrogen. It indicates that excessive aeration exists at the end of the aerobic tank. Thus, reducing the aeration at the end of the aerobic tank is suggested in order to decrease the concentration of DO in the internal-external reflux, which can promote the recovery of the anoxic environment of the anoxic tank and bring down the operation cost.

The concentration of COD in the pharmaceutical wastewater and municipal wastewater ranges from 102 to 574 mg/L, which is mainly SOCD. The removal effect of COD in each pretreatment unit is unsatisfied, so the toxic and harmful substances in the influent may impact the biochemical system. It is recommended to optimize the pretreatment unit. The COD concentration in the influent is 49 mg/L, which can meet the Grade A standard, but it needs to be further optimized due to the risk of exceeding the standard.

The TP and TN concentrations can achieve the Grade A standard of GB 18918-2002.

Furthermore, it is recommended to clean up the sludge at the bottom of the biochemical system, and to overall inspect, maintenance and replacement of each impeller. Meanwhile, the water impeller should be installed at an appropriate location to improve the mixing of the sludge and water in the anaerobic tank and the anoxic tank, so that to reduce the occurrence of the floating sludge caused by sludge aging.

Conclusion

The overall operation of the ZXSTP is stable, the removal efficiency of contaminants is high, and the control measures are reasonable, which reflects a high level of comprehensive management. According to the analysis of the water quality and the whole

process of the historical inlet and outlet water data, the operation measures need to be optimized, the source control should be strengthened, the industrial wastewater monitoring and the official website investigation must be conducted, so as to avoid the impact of toxic and harmful wastewater on the activated sludge system under the current influent water quality conditions. For the actual operation of the ZXSTP at present, it is suggested to optimize the pretreatment unit, strengthen the removal effect of SS in the chemical park wastewater, improve the operation state of the aerobic tank, and enhance the removal efficiency of refractory toxic substances. Further optimization of the advanced treatment unit, the daily maintenance and an overhaul of the equipment should be strengthened, which can ensure the efficient and orderly treatment of the target waste water at the ZXSTP.

This project was supported by Scientific Research Platform Construction Project of the Educational Department of Liaoning Province of China (LJ232411430002), Liaoning Natural Science Foundation Project of China (2024-MS-182), Liaoning Provincial Department of Education Science and Technology Innovation Team Project (LJ222411430018), New chemical materials and chemical pollutant treatment research team of Liaoning Institute of Science and Technology (XKT202302). The authors also thank their colleagues and other students who participated in this work.

References

1. Hou C., Wen Y., Liu X., Dong M. Impacts of regional water shortage information disclosure on public acceptance of recycled water – evidences from China's urban residents // J. Cleaner Prod. 2021. V. 278. Article No. 123965. doi: 10.1016/j.jclepro. 2020.123965
2. Hojjati-Najafabadi A., Mansoorianfar M., Liang T., Shahin K., Karimi-Maleh H. A review on magnetic sensors for monitoring of hazardous pollutants in water resources // Sci. Total Environ. 2022. V. 824. Article No. 153844. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153844
3. Rathi B.S., Kumar P.S., Vo D.N. Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment // Sci. Total Environ. 2021. V. 797. Article No. 149134. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149134
4. Mishra B.K., Kumar P., Saraswat C., Chakraborty S., Gautam A. Water security in a changing environment: concept, challenges and solutions // Water. 2021. V. 13. Article No. 490. doi: 10.3390/w13040490
5. Ren W., Wu X., Ge X., Lin G., Feng L., Ma W., Xu D. Study on the water quality characteristics of the Baoan Lake basin in China under different land use and

- landscape pattern distributions // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2022. V. 19. No. 10. Article No. 6082. doi: 10.3390/ijerph19106082
6. Huang J., Zhang Y., Bing H., Peng J., Dong F., Gao J., Arhonditsis G.B. Characterizing the river water quality in China: Recent progress and on-going challenges // *Water Res.* 2021. V. 201. Article No. 117309. doi: 10.1016/j.watres.2021.117309
7. Hou S., Xu J., Yao L. Integrated environmental policy instruments driven river water pollution management decision system // *Socio-Econ Plan Sci.* 2021. V. 75. Article No. 100977. doi: 10.1016/j.seps.2020.100977
8. Wang Y., Guo C., Chen X., Jia L., Guo X., Chen R., Zhang M., Chen Z., Wang H. Carbon peak and carbon neutrality in China: Goals, implementation path and prospects // *China Geol.* 2021. V. 4. P. 720–746. doi: 10.31035/cg2021083
9. Pan D., Tang J. The effects of heterogeneous environmental regulations on water pollution control: Quasi-natural experimental evidence from China // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 751. Article No. 141550. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141550
10. Zhou Z., Liu J., Zhou N., Zhang T., Zeng H. Does the “10-Point Water Plan” reduce the intensity of industrial water pollution? Quasi-experimental evidence from China // *J. Environ. Manage.* 2021. V. 295. Article No. 113048. doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113048
11. Wang Y., Guo C., Chen X., Jia L., Guo X., Chen R., Zhang M., Chen Z., Wang H. Carbon peak and carbon neutrality in China: Goals, implementation path and prospects // *China Geol.* 2021. V. 4. No. 4. P. 720–746. doi: 10.31035/cg2021083
12. Zhang J., Shao Y., Wang H., Liu G., Qi L., Xu X., Liu S., Current operation state of wastewater treatment plants in urban China // *Environ. Res.* 2021. V. 195. Article No. 110843. doi: 10.1016/j.envres.2021.110843
13. Shao S., Mu H., Keller A.A., Yang Y., Hou H., Yang F., Zhang Y. Environmental tradeoffs in municipal wastewater treatment plant upgrade: a life cycle perspective // *Environ. Sci. Pollut. R.* 2021. V. 28. P. 34913–34923. doi: 10.1007/s11356-021-13004-7
14. Zhu Q., Sun C., Zhao L. Effect of the marine system on the pressure of the food–energy–water nexus in the coastal regions of China // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 319. Article No. 128753. doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128753
15. Yang F., Zhang H., Zhang X., Zhang Y., Li J., Jin F., Zhou B. Performance analysis and evaluation of the 146 rural decentralized wastewater treatment facilities surrounding the Erhai Lake // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 315. Article No. 128159. doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128159

Оценка значимости факторов в образовании токсичных компонентов при работе дизеля на биотопливах

© 2025. П. Я. Кантор, к. ф.-м. н., доцент,
С. А. Плотников, д. т. н., профессор,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: Shawl@list.ru

Рассматриваются экологические проблемы, связанные с частичной заменой углеводородного дизельного топлива растительными компонентами и в частности, рапсовым маслом. Проанализированы факторы, приводящие к изменению состава токсичных компонентов отработавших газов при работе дизеля на смешанном топливе: специфические физико-химические особенности рапсового масла и изменение температурного режима работы двигателя. Проведена теоретическая оценка влияния температурного фактора на образование оксидов азота и сажи. Показано, что при температурах, характерных для рабочего цикла дизеля, прямое окисление азота (механизм Зельдовича) практически отсутствует. Предполагается, что основную роль в образовании оксидов азота играет низкотемпературный механизм окисления с участием промежуточных продуктов. Осуществлены стендовые испытания смешанных топлив на автотракторном дизеле Д-245.5S2 производства Минского моторного завода (Республика Беларусь). Приводятся результаты экспериментальных испытаний смешанных топлив, содержащих до 55% рапсового масла. В большинстве случаев увеличение содержания рапсового масла приводило к снижению концентрации оксидов азота в отработавших газах; в некоторых режимах обнаруживалось уменьшение концентрации более чем в 2 раза. Дымность отработавших газов, обусловленная главным образом наличием свободного углерода в виде сажи, также обнаружила выраженную тенденцию к снижению при увеличении содержания рапсового масла в смешанном топливе.

Ключевые слова: дизель, биотопливо, рапсовое масло, стендовые испытания, нагрузка, частота вращения, оксиды азота, сажа.

Assessing the significance of factors in the toxic components forming during diesel engine operation on biofuels

© 2025. P. Ya. Kantor ORCID: 0000-0002-3033-6512
S. A. Plotnikov ORCID: 0000-0002-8887-4591
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: Shawl@list.ru

The article considers environmental problems associated with partial replacement of hydrocarbon diesel fuel with plant components, in particular, rapeseed oil. We analyze factors that change the toxic component composition in exhaust gases when a diesel engine operates on mixed fuel, in particular, specific physicochemical properties of rapeseed oil and changes in the temperature conditions of the engine. Theoretical assessment of the temperature effect on the nitrogen oxides (NO_x) and soot forming is carried out. It is shown that direct nitrogen oxidation (Zeldovich mechanism) is practically absent at temperatures typical for the diesel engine working cycle. We assumed that the low-temperature oxidation mechanism with the participation of intermediate products (refined Fenimore mechanism) plays the main role in the NO_x forming. Bench tests of mixed fuels were carried out on a D-245.5S2 tractor diesel engine produced by the Minsk Motor Plant (Republic of Belarus). Three series of results were obtained: adjustment, load and speed characteristics. The results of experimental tests of mixed fuels containing up to 55% rapeseed oil are presented. In most cases, the increase in the rapeseed oil content decreases NO_x concentration in the exhaust gases. In some modes, a decrease in NO_x concentration by more than 2 times was detected. The smoke content of the exhaust gases, mainly due to the presence of free carbon in soot form, also showed a pronounced tendency to decrease with increasing rapeseed oil content in the mixed fuel.

Keywords: diesel, biofuels, rapeseed oil, bench tests, load, speed, nitrogen oxides, soot.

Несмотря на ужесточение требований к экологическому классу двигателей внутреннего сгорания, проблема загрязнения окружающей среды продуктами сгорания остаётся актуальной [1]. Постепенное увеличение доли возобновляемых источников энергии является общемировым трендом [2]. Наиболее значительная часть – это биотоплива – продукты этерификации растительных масел и масла как таковые. Другой широко используемой добавкой является этанол. Очевидно, что по мере истощения ископаемых ресурсов в будущем топливо, полученное из растительных источников, займёт доминирующее положение. На сегодняшний день цены дизельного топлива и рапсового масла сопоставимы. Однако в долгосрочной перспективе следует ожидать увеличения стоимости ископаемых углеводородов в связи с возрастанием сложности их добычи, тогда как при отработанной технологии производства рапса объективных оснований для роста его стоимости нет. В данной работе мы исследуем смесовое топливо, состоящее из дизельного топлива (ДТ) с добавкой рапсового масла (РМ) в количестве нескольких десятков процентов.

Здесь, однако, возникают новые проблемы. Среди них следует отметить чисто технические проблемы, связанные с перенастройкой двигателя, а также экологические проблемы, обусловленные изменением состава отработавших газов. Они, в свою очередь, порождаются двумя причинами: изменением доминирующих химических реакций в процессе горения смесового топлива и, как следствие, возникновением новых продуктов сгорания, а также изменением температурного режима, что приводит к изменению соотношения «традиционных» продуктов горения. В данной работе приводятся результаты исследования экологических последствий замены части дизельного топлива продуктами растительного происхождения и их обобщение. Работа выполнена в рамках проводимых в Вятском государственном университете исследований по оптимизации работы дизеля при использовании альтернативных видов топлива [3–6].

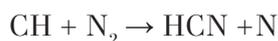
Достоверных данных о составе выброса при работе дизеля на смесовом топливе сравнительно немного [7, 8]. Имеющиеся в литературе данные о влиянии добавок на состав выброса несколько противоречивы и малонадёжны. В частности, представляется неоправданным упоминание в работе [9] термической теории Я. Б. Зельдовича в качестве

общепринятой. Поскольку на сегодняшний день считается достоверным, что термический механизм образования оксидов азота доминирует при температурах порядка 4000 К и выше, значительно превышающих максимальную температуру в цикле дизельного двигателя. В работе [8] отмечается возрастание оксидов азота в отработавших газах на 8% при работе на биотопливе.

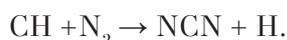
Известно, что процессу горения при работе на обычном дизельном топливе предшествует испарение углеводородов из капель аэрозоля, диаметр которых обычно составляет 15–70 мкм [10]. Рапсовое масло представляет собой смесь триглицеридов, в состав молекул которых входят три углеродные цепи жирных кислот. Его молекулярная масса более чем в 3 раза превышает среднюю массу молекул дизельного топлива, чем обусловлена повышенная вязкость растительных масел. Анализ, представленный в работе [3], показал, что в составе имеющихся в нашем распоряжении образцов рапсового масла доминируют следующие жирные кислоты: олеиновая (64–90%), линолевая (8–20%), линоленовая (8–10%) и пальмитиновая (1–5%). Их молекулы содержат от 16 до 18 атомов углерода. В отличие от молекул углеводородов, составляющих основу ДТ, молекулы жирных кислот обладают дипольным моментом. Поскольку прочность молекулы глицерина невелика (разложение активно происходит уже при $t=570$ К), можно предположить, что испарению предшествует термодеструкция молекулы. При температурах порядка 800 К, характерных для момента впрыскивания топлива в цилиндр, молекула масла разлагается на три фрагмента (жирные кислоты), после чего происходит их испарение и окисление. Теплота сгорания растительных масел и дизельного топлива мало различаются, тогда как теплота парообразования жирных кислот по сравнению с ДТ значительно выше. Это обстоятельство позволяет однозначно констатировать, что при использовании смесового топлива средняя и максимальная температура цикла будут ниже. С другой стороны, наличие атомов кислорода в молекулах жирных кислот должно приводить к лучшему окислению топливной смеси. Видно, что однозначных прогнозов относительно изменения концентрации выбросов при добавлении масла в топливо сделать невозможно. Требуется экспериментальная проверка.

Одними из наиболее вредных считаются выбросы оксидов азота [11–13]. На сегодняшний день считается доказанным, что

при температурах, характерных для цикла дизеля, «классический» механизм окисления азота [14] будет давать содержание оксидов азота в несколько раз меньшее наблюдаемого. Предполагается, что основной вклад в их образование при работе дизеля вносит так называемый «быстрый» или низкотемпературный механизм Фенимора [15]. Предполагается, что реакции окисления азота предшествует образование промежуточного продукта, образующегося в результате реакции молекулы азота с фрагментом органической молекулы. С теоретической точки зрения низкотемпературный процесс окисления азота был исследован в работе [16]. В частности, было показано, что основная реакция в механизме Фенимора:



не может служить основной причиной образования оксида азота, поскольку является спин-запрещённой. Показано также, что низкотемпературное окисление азота должно происходить в основном через посредство промежуточной спин-разрешённой реакции:



Для указанной реакции была рассчитана константа скорости (в обозначениях работы [16]):

$$k^3 = 2,22 \cdot 10^7 \cdot T^{1,48} \exp(-11760/T) \text{ см}^3 \text{ (ммол}\cdot\text{с)} \quad (1)$$

Видно, что с уменьшением температуры T , вследствие экспоненциальной зависимости, скорость образования соединений азота должна резко уменьшаться.

Наличие углерода в отработавших газах, по-видимому, представляет меньшую опасность для окружающей среды, чем оксиды азота, но в любом случае нежелательно, поскольку означает, с одной стороны, снижение КПД двигателя вследствие неполного сгорания топлива и, с другой стороны, осаждение копоти на окружающих объектах. Здесь результат добавления РМ в топливо не столь очевиден и не столь однозначен.

Так, согласно данным работы [17], максимальная концентрация сажи имеет место при среднемассовой температуре газов в цилиндре около 1700 К. Имея в виду, что характерная температура в процессе сгорания топлива

составляет 2600–2800 К, можно ожидать возрастания дымности при понижении температуры. С другой стороны, на процесс образования сажи оказывают влияние другие факторы, приводящие к обратному эффекту. Установлено [17], что концентрация сажи в отработавших газах находится в прямой зависимости от размера распыляемых форсункой капель топлива. В свою очередь, размер капель зависит также прямым образом от коэффициента поверхностного натяжения топливной смеси, который в зависимости от содержания рапсового масла в топливной смеси возрастает на 5–12% [18]. Таким образом, указанный фактор должен приводить к увеличению дымности отработавших газов. С другой стороны, молекулы жирных кислот менее прочны по сравнению с углеводородами, и стадия диссоциации на более мелкие фрагменты, предшествующая окислению, должна начинаться при более низких температурах и в более ранний момент времени. Так, в [19] обнаружено, что при термодеструкции рапсового масла выделяются два температурных диапазона: при 360–420 °С происходит предположительно разрушение сложноэфирных связей, а при более высоких температурах расщепляются углеродные цепи жирных кислот. Отмечается также некоторое снижение характерной температуры термодеструкции тяжёлых углеводородов в присутствии рапсового масла. Имея в виду, что окислению углеводородного топлива предшествует расщепление углеводородной цепи на более мелкие фрагменты, можно ожидать более полного сгорания топливной смеси за время соответствующего такта двигателя и уменьшения содержания сажи в выхлопе. К той же тенденции должно приводить вышеупомянутое наличие кислорода в жирных кислотах [20].

Цель исследования – оценка значимости факторов в образовании токсичных компонентов при работе дизеля на биотопливах.

Объекты и методы исследований

Испытания топливных смесей проводились на дизельном двигателе Д 245.5S2, размерностью 4ЧН 11,0/12,5 согласно ГОСТ 18509-88. Содержание рапсового масла в смеси топлива достигало 55% по массе.

Были проведены три серии испытаний.

1. Регулировочные характеристики дизеля снимались при номинальной частоте вращения коленчатого вала $n=1800 \text{ мин}^{-1}=\text{const}$; часовой расход топлива при этом также оста-

вался постоянным: $G_T = \text{const}$. Угол опережения впрыска топлива изменялся в пределах от 10° до 36° до верхней мёртвой точки (ВМТ). Изменение частоты вследствие изменения угла компенсировалось нагрузкой стенда.

2. Нагрузочные характеристики снимались при постоянной частоте $n = 1800 \text{ мин}^{-1} = \text{const}$ и определённом оптимальном угле опережения впрыска $\theta_{\text{впр}} = 18^\circ$. Для варьирования нагрузочного момента изменялась подача топлива от минимального значения до максимально возможного (и наоборот). Стремление дизеля увеличить частоту вращения (вследствие увеличения подачи топлива) компенсировалось увеличением тормозного момента стенда.

3. Для снятия скоростных характеристик дизеля были установлены: угол опережения впрыска $\theta_{\text{впр}} = 18^\circ$, номинальная частота 1800 мин^{-1} и номинальная подача (нагрузка). Рычаг управления подачей топлива фиксировался. Далее менялась величина тормозного момента в меньшую сторону (дизель разбегается), затем в большую (дизель тормозится), и двигатель возвращался к номинальному режиму. Затем величина тормозного момента увеличивалась (дизель тормозится) до разумных пределов и снова снижалась – дизель приходит в исходное состояние.

Состав отработавших газов анализировался газоанализатором MGT 5 (фирма «МАНА Maschinenbau Haldenwang GmbH & Co. KG», Германия) с типичной относительной погрешностью 5%.

Для измерения дымности использовался дымомер MDO 2 LON (фирма «МАНА Maschinenbau Haldenwang GmbH & Co. KG», Германия).

Дымность определялась как часть светового потока от источника света, не достигшая приёмника света из-за поглощения, отражения и рассеяния отработавшими газами (главным образом частицами сажи), проходящими через измерительную камеру дымомера, выражалась в процентах.

Результаты и обсуждение

Результаты испытаний приведены на рисунках 1–4. Для построения линии тренда использовались линейная и, в случаях явного отклонения, экспериментальных данных от линейной зависимости – квадратичная аппроксимация. Коэффициент детерминации R^2 во всех случаях был не ниже 0,88.

Согласно регулировочным характеристикам (рис. 1) наблюдается выраженный рост

концентрации оксидов азота при увеличении установочного угла опережения впрыскивания топлива. По-видимому, это связано с тем, что при более раннем впрыскивании топливо сгорает более полным образом, в результате чего возрастает максимальная температура цикла и как следствие – скорость образования оксидов азота. Из данных рисунка 3 (скоростные характеристики) видно, что изменение частоты вращения коленчатого вала почти не влияет на концентрацию NO_x в отработавших газах. Можно предположить, что в такой ситуации более быстрое нарастание температуры в цилиндре в результате увеличения частоты вращения компенсируется уменьшением времени горения топливной смеси.

Из полученных экспериментальных результатов видно, что гипотеза относительно снижения содержания оксидов азота в отработавших газах при работе на смесевом топливе, в основном, подтвердилась. Согласно формуле (1), при снижении характерной температуры с 2820 до 2610 К скорость образования соединений азота должна уменьшаться приблизительно в 1,57 раза и аналогичным образом должно измениться содержание оксидов азота в отработавших газах.

Реальный эффект оказался более значительным. Измерения показали, что при увеличении угла опережения впрыска $\theta_{\text{впр}}$ содержание оксидов азота, как правило, монотонно возрастает. При $\theta_{\text{впр}} = 26^\circ$ концентрация суммарных оксидов азота NO_x уменьшилась с 2630 ppm при работе на чистом ДТ до 1150 ppm при работе на топливной композиции с содержанием рапсового масла 55%. Уменьшение, таким образом, составило 2,3 раза. Из сопоставления расчётных и экспериментальных результатов можно заключить, что, во-первых, температурный фактор играет определяющую роль в образовании оксидов азота и, во-вторых, рассмотренный выше механизм их образования не является вполне адекватным, хотя его теория пригодна для численных оценок.

Содержание сажи в отработавших газах при работе дизеля на смесевом топливе также обнаруживает выраженную тенденцию к уменьшению с увеличением содержания рапсового масла в смеси (рис. 4). Так, при оптимальном, с точки зрения экономичности, угле опережения впрыскивания $\theta_{\text{впр}} = 26^\circ$ показатель дымности уменьшился с 38,0% в случае чистого ДТ до 16,8% в случае смеси, содержащей 45% РМ, т. е. более, чем в 2 раза.

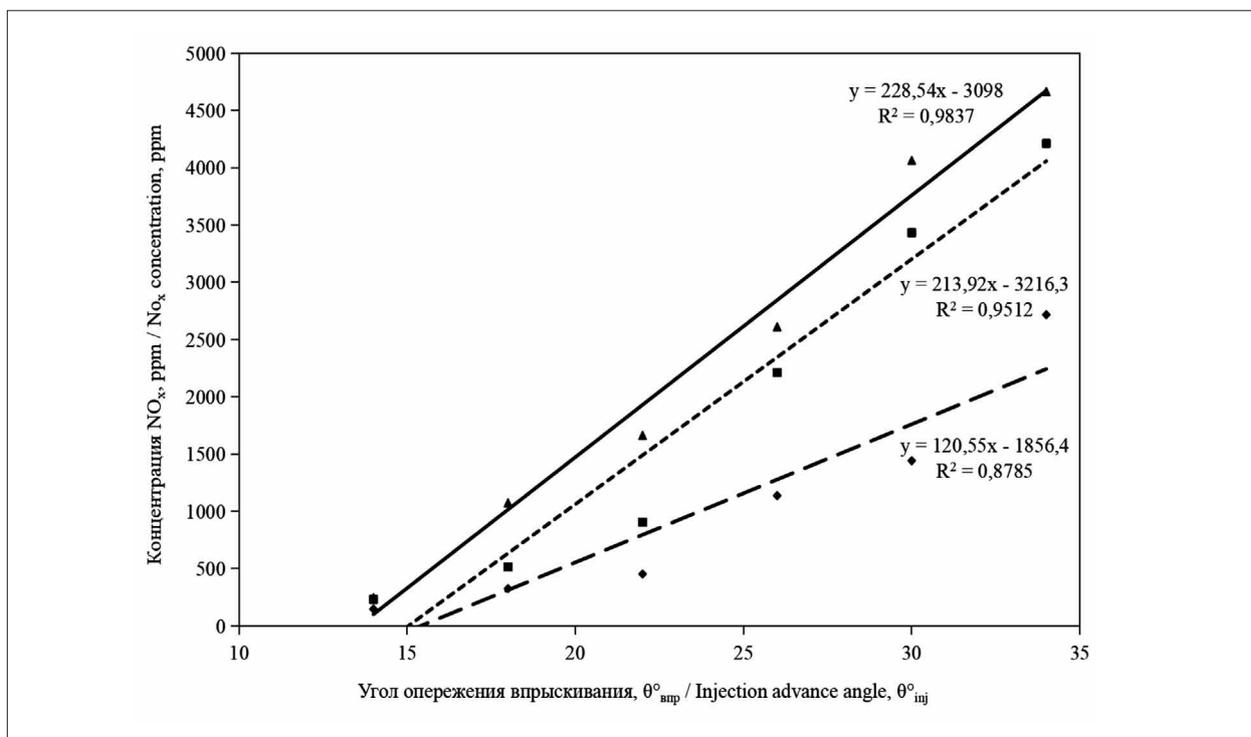


Рис. 1. Концентрация оксидов азота в зависимости от установочного угла опережения впрыскивания и состава топлива (регулирующая характеристика) при $n=1800 \text{ мин}^{-1}$
 Условные обозначения для рисунков 1–4: ▲, ———— 100% дизельное топливо (ДФ), ■, - - - - 20% рапсовое масло (РМ) + 80% ДТ, ◆, — — — - 55% РМ + 45% ДТ
Fig. 1. Nitrogen oxides concentration depending on the injection advance angle and fuel composition (control characteristic) at $n=1800 \text{ мин}^{-1}$ Notations for Figures 1–4: ▲, ———— 100% diesel fuel (DF), ■, - - - - 20% rapeseed oil (RO) + 80% DF, ◆, — — — - 55% RO + 45% DF

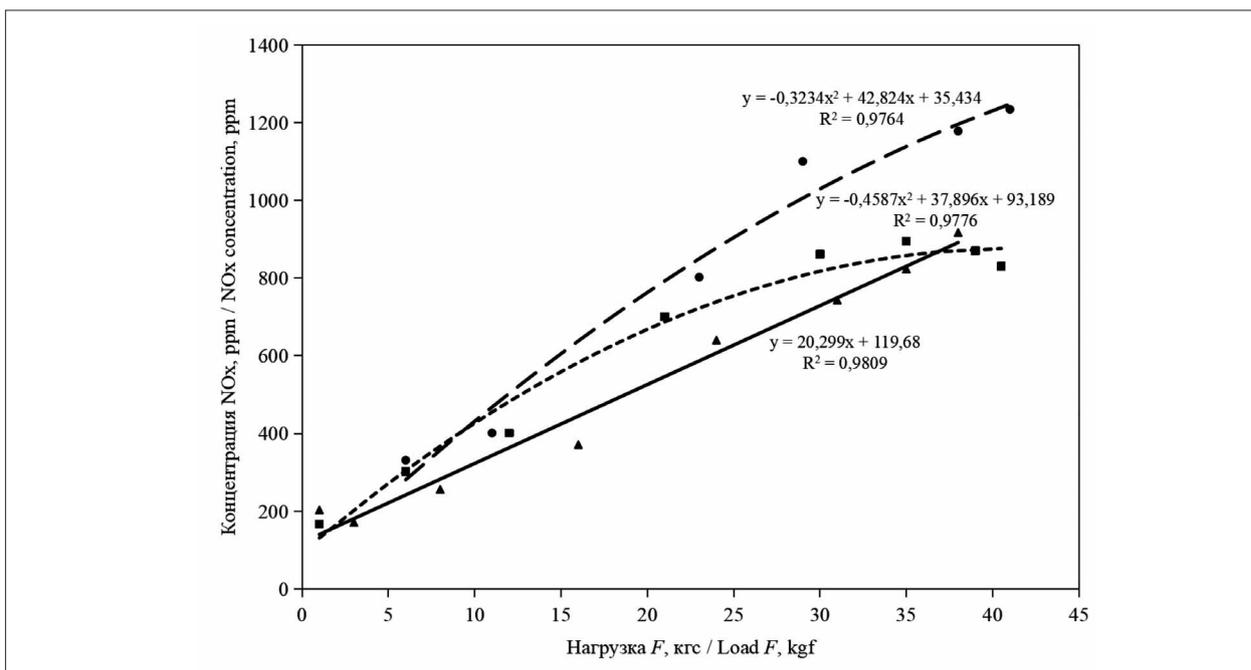


Рис. 2. Концентрация оксидов азота в зависимости от нагрузки и состава топлива (нагрузочная характеристика) при $n=1800 \text{ мин}^{-1}$ и $\theta_{\text{инп}} = 18^\circ$
Fig. 2. Concentration of nitrogen oxides depending on the load and fuel composition (load characteristic) at $n = 1800 \text{ мин}^{-1}$ and $\theta_{\text{инп}} = 18^\circ$

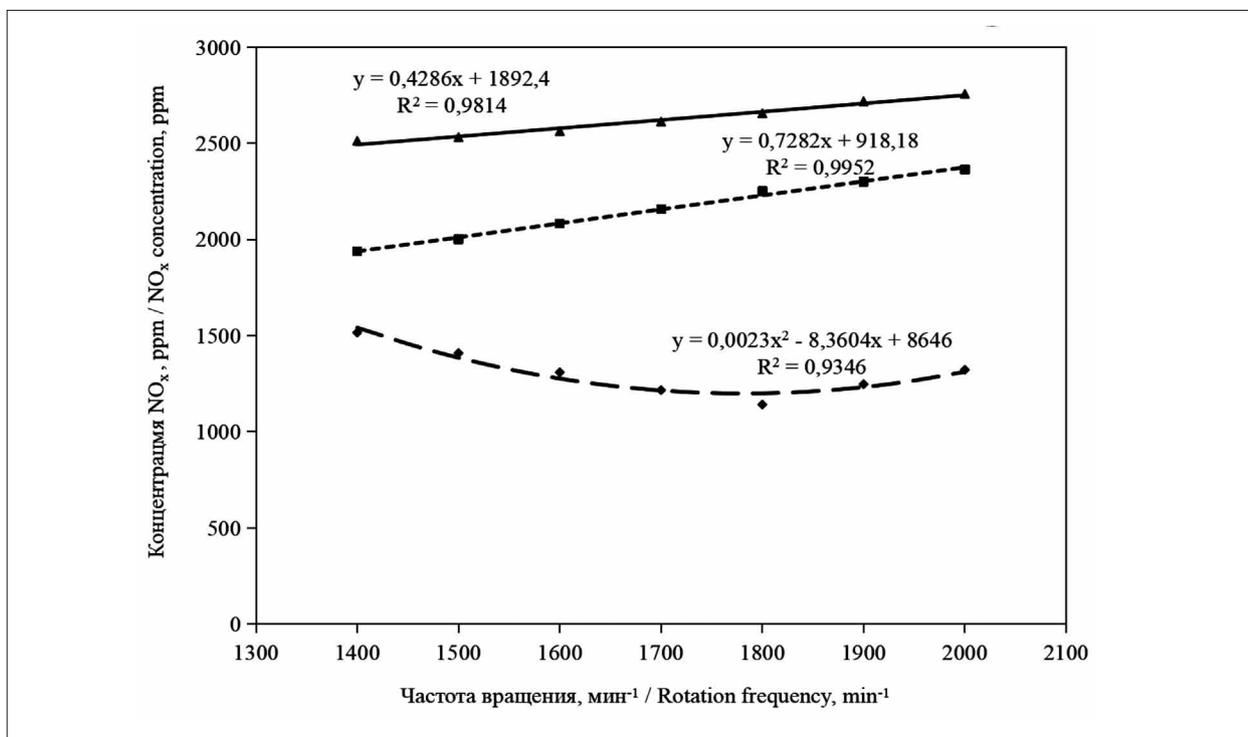


Рис. 3. Концентрация оксидов азота в зависимости от частоты вращения коленчатого вала и состава топлива (скоростная характеристика) при $\theta_{впр} = 18^\circ$
 Fig. 3. Concentration of nitrogen oxides depending on the crankshaft speed and fuel composition (speed characteristic) at $\theta_{inj} = 18^\circ$

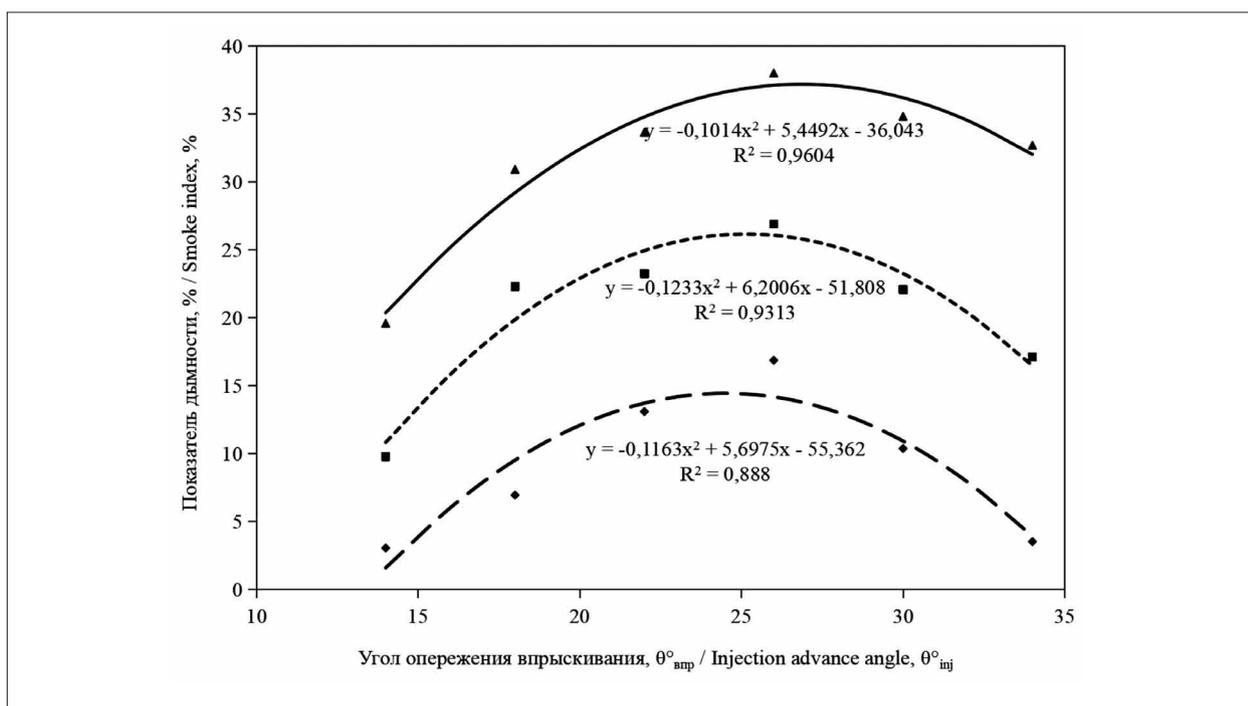


Рис. 4. Показатель дымности отработавших газов в зависимости от установочного угла опережения впрыскивания и состава топлива (регулирующая характеристика) при $n = 1800 \text{ мин}^{-1}$
 Fig. 4. Exhaust gas smoke index depending on the setting injection advance angle and fuel composition (regulation characteristic) at $n = 1800 \text{ мин}^{-1}$

Заключение

Теоретическая оценка влияния состава смесового дизельного топлива, содержащего растительный компонент, на образование токсичных продуктов сгорания представляет собой сложную задачу, в процессе решения которой необходимо учитывать множество факторов. Их относительная значимость не всегда очевидна. В любом случае приходится пользоваться теми или иными модельными представлениями о характере процессов, происходящих при сгорании топлива в цилиндре дизеля. Наши оценки показывают, что при режимах работы дизеля, близких к номинальным, добавка к углеводородному дизельному рапсового масла не должна приводить к ухудшению экологических показателей. Оценочные расчёты, базирующиеся на низкотемпературном механизме образования оксидов азота, приводят к выводу, что при содержании рапсового масла порядка 50% следует ожидать снижения их концентрации в отработавших газах приблизительно на треть.

В результате экспериментальной проверки установлено, что при некоторых режимах работы дизеля на смесовом топливе концентрация оксидов азота уменьшается более чем в 2 раза. Можно заключить, что полученные результаты не противоречат гипотезе о доминировании температурного фактора в изменении эмиссии токсичных компонентов.

Увеличение содержания рапсового масла в смесовом топливе определённо приводило к снижению дымности отработавших газов, что свидетельствует об уменьшении концентрации свободного углерода (сажи).

В целом можно констатировать, что добавка рапсового масла в дизельное топливо на большинстве режимов работы дизеля приводит к снижению уровня эмиссии токсичных компонентов.

Мы констатируем также наличие ряда нерешённых проблем, связанных с заменой части углеводородного топлива растительными компонентами и её экологическими последствиями, что обусловлено многообразием физико-химических процессов в цилиндре дизеля и сложностью их теоретического описания. Предполагается продолжение исследований с другими топливными добавками биологического происхождения и улучшение теоретической модели процессов образования токсичных компонентов при сгорании смесового топлива.

Литература

1. Исаева А.Ю., Хрипков Ю.И., Поклонский Д.Л., Зыгин Д.А., Семёнов Е. А., Лагуткина Е.Е. Совместное действие экологически опасных факторов // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 4. С. 25–31. doi: 10.25750/1995-4301-2017-4-025-031
2. Булаткин Г.А., Митенко Г.В., Гурьев И.Д. Альтернативная энергетика: новые ресурсы биотоплива из растительного сырья // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 2. С. 88–92. doi: 10.25750/1995-4301-2017-2-088-092
3. Плотников С.А., Кантор П.Я., Козлов И.С., Втюрина М.Н. Оценка экологических свойств рапсовых масел для применения в качестве моторного топлива сельскохозяйственного трактора // Инженерные технологии и системы. 2020. Т. 30. № 1. С. 43–59. doi: 10.15507/2658-4123.030.202001.043-059
4. Заболотских Г.Э., Плотников С.А., Кантор П.Я., Смольников М.В., Втюрина М.Н. Влияние кинематической вязкости растительных масел на низшую удельную теплоту сгорания // Инновационные решения в технологиях и механизации сельскохозяйственного производства: сб. науч. тр. Горки: БГСХА, 2023. Вып. 8. С. 274–277.
5. Плотников С.А., Кантор П.Я., Пляго А.В., Плотникова Ю.А. Обоснование и разработка метода точного регулирования высококонцентрированных составов альтернативных топлив для автотракторного дизеля // Вестник РГАТУ. 2022. Т. 14. № 2. С. 157–165. doi: 10.36508/RSATU.2022.54.2.019
6. Плотников С.А., Бузиков Ш.В., Козлов И.С., Зыков Е.Г., Андреев В.Л. Исследование токсичности при работе тракторного дизеля на топливах с добавками рапсового масла // Вестник НГИЭИ. 2024. № 1 (152). С. 29–40. doi: 10.24412/2227-9407-2024-1-29-40
7. Карташевич А.Н., Белоусов В.А., Товстыка В.С., Астапенко И.М., Бурков Г.Н. Техничко-экономические и экологические показатели работы двигателя Д-243 на смесях рапсового масла и дизельного топлива // Энергосберегающие технологии и технические средства в сельскохозяйственном производстве: доклады Международной научно-практической конференции. Минск: БГАТУ, 2008. Ч. 1. С. 87–92.
8. Уханов А.П., Уханов Д.А., Шеменев Д.С. Дизельное смесовое топливо. Пенза: РИО ПГСХА, 2012. 148 с.
9. Фомин В.М., Платунов А.С. Исследование кинетического механизма окисления азота в автомобильном двигателе с послойным смесеобразованием // Известия МГТУ «МАМИ». 2011. № 1(14). С. 96–106.
10. Klyus O., Labeckas G., Slavinskas S., Mažeika M. Распределение капель в процессе распыливания дизельного топлива в его смеси с биокомпонентами // Zeszyty Naukowe. 2013. V. 36 (108). No. 2. P. 93–97.
11. Райкова С.В., Гусев Ю.С., Мазилев С.И., Поздняков М.В., Комлева Н.Е., Микеров А.Н. Влияние пол-

лютантов атмосферного воздуха на здоровье человека (обзор) // Теоретическая и прикладная экология. 2023. № 4. С. 6–15. doi: 10.25750/1995-4301-2023-4-006-020

12. Байбарин В.А., Божко А.В. Влияние отработавших газов двигателей МЭС на экологию и их состав // Вестник аграрной науки Дона. 2014. № 4 (28). С. 81–86.

13. Васильев А.В., Ларцев А.М., Зеленский Ю.О. Влияние регулировочных параметров на токсичность отработавших газов дизеля воздушного охлаждения // Вестник Волгогр. гос. ун-та. Сер. 10. Иннов. деят. 2014. № 2 (11). С. 47–56.

14. Зельдович Я.Б., Садовников П.Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 148 с.

15. Fenimore C.P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames // Symposium (International) on Combustion. 1971. V. 13. No. 1. P. 373–380. doi: 10.1016/S0082-0784(71)80040-1

16. Moskaleva L.V., Lin M.C. The spin-conserved reaction $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H} + \text{NCN}$: a major pathway to prompt no studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modeling of rate constant // Proc. Combust. Inst. 2000. V. 28. No. 2. P. 2393–2401. doi: 10.1016/S0082-0784(00)80652-9

17. Глазков Д.Ю., Одинцов В.И. Некоторые закономерности образования сажи в цилиндрах судовых дизелей // Вестник АГТУ. Сер.: Морская техника и технология. 2014. № 3. С. 83–88.

18. Krause P., Klyus O. Application of surface tension parameter for estimation of fuel atomization process in Diesel engines // Zeszyty Naukowe. 2013. V. 36 (108). No. 2. P. 98–101.

19. Юсевич А.И., Тимошкина М.А., Добыш В.А. Термодеструкция гудрона в присутствии рапсового масла // Молодежь в науке – 2007: прил. к журн. Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Ч. 3: Серия физико-математических наук, Серия физико-технических наук, Серия химических наук. Минск: Беларуская навука, 2008. С. 343–346.

20. Марков В.А., Чайнов Н.Д., Лобода С.С. Физико-химические свойства нефтяных моторных топлив с добавками растительных масел и их влияние на показатели дизеля // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2018. № 5. С. 108–122. doi: 10.18698/0236-3941-2018-5-108-122

References

1. Isaeva A.Yu., Khripkov Yu.I., Poklonsky D.L., Zygin D.A., Semenov E.A., Lagutkina E.E. Joint impact of ecologically dangerous factors // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 4. P. 25–31 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-4-025-031

2. Bulatkin G.A., Mitenko G.V., Guryev I.D. Alternative power engineering: new resources vegetation materials // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 2. P. 88–92 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-2-088-092

3. Plotnikov S.A., Kantor P.Ya., Kozlov I.S., Vtyurina M.N. Estimating ecological properties of rapeseed oils for using as agricultural tractor motor fuel // Inzhenernyye tekhnologii i sistemy = Engineering Technologies and Systems. 2020. V. 30 (1). P. 43–59 (in Russian). doi: 10.15507/2658-4123.030.202001.043-059

4. Zabolotskikh G.E., Plotnikov S.A., Kantor P.Ya., Smolnikov M.V., Vtyurina M.N. Influence of kinematic viscosity of vegetable oils on the lower specific heat of combustion // Innovative solutions in technologies and mechanization of agricultural production. Gorki, BGSKhA, 2023. No. 8. P. 274–277 (in Russian).

5. Plotnikov S.A., Kantor P.Ya., Plyago A.V., Plotnikova Yu.A. Justification and development of a method for precise regulation of highly concentrated alternative fuel compositions for automotive diesel // Vestnik RGATU. 2022. V. 14. No. 2. P. 157–165 (in Russian). doi: 10.36508/RSATU.2022.54.2.019

6. Plotnikov S.A., Buzikov S.V., Kozlov I.S., Zykov E.G., Andreev V.L. Study of toxicity during operation of tractor diesel on fuels with the addition of rapeseed oil // Bulletin NGIEI. 2024. No. 1 (152). P. 29–40 (in Russian). doi: 10.24412/2227-9407-2024-1-29-40

7. Kartashevich A.N., Belousov V.A., Tovstyka V.S., Astapenko I.M., Burkov G.N. Technical, economic and environmental performance indicators of the D-243 engine running on mixtures of rapeseed oil and diesel fuel // Energy-saving technologies and technical means in agricultural production: reports of the International scientific and practical conference. Minsk: BGATU, 2008. No. 1. P. 87–92 (in Russian).

8. Ukhanov A.P., Ukhanov D.A., Shemenov D.S. Diesel mixed fuel. Penza: RIO PGSKhA, 2012. 148 p. (in Russian).

9. Fomin V.M., Platonov A.S. Study of the kinetic mechanism of nitrogen oxidation in an automobile engine with layered mixture formation // Izvestiya MGTU “MAMI”. 2011. No. 1(11). P. 96–106 (in Russian).

10. Klyus O., Labeckas G., Slavinskas S., Mažeika M. Распределение капель в процессе распыливания дизельного топлива в его смеси с биокомпонентами // Zeszyty Naukowe. 2013. V. 36 (108). No. 2. P. 93–97.

11. Raikova S.V., Gusev Yu.S., Mazilov S.I., Pozdnyakov M.V., Komleva N.E., Mikerov A.N. Effects of atmospheric air pollutants on human health (overview) // Theoretical and Applied Ecology. 2023. No. 4. P. 6–15 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-4-006-020

12. Baibarin V.A., Bozhko A.V. Influence of exhaust gases of MES engines on ecology and their composition // Don agrarian science bulletin. 2014. V. 4 (28). P. 81–86 (in Russian).

13. Vasiliev A.V., Lartsev A.M., Zelensky Yu.O. The influence of adjustment parameters on toxicity of exhaust gases of air-cooled diesel // Science journal of VolSU. Technology and innovations. Ser. 10. 2014. No. 2 (11). P. 47–56 (in Russian).

14. Zeldovich Ya.B., Sadovnikov P.Ya., Frank-Kamenetsky D.A. Nitrogen Oxidation during Combustion. Moskva, Leningrad: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1947. 148 p. (in Russian).
15. Fenimore C.P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames // Symposium (International) on Combustion. 1971. V. 13. No. 1. P. 373–380. doi: 10.1016/S0082-0784(71)80040-1
16. Moskaleva L.V., Lin M.C. The spin-conserved reaction $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H} + \text{NCN}$: a major pathway to prompt not studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modeling of rate constant // Proc. Combust. Inst. 2000. V. 28. No. 2. P. 2393–2401. doi: 10.1016/S0082-0784(00)80652-9
17. Glazkov D.Yu., Odintsov V.I. Some patterns of soot formation in the cylinders of marine diesel engines // Vestnik of Astrakhan State Technical University. Series: Marine Engineering and Technology. 2014. No. 3. P. 83–88 (in Russian).
18. Krause P., Klyus O. Application of surface tension parameter for estimation of fuel atomization process in Diesel engines // Zeszyty Naukowe. 2013. V. 36 (108). No. 2. P. 98–101.
19. Yusevich A.I., Timoshkina M.A., Dobysh V.A. Thermal destruction of tar in the presence of rapeseed oil // Youth in Science – 2007: pril. k zhurn. Vesci Nacyyanal'nej akademii navuk Belarusi. Ch. 3: Seriya fiziko-matematicheskikh nauk; seriya fiziko-tekhnicheskikh nauk; seriya khimicheskikh nauk. Minsk: Belarusian Science, 2008. P. 343–346 (in Russian).
20. Markov V.A., Chainov N.D., Loboda S.S. Physical and chemical properties of petroleum motor fuels with additives of vegetable oils and their influence on diesel performance // Herald of Bauman Moscow State Tech. Univ. Mech. Eng. 2018. No. 5. P. 108–122 (in Russian). doi: 10.18698/0236-3941-2018-5-108-122

Влияние природы реагентов на детоксикацию аэробно-стабилизированных осадков биологических очистных сооружений от тяжёлых металлов

© 2025. И. В. Зыкова¹, д. х. н., профессор,
В. А. Исаков², к. х. н., доцент,

¹Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна,

191186, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18,

²Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,

173003, Россия, г. Великий Новгород, ул. Большая Санкт-Петербургская, д. 41,

e-mail: zykova-irina@yandex.ru

Одним из методов детоксикации аэробно-стабилизированных осадков биологических очистных сооружений от тяжёлых металлов может стать химический метод, основанный на смещении равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями аэробно-стабилизированного осадка при введении малорастворимых кальциевых соединений. Установлено, что около 35% меди (II), свинца (II), кобальта (II) и никеля (II) взаимодействуют с органическими веществами, входящими в состав аэробно-стабилизированного осадка, по механизму комплексообразования, 25% соосаждаются на Fe_2O_3 , MnO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 и около 25% соосаждаются по механизму изоморфного замещения на силикатах и алюмосиликатах. Около 55% хрома (III) соосаждается с Fe_2O_3 , MnO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 по механизмам адсорбции и окклюзии, порядка 28% соосаждается с силикатами и алюмосиликатами по механизму изоморфного замещения и около 8% связывается с органическими веществами по механизму комплексообразования. Максимальное извлечение металлов из аэробно-стабилизированных осадков (50–65%) достигается при использовании малорастворимых кальциевых соединений в массовых концентрациях 25 г/дм³. При введении малорастворимых кальциевых соединений извлекаются металлы, связанные с соединениями аэробно-стабилизированного осадка по механизмам физической и ионообменной адсорбции, значительная доля металлов, соосаждённых с оксидами железа (III) и марганца (IV), с карбонатами кальция и магния по механизмам адсорбции и окклюзии, и связанных с органическими соединениями по механизму комплексообразования. Металлы, образующие хелатные комплексы с ароматическими соединениями, и металлы, соосаждённые на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения, не извлекаются при контакте с вводимыми материалами независимо от их природы. После детоксикации осадка показатели по меди, свинцу, никелю и хрому в мг/кг сухого вещества не превышают установленные нормативы для осадков (ГОСТ Р 54534-2011 и ГОСТ Р 54651-2011), разрешённых к использованию в качестве удобрений и почвогрунтов для биологической рекультивации нарушенных земель.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, аэробно-стабилизированный осадок, биологические очистные сооружения, аккумуляция, извлечение.

The effect of reagent nature on detoxification of aerobically stabilized sludge of biological treatment plants from heavy metals

© 2025. I. V. Zykova¹ ORCID: 0000-0002-1914-7761, V. A. Isakov² ORCID: 0000-0001-5669-7079

¹Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
18, Bolshaya Morskaya St., Saint Petersburg, Russia, 191186,

²Yaroslav-the-Wise Novgorod State University,

41, B. St. Petersburgskaya St., Veliky Novgorod, Russia, 173003,

e-mail: zykova-irina@yandex.ru

One of the methods of detoxification of aerobically stabilized sludge of biological treatment plants from heavy metals is a chemical method based on shifting the equilibrium of reversible metal binding processes by compounds of aerobically stabilized sludge with the introduction of poorly soluble calcium compounds. It was found that about 35% of copper (II), lead (II), cobalt (II), and nickel (II) interact with organic substances that make up the aerobically stabilized sludge by the

complexation mechanism, 25% are co-precipitate on Fe_2O_3 , MnO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 , and about 25% is co-precipitated by the mechanism of isomorphic substitution on silicates and aluminosilicates. About 55% of chromium(III) is co-precipitated with Fe_2O_3 , MnO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 by adsorption and occlusion mechanisms, about 28% is co-precipitated with silicates and aluminosilicates by isomorphous substitution mechanism, and about 8% is bound with organic substances by the complexation mechanism. The maximum recovery of metals from aerobically stabilized sludge (50–65%) is achieved by using poorly soluble calcium compounds in doses of 25 g/dm³. At introduction of insufficiently soluble calcium compounds the metals bound to compounds of aerobically stabilized sludge by mechanisms of physical and ion exchange adsorption are extracted, a significant proportion of metals co-precipitated with iron(III) and manganese(IV) oxides, with calcium and magnesium carbonates by the mechanisms of adsorption and occlusion, and bound to organic compounds by complexation mechanism. Metals forming chelated complexes with aromatic compounds and metals coprecipitated on silicates and aluminosilicates by the mechanism of isomorphic substitution are not extracted in contact with the injected materials, regardless of their nature. After detoxification of the sludge, the indicators for copper, lead, nickel and chromium (mg/kg of dry matter) do not exceed the established standards for sludge (GOST R 54534-2011 and GOST R 54651-2011), allowed for use as fertilizers and soils for biological remediation of disturbed lands.

Keywords: heavy metals, aerobically stabilized sludge, biological treatment plants, accumulation, extraction.

Одна из актуальных экологических проблем в России и за рубежом – загрязнение гидро- и литосферы тяжёлыми металлами (ТМ). С промышленными, ливневыми и хозяйственно-бытовыми сточными водами ТМ поступают на биологические очистные сооружения (БОС) [1, 2].

При биологической очистке сточных вод живые организмы концентрируют ТМ в сотни и тысячи раз, вследствие чего в осадок сточных вод переходит 50–80% ТМ, поступающих в составе стоков на БОС. Практически 90% образующихся в России осадков захоранивается на иловых площадках (полигонах), площадь которых превышает 100 000 га [3–6].

Существующие методы обработки осадков сточных вод (ОСВ) с целью извлечения из них ТМ (термический, ионообменный, химический, гидродинамическая кавитация, электрокинетический и др.) требуют больших количеств реагентов, в том числе на нейтрализацию вторичных сточных вод, длительны во времени и требуют больших энергозатрат [7–10].

Одним из методов детоксикации аэробно-стабилизированных осадков от ТМ может стать химический метод, основанный на смещении равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями аэробно-стабилизированного осадка при введении малорастворимых кальциевых соединений. Данный метод детоксикации квазитвёрдых техногенных образований от ТМ позволит отказаться от их захоронения на полигонах и получить из них полезные продукты. Это приведёт к снижению нагрузки на окружающую среду.

Применение данного метода обработки ОСВ с целью извлечения из них ТМ позволит использовать образующиеся продукты в качестве удобрений в сельском хозяйстве и почвогрунтов для рекультивации земель.

Внедрение предлагаемого метода может проводиться на площадях БОС с максимальным использованием существующего оборудования, не требует больших капиталовложений, но расширяет функции очистных сооружений.

Целью исследования явилось изучение влияния природы реагентов, вводимых в аэробно-стабилизированный осадок БОС, на детоксикацию аэробно-стабилизированных осадков от ТМ для предотвращения экологического ущерба экосистемам.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования явился аэробно-стабилизированный осадок БОС г. Великий Новгород.

Для понимания физико-химических основ детоксикации аэробно-стабилизированных осадков от ТМ при введении различных по природе реагентов необходимы знания о механизмах связывания ТМ с соединениями, входящими в состав аэробно-стабилизированного осадка, и их количестве. С этой целью использовали схемы рационального анализа, предложенные Г.М. Варшал и У. Миллером [11, 12].

Последовательная экстракция по схеме, предложенной Г.М. Варшал, позволяет определить массовые доли металлов, связанные по механизмам ионного обмена, комплексообразования и соосаждения (табл. 1).

Последовательная экстракция по схеме, предложенной У. Миллером, позволяет определить доли металлов, связанные по механизмам физической адсорбции и ионного обмена, соосаждения (адсорбция, окклюзия, изоморфное замещение) и комплексообразования (табл. 2) [11, 12].

Концентрацию ТМ в жидкой и твёрдой фазах после экстракций по схемам, предложенным Г.М. Варшал и У. Миллером, опреде-

Таблица 1 / Table 1

Схема рационального анализа, предложенная Г.М. Варшал
G.M. Warshal's scheme of rational analysis

Металлы, связанные по механизму ионного обмена Metals bound by ion exchange mechanism	Металлы, связанные с органическими и органоминеральными компонентами по механизму комплексообразования Metals bound to organic and organomineral components by the mechanism of complexation	Металлы, соосаждённые с оксидами марганца и железа Metals co-precipitated with manganese and iron oxides	Металлы, связанные с органическими и органоминеральными соединениями осадков, включая образование устойчивых и хелатных комплексных соединений Metals bound with organic and organomineral compounds in sediments, including the formation of stable and chelate complex compounds	Металлы, соосаждённые на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения Metals co-precipitated on silicates and aluminosilicates by the isomorphous substitution mechanism
1% HCl	0,1M NaOH	10% HCl	HNO ₃ +HCl	HF

ляли атомно-абсорбционным методом [13, 14]. Все эксперименты проводили в трёхкратной повторности, статистическую обработку выполняли с использованием программного обеспечения Microsoft Office Excel 2010.

Результаты и обсуждение

Данные о содержании ТМ в условно твёрдых фазах аэробно-стабилизированного осадка представлены в таблице 3.

Анализ полученных результатов показывает, что содержание Cu(II), Pb(II) и Ni(II) в условно твёрдых фазах аэробно-стабилизированного осадка превышает показатели, установленные в ГОСТ Р 54561-2011, разрешающие их использование в качестве органических удобрений I и II группы.

Экспериментальные данные, характеризующие содержание металлов, связанных по разным механизмам с соединениями аэробно-стабилизированного осадка (последовательная экстракция по схемам Г.М. Варшал и У. Миллера), представлены в таблицах 4 и 5 соответственно.

Анализ полученных результатов показывает, что около 35% меди(II), свинца(II), кобальта(II) и никеля(II) взаимодействуют с органическими веществами, входящими в состав аэробно-стабилизированного осадка, по механизму комплексообразования; около 25% соосаждаются на Fe₂O₃, MnO₂, CaCO₃, MgCO₃ и порядка 25% соосаждается по механизму изоморфного замещения на силикатах и алюмосиликатах. Около 55% хрома(III) соосаждается с Fe₂O₃, MnO₂, CaCO₃, MgCO₃ по механизму адсорбции и окклюзии

и порядка 28% соосаждается с силикатами и алюмосиликатами по механизму изоморфного замещения.

На основании проведённого исследования, можно предположить следующие механизмы связывания ТМ с соединениями, входящими в состав аэробно-стабилизированных осадков БОС:

1. Физическая адсорбция;
2. Ионообменная сорбция;
3. Химическое взаимодействие по механизму комплексообразования;
4. Соосаждение с Fe₂O₃, MnO₂, CaCO₃, MgCO₃ по механизмам адсорбции, окклюзии;
5. Соосаждение с силикатами и алюмосиликатами по механизму изоморфного замещения.

Для изучения обратимости процесса в системы аэробно-стабилизированный осадок – металлы вводили малорастворимые кальциевые реагенты и растворимые реагенты, содержащие тот же анион или катион, что и малорастворимые кальциевые соединения в различных массовых концентрациях (табл. 6).

Установлено, что максимальное извлечение ТМ достигается при использовании малорастворимых кальциевых реагентов в массовой концентрации 25 г/дм³.

Массовые доли металлов (% от валового содержания), связанных с соединениями аэробно-стабилизированного осадка по разным механизмам, оставшиеся после введения малорастворимых кальциевых реагентов и растворимых реагентов, представлены на рисунке (см. цв. вкладку VII).

При введении в аэробно-стабилизированный осадок растворимых соединений,

Таблица 2 / Table 2

Сущность рационального анализа, предложенная У. Миллер
The essence of rational analysis, proposed by W. Miller

Экстракция Extraction		Механизмы связывания металлов / Mechanisms of metal binding						
		Физическая адсорбция Physical adsorption	Ионо-обменная сорбция ion exchange sorption	с карбонатами with carbonates	с аморфными оксидами Fe(III) with amorphous Fe(III) oxides	с кристаллическими оксидами Fe(III) with crystalline Fe(III) oxides	с MnO ₂ with MnO ₂	
H ₂ O	0,5M Ca(NO ₃) ₂ pH 7,0	0,44M CH ₃ COOH + 0,1M Ca(NO ₃) ₂ pH 2,5	0,175M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,1M H ₂ C ₂ O ₄	0,175M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,1M H ₂ C ₂ O ₄ (ультрафиолет) (ultraviolet)	0,1M NH ₄ OH·HCl + 0,01M HNO ₃	0,1M Na ₄ P ₂ O ₇	Соосаждение (изоморфное замещение) с силикатами и алюмосиликатами Coprecipitation (isomorphic substitution) with silicates and aluminosilicates	Соосаждение (изоморфное замещение) с силикатами и алюмосиликатами Coprecipitation (isomorphic substitution) with silicates and aluminosilicates
							Комплексообразование с органическими соединениями (в т. ч. образующими устойчивые хелатные комплексы) Complexation with organic compounds (including those forming stable chelate complexes)	

Таблица 3 / Table 3

Содержание тяжёлых металлов в условно твёрдых фазах осадков
Heavy metal content in conditionally solid sludge phases

Объект Object	Содержание, мг/кг сухого вещества Content, mg/kg of dry matter				
	Cu	Pb	Co	Ni	Cr
Аэробно-стабилизированный осадок Aerobically stabilized sludge	1280 ±73	460 ±21	352 ±11	391 ±16	123 ±5
ГОСТ Р 54534-2011 (для биологической рекультивации) GOST R 54534-2011 (for biological remediation) [6]	750	500	–	400	1000
ГОСТ Р 54651-2011 (для I группы удобрений) GOST R 54651-2011 (for fertilizer group I) [7]	132	130	–	80	90
ГОСТ Р 54651-2011 (для II группы удобрений) GOST R 54651-2011 (for fertilizer group II) [8]	750	250	–	200	500

Примечание: прочерк означает, что содержание не нормируется.
Note: a dash means that the content is not standardized.

Таблица 4 / Table 4

Массовые доли металлов, связанных с соединениями аэробно-стабилизированного осадка по механизмам ионного обмена, комплексообразования и соосаждения
Mass fractions of metals bound to aerobically stabilized sludge compounds by ion exchange, complexation, and coprecipitation mechanisms

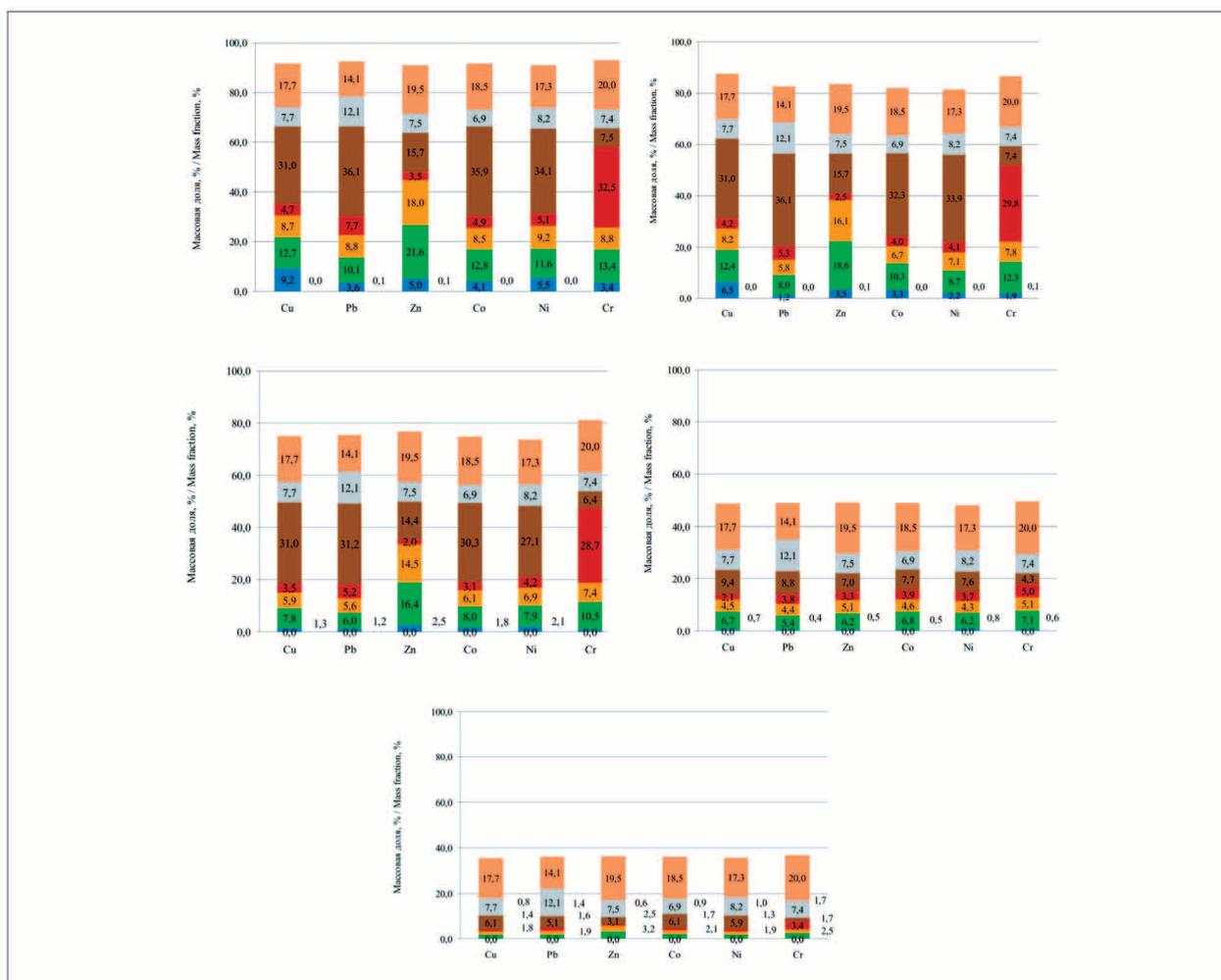
Металл Metal	Массовая доля, % / Mass fraction, %				
	1% HCl	0,1M NaOH	10% HCl	3HCl+HNO ₃	HF+HClO ₄
Cu	12,8±0,3	22,7±0,4	39,6±1,2	7,4±0,2	17,5±0,3
Pb	11,0±0,5	37,1±1,2	25,8±0,9	12,5±0,6	13,6±0,8
Co	12,0±0,3	23,4±0,5	40,3±1,3	7,2±0,2	17,4±0,3
Ni	13,5±0,3	22,1±0,3	38,9±1,3	7,9±0,2	17,6±0,4
Cr	9,7±0,1	9,5±0,1	55,0±0,9	7,6±0,1	18,2±0,2

Таблица 5 / Table 5

Массовые доли металлов, связанных с соединениями аэробно-стабилизированного осадка по механизмам физической адсорбции и ионного обмена, соосаждения (адсорбция, окклюзия, изоморфное замещение) и комплексообразования
Mass fractions of metals bound to aerobically stabilized sludge compounds by the mechanisms of physical adsorption and ion exchange, coprecipitation (adsorption, occlusion, isomorphous substitution) and complexation

Механизмы связывания Binding mechanisms	Массовая доля, % / Mass fraction, %				
	Cu	Pb	Co	Ni	Cr
Физическая адсорбция Physical adsorption	2,0±0,2	1,5±0,2	1,9±0,1	2,5±0,2	1,9±0,1
Ионообменная сорбция Ion exchange sorption	11,2±0,3	9,6±0,5	10,5±0,3	11,9±0,4	8,1±0,2
Комплексообразование Complexation	35,3±0,9	36,1±0,9	35,9±1,0	34,1±0,9	7,5±0,1
Соосаждения с CaCO ₃ и MgCO ₃ Co-deposited with CaCO ₃ and MgCO ₃	12,8±0,3	10,1±0,5	12,9±0,4	11,7±0,3	13,5±0,4
Соосаждения с MnO ₂ Coprecipitation with MnO ₂	8,6±0,4	8,8±0,5	8,5±0,3	9,2±0,4	8,9±0,4
Соосаждения с Fe ₂ O ₃ Co-deposited with Fe ₂ O ₃	4,7±0,2	7,7±0,4	4,9±0,2	5,1±0,2	32,7±1,0
Соосаждения с силикатами и алюмосиликатами (изоморфное замещение) Coprecipitation with silicates and aluminosilicates (isomorphous substitution)	25,4±0,6	26,2±0,8	25,4±0,9	25,5±0,5	27,4±0,9

И. В. Зыкова, В. А. Исаков «Влияние природы реагентов на детоксикацию аэробно-стабилизированных осадков биологических очистных сооружений от тяжёлых металлов». С. 159.



■ – массовая доля металлов, связанных по механизму физической адсорбции; ■ – массовая доля металлов, связанных по ионообменному механизму; ■ – массовая доля металлов, соосаждённых с карбонатами Ca и Mg; ■ – массовая доля металлов, соосаждённых с оксидами Mn(IV); ■ – массовая доля металлов, соосаждённых с оксидами Fe(III); ■ – массовая доля металлов, связанных с органическими соединениями по механизму комплексообразования; ■ – массовая доля металлов, образующих устойчивые хелатные комплексы; ■ – массовая доля металлов, соосаждённых на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения
■ – mass fraction of metals bound by the mechanism of physical adsorption; ■ – mass fraction of metals bound by ion-exchange mechanism; ■ – mass fraction of metals coprecipitated with CaCO₃ and MgCO₃; ■ – mass fraction of metals coprecipitated with oxides of Mn (IV); ■ – mass fraction of metals coprecipitated with oxides of Fe (III); ■ – mass fraction of metals bound with organic compounds by complexation mechanism; ■ – mass fraction of metals forming stable chelate complexes; ■ – mass fraction of metals coprecipitated on silicates and aluminosilicates by isomorphic substitution mechanism

Рис. Массовые доли (% от валового содержания) металлов, связанных с соединениями аэробно-стабилизированного осадка по разным механизмам, оставшиеся после введения CaCl₂ (a), Na₂CO₃ (b), Na₂HPO₄ (c), CaCO₃ (d) и Ca₃(PO₄)₂ (e)
Fig. Mass fractions (% of the gross content) of metals bound to aerobically stabilized sludge compounds by various mechanisms remaining after CaCl₂ (a), Na₂CO₃ (b), Na₂HPO₄ (c), CaCO₃ (d) and Ca₃(PO₄)₂ (e) injection

Таблица 6 / Table 6

Степень извлечения тяжёлых металлов из аэробно-стабилизированного осадка при введении реагентов в разных массовых концентрациях (С, г/дм³)
The degree of extraction of heavy metals from aerobic sludge stabilized with the introduction of the reagents at different mass concentrations

Реагент Reagent	С, г/дм ³ C, g/dm ³	Степень извлечения металлов, % / Extent of metal recovery, %				
		Cu	Pb	Co	Ni	Cr
Na ₂ CO ₃	7,5	5,1	8,9	9,1	9,3	6,9
	12,5	9,2	17,5	17,9	18,6	13,4
	25,0	9,3	17,6	18,0	18,7	13,4
	50,0	9,4	17,7	18,0	18,8	13,5
Na ₂ HPO ₄	7,5	13,2	12,9	13,0	13,7	10,3
	12,5	25,1	24,6	25,3	26,3	18,8
	25,0	25,3	24,6	25,3	26,4	18,9
	50,0	25,3	24,7	25,4	26,4	19,0
CaCl ₂	7,5	4,8	3,7	4,6	4,9	3,7
	12,5	8,3	7,4	8,4	9,0	6,9
	25,0	8,4	7,5	8,5	9,1	7,0
	50,0	8,6	7,6	8,6	9,2	7,1
CaCO ₃	7,5	12,9	12,8	13,1	13,2	12,9
	12,5	25,8	25,4	25,7	26,0	25,6
	25,0	51,3	50,9	51,2	51,7	50,7
	50,0	51,4	51,0	51,3	51,8	50,8
Ca ₃ (PO ₄) ₂	7,5	15,6	16,4	16,1	15,9	15,9
	12,5	32,3	32,9	32,0	32,1	31,8
	25,0	64,1	63,6	63,7	64,0	63,2
	50,0	64,2	63,7	63,8	64,1	63,2

содержащих тот же катион, что и малорастворимые кальциевые соединения, и механическом перемешивании с поверхностной аэрацией в течении двух часов извлекаются преимущественно металлы, связанные с соединениями аэробно-стабилизированного осадка по механизмам ионного обмена и физической адсорбции.

Введение растворимых фосфат-ионов нарушает адсорбционное равновесие металлов, соосаждённых с карбонатами кальция и магния, оксидами железа(III) и марганца(IV), и металлы переходят в водную фазу аэробно-стабилизированного осадка в виде коллоидов фосфатов металлов [15].

Введение малорастворимых соединений кальция (карбонат кальция, фосфат кальция) в аэробно-стабилизированный осадок приводит к тому, что адсорбированные на поверхности кальциевого материала органические вещества и другие соединения осадка попадают в условия высокой концентрации ионов кальция вследствие частичного растворения минерального вещества под действием органических кислот и воздействия микроорганизмов. В результате на поверхности кальциевого материала происходит осаждение

металлов из соединений, связанных по различным механизмам в виде аквагидрокомплексов металлов, учитывая рН осадков (7,2). Осаждённые аквагидрокомплексы металлов, обладая отличной от фосфата и карбоната кальция кристаллической решеткой, не могут удерживаться прочно на их поверхности и при интенсивном перемешивании переходят в водную фазу осадков в коллоидном состоянии.

Фосфат кальция, кроме того, в значительной степени нарушает адсорбционное равновесие металлов, соосаждённых с карбонатами кальция и магния, оксидами железа(III) и марганца(IV). Вследствие этого в водную фазу осадка переходят металлы, связанные по механизмам физической и ионообменной адсорбции, значительная часть соосаждённых металлов с оксидами железа(III) и марганца(IV), с карбонатами кальция и магния по механизмам адсорбции и окклюзии, и связанные с органическими веществами по механизму комплексообразования.

Металлы, образующие хелатные комплексы с ароматическими соединениями, и металлы, соосаждённые на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения,

не извлекаются при контакте с вводимыми материалами независимо от их природы.

Заключение

Исходя из проведённого исследования, можно сделать заключение, что для осуществления обратимости аккумуляции необходима поверхность. Первой стадией процесса является адсорбция соединений аэробно-стабилизированного осадка на поверхности малорастворимых кальциевых материалов, второй стадией – ионный обмен и замещение.

Максимальное извлечение металлов из аэробно-стабилизированных осадков (50–65%) достигается при использовании малорастворимых кальциевых соединений в массовых концентрациях 25 г/дм³. При введении малорастворимых кальциевых соединений извлекаются металлы, связанные с соединениями аэробно-стабилизированного осадка по механизмам физической и ионообменной адсорбции, значительная доля металлов, соосаждённых с оксидами железа(III) и марганца(IV), с карбонатами кальция и магния по механизмам адсорбции и окклюзии, и связанных с органическими соединениями по механизму комплексообразования. Металлы, образующие хелатные комплексы с ароматическими соединениями, и металлы, соосаждённые на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения, не извлекаются при контакте с вводимыми материалами независимо от их природы.

Результаты исследования показали эффективность предложенного химического метода детоксикации аэробно-стабилизированного осадка от ТМ, основанного на смещении равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями осадка при введении малорастворимых кальциевых соединений. После детоксикации осадка показатели по меди, свинцу, никелю и хрому в мг/кг сухого вещества не превышают установленные нормативы для осадков (ГОСТ Р 54534-2011 и ГОСТ Р 54651-2011), разрешённых к использованию в качестве удобрений и почвогрунтов для биологической рекультивации нарушенных земель.

Литература

1. Головина Е.А. Экология в России: современное состояние и актуальные проблемы // Agrarian History. 2021. № 8. С. 3–16. doi: 10.52270/27132447_2021_8_3

2. Ikanina E. Industrial pollution of the hydrosphere and problems of water treatment in Russia // IOP Conf. Series: **Earth and Environmental Science**. 2018. V. 177. Article No. 012011. doi: 10.1088/1755-1315/177/1/012011

3. Виноградов Д.В., Макарова М.П., Зубкова Т.В. Применение удобрительных смесей на основе осадков сточных вод и цеолита в агроценозах масличных культур // Теоретическая и прикладная экология. 2023. № 1. С. 93–100. doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-093-100

4. Ilyinsky A.V., Selmen V.N., Selmen E.V., Karyakina S.D., Matyukhin M.S., Grebennikova V.V. The use of soil based on sewage sludge from urban wastewater treatment plants in greening of urban areas // Theoretical and Applied Ecology. 2022. No. 2. P. 191–197. doi: 10.25750/1995-4301-2022-2-191-197

5. Зобков М.Б., Зобкова М.В., Сабылина А.В., Ефремова Т.А. Оценка воздействия фильтрационных вод полигонов захоронения твёрдых бытовых отходов и активных илов на качество воды малых рек гумидной зоны // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 4. С. 119–126. doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-119-126

6. Дрегуло А.М., Кулибаба В.В., Гильдеева И.М. Иловые площадки как специфические объекты прошлого экологического ущерба (в частном бассейне Финского залива) // Общество. Среда. Развитие. 2016. № 3. С. 115–119.

7. Семёнов А.Ф., Либерман Е.Ю., Колесников В.А. Обзор современных методов очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжёлых металлов // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 4. С. 83–85.

8. Teh C.Y., Budiman P.M., Shak K.Y., Wu T.Y. Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. No. 16. P. 4363–4389. doi: 10.1021/acs.iecr.5b04703

9. Ghorpade A., Ahammed M.M. Water treatment sludge for removal of heavy metals from electroplating wastewater // Environ. Eng. Res. 2018. V. 23. No. 1. P. 92–98. doi: 10.4491/eer.2017.065

10. Al-Shannag M., Al-Qodah Z., Bani-Melhemc K., Qtaishat M.R., Alkasrawid M. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance // Chem. Eng. J. 2015. No. 260. P. 749–756. doi: 10.1016/j.cej.2014.09.035

11. Бурачевская М.В., Минкина Т.М., Назаренко О.Г., Манджиева С.С., Бакоев С.Ю. Сравнительный анализ методов последовательного фракционирования при загрязнении почвы тяжёлыми металлами // Плодородие. 2011. № 6. С. 43–45.

12. Плеханова И.О., Бамбушева В.А. Экстракционные методы изучения состояния тяжёлых металлов в почвах и их сравнительная оценка // Почвоведение. 2010. № 9. С. 1081–1088.

13. Zykova I., Maksimuk N., Rebezov M., Kuznetsova E., Derkho M., Sereda T., Kazhibayeva G., Somova Y., Zaitseva T. Interaction between heavy metals and microorganisms during wastewater treatment by activated sludge // *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2019. V. 14. No. 11. P. 2139–2145.

14. Tibebe D., Hussen M., Mulugeta M., Yenealem D., Moges Z., Gedefaw M., Kassa Y. Assessment of selected heavy metals in honey samples using flame atomic absorption spectroscopy (FAAS), Ethiopia // *BMC Chem.* 2022. V. 16. Article No. 87. doi: 10.1186/s13065-022-00878-y

15. Зыкова И.В., Панов В.П. Проблемы утилизации избыточных илов, осадков БОС, донных отложений рек и каналов Санкт-Петербурга в глобализирующемся мире // *Региональная экология*. 2010. № 1-2(28). С. 49–56.

References

1. Golovina E.A. Ecology in Russia: current state and current problems // *Agrarian History*. 2021. No. 8. P. 3–16. doi: 10.52270/27132447_2021_8_3

2. Ikanina E. Industrial pollution of the hydrosphere and problems of water treatment in Russia // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2018. V. 177. Article No. 012011. doi: 10.1088/1755-1315/177/1/012011

3. Vinogradov D.V., Makarova M.P., Zubkova T.V. The use of fertilizer mixtures based on sewage sludge and zeolite in oilseed agrocenoses // *Theoretical and Applied Ecology*. 2023. No. 1. P. 93–100 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-093-100

4. Ilyinsky A.V., Selmen V.N., Selmen E.V., Karyakina S.D., Matyukhin M.S., Grebennikova V.V. The use of soil based on sewage sludge from urban wastewater treatment plants in greening of urban areas // *Theoretical and Applied Ecology*. 2022. No. 2. P. 191–197. doi: 10.25750/1995-4301-2022-2-191-197

5. Zobkov M.B., Zobkova M.V., Sabylina A.V., Efremova T.A. Assessment of the impact of seepage waters in landfills for solid waste and activated sludge on the water quality of small rivers in the humid zone // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 119–126 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-119-126

6. Dregulo A.M., Kulibaba V.V., Gildeeva I.M. The sludge landfill as specifically object past environmental

damage (in the private basin of the Gulf of Finland) // *Society. Environment. Development*. 2016. No. 3. P. 115–119 (in Russian).

7. Semenov A.F., Lieberman E.Yu., Kolesnikov V.A. Review of modern methods of wastewater treatment of electroplating plants from heavy metal ions // *Advances in chemistry and chemical technology*. 2020. V. 34. No. 4. P. 83–85 (in Russian).

8. Teh C.Y., Budiman P.M., Shak K.Y., Wu T.Y. Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. No. 16. P. 4363–4389. doi: 10.1021/acs.iecr.5b04703

9. Ghorpade A., Ahammed M.M. Water treatment sludge for removal of heavy metals from electroplating wastewater // *Environ. Eng. Res.* 2018. V. 23. No. 1. P. 92–98. doi: 10.4491/eer.2017.065

10. Al-Shannag M., Al-Qodah Z., Bani-Melhem K., Qtaishat M.R., Alkasrawid M. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance // *Chem. Eng. J.* 2015. No. 260. P. 749–756. doi: 10.1016/j.cej.2014.09.035

11. Burachevskaya M.V., Minkina T.M., Nazarenko O.G., Mandzhieva S.S., Bakoev S.Y. Comparative study of sequential extraction methods for soil contamination with heavy metals // *Plodorodie*. 2011. No. 6. P. 43–45 (in Russian).

12. Plekhanova I.O., Bambusheva V.A. Extraction methods for studying the fractional composition of heavy metals in soils and their comparative assessment // *Pochvovedenie*. 2010. No. 9. P. 1081–1088 (in Russian).

13. Zykova I., Maksimuk N., Rebezov M., Kuznetsova E., Derkho M., Sereda T., Kazhibayeva G., Somova Y., Zaitseva T. Interaction between heavy metals and microorganisms during wastewater treatment by activated sludge // *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2019. V. 14. No. 11. P. 2139–2145.

14. Tibebe D., Hussen M., Mulugeta M., Yenealem D., Moges Z., Gedefaw M., Kassa Y. Assessment of selected heavy metals in honey samples using flame atomic absorption spectroscopy (FAAS), Ethiopia // *BMC Chem.* 2022. V. 16. Article No. 87. doi: 10.1186/s13065-022-00878-y

15. Zykova I.V., Panov V.P. Problems of utilization of excess sludge, sediments of BWOs, bottom sediments of rivers and canals of St. Petersburg in a globalizing world // *Regional ecology*. 2010. No. 1-2. P. 49–56 (in Russian).

Углеродный след от выращивания посевной конопли (*Cannabis sativa* L.) в условиях повышенной температуры окружающей среды

© 2025. Н. В. Данилова, к. б. н., с. н. с.,
Д. М. Глазунова, лаборант-исследователь,
В. Р. Бабичук, лаборант-исследователь,
П. А. Курынцева, к. б. н., доцент, с. н. с.,
С. Ю. Селивановская, д. б. н., профессор,
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18,
e-mail: natasha-danilova91@mail.ru

Предотвращение глобального изменения климата путём секвестрации углерода атмосферы с использованием биотехнологий является одной из наиболее важных природоохранных задач современности. Создание плантаций с растениями-суперпоглопителями углерода, например, посевной коноплей, рассматривается как одно из возможных вариантов решения такой задачи. Такие растения стимулируют микробную биомассу почв и способствуют микробной эмиссии углерода, однако в собственной биомассе секвестрируют столько углерода, что баланс этих процессов становится отрицательным. Неизвестным до настоящего времени остаётся вопрос об углеродном следе указанных биотехнологий в условиях повышенных температур окружающей среды. В настоящей работе в условиях теплицы реализовано выращивание посевной конопли при температуре 15 °С, характерной для вегетационного сезона в Средней полосе России, а также повышенных температурах 20 и 30 °С. Установлено, что эмиссия углекислого газа из контрольной почвы (без растений) при трёх указанных температурах составляет 1,88, 2,71 и 2,59 г CO₂/м² соответственно, а при выращивании конопли выбросы повышаются на 113, 110 и 124% в сравнении с контролем, соответственно. Содержание органического углерода не изменяется в течение вегетационного сезона, тогда как микробная и растительная биомасса увеличиваются в зависимости от температуры. При расчёте баланса углерода установлено, что ΔCO₂ составляет –9067,64, –8587,08 и –11496,8 кг/га при 15, 20 и 30 °С, соответственно. Это позволяет рекомендовать выращивание конопли посевной для секвестрации атмосферного углерода и в настоящее время, и в будущем, когда среднегодовые температуры повысятся.

Ключевые слова: круговорот углерода, респираторная активность почвы, секвестрация углерода в почве, почвенный углеродный пул, углеродный след, растения-суперпоглопители.

Carbon footprint of *Cannabis sativa* L. cultivation under elevated ambient temperature conditions

© 2025. N. V. Danilova ORCID: 0000-0001-8750-0929, D. M. Glazunova ORCID: 0009-0009-3732-7211,
V. R. Babichuk ORCID: 0009-0005-6021-1269, P. A. Kuryntseva ORCID: 0000-0002-9274-7077,
S. Yu. Selivanovskaya ORCID: 0000-0001-6379-7166,
Kazan federal university,
18, Kremlevskaya St., Kazan, Russia, 420008,
e-mail: natasha-danilova91@mail.ru

Preventing of global climate change by sequestering atmospheric carbon using biotechnology is one of the most important environmental challenges of our time. The creation of plantations with carbon-superabsorbing plants, such as *Cannabis sativa* L., is considered as one of the possible solution to this problem. Such plants stimulate soil microbial biomass and contribute to microbial carbon emission but sequester so much carbon in their own biomass that the balance of these processes becomes negative. The question of the carbon footprint of these biotechnologies under conditions of elevated ambient temperatures remains unknown so far. In this study, the *C. sativa* cultivation at a temperature of 15 °C, typical for the growing season in Central Russia, as well as at elevated temperatures of 20 and 30 °C, is realized in a greenhouse. It was found that carbon dioxide emission from the control soil (without plants) at the three specified temperatures is 1.88, 2.71 and 2.59 g CO₂·m⁻², respectively, while *C. sativa* cultivation increases the emissions by 113, 110 and 124% compared to control, respectively. Organic carbon content does not change during the growing season, while microbial and plant biomass increases with temperature. When calculating the carbon balance, it was found that ΔCO₂ is –9067.64,

–8587.08 and –11496.8 kg·ha⁻¹ at 15, 20 and 30 °C, respectively. This allows recommending the *C. sativa* cultivation for atmospheric carbon sequestration both now and in the future when the average annual temperatures increase.

Keywords: carbon cycle, soil respiration activity, soil carbon sequestration, soil carbon pool, carbon footprint, superabsorbing plants.

Круговорот углерода является одним из важнейших процессов, при котором углекислый газ атмосферы в процессе фотосинтеза ассимилируется растениями. Около 50% углерода, образованного в результате фотосинтеза, растения используют для наращивания собственной биомассы, при этом значительная доля углерода (до 30%) высвобождается в ризосферу в виде корневых экссудатов либо выделяется при дыхании [1–3]. Корневые экссудаты, являясь доступным источником питания, оказывают непосредственное влияние на микробное сообщество почвы. Происходит стимуляция микроорганизмов, что выражается в интенсификации разложения органического вещества почвы, а также увеличении респираторной активности [4]. На активность микробного сообщества почвы напрямую влияет температурный режим, а также её влажность, таким образом, интенсивность эмиссии углекислого газа выше при оптимальных для микроорганизмов условиях – температуре 15–30 °C и влажности 60% [5].

Истощение углеродного пула почвы, особенно приуроченного к агропромышленному сектору, на сегодняшний день является важной проблемой, требующей комплексного решения. Накопления запасов углерода в почве можно достигнуть, одновременно увеличив как скорость поступления углерода в почву, так и время его удержания в ней [4]. Одним из таких потенциальных способов является выращивание растений, которые обладают повышенной способностью секвестрировать углерод в биомассе или в почве [6]. Например, конопля, являющаяся одним из таких растений, отличается высокой скоростью роста и способна достигать 4 м в высоту за 100 дней. Известно, что конопля поглощает и секвестрирует углерод в 2 раза эффективнее, чем деревья. Считается, что 1 га посева конопли поглощает от 8 до 22 т углекислого газа в год, что значительно выше по сравнению с лесным массивом [7]. С другой стороны, известно, что выделение растениями стимулирующих для микроорганизмов веществ приводит к потерям почвенного углерода за счёт интенсификации процессов микробной минерализации легкодоступного органического вещества [8]. Долгосрочная секвестрация углерода в почве

подразумевает либо его включение в состав почвенных минералов путём преобразования в карбонаты или стойкий органический углерод (например, древесный уголь), либо за счёт уменьшения микробного дыхания, то есть повышения эффективности использования микробного углерода [9]. Более длительному удерживанию углерода в почве способствуют глубокие корневые системы растений, поскольку углеродные соединения, отложившиеся в более глубоких почвенных горизонтах, будут разлагаться с меньшей скоростью по сравнению с верхними горизонтами [10, 11]. Для секвестрации углерода в почве имеют значение морфология корней, количество и химический состав корневых тканей и экссудатов, а также активность микробиома ризосферы, способного с большей эффективностью преобразовывать поступающий из корней углерод в углерод почвы [12–15].

Балансировка процессов секвестрации атмосферного углерода растениями в собственной биомассе, а также эмиссии углекислого газа из почвы в результате микробной минерализации является одной из важнейших современных природоохранных задач, решение которой приведёт к предотвращению глобального изменения климата. Такая балансировка усложнена в условиях повышения температур воздуха и почвы, наблюдаемых в последние десятилетия [16].

В настоящей работе рассмотрены процессы секвестрации и эмиссии углекислого газа при выращивании растений-суперпоглочителей углерода (посевной конопли *Cannabis sativa* L.) на серой лесной почве в климатических условиях, характерных для средней полосы России (15 °C), а также в условиях повышенных температур (20 и 30 °C). Работы проводились в условиях тепличного эксперимента в течение вегетационного сезона 2023 г. с использованием посевной конопли (*C. sativa* L.) сорта Надежда, который не содержит наркотических веществ (<https://gossortrf.ru/>).

Объекты и методы исследования

Для вегетационного тепличного эксперимента была использована серая лесная почва. В качестве растения-секвестратора углерода

в почву были засеяны семена посевной конопли (*C. sativa* L.) сорта «Надежда», допущенные к использованию на территории РФ (<https://gossortrf.ru/>). Семена предварительно проращивали до стадии ростка на вермикулите. Были подготовлены два варианта – почва без растений (контроль) и почва, засеянная коноплей. Каждый ящик содержал почву в количестве 40 кг и растения конопли в количестве 3 штук. Инкубирование осуществляли в течение 98 сут при разных температурных режимах – 15, 20 и 30 °С. Для каждого температурного режима было подготовлено по 3 повторности контрольной почвы и почвы, засеянной коноплей. В результате были получены следующие варианты – П15, П20, П30 (контрольная почва) и К15, К20, К30 (почва под посевной коноплей).

Респираторную активность микробного сообщества почвы оценивали на 1, 7, 14, 28, 42, 56, 70, 84 и 98 сут инкубирования с помощью инфракрасного газоанализатора CDL 210 (Wohler, Германия) [17]. Микробную биомассу почвы оценивали на 1, 7, 14, 28, 42, 56, 70, 84 и 98 сут инкубирования согласно ISO 16072:2002 с использованием газовой хроматографии. Биомассу растений конопли измеряли на 98 сут. Растения освобождали от почвы и сушили при температуре 20 °С. После 10 дней высушенную биомассу взвешивали. Содержание общего и органического углерода определялось на термоградиентном анализаторе углерода LECO RC 612 (LECO Instruments,

США) согласно ISO 10694:1995. Детекция CO₂ осуществлялась ИК-ячейкой прибора. Содержание углерода в образцах определялось в процессе термического разложения при температуре 450 °С на основании площади пика. В качестве стандартов калибровки использовался карбонат кальция производства LECO (США).

Все измерения проводились не менее чем в трёхкратной повторности. Статистическую обработку полученных результатов проводили с помощью Microsoft Office Excel 2010 (США). Все графические данные содержат средние значения и стандартные ошибки. Для оценки значимости различий использовали критерий Фишера при $\alpha=0,05$.

Результаты и обсуждение

На первом этапе была оценена кумулятивная респираторная активность контрольной почвы при разных температурных режимах за весь вегетационный период (98 сут). На рисунке 1 видно, что эмиссия углекислого газа была ниже при более низкой температуре инкубирования почвы (15 °С) и составила 1,88 г CO₂/м². При более высоких температурах (20 и 30 °С) эмиссия углекислого газа была выше и составила 2,71 и 2,59 г CO₂/м² соответственно.

Выделяемые растениями корневые экссудаты стимулируют функционирование микробного сообщества почвы, поэтому поч-

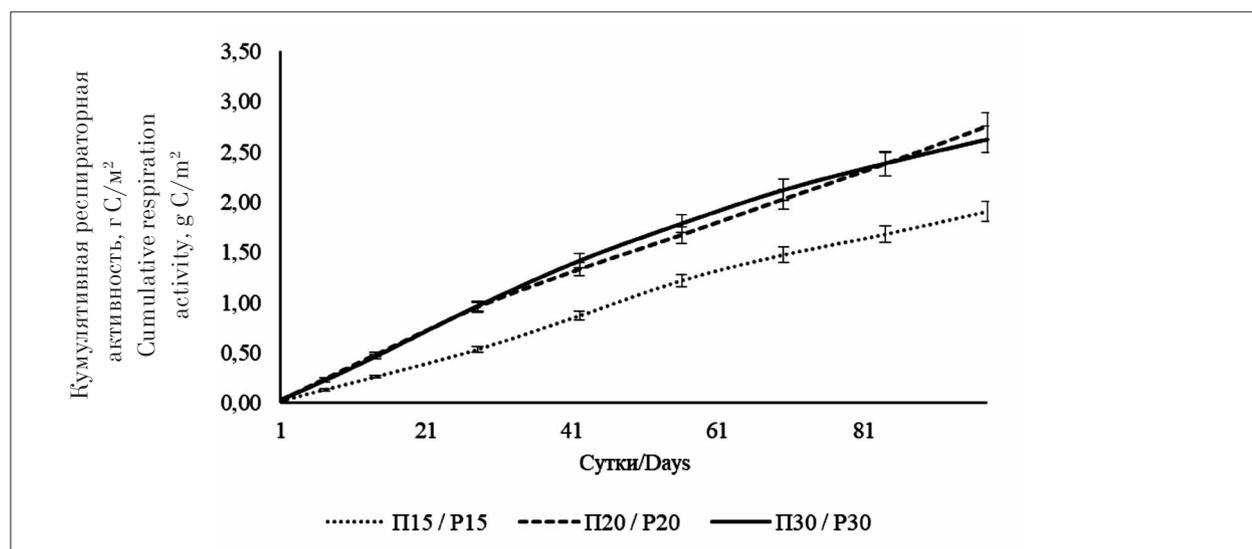


Рис. 1. Кумулятивная респираторная активность микробного сообщества контрольной почвы при разных температурных режимах: П15, П20 и П30 – контрольная почва, инкубированная при 15, 20 и 30 °С соответственно / **Fig. 1.** Cumulative respiration activity (g C/m²) of microbial community of the control soil at different temperature regimes: P15, P20 and P30 – control soil incubated at 15, 20 and 30 °С, respectively

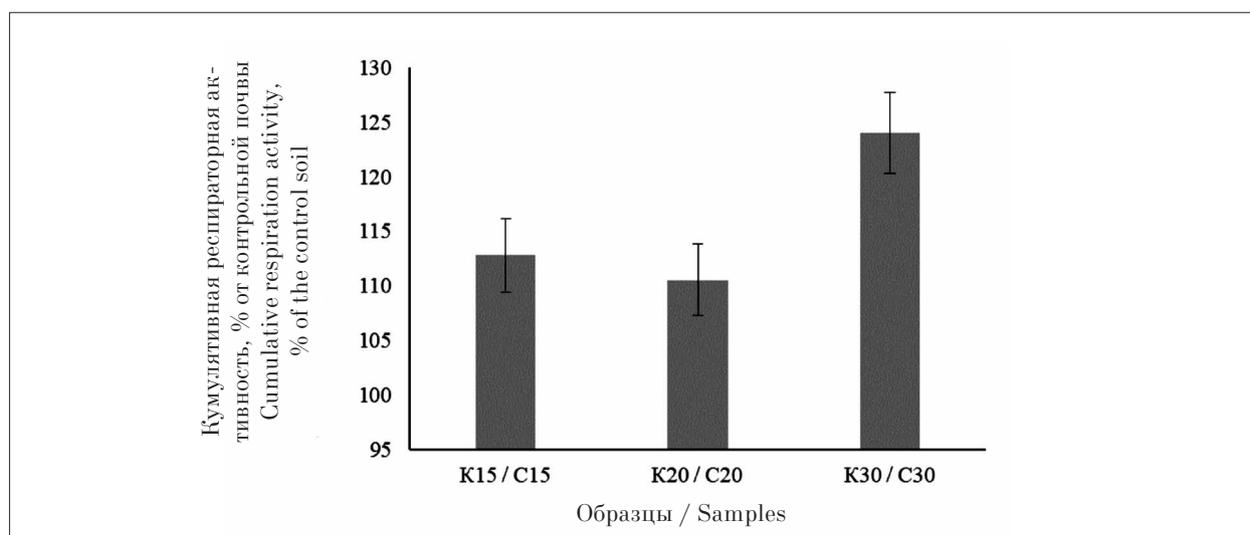


Рис. 2. Кумулятивная респираторная активность микробного сообщества почвы под посевной коноплей, % от контрольной почвы: K15, K20 и K30 – почва под посевной коноплей, инкубированная при 15, 20 и 30 °C соответственно
Fig. 2. Cumulative respiration activity of the soil microbial community under *Cannabis sativa*, % of the control soil: C15, C20 and C30 – soil under *C. sativa* incubated at 15, 20 and 30 °C, respectively

ва под растениями по сравнению с почвой, свободной от растений, отличается более высокой респираторной активностью [48]. Поэтому далее было оценено влияние посевной конопли на эмиссию углекислого газа из почвы при разных температурных режимах (рис. 2). В целом, при выращивании конопли выбросы углекислого газа из почвы были выше по сравнению с контрольной почвой и составили 113, 110 и 124% при 15, 20 и 30 °C, соответственно. Было отмечено влияние более высокой температуры на эмиссию углекислого газа: при 30 °C она была на 11–13% выше, чем при 15 и 20 °C.

На следующем этапе было оценено содержание общего и органического углерода в почве (рис. 3а, б). В образцах контрольной почвы П15, П20 и П30 на первые сутки содержание общего и органического углерода составило 3,76–3,97 и 3,02–3,26% соответственно. На 98-е сутки изменений в количестве общего и органического углерода в контрольной почве отмечено не было, как и влияния разных температурных режимов. В почве под коноплей на первые сутки содержание общего и органического углерода составило 3,54–3,73 и 2,88–2,96%, что соответствовало контрольным значениям. На 98-е сут изменений в количестве общего и органического углерода в почве под коноплей обнаружено не было. Вероятно, одного вегетационного сезона недостаточно для того, чтобы выращивание посевной конопли способствовало значимому накоплению углерода в почве.

Далее было оценено влияние различных температурных режимов на биомассу посевной конопли. При более низких температурах (15 и 20 °C) биомасса конопли достоверно не отличалась и составила в среднем 13,3±1,9 и 12,7±1,6 г соответственно. При повышении температуры инкубации почвы биомасса конопли оказалась выше и составила 16,8±2,2 г. Таким образом, высокая температура (30 °C) оказала благоприятное влияние на наращивание биомассы.

Поскольку процессы эмиссии углекислого газа из почвы и аккумуляция почвенного углерода напрямую зависят от активности микробного сообщества почвы, на следующем этапе была оценена микробная биомасса (рис. 4). И для контрольной почвы, и для почвы под коноплей была обнаружена зависимость микробной биомассы от температурного режима. По мере увеличения температуры инкубирования почвы наблюдалось увеличение биомассы микроорганизмов. Так, в течение всего периода инкубации (98 сут) в контрольной почве биомасса микроорганизмов составила 0,56–0,91, 0,72–1,92 и 1,99–3,80 мг/кг при 15, 20 и 30 °C, соответственно. В почве под посевной коноплей микробная биомасса составила 0,51–0,95, 1,03–1,78 и 2,11–3,87 мг/кг при 15, 20 и 30 °C, соответственно. Значимых различий в микробной биомассе контрольной почвы и почвы, засеянной коноплей, отмечено не было. Таким образом, наиболее благоприятной для функционирования микробного сообщества почвы оказалась температура равная 30 °C.

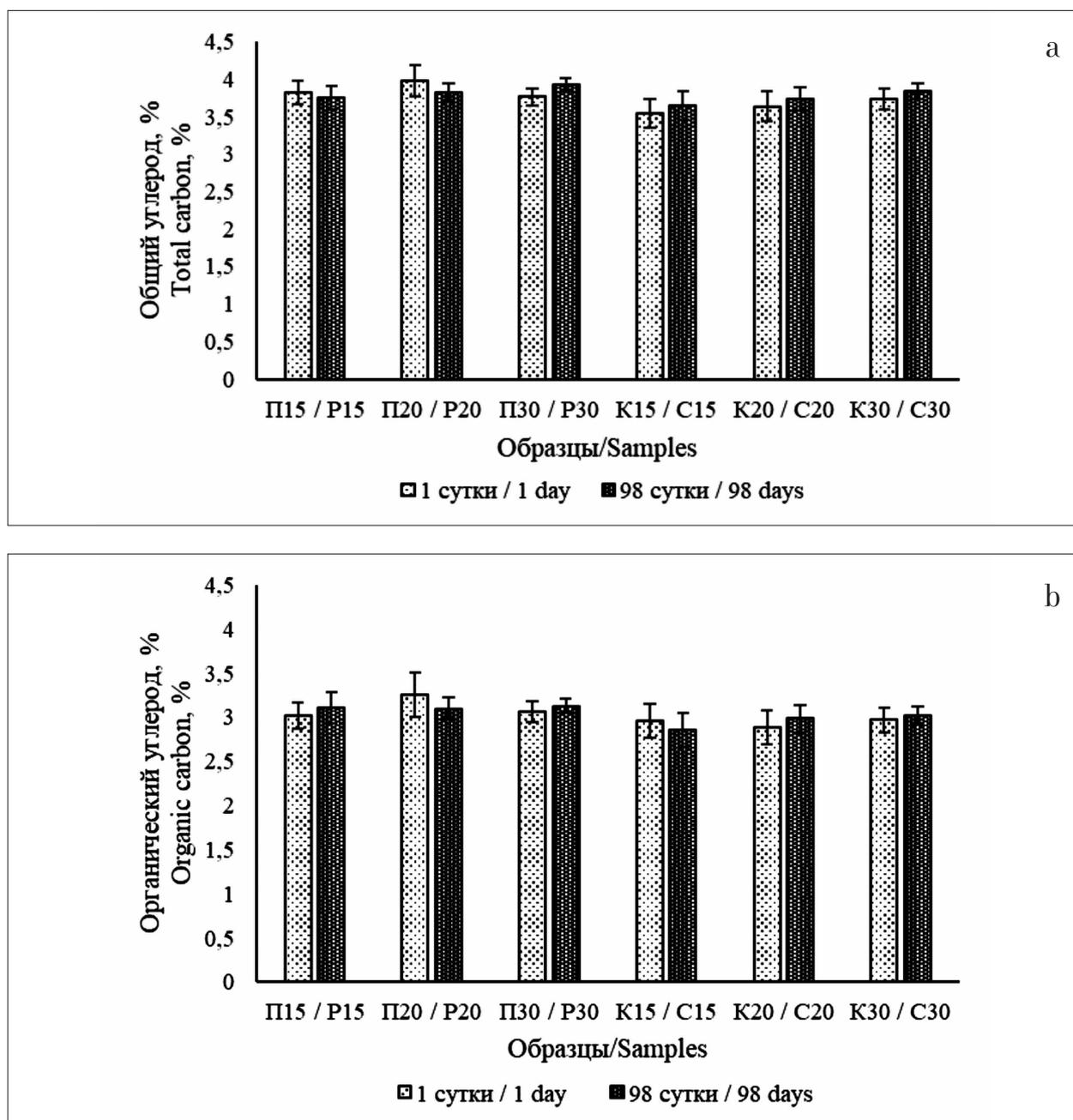


Рис. 3. Содержание общего (а) и органического (б) углерода в почве при разных температурных режимах: П15, П20 и П30 – контрольная почва, инкубированная при 15, 20 и 30 °С соответственно; К15, К20 и К30 – почва под посевной коноплей, инкубированная при 15, 20 и 30 °С соответственно
Fig. 3. The content of total (a) and organic (b) carbon in the soil at different temperature regimes: P15, P20 and P30 – control soil incubated at 15, 20 and 30 °C, respectively; C15, C20 and C30 – soil under *C. sativa* incubated at 15, 20 and 30 °C, respectively

Далее был оценён баланс углекислого газа (CO₂) в почве из расчёта на 1 га на основании данных лабораторного эксперимента с коноплей за период её вегетации. Он учитывает эмиссию углерода из почвы, которая включает респираторную активность, выбросы от агротехники и выбросы от внесения азотных удобрений, а также количество углерода, накопившееся в почве в виде биомассы растений и органических удобрений [19]. Поскольку в

вегетационном эксперименте отсутствовало внесение в почву органических удобрений, для расчёта баланса углерода была использована следующая формула:

$$\Delta CO_2 = CO_{2 \text{ агротехника}} + PA - C_{\text{биомасса}},$$

где ΔCO₂ – баланс углерода, CO_{2 агротехника} – выбросы углерода от использования топлива для агротехники, PA – респираторная актив-

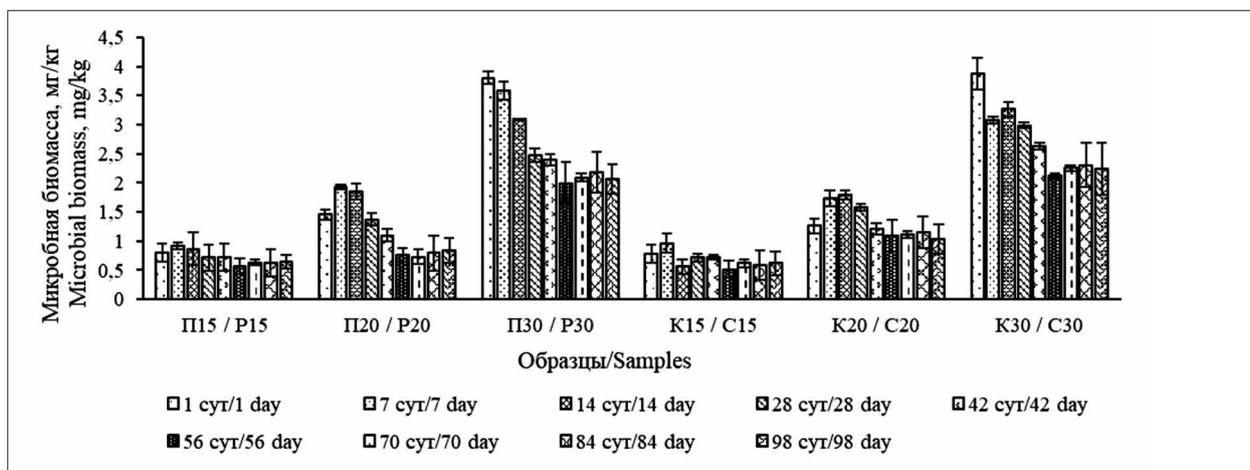


Рис. 4. Динамика микробной биомассы контрольной почвы и почвы под посевной коноплей при разных температурных режимах: П15, П20 и П30 – контрольная почва, инкубированная при 15, 20 и 30 °С соответственно; К15, К20 и К30 – почва под посевной коноплей, инкубированная при 15, 20 и 30 °С соответственно / **Fig. 4.** Dynamics of microbial biomass of the control soil and the soil under *Cannabis sativa* at different temperature regimes: P15, P20 and P30 – control soil incubated at 15, 20 and 30 °C, respectively; C15, C20 and C30 – soil under *C. sativa* incubated at 15, 20 and 30 °C, respectively

Таблица 1 / Table 1
Выбросы CO₂ от различных видов агротехнических мероприятий [20]
CO₂ emissions from various types of agrotechnical activities [20]

Вид агротехнического мероприятия Type of agrotechnical activity	Выбросы CO ₂ , кг/га CO ₂ emissions, kg/ha
Вспашка почвы / Soil plowing	57,8
Боронование / Harrowing	14,5
Посевные работы / Sowing	25,6
Обработка азотным удобрением / Treatment with nitrogen fertilizer	4,8
Выбросы N ₂ O от азотных удобрений в пересчёте на выбросы CO ₂ N ₂ O emissions from nitrogen fertilizers converted to CO ₂ emissions	0,4
Обработка пестицидами / Pesticide treatment	4,9
Сбор урожая / Harvesting	120,6
Мульчирование / Mulching	31,1

ность почвы, C_{биомасса} – углерод растительной биомассы.

В ходе проведения агротехнических мероприятий была использована следующая серийная сельскохозяйственная техника: БДТ-3х4; ПЛН-5-35; БЗТС-1; КПС-4; СЗ-5,4; ОП-3000. В качестве топлива для техники использовался дизель. В таблице 1 приведены выбросы углекислого газа от данной агротехники, используемой при выращивании посевной конопли (*C. sativa*). Таким образом, в течение вегетационного периода суммарные выбросы углекислого газа при проведении агротехнических работ составляют 399,7 кг/га вне зависимости от температурных условий.

Суммарная эмиссия углекислого газа в виде респираторной активности из почвы,

засеянной посевной коноплей, в пересчёте на 1 га составила 21,28, 30,01 и 32,13 кг/га при температуре 15, 20 и 30 °С, соответственно.

Далее было подсчитано количество углерода, которое аккумулировалось в биомассе посевной конопли за вегетационный период. Содержание углерода на 1 т посевной конопли составляет 445 кг, при этом для средней полосы России густота посадки растений составляет 4,8 млн семян на 1 га почвы [21]. Таким образом, при температуре 15 °С содержание углерода в биомассе конопли составило 9486,21 кг/га, при температуре 20 °С – 9013,92 кг/га и при температуре 30 °С – 11922,44 кг/га.

В таблице 2 представлены результаты оценки баланса углекислого газа в почве под посевной коноплей, оценённой за вегетацион-

Таблица 2 / Table 2

Баланс углекислого газа в пахотном слое почвы, засеянной посевной коноплей, в течение вегетационного периода / Carbon dioxide balance in the arable soil layer under *C. sativa* during the growing season

Образец / Sample	ΔCO_2 , кг/га / ΔCO_2 , kg/ha
K15 / C15	-9067,64
K20 / C20	-8587,08
K30 / C30	-11496,8

ный период (98 сут) при различных температурных режимах (15, 20 и 30 °С). Из таблицы 2 и предыдущих расчётов следует, что при выращивании посевной конопли при повышенных температурах (20–30 °С) наблюдалось более высокая эмиссия углекислого газа из почвы, чем при температуре 15 °С. При этом наиболее высокое аккумулялирование углерода в биомассе конопли было отмечено для почвы, инкубированной при 30 °С.

Таким образом, согласно полученным результатам, наибольший вклад в накопление углерода почвы был зафиксирован при выращивании посевной конопли при температуре 30 °С.

Заключение

Предотвращение глобального изменения климата возможно, в частности, за счёт применения технологий секвестрации углерода атмосферы растениями-суперпоглопителями, такими как посевная конопля. В данной работе продемонстрировано, что конопля стимулирует деятельность микроорганизмов в почве и повышает таким образом объём эмиссии углекислого газа, она нивелирует этот процесс накоплением углерода в собственной биомассе, делая баланс углерода отрицательным. Показано, что отрицательный баланс сохраняется и даже увеличивается и при повышении среднесуточной температуры воздуха, прогнозируемой в будущем.

Работа выполнена за счёт средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, проект № FZSM-2022-0003.

References

1. Turner T.R., James E.K., Poole P.S. The plant microbiome // *Genome Biol.* 2013. V. 14. No. 6. Article No. 209. doi: 10.1186/gb-2013-14-6-209
2. Kaiser C., Kilburn M.R., Clode P.L., Fuchslueger L., Koranda M., Cliff J.B., Solaiman Z.M., Murphy D.V. Exploring the transfer of recent plant photosynthates to soil microbes: Mycorrhizal pathway vs direct root exudation // *New Phytol.* 2015. V. 205. No. 4. P. 1537–1551. doi: 10.1111/nph.13138
3. Lorenz K., Lal R., Shipitalo M.J. Chemical stabilization of organic carbon pools in particle size fractions in no-till and meadow soils // *Biol. Fertil. Soils.* 2008. V. 44. No. 8. P. 1043–1051. doi: 10.1007/s00374-008-0300-8
4. Jansson C., Faiola C., Wingler A., Zhu X.G., Kravchenko A., de Graaff M.A., Ogden A.J., Handakumbura P.P., Werner C., Beckles D.M. Crops for carbon farming // *Front. Plant Sci.* 2021. V. 12. Article No. 636709. doi: 10.3389/fpls.2021.636709
5. Donhauser J., Niklaus P., Rousk J., Larose C., Frey B. Temperatures beyond the community optimum promote the dominance of heat-adapted, fast growing and stress resistant bacteria in alpine soils // *Soil Biol. Biochem.* 2020. V. 148. Article No. 107873. doi:10.1016/j.soilbio.2020.107873
6. Adkins J., Jastrow J.D., Morris G.P., Six J., de Graaf M.A. Effects of switchgrass cultivars and intraspecific differences in root structure on soil carbon inputs and accumulation // *Geoderma.* 2016. V. 262. No. 11. P. 147–154. doi: 10.1016/j.geoderma.2015.08.019
7. Visković J., Zheljaskov V.D., Sikora V., Noller J., Latković D., Ocamb C.M., Koren A. Industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) agronomy and utilization: a review // *Agronomy.* 2023. V. 13. No. 3. Article No. 931. doi: 10.3390/agronomy13030931
8. Li M., Song Z., Li Z., Qiao R., Zhang P., Ding C., Xie J., Chen Y., Guo H. *Populus* root exudates are associated with rhizosphere microbial communities and symbiotic patterns // *Front. Microbiol.* 2022. V. 13. No. 12. Article No. 1042944. doi: 10.3389/fmicb.2022.1042944
9. Paustian K., Collier S., Baldock J., Burgess R., Creque J., DeLonge M., Dungait J., Ellert B., Frank S., Goddard T., Govaerts B., Grundy M. Quantifying carbon for agricultural soil management: from the current status toward a global soil information system // *Carbon Manage.* 2019. V. 10. No. 6. P. 567–587. doi: 10.1080/17583004.2019.1633231
10. Phillips R.P., Meier I.C., Bernhardt E.S., Grandy A.S., Wickings K., Finzi A.C. Roots and fungi accelerate carbon and nitrogen cycling in forests exposed to elevated CO_2 // *Ecol. Lett.* 2012. V. 15. No. 9. P. 1042–1049. doi: 10.1111/j.1461-0248.2012.01827.x
11. Pendall E., Mosier A.R., Morgan J.A. Rhizodeposition stimulated by elevated CO_2 in a semiarid grass-

land // *New Phytol.* 2004. V. 162. No. 2. P. 447–458. doi: 10.1111/j.1469-8137.2004.01054.x

12. Kravchenko A.N., Guber A.K., Razavi B.S., Koes-tel J., Quigley M.Y., Robertson G.P., Kuzyakov Y. Microbial spatial footprint as a driver of soil carbon stabilization // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. No. 1. doi: 10.1038/s41467-019-11057-4

13. Postma J.A., Kuppe C., Owen M.R., Mellor N., Griffiths M., Bennett M.J., Lynch J.P., Watt M. Open-SimRoot: widening the scope and application of root architectural models // *New Phytol.* 2017. V. 215. No. 3. P. 1274–1286. doi: 10.1111/nph.14641

14. Kuzyakov Y., Domanski G. Carbon input by plants into the soil. Review // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2000. V. 163. No. 4. P. 421–431. doi: 10.1002/1522-2624(200008)163:4<421::AID-JPLN421>3.0.CO;2-R

15. Naveed M., Brown L.K., Raffan A.C., George T.S., Bengough A.G., Roose T., Sinclair I., Koebernick N., Cooper L., Hackett C.A., Hallett P.D. Plant exudates may stabilize or weaken soil depending on species, origin and time // *Eur. J. Soil Sci.* 2017. V. 68. No. 6. P. 806–816. doi: 10.1111/ejss.12487

16. Rodrigues C.I.D., Brito L.M., Nunes L.J.R. Soil carbon sequestration in the context of climate change

mitigation: a review // *Soil Syst.* 2023. V. 7. Article No. 64. doi: 10.3390/soilsystems7030064

17. Karelin D.V., Zamolodchikov D.G., Kraev G.N. Methodological guidelines for the analysis of carbon emissions from the soils of settlements in the tundra. Moskva: TsEPL RAN, 2015. 64 p. (in Russian).

18. Canarini A., Kaiser C., Merchant A., Richter A., Wanek W. Root exudation of primary metabolites: Mechanisms and their roles in plant responses to environmental stimuli // *Front. Plant Sci.* 2019. V. 10. Article No. 157. doi: 10.3389/fpls.2019.00157

19. Rahman M.M. Carbon dioxide emission from soil // *Agric. Res.* 2013. V. 2. No. 2. P. 132–139. doi: 10.1007/s40003-013-0061-y

20. Methodological recommendations for conducting a voluntary inventory of greenhouse gas emissions in the constituent entities of the Russian Federation [Internet resource] <https://sudact.ru/law/rasporiazhenie-minprirody-rossii-ot-16042015-n-15-r/metodicheskie-rekomendatsii-po-provedeniiu-dobrovolnoi/?ysclid=mam55w2aqh259599576> (Accessed: 16.08.2024) (in Russian).

21. Sorrentino G. Introduction to emerging industrial applications of cannabis (*Cannabis sativa* L.) // *Rend. Fis. Acc. Lincei.* 2021. V. 32. No. 2. P. 233–243. doi: 10.1007/s12210-021-00979-1

Comparative analysis of toxicological and biochemical characteristics of round goby *Neogobius melanostomus* (Pallas, 1814) from different areas of the Sea of Azov

© 2025. Т. В. Сигачева ORCID: 0000-0003-3125-898X

Е. Н. Скуратовская ORCID: 0000-0003-4501-5065

A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS,
2, Nakhimov Avenue, Sevastopol, Russia, 299011,
e-mail: sigacheva.t@ibss-ras.ru

Chemical elements are the major pollutants for many reservoirs. They are characterized by high accumulative ability and even in trace amounts affect physiological and biochemical status of fish. In this study we investigated toxicological (Hg, Pb, Cd, As, Fe, Zn and Cu concentrations) and biochemical (level of oxidized proteins and lipid peroxidation, antioxidant enzyme activities (superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT)), cholinesterase (ChE), alanine aminotransferase (ALT), aspartate aminotransferase (AST) activities and albumin content) characteristics in the liver of round goby *Neogobius melanostomus* inhabiting two areas of the Sea of Azov (Belosaraiskaya Spit (BS)) and the eastern part of the Taganrog Bay (ETB)) with different levels of pollution and sediment granulometric parameters. Hg, Pb and Fe concentrations were detected significantly higher in the liver of fish from ETB compared to BS ($p < 0.05-0.01$). SOD activity was considerably lower, while CAT activity was recorded higher in fish from ETB compared to BS ($p < 0.01$). Levels of oxidized proteins and lipid peroxidation as well as albumin content, ALT and ChE activities in individuals from ETB considerably exceeded the corresponding values in BS ($p < 0.05-0.01$). Possible mechanisms of *Neogobius melanostomus* biochemical response to chemical element content in the liver are discussed. The results obtained can be applicable for assessing the quality of water bodies contaminated by the abovementioned chemical elements.

Keywords: *Neogobius melanostomus*, toxicological and biochemical characteristics, pollution, the Sea of Azov.

УДК [[597.556.333.1:577.1]:574.2](262.54)

Сравнительный анализ токсикологических и биохимических показателей бычка-кругляка *Neogobius melanostomus* (Pallas, 1814) из разных районов Азовского моря

© 2025. Т. В. Сигачева, к. б. н., с. н. с.,

Е. Н. Скуратовская, к. б. н., в. н. с.,

Федеральный исследовательский центр

«Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН»,
299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, д. 2,

e-mail: sigacheva.t@ibss-ras.ru

Химические элементы являются приоритетными загрязнителями для многих водоёмов. Они характеризуются высокой способностью к накоплению и даже в следовых количествах влияют на физиологический и биохимический статус рыб. В данной работе мы исследовали токсикологические (концентрация Hg, Pb, Cd, As, Fe, Zn и Cu) и биохимические (уровень окислительной модификации белков и перекисного окисления липидов, активность антиоксидантных ферментов (супероксиддисмутазы (СОД), каталазы (КАТ)), холинэстеразы (ХЭ), аланинаминотрансферазы (АЛТ), аспаратаминотрансферазы (АСТ) и содержание альбумина) параметры в печени бычка-кругляка *Neogobius melanostomus*, обитающего в двух районах Азовского моря (Белосарайская коса (БК) и восточная часть Таганрогского залива (ВТЗ)) с разным уровнем загрязнения и гранулометрическими параметрами донных отложений. Концентрации Hg, Pb и Fe в печени рыб из ВТЗ были значительно выше, чем из БК ($p < 0,05-0,01$). Активность СОД была значительно ниже, а активность КАТ – выше у рыб из ВТЗ по сравнению с БК ($p < 0,01$). Уровень окислительной модификации белков и перекисного окисления липидов, а также содержание альбумина, активность АЛТ и ХЭ у особей из ВТЗ значительно превышали соответствующие значения у рыб из БК ($p < 0,05-0,01$). Обсуждаются возможные механизмы биохимического ответа бычка-кругляка на содержание химических элементов в печени. Полученные результаты могут быть использованы для оценки качества водоёмов, загрязнённых вышеперечисленными химическими элементами.

Ключевые слова: бычок-кругляк, токсикологические и биохимические показатели, загрязнение, Азовское море.

Currently, regular monitoring of water bodies polluted by chemical elements (CE) plays a key role under conditions of large anthropogenic pressure on the hydrosphere. Having high bioaccumulation ability, CE are accumulated rapidly in hydrobionts, and even their trace levels are capable to affect physiological and biochemical status of fish [1–4]. The toxic effect of thiol poisons (Pb, Hg, Cd, As) appears in blocking of various biochemical reactions by binding to sulfhydryl groups of protein molecules or displacing essential metals from the active enzyme centers [3, 5]. The action of elements with variable valence (Fe, Cu) is realized through the capacity to enter into Fenton and Haber-Weiss reactions. The hydroxyl radical ($\text{OH}\cdot$) formed as a result of the reactions initiates metal-catalyzed protein oxidation and lipid peroxidation (LPO) [3]. Thus, CE accumulation in hydrobiont tissues leads to a wide scope of negative biochemical changes, i.e. inhibition of the individual enzyme activities and enzymatic complexes, damage of membrane structures, displacement of prooxidant–antioxidant reactions towards free radical oxidation (FRO) of biomolecules, changes in protein metabolism, etc. [1–4] and, accordingly, the development of pathological changes in the organism at higher levels of biological organization (tissue, organ, organism) [6–8]. Such transformations considerably worsen the quality of fish products, result in degrade the biological resources in the water bodies [6, 8, 9].

In this regard, to develop a system for assessing the quality of reservoirs contaminated by CE and conducting the regular field studies are of great importance. It permits to estimate the CE effect in fish tissues based on the set of biochemical characteristics under natural conditions.

Round goby *Neogobius melanostomus* (Pallas, 1814) was selected as a bioindicator species. It is sedentary, demersal fish globally distributed in many reservoirs [10–12]. The oxidative stress parameters (the level of oxidized proteins (OP) and LPO), the activity of antioxidant enzymes (superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT)), aminotransferases, cholinesterase (ChE) activities and albumin content are used as the informative biomarkers.

Thus, the aim of the study was to research the set of toxicological and biochemical characteristics in the liver of round goby *Neogobius melanostomus* inhabiting two areas of the Sea of Azov.

Material and methods of research

Fish specimens were caught by using bottom trawling surveys of fishing vessel in the Sea of Azov in October 2019. The observational trawling lasted 30 minutes at a speed 1.5 m/s.

The researches were conducted in two areas of the Taganrog Bay in shallow waters with the specific granulometric composition of bottom sediments [13, 14] and different levels of CE contamination [15–18] (Figure).



Fig. Sampling areas in the Sea of Azov: Belosaraiskaya Spit (BS), eastern part of the Taganrog Bay (ETB)

Area 1 (46°47'07" N; 37°23'58" E) is located in the northern part of the mouth of Taganrog Bay (Belosaraiskaya Spit (BS)). The site is characterized by mixed (aleuritic-silty-sandy) type of bottom sediments. The main sources of pollution are navigation, wastewaters and industrial effluents [16].

Area 2 (N 47°02'4"; E 38°49'9") is situated in the eastern part of Taganrog Bay (ETB). Clay silts with the fine-grained fraction content (<0.01 mm) are found dominant in the composition of bottom sediments representing more than 70% [16]. The main pollution sources are runoff from Don, Kalmius, Mius, Yeya and Big Turtle rivers, discharges from Taganrog industries, sewages from Taganrog Metallurgical Plant, navigation and also dredging in channels, etc. [17, 18].

After being lifted onto the deck, fish specimens were immediately killed by medullar sectioning and subjected to the standard biological analysis. Total length, standard length, total weight, somatic weight (weight without organs), liver weight, age, sex and maturity stages were determined [19]. The age of fish was identified by using otoliths. Fish samples were treated according to CCAC guidelines about care and use of fish in the research, teaching and testing [20] and also the Guide about care and use of the laboratory animals (2011) [21].

Shortly after the biological analysis, the liver was frozen and stored for no more than a month at -22 °C. The concentration of chemicals and biochemical parameters were studied in the liver of the *Neogobius melanostomus* males (25 specimens) that were dominant in catches in the age group (0+), exposing the II–III stages of maturity.

The chemical elements – mercury (Hg), lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As), iron (Fe), zinc (Zn) and copper (Cu) were detected in fish liver by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) PlasmaQuant MS Elite (Analytik Jena AG, Germany) in the Scientific and Educational center for collective use “Spectrometry and chromatography” of IBSS. Tissue samples were obtained from 7 individuals taken from each area and dried to constant weight in a drying cabinet at +105 °C. A portion of the dried tissue was transferred into the test fluoroplastic tubes for wet ashing using a plastic spatula. Wet ashing of tissue samples was made using chemically pure nitric acid (70%), additionally purified by double distillation without boiling in a DST-1000 acid purification system (Savillex, USA). The measurements were conducted in triplicate.

The fish liver of 10 and 15 individuals from BS and ETB was used for the biochemical studies. The liver was washed several times by cold 0.85% physiological solution, homogenized in potassium-phosphate buffer (50 mM, pH 7.2) with the addition of 1 mM EDTA. Homogenates were centrifuged at 10000 g for 15 min at the temperature of 0–4 °C in a refrigerated centrifuge MPW-352 (MPW Med. Instruments, Poland). All biochemical parameters were analyzed in the supernatants.

The level of oxidized proteins (OP) was determined by the reaction of interaction of oxidized amino acid residues of protein with 2,4-dinitrophenylhydrazine to form 2,4-dinitrophenylhydrazones [22]. The optical density of the newly formed 2,4-dinitrophenylhydrazones was recorded at the following wavelengths (λ): 356 nm (neutral aldehydes), 370 nm (neutral ketones), 430 nm (basic aldehydes), and 530 nm (basic ketones).

The concentration of lipid peroxidation secondary products – thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) was analyzed by the reaction with thiobarbituric acid ($\lambda=352$ nm) [23].

Superoxide dismutase (SOD) activity was assayed in the nitroblue tetrasolium-phenazine methosulfate – NADH system ($\lambda=560$ nm) [24]. Catalase (CAT) activity was measured by hydroperoxide and molybdate ammonium interaction reaction ($\lambda=410$ nm) [25].

Cholinesterase (ChE) activity was detected by hydrolysis of butyrylthiocholin to oil acid and tiocholine using standard assay kits Dia VetTest (Russia) ($\lambda=405$ nm).

Activities of aspartate aminotransferase (AST) and alanine aminotransferase (ALT) were analyzed by standard assay kits OLVEX DIAGNOSTICUM (Russia). AST activity was analyzed by oxaloacetate and 2,4-dinitrophenylhydrazine interaction reaction. ALT activity was measured by pyruvate and 2,4-dinitrophenylhydrazine interaction reaction in an alkaline medium ($\lambda=537$ nm).

Albumin (Alb) concentration was determined based on the interaction of Alb with bromocresol green reagent using standard assay kits OLVEX DIAGNOSTICUM (Russia) ($\lambda=600$ nm).

All measurements were carried out on spectrophotometer SF-2000 (Russia). The biochemical parameters were calculated per mg of protein. Total soluble protein content was quantified on the basis of biuret reaction using standard assay kits OLVEX DIAGNOSTICUM (Russia).

The results were subjected by statistical process. Mean values +/- SEM (standard error

of the mean) were calculated. The significance of the difference between the samples was evaluated by applying Mann-Whitney U-test. The difference was found great at the significance level $p \leq 0.05$. The statistical analysis was done by using software programs Past 3 and Microsoft Office Excel 2016.

Results and discussion

The results of elemental analysis demonstrated considerably high Hg, Pb and Fe levels in the liver of individuals from ETB (+91%, +22%, +125%, respectively) as compared to BS ($p < 0.05-0.01$). The content of Cd, As, Cu and Zn did not differ in the liver of fish from two areas (Table 1).

Research results of the oxidative stress parameters demonstrated considerably high levels of TBARS, neutral aldehydes (D356) and ketones (D370), basic aldehydes (D430) in the liver of gobies from ETB (+40%, +52%, +67%, +54%, accordingly) ($p < 0.05$). SOD activity was significantly lower, whilst CAT activity was found higher in specimens from ETB (-1353%, +44%, respectively) as compared to BS ($p < 0.01$) (Table 2).

Activity of ALT and ChE as well as albumin concentration were much higher in the liver of ETB individuals (+58%, +206%, +145%, respectively) compared to BS ones ($p < 0.01$). The level of basic ketones (D530) and AST activity did not differ in two areas (Table 2).

The analysis of the ratio between lipid and protein oxidation processes and the antioxidant (AO) enzyme system reactions allows researchers to evaluate the response of organisms to the effect of individual pollutants or their complexes in both experimental and natural conditions. An increase in the AO enzyme activities under constant or low values of oxidative stress parameters (LPO and OP levels) is interpreted as an adaptive response of an organism. An increase in the AO enzyme activities together with the LPO and OP levels is considered as an adaptive compensatory reaction. Reduced or relatively low AO enzyme activities against the background of high LPO and OP levels indicates a shift in prooxidant-antioxidant reactions towards the processes of free-radical oxidation of biomolecules and the development of oxidative stress preceding pathological states in the organisms [26, 27]. In

Table 1
Chemical element concentrations (mg/kg of dry weight) in the liver of *Neogobius melanostomus* (mean ± SEM)

Chemical element	Belosaraiskaya Spit	Eastern part of Taganrog Bay
Hg	0.023±0.005	0.044±0.010*
Pb	0.63±0.0006	0.77±0.06*
Cd	0.18±0.04	0.2±0.03
As	4.4±0.9	2.7±0.6
Fe	117±13	262±29*
Cu	153±20	197±34
Zn	38.7±2.3	44.3±3.3

Note: * – significant differences between the samples ($p < 0.05$).

Table 2
Some biochemical parameters in the liver of *Neogobius melanostomus* (mean ± SEM)

Biochemical parameter	Belosaraiskaya Spit	Eastern part of Taganrog Bay
TBARS, nmol TBARS/mg protein	17.5±1.7	24.4±2.3*
D356, optical units/mg protein	0.087±0.011	0.132±0.013*
D370, optical units/mg protein	0.110±0.012	0.184±0.015*
D430, optical units/mg protein	0.068±0.008	0.105±0.009*
D530, optical units/mg protein	0.013±0.003	0.013±0.002
SOD, arbitrary units/mg protein/min	60±13	4.2±0.8*
CAT, mcat/mg protein	0.27±0.04	0.39±0.03*
ALT, µmol/h mg protein	0.14±0.07	0.21±0.02*
AST, µmol/h mg protein	0.032±0.007	0.032±0.004
ChE, µcat/g protein	0.88±0.14	2.69±0.36*
Alb, mg/mg protein	0.311±0.017	0.761±0.094*

Note: TBARS – thiobarbituric acid reactive substances, D356 – neutral aldehydes, D370 – neutral ketones, D430 – basic aldehydes, D530 – basic ketones, SOD – superoxide dismutase, CAT – catalase, ALT – alanine aminotransferase, AST – aspartate aminotransferase, ChE – cholinesterase, Alb – albumin, * – significant differences between the samples ($p < 0.05$).

our study, CAT activity and LPO and OP levels were significantly higher and SOD activity was considerably lower in the liver of fish from ETB, where Hg, Pb and Fe concentrations exceeded corresponding values in BS. The results obtained indicate the inhibition of SOD activity due to high CE concentrations in the liver of specimens from ETB and the shift of prooxidant–antioxidant reactions towards free-radical oxidation of proteins and lipids. At the same time, an increase in CAT activity against the background of high values of oxidative stress parameters (LPO and OP levels) in the liver of specimens from ETB is regarded as an adaptive compensatory response at high levels of hydrogen peroxide.

SOD does not belong to SH-containing enzymes [28], therefore, Hg and Pb toxic effect can only manifest in the competitive inhibition of Zn,Cu-SOD as a result of Zn²⁺ replacement with Pb²⁺ or Hg²⁺ [4]. At the same time, higher Fe concentration in the liver of *Neogobius melanostomus* from ETB can initiate metal-catalyzed oxidation of SOD. Oxidation of tyrosine, tryptophan and His61 residues of the SOD active center, deep structural changes and the enzyme inactivation during incubation in Fenton's medium [29]. The mechanisms of CE enzymotoxicity are not mutually exclusive and can be manifested simultaneously.

Changes in the parameters of the prooxidant–antioxidant system in fish affecting different levels of pollutants observed in the laboratory and field conditions were reported by many authors. All these alterations depend on chemical properties and concentration of pollutants, taxonomic status of fish, tissue and organ specificity and functions [2, 30–34]. A decrease in SOD and CAT activities and increase in LPO level in gills, liver and spleen of *Synechogobius hasta* were found after 15-days of waterborne Cd exposure at the concentrations of 0.10, 0.17 and 0.29 mg Cd/L [32]. The Cu exposure of 50 g/L and 200 g/L for 96 h increased CAT activity and the level of protein carbonyls, decreased SOD activity in gill, liver, and intestine of killifish *Fundulus heteroclitus* [34]. In the field studies the activity of antioxidant enzymes and oxidative stress parameters vary with the level of complex pollution, including chemical elements. Activity of SOD and CAT, as well as LPO and oxidized protein levels in the liver of *Scorpaena porcus* from the most contaminated areas were significantly higher as compared to other tested sites [2, 30, 33].

Aminotransferase enzymes are considered to be the other important biomarkers recommended for assessing toxic effects on the hydrobionts. The

analysis of these parameters in the liver of fish enables to assess the functional state of the organ and the direction of metabolic changes in it. In our studies AST activity did not differ in the liver of *Neogobius melanostomus* from two locations, whilst ALT activity was more than 2 times higher in the liver of fish from ETB. The revealed feature against high concentrations of LPO products and OP in the liver of fish from ETB illustrates an adaptive compensatory increase in ALT activity – a supplier of pyruvate for ensuring the processes of gluconeogenesis and maintaining homeostasis in the liver cells of fish from this location. An increase in the aminotransferase activities and rise of oxidized proteins and pyruvate concentrations were also recorded in the liver of trout *Salmo trutta* and grayling *Thymallus thymallus* exposed to chlor-amine [35].

Albumin is a multifunctional serum protein synthesized in liver. It plays a key role in maintaining colloid osmotic blood pressure and protein reserve, performs antioxidant, transport and detoxification functions in organisms [36, 37]. Transport and detoxification functions are implemented through the ability to connect and transport free radical oxidation products, protein proteolysis products, xenobiotics, including heavy metals, to the site of disposal [36]. The albumin molecule has binding sites for cations of many metals (Cu, Ni, Ca, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Mn, Co, etc.) [38]. Therefore, to assess the organism's response to CE, as well as the protein-synthesizing function of liver, it is important to investigate the albumin content in the liver of fish. Our studies confirmed that albumin concentration was more than 2 times higher in the liver of specimens from ETB. This can be considered as an adaptive response of the organism to higher concentrations of Hg, Pb, and Fe in the liver of fish from ETB compared to BS, and illustrates a significant role of albumin in the detoxification of CE. An adaptive increase in albumin concentration in the liver of *Scorpaena porcus* was found in the most contaminated areas as compared to less polluted sites [33].

The study of ChE activity in liver of fish is suggested for assessing the protein-synthesizing function of the organ [39, 40], in blood serum – for evaluation of the neurotoxicity of the aquatic environment polluted by CE and by pesticides [41, 42]. Our studies show that ChE activity was 3 times higher in the liver of fish from ETB compared to BS which may reflect high intensity of protein-synthetic processes in the liver of fish from ETB. In addition this can be considered as a compensatory response

aimed at replenishment of possible ChE “deficiency” in the blood serum and other tissues of fish under high CE and pesticide pollution in this location.

Conclusion

Due to the geographic isolation of Taganrog Bay, the size of the sediment fraction largely determines the formation of zones with different sorption capacity and, accordingly, the ability to accumulate pollutants. ETB area is characterized by fine-grained fractions with a high clay content and pronounced sorption ability, chronic influx of pollutants from river runoff and industrial enterprises. All these lead to pollutant accumulation in sediments, including chemical elements. Comparing the results of toxicological and biochemical studies allowed us to establish higher concentrations of Hg, Pb and Fe in the liver of *Neogobius melanostomus* from ETB which resulted in: inhibition of SOD activity and a shift of the prooxidant–antioxidant balance towards increased peroxidation of proteins and lipids; reorganization of protein metabolism aimed at the energy supply of hepatocytes; increased synthesis of albumin involved in elimination of chemical elements; adaptive compensatory increase of ChE activity.

To conclude, the toxicological and biochemical characteristics of *Neogobius melanostomus* liver demonstrate significant informativeness for assessing the quality of marine water bodies contaminated with chemical elements and thus can be used in biomonitoring programs.

This work was conducted under financial support of the Russian Academy of Sciences research grant № 124022400148-4.

References

1. Borković-Mitić S., Pavlović S., Perendija B., Despotović S., Gavrić J., Gačić Z., Saičić Z. Influence of some metal concentrations on the activity of antioxidant enzymes and concentrations of vitamin E and SH-groups in the digestive gland and gills of the freshwater bivalve *Unio tumidus* from the Serbian part of Sava River // *Ecol. Indic.* 2013. V. 32. P. 212–221. doi: 10.1016/j.ecolind.2013.03.024
2. Rudneva I.I., Skuratovskaya E.N., Chesnokova I.I., Shaida V.G., Kovyreshina T.B. Biomarker response in Black Sea scorpion fish *Scorpaena porcus* to anthropogenic impact // *Advances in Marine Biology* / Eds. A. Kovács, P. Nagy. New York: Nova Science Publishers Inc., 2016. P. 119–147.
3. Skugoreva S.G., Ashihmina T.Y., Fokina A.I., Lyalina E.I. Chemical groups of toxic effect of heavy metals (review) // *Theoretical and Applied Ecology*. 2016. P. 14–13 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-1-014-019
4. Stoliar O.B., Mudra A.E., Zinkovskaya N.G., Khomenchuk V.O., Arsan V.O., Grubinko V.V. Selectivity of carp liver metallothioneins in metal ions binding and defense of organism under combined copper, zinc, manganese and lead // *Reports of the NAS of Ukraine*. 2004. V. 5. P. 184–189 (in Ukrainian).
5. Castro-González M.I., Méndez-Armenta M. Heavy metals: Implications associated to fish consumption // *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2008. V. 26. No. 3. P. 263–271. doi: 10.1016/j.etap.2008.06.001
6. Au D.W.T. The application of histo-cytopathological biomarkers in marine pollution monitoring: A review // *Mar. Pollut. Bull.* 2004. V. 48. No. 9–10. P. 817–834. doi: 10.1016/j.marpolbul.2004.02.032
7. Martusevich A.K., Karuzin K.A. Oxidative stress and its role in the formation of disadaptation and pathology // *Bioradicals and antioxidants*. 2015. V. 2. No. 2. P. 5–18 (in Russian).
8. Mineev A.K., Mineeva O.V. Histopathology of fishes’ liver in the Saratov reservoir // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. V. 3. P. 114–119 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-3-114-119
9. Ecotoxicological studies of the coastal Black Sea ichthyofauna in the region of Sevastopol / Ed. I.I. Rudneva. Moskva: GEOS, 2016. 358 p. (in Russian).
10. Bacevičius E. The new data on ecology of alien fish species and fish metazoan parasites in the Curonian Lagoon and Lithuanian coastal zone // *Baltic – the Sea of Aliens: book of abstracts*. Gdynia, Poland, 2004. P. 17–18.
11. Diripasko O.A., Zabroda T.A. Morphometric variability in round goby *Neogobius melanostomus* (Perciformes: Gobiidae) from the Sea of Azov // *Zoosystematica Rossica*. 2017. V. 26. No. 2. P. 392–405. doi: 10.31610/zsr/2017.26.2.392
12. Moskalkova K.I. Ecological and morpho-physiological prerequisites for the expansion of the range of round goby *Neogobius melanostomus* in the conditions of anthropogenic pollution of water bodies // *J. Ichthyol.* 1996. V. 36. No. 5. P. 615–621 (in Russian).
13. Baskakova T.E., Dmitrienko V.M. Granulometric composition of the Azov Sea bottom sediments // *AzNIIRKh proceedings*. 2017. V. 1. P. 9–15 (in Russian).
14. Dotsenko I.V., Fedorov Y.A., Mikhailenko A.V., Dmitrik L.Y. About the relationship of mercury and organic matter in bottom sediments in the profile Don River – Azov Sea // *Bulletin of higher education institutes. North Caucasus Region. Natural sciences*. 2015. V. 3. P. 96–102 (in Russian).
15. Bufetova M.V. Estimation of heavy metal fluxes (Pb, Cd) in the abiotic components of the Azov Sea ecosystem // *Regional Environmental Issues*. 2018. V. 4. P. 70–73 (in Russian). doi: 10.24411/1728-323X-2018-14070

16. Matishov G.G., Bufetova M.V., Egorov V.N. The regulation of flows of heavy metals into the Sea of Azov according to the intensity of sedimentation of water self-purification // Science in the South of Russia. 2017. V. 13. No. 1. P. 44–58 (in Russian). doi: 10.23885/2500-0640-2017-13-1-44-58
17. Vishnevetskiy V.Y., Ledyayeva V.S. Experimental studies of the dynamics of the concentration of heavy metals in surface water in the Taganrog Bay // Engineering Journal of Don. 2012. V. 4–1. No. 22 [Internet resource] <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p1y2012/1140> (Accessed: 16.08.2024) (in Russian).
18. Vishnevetskiy V.U., Popruzhnyy V.M. Estimation of the influence of copper content in natural water in the area of water intakes of the city of Taganrog and the Taganrog Gulf of the Azov Sea on human health // Engineering Journal of Don. 2017. V. 4 [Internet resource] <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4545> (Accessed: 16.08.2024) (in Russian).
19. Pravdin I.F. Guide to the fish study. Moskva: Pischevaya promishlennost, 1966. 376 p. (in Russian).
20. CCAC guidelines on: the care and use of fish in research, teaching and testing. Ottawa: Canadian Council on Animal Care, 2005. 88 p. [Internet recourse] <https://ccac.ca/Documents/Standards/Guidelines/Fish.pdf> (Accessed: 22.01.2024).
21. Guide for the care and use of laboratory animals. Washington, D.C.: National Academies Press, 2011. 220 p.
22. Dubinina E.E., Burmistov S.O., Khodov D.A., Porotov I.G. Oxidative modification of human serum proteins. A method of determining it // Voprosy meditsinskoj khimii. 1995. V. 41. No. 1. P. 24–26 (in Russian).
23. Stalnaya I.D., Garishvili T.G. Method for determination of malonic dialdehyde using thiobarbituric acid // Current Methods in Biochemistry / Ed. V.N. Orechovich. Moskva: Medicine Publ., 1977. P. 66–68 (in Russian).
24. Nishikimi M., Rao N.A., Yagi K. The occurrence of superoxide anion in the reaction of reduced phenazine methosulfate and molecular oxygen // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1972. V. 46. No. 2. P. 849–854. doi: 10.1016/s0006-291x(72)80218-3
25. Korolyuk M.A., Ivanova L.I., Mayorova I.G., Tokarev V.E. A method of determining catalase activity // Laboratornoe Delo. 1988. No. 1. P. 16–19 (in Russian).
26. De Moura F.R., Brentegani K.R., Gemelli A., Sinhorin A.P., Sinhorin V.D.G. Oxidative stress in the hybrid fish jundiara (*Leiarius marmoratus* × *Pseudoplatys tomareticulatum*) exposed to Roundup Original® // Chemosphere. 2017. V. 185. P. 445–451. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.030
27. Stoliar O.B., Lushchak V.I. Environmental pollution and oxidative stress in fish // Oxidative stress – Environmental induction and dietary antioxidants / Ed V.I. Lushchak. InTech, 2012. P. 131–166. doi: 10.5772/38094
28. Biomarkers of environmental contamination / Eds. J.F. McCarty, L.R. Shugart. Boca Raton: Lewis Publishing, 1990. 467 p.
29. Dubinina E.E., Gavrovskaya S.V., Kuzmich E.V., Leonova N.V., Morozova M.G., Kovrugina S.V., Smirnova T.A. Oxidative modification of proteins: oxidation of tryptophan and production of dityrosine in purified proteins using Fenton's system // Biochemistry (Mosc). 2002. V. 67. No. 3. P. 343–350. doi: 10.1023/a:1014840617890
30. Chesnokova I.I., Sigacheva T.B., Skuratovskaya E.N. Comparative analysis of hepatic biomarkers of black scorpionfish *Scorpaena porcus* Linnaeus, 1758 from Sevastopol water areas (the Black Sea) with different pollution levels // Water Resour. 2020. V. 47. No. 3. P. 486–490. doi: 10.1134/S0097807820030045
31. Kroon F., Streten C., Harries S. A protocol for identifying suitable biomarkers to assess fish health: A systematic review // PLoS One. 2017. V. 12. No. 4. Article No. e0174762. doi: 10.1371/journal.pone.0174762
32. Liu X.-J., Luo Z., Li C.-H., Xiong B.-X., Zhao Y.-H., Li X.-D. Antioxidant responses, hepatic intermediary metabolism, histology and ultrastructure in *Synechogobius hasta* exposed to waterborne cadmium // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2011. V. 74. No. 5. P. 1156–1163. doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.02.015
33. Malakhova L.V., Skuratovskaya E.N., Malakhova T.V., Lobko V.V. The relationship between integrated biochemical index and content of organochlorine xenobiotics in the liver of the black scorpion fish *Scorpaena porcus* Linnaeus, 1758, from Sevastopol bays and coastal areas // J. Sib. Fed. Univ. Biol. 2020. V. 13. No. 4. P. 387–409 (in Russian). doi: 10.17516/1997-1389-0335
34. Ransberry V.E., Morash A.J., Blewett T.A., Wood C.M., McClelland G.B. Oxidative stress and metabolic responses to copper in freshwater- and seawater-acclimated killifish, *Fundulus heteroclitus* // Aquat. Toxicol. 2015. V. 161. P. 242–252. doi: 10.1016/j.aquatox.2015.02.013
35. Tkachenko H., Kurhaluk N., Grudniewska J. Effects of chloramine-T exposure on oxidative stress biomarkers and liver biochemistry of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum), brown trout, *Salmo trutta* (L.), and grayling, *Thymallus thymallus* (L.) // Arch. Pol. Fish. 2013. V. 21. P. 41–51. doi: 10.2478/aopf-2013-0005
36. Borchenko R.V., Kiseleva R.E., Makogon I.P. Binding capacity of albumin and concentration of molecules of average mass in calves blood serum during diarrhea // Agricultural biology. 2007. V. 2. P. 82–86 (in Russian).
37. Sozarukova M.M., Proskurnina E.V., Vladimirov Yu.A. Serum albumin as a source of and a target for free radicals in pathology // Bulletin of RSMU. 2016. V. 1. P. 56–61. doi: 10.24075/brsmu.2016-01-10

38. Oettl K., Stauber R.E. Physiological and pathological changes in the redox state of human serum albumin critically influence its binding properties // Br. J. Pharmacol. 2007. V. 151. No. 5. P. 580–590. doi: 10.1038/sj.bjp.0707251

39. Gromova L.N., Kholod V.M., Gromov I.N. Cholinesterase activity in the liver and blood serum of ducklings parenterally vaccinated against viral hepatitis // Transactions of the educational establishment “Vitebsk the Order of “the Badge of Honor” State Academy of Veterinary Medicine”. 2001. V. 37. No. 2. P. 38–40 (in Russian).

40. Kamyshnikov V.S. Guide on clinical and biochemical studies and laboratory diagnostics. Moskva: MEDpressinform, 2009. 896 p. (in Russian).

41. Gad N.S. Determination of glutathione related enzymes and cholinesterase activities in *Oreochromis niloticus* and *Clarias gariepinus* as bioindicator for pollution in Lake Manzala // Global Veterinaria. 2009. V. 3. No. 1. P. 37–44.

42. Starostina V.K., Degteva S.D. Cholinesterase: Methods of analysis and diagnostic value. Novosibirsk: Vektor-Best, 2008. P. 26–29 (in Russian).

Оценка редокс-потенциала и окислительного повреждения ДНК (8-OHdG) при субхронической интоксикации тирамом

© 2025. В. А. Королев, д. б. н., заведующий кафедрой,
 А. В. Седых, ассистент, Е. В. Фелькер, к. м. н., заведующая кафедрой,
 И. В. Королев, студент, В. А. Ряднова, ассистент, Е. В. Королев, студент,
 ФГБОУ ВО КГМУ Минздрава России,
 305029, Россия, г. Курск, ул. Карла-Маркса, д. 3,
 e-mail: medecol1@yandex.ru

В настоящем исследовании проведено изучение влияния окислительного стресса, вызванного субхронической интоксикацией фунгицидом тирам на систему антиоксидантной защиты организма крыс и разработаны способы коррекции антиоксидантного статуса. В результате поступления пестицидного препарата было отмечено значительное увеличение количества активных форм кислорода (ROS) (~3,26 раза по отношению к контролю), снижение восстановленного глутатиона (GSH) (~2,63 раза) и общей антиоксидантной активности (ОАА) (~1,64 раза) в плазме крови. Уровень 8-оксо-2'-дезоксигуанозина (8-OHdG) оказался значительно выше ($p < 0,05$) в группах интоксикации по сравнению с контрольными значениями. После проведения экспериментальной субхронической интоксикации были использованы антиоксиданты – витамин Е в дозе 8,58 мг/кг и экстракт расторопши в дозе 13,74 мг/кг. Их применение в течение 30 суток значительно восстановило показатель редокс-потенциала клеток организма лабораторных животных. Наиболее высокие антиоксидантные свойства в нашем исследовании были отмечены при применении витамина Е, что позволяет рекомендовать его в качестве средства коррекции последствий, вызванных действием на организм окислительного стресса. На основании проведенного исследования можно предположить, что 8-OHdG является биомаркером для оценки рисков, связанных с чрезмерным образованием свободных радикалов при окислительном стрессе.

Ключевые слова: тирам, глутатион восстановленный, 8-оксо-2'-дезоксигуанозин, общая антиоксидантная активность, активные формы кислорода (ROS).

Assessment of the redox potential and DNA oxidative damage (8-OHdG) in subchronic thiram intoxication

© 2025. V. A. Korolev ORCID: 0000-0002-4376-4284, A. V. Sedykh ORCID: 0000-0002-6117-0666,
 E. V. Felker ORCID: 0000-0002-7948-7290, I. V. Korolev ORCID: 0000-0002-6335-4311,
 V. A. Ryadnova ORCID: 0000-0001-6957-7869, E. V. Korolev ORCID: 0000-0003-3324-8689,
 Kursk State Medical University,
 3, Karl Marx St., Kursk, Russia, 305029,
 e-mail: medecol1@yandex.ru

Thiram is a contact fungicide, considered a seed dressing for many agricultural crops. This preparation has high cumulative, toxic properties and can be preserved in agricultural processing products for up to one and a half years. In the present study, we studied the effect of oxidative stress caused by subchronic thiram intoxication on the antioxidant defense system of the rat organism and developed methods for correcting the antioxidant status. Pesticide ingestion resulted in a significant increase in the amount of reactive oxygen species (ROS) (~3.26 times compared to control), a decrease in reduced glutathione (GSH) (~2.63 times) and total antioxidant activity (TAA) (~1.64 times) in blood plasma. The level of 8-oxo-2'-deoxyguanosine (8-OHdG) was significantly higher ($p < 0.05$) in the intoxicated groups compared to the control values. After experimental subchronic intoxication, antioxidants were used – vitamin E at a dose of 8.58 mg/kg and milk thistle extract at a dose of 13.74 mg/kg. Their application within 30 days significantly restored the redox potential of the body cells of laboratory animals. The highest antioxidant properties in our study were noted with vitamin E, which allows us to recommend it as a means of correcting the effects caused by the action of oxidative stress in the body. Based on this study, it can be assumed that 8-OHdG is a biomarker for assessing the risks associated with excessive formation of free radicals during oxidative stress. The results of this study can be used in the development of antioxidant therapy to alleviate the effects associated with oxidative stress.

Keywords: thiram, reduced glutathione, 8-oxo-2'-deoxyguanosine, total antioxidant activity, reactive oxygen species (ROS).

Тирам (тетраметилтиурамдисульфид, ТМДТ) – фунгицид контактного действия, относящийся к классу дитиокарбаматов II класса опасности, используемый как протравитель семян для многих сельскохозяйственных культур [1]. Препарат может подавлять окислительно-восстановительные процессы в организме вследствие угнетения работы антиоксидантной системы защиты организма. Несмотря на высокую экономическую эффективность применения, данный препарат имеет высокие кумулятивные, токсические свойства и способен сохраняться в продуктах переработки агрокультур до полутора лет, в связи с чем представляет экологическую опасность [2].

Токсическое действие тирама напрямую влияет на содержание восстановленного глутатиона (GSH) [3]. Его основной функцией является участие в защите клеток от продуктов окислительного стресса [4–7].

Продукты метаболизма пестицидных препаратов в организме вызывают окислительный стресс, который приводит к образованию свободных радикалов (СР), в том числе в виде реактивных форм кислорода (ROS) [8]. Возникновение окислительного стресса происходит, когда скорость образования активных форм кислорода превышает способности клетки к детоксикации [9]. Также накопление активных форм кислорода (АФК) приводит к повреждению ядерной ДНК. Ключевой формой свободнорадикального повреждения ДНК служит 8-оксо-2'-дезоксигуанозин (8-OHdG) [10].

Общая антиоксидантная активность (ОАА) – это интегральный показатель антиоксидантной системы, отражающий её способность противодействовать развитию свободнорадикальных реакций в какой-либо модельной системе за счёт чрезмерного образования активных форм кислорода, в первую очередь перекиси водорода [11, 12].

Для восстановления редокс-потенциала клеток применяются препараты растительного происхождения. Выраженные антиоксидательные свойства отмечены у витамина Е и расторопши [13, 14].

Целью исследования являлось изучение состояния редокс-гомеостаза организма при субхронической интоксикации фунгицидом тирам и коррекции растительными антиоксидантами. С учётом высокого удельного веса экотологий в структуре общей заболеваемости необходима разработка методов коррекции антиоксидантного статуса с помощью антиоксидантной терапии. Для торможения

процессов окислительного стресса и нейтрализации свободных радикалов перспективным является применение витамина Е (токоферола ацетат) и экстракта расторопши.

Материалы и методы исследования

Для определения активности антиоксидантных ферментов использовали следующие коммерческие наборы: набор реагентов для определения антиоксидантов в микропланшетном формате, 709001, 96 тестов «Cayman Chemical» (USA); OxiSelect™ In Vitro ROS/RNS Assay Kit (Green Fluorescence), STA-347, 96 assays «Cell Biolabs» (USA); CEA294Ge ELISA Kit for Glutathione (GSH) «Cloud-Clone Corp.» (USA) и CEA660Ge ELISA Kit for 8-Hydroxydeoxyguanosine (8-OHdG) «Cloud-Clone Corp.» (USA). Остальные общие лабораторные материалы были получены от компании «Helicon» (Москва). Для проведения интоксикации использовали тирам (137-26-8) чистотой 97% «Sigma-Aldrich» (USA). Для проведения коррекции использовали витамин Е (токоферола ацетат) (Химфармпродукт, Россия) и экстракт семян расторопши пятнистой (медицинский препарат Грин Сайд, Россия).

Эксперимент был проведён на 240 крысах – самцах линии Вистар возрастом 2 месяца, с массой тела 200–220 г, которые содержались в условиях вивария в осенне-зимний период и получали стандартный пищевой рацион. Для решения поставленных задач животные были разделены на 8 групп, по 30 животных в каждой. Первая группа – здоровые, интактные крысы, которые служили биологическим контролем. Во второй–пятой группах моделировалась субхроническая интоксикация. Животные получали пестицид тирам вместе с гранулированным кормом 1 раз в день утром в дозе $1/50 LD_{50}$ на протяжении 4 недель. Забор образцов крови производился на 7, 14, 21 и 28 сут, соответственно. Животные шестой группы получали пестицид тирам вместе с пищей 1 раз в день в дозе $1/50 LD_{50}$ (8 мг/кг) на протяжении 28 дней, после чего животные были переведены на стандартный пищевой рацион. В седьмой группе моделировалась интоксикация на протяжении 28 сут, с последующим применением растительного антиоксиданта – витамина Е в дозе 8,58 мг/кг, а в 8 группе использовался антиоксидант расторопша в дозе 13,74 мг/кг в течение 4 недель. Дозировку витамина Е и расторопши рассчитывали для крыс массой тела 200 г [15].

Расчёт дозы препарата тирам выполнялся, исходя из токсикологических данных: LD₅₀ для крыс составляет 400 мг/кг. В связи с тем, что в эксперименте использовались дозы 1/50 LD₅₀, то после расчёта доза для экспериментальных крыс-самцов составила 8 мг/кг [15].

Материалом настоящего исследования послужила плазма крови экспериментального животного. Исследования проводили с соблюдением принципов, изложенных в Конвенции по защите позвоночных животных, используемых для экспериментальных и других целей (г. Страсбург, Франция, 1986). Забой осуществляли декапитацией животных под лёгким эфирным наркозом.

Метод определения общей антиоксидантной активности (ОАА) основан на способности антиоксидантов ингибировать окисление 2,2'-азино-бис-[3-этилбензтиазолина сульфоната] (ABTS) до ABTS**+ метмиоглобином, с последующим анализом на микропланшетном ридере Varioscan Flash «Thermo Fisher Scientific» (USA) при длине волны 450 нм.

Для определения реактивных форм кислорода (ROS) использовали флюориметрический метод с введением флюоресцентной метки DCF и последующим анализом на микропланшетном ридере Varioscan Flash «Thermo Fisher Scientific» (USA) при длине волны 480 нм.

Определение количественного содержания GSH и 8-OHdG основано на конкурентном методе иммуноферментного анализа (ИФА). Конкурентная реакция происходит с меченым биотином и сорбированными антителами. Затем авидин, конъюгированный с пероксидазой хрена (HRP), добавляли в каждую лунку планшета и проводили инкубацию с помощью микропланшетного ридера Varioscan Flash «Thermo Fisher Scientific» (USA) при длине волны 450 нм.

Статистический анализ. Использовали методы стандартной статистики: среднее значение, стандартная ошибка, стандартное отклонение, дисперсия. Для проверки статистических гипотез использовали критерий Стьюдента (*t*). Пороговый уровень статистической значимости принимали равным 0,05.

Результаты и обсуждение

В приведённой ниже таблице представлены результаты, в которых отражены значения GSH, 8-OHdG, ROS, ОАА (табл.).

Применение ТМТД привело к снижению показателя GSH на протяжении всего периода

субхронической интоксикации. Максимальные изменения были отмечены на 28 сут интоксикации тирамом – активность восстановленного глутатиона снизилась на 62,0% по сравнению с контролем. Переход животных к стандартному рациону, а также применение расторопши привело к изменению исследуемого показателя в сторону контрольных цифр. Таким образом, произошло увеличение на 37,6 и на 58,8%, соответственно, по отношению к группе 5. Однако контрольные значения GSH достигнуты не были. Применение витамина Е восстанавливало GSH до контрольных значений.

Противоположные результаты отмечали при исследовании 8-OHdG. На протяжении всего периода моделирования субхронической интоксикации содержание 8-OHdG увеличивалось на 8,7; 19,7; 25,6% и достигло максимальных значений на 28 сут субхронической интоксикации, что выше контрольных значений на 28,7%. При переходе на стандартный рацион наблюдалось незначительное восстановление показателя. С другой стороны, применение растительного антиоксиданта – витамина Е, а также применение расторопши привело к полному восстановлению уровня 8-OHdG.

Максимальное значение свободных радикалов отмечалось на 28 сут субхронической интоксикации и составило 0,85±0,08 мкмоль/л. Переход к стандартному пищевому рациону после проведения субхронической пестицидной интоксикации привело к незначительному снижению показателя по отношению к контрольным значениям. Использование витамина Е и расторопши изменило значения показателя на 203,6 и на 183,3%, соответственно, по отношению к группе интоксикации на 28 сут. Однако контрольные значения при применении в качестве антиоксидантных препаратов, расторопши и витамина Е, достигнуты не были.

Показатель ОАА крови снижался на протяжении всего периода интоксикации и значительно отличался от контрольных цифр. Во всех группах интоксикации отмечалось снижение на 9,2; 18,9; 30,4 и 39,3%, соответственно по сравнению с контролем. Переход на стандартный рацион привёл к незначительному увеличению ОАА по сравнению с контрольным значением. Применение расторопши привело к значительному восстановлению ОАА (*p*<0,05), однако восстановления до уровня контрольных значений достигнуто не было. Применение витамина Е

Таблица / Table

Влияние тирама на значения показателей глутатиона восстановленного (GSH), 8-оксо-2'-дезоксигуанозин (8-OHdG), реактивных форм кислорода (ROS) и общей антиоксидантной активности (ОАА) / The effect of thiram on reduced glutathione (GSH), 8-oxo-2'-deoxyguanosine (8-OHdG), reactive oxygen species (ROS) and total antioxidant activity (TAA) values

Группа / Groups	GSH, мкг/мл µg/mL	8-OHdG, мкг/мл µg/mL	ROS, мкмоль/л µmol/L	ОАА ТАА, ммоль/л mmol/L
1. Контроль 1. Control	148±14	180±19	0,30±0,02	66±8
2. Интоксикация 7 сут. 2. Intoxication 7 days	90±9 ^c	196±21	0,5±0,1 ^c	60±6
3. Интоксикация 14 сут. 3. Intoxication 14 days	82±8 ^c	216±22	0,6±0,1 ^c	54±7
4. Интоксикация 21 сут. 4. Intoxication 21 days	61±6 ^c	226±25	0,7±0,1 ^c	46±5 ^a
5. Интоксикация 28 сут. 5. Intoxication 28 days	56±7 ^c	232±23	0,9±0,1 ^c	40±4 ^b
6. Интоксикация+обычная еда 6. Intoxication+regular food	90±9 ^{c,d}	216±22	0,6±0,1 ^{c,f}	48±5
7. Интоксикация+витамин Е 7. Intoxication+vitamin E	153±15 ^{c,f}	115±12 ^{c,f}	0,30±0,02 ^{c,f}	66±7 ^{a,d}
8. Интоксикация+расторопша 8. Intoxication+milk thistle	137±14 ^{b,f}	175±18	0,30±0,03 ^{c,f}	64±7 ^d

Примечание: достоверность различий: a – p<0,05 по сравнению с группой 1; b – p<0,01 по сравнению с группой 1; c – p<0,001 по сравнению с группой 1; d – p<0,01 по сравнению с группой 5; f – p<0,001 по сравнению с группой 5.

Note: reliability of differences: a – p<0.05 compared with the group 1; b – p<0.01 compared with the group 1; c – p<0.001 compared with the group 1; d – p<0.01 compared with the group 5; f – p<0.001 compared with the group 5.

способствовало полному восстановлению исследуемого показателя.

В настоящее время доказано, что дисбаланс прооксидантов и антиоксидантов является следствием развития окислительного стресса в организме [13–18]. Нами показано, что поступление фунгицидного препарата тирам на протяжении 28 сут приводит к увеличению содержания уровня ROS и снижению GSH, а также к угнетению ОАА (p<0,05). Реактивные формы кислорода инициируют усиление эффектов оксидативного стресса за счёт повреждения ДНК [19]. В подтверждение этого, нами было отмечено увеличение уровня 8-OHdG во время моделирования субхронической интоксикации ТМДТ. Группой учёных из Китая было также показано, что экспрессия 8-OHdG заметно увеличилась после интоксикации паракватом. Это подтверждает, что чрезмерное производство ROS, в особенности ОН-радикала, приводит к окислительному повреждению ДНК и при использовании других пестицидных препаратов [20]. Другая группа учёных в своём исследовании также отметила, что действие формальдегида отразилось на уровне 8-OHdG и привело к его увеличению [21].

Активные формы кислорода являются побочным продуктом внутриклеточного метаболического пути [9]. Окислительный стресс считается одним из важнейших механизмов, лежащих в основе угнетения синтеза GSH [22]. Полученные нами результаты схожи с результатом работы [23], в которой исследованы метаболические эффекты действия метанола и формальдегида на организм крыс, а также работы, в которой изучено действие тирама в дозе 150 µM на фибробласты китайских хомячков [24, 25].

Заключение

В исследовании нами показано, что увеличение количества активных форм кислорода приводит к нарушению окислительно-восстановительного баланса клетки и, как следствие, снижению уровня ОАА. Нами была выдвинута гипотеза, что изменение окислительного статуса клетки под действием пестицида тирам можно восстановить с помощью перехода на стандартный пищевой рацион, а также используя витамин Е и расторопшу в качестве растительного антиоксиданта. Однако переход к обычной еде незначительно

изменил биохимический дисбаланс, в отличие от коррекции с применением витамина Е, что подтверждает его высокие антиоксидантные свойства. Применение расторопши также способствовало восстановлению изучаемых показателей, но контрольные значения в данной группе коррекции достигнуты не были. Результаты настоящего исследования могут быть использованы при составлении антиоксидантной терапии для купирования последствий, связанных с окислительным стрессом.

Литература

1. Thiram // Occupational exposures in insecticide application, and some pesticides. V. 53. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 1991. P. 403–422.
2. Grosicka E., Sadurska B., Szumiło M., Grzela T., Lazarczyk P., Niderla-Bielińska J., Rahden-Staroń I. Effect of glutathione depletion on apoptosis induced by thiram in Chinese hamster fibroblasts // *Int. Immunopharmacol.* 2005. V. 5. No. 13–14. P. 1945–1956. doi: 10.1016/j.intimp.2005.06.017
3. Cereser C., Boget S., Parvaz P., Revol A. Thiram-induced cytotoxicity is accompanied by a rapid and drastic oxidation of reduced glutathione with consecutive lipid peroxidation and cell death // *Toxicology.* 2001. V. 163. No. 2–3. P. 153–162. doi: 10.1016/s0300-483x(01)00401-2
4. Pastore A., Federici G., Bertini E., Piemonte F. Analysis of glutathione: implication in redox and detoxification // *Clin. Chim. Acta.* 2003. V. 333. No. 1. P. 19–39. doi: 10.1016/s0009-8981(03)00200-6
5. Королев В.А., Ляшев Ю.Д., Грибач И.В., Кирищева Н.Е. Изменение прооксидантно-антиоксидантного баланса при хронической интоксикации банколом и эффективность профилактических мероприятий с применением мексидола // *Курский научно-практический вестник «Человек и его здоровье».* 2014. № 2. С. 19–22.
6. Deponte M. Glutathione catalysis and the reaction mechanisms of glutathione-dependent enzymes // *Biochim. Biophys. Acta.* 2013. V. 1830. No. 5. P. 3217–3266. doi: 10.1016/j.bbagen.2012.09.018
7. Калинина Е.В., Чернов Н.Н., Новичкова М.Д. Роль глутатиона, глутатиотрансферазы и глутаредоксина в регуляции редокс-зависимых процессов // *Успехи биологической химии.* 2014. Т. 54. С. 299–348.
8. Невредимова Т.С., Мармий Н.В., Есипов Д.С., Есипова О.В., Швец В.И. 8-оксо-2'-дезоксигуанозин – биомаркер окислительного стресса // *Тонкие химические технологии.* 2014. Т. 9. № 5. С. 3–10.
9. Klaunig J.E., Kamendulis L.M., Hocevar B.A. Oxidative stress and oxidative damage in carcinogenesis // *Toxicol. Pathol.* 2010. V. 38. No. 1. P. 96–109. doi: 10.1177/0192623309356453
10. Wu L.L., Chiou C.C., Chang P.Y., Wu J.T. Urinary 8-OHdG: A marker of oxidative stress to DNA and a risk factor for cancer, atherosclerosis and diabetics // *Clin. Chim. Acta.* 2004. V. 339. No. 1–2. P. 1–9. doi: 10.1016/j.cccn.2003.09.010
11. Клебанов Г.И., Теселкин Ю.О., Бабенкова И.В., Любичкий О.Б., Владимиров Ю.А. Антиоксидантная активность сыворотки крови // *Вестн. РАМН.* 1999. Т. 99. № 2. С. 15–22.
12. Долгарева С.А., Сиделева Е.Н., Бушмина О.Н. Фармакологическая коррекция нарушений, вызванных развитием оксидантного стресса в условиях экспериментального острого деструктивного панкреатита на фоне хронической алкогольной интоксикации // *Innova.* 2017. № 4 (9). С. 27–29. doi: 10.21626/innova/2017.4/05
13. Zhang J., Perry G., Smith M.A., Robertson D., Olson S.J., Graham D.G., Montine T.J. Parkinson's disease is associated with oxidative damage to cytoplasmic DNA and RNA in substantia nigra neurons // *Am. J. Pathol.* 1999. V. 154. No. 5. P. 1423–1429. doi: 10.1016/S0002-9440(10)65396-5
14. Battisti V., Maders L.D., Bagatini M.D., Reetz L.G., Chiesa J., Battisti I.E., Gonçalves J.F., Duarte M.M., Schetinger M.R., Morsch V.M. Oxidative stress and antioxidant status in prostate cancer patients: relation to Gleason score, treatment and bone metastasis // *Biomed. Pharmacother.* 2011. V. 65. No. 7. P. 516–524. doi: 10.1016/j.biopha.2011.06.003
15. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ / Под общ. ред. П.У. Хабриева. М.: Медицина, 2005. 832 с.
16. Arioiz D.T., Camuzcuoglu H., Toy H., Kurt S., Celik H., Aksoy N. Serum prolidase activity and oxidative status in patients with stage I endometrial cancer // *Int. J. Gynecol. Cancer.* 2009. V. 19. No. 7. P. 1244–1247. doi: 10.1111/IGC.0b013e3181af711e
17. Patel J.B., Shah F.D., Shukla S.N., Shah P.M., Patel P.S. Role of nitric oxide and antioxidant enzymes in the pathogenesis of oral cancer // *J. Cancer Res. Ther.* 2009. V. 5. No. 4. P. 247–253. doi: 10.4103/0973-1482.59898
18. Bhagat S.S., Ghone R.A., Suryakar A.N., Hundekar P.S. Lipid peroxidation and antioxidant vitamin status in colorectal cancer patients // *Indian J. Physiol. Pharmacol.* 2011. V. 55. No. 1. P. 72–76.
19. Beevi S.S., Rasheed A.M., Geetha A. Evaluation of oxidative stress and nitric oxide levels in patients with oral cavity cancer // *Jpn. J. Clin. Oncol.* 2004. V. 34. No. 7. P. 379–385. doi: 10.1093/jjco/hyh058
20. Zhang H.L., Liu Y.F., Luo X.R., Tan W.H., Huang L. Saturated hydrogen saline protects rats from acute lung injury induced by paraquat // *World J. Emerg. Med.* 2011. V. 2. No. 2. P. 149–153. doi: 10.5847/wjem.j.1920-8642.2011.02.013
21. Ciftci G., Aksoy A., Cenesiz S., Sogut M.U., Yarim G.F., Nisbet C., Guvenc D., Ertekin A. Therapeutic role of curcumin in oxidative DNA damage caused by formaldehyde // *Microsc. Res. Tech.* 2015. V. 78. No. 5. P. 391–395. doi: 10.1002/jemt.22485

22. Michiels C., Raes M., Toussaint O., Remacle J. Importance of Se-glutathione peroxidase, catalase and Cu/Zn-SOD for cell survival against oxidative stress // *Free Radic. Biol. Med.* 1994. V. 17. No. 3. P. 235–248. doi: 10.1016/0891-5849(94)90079-5

23. MacAllister S.L., Choi J., Dedina L., O'Brien P.J. Metabolic mechanisms of methanol/formaldehyde in isolated rat hepatocytes: carbonyl-metabolizing enzymes versus oxidative stress // *Chem. Biol. Interact.* 2011. V. 191. No. 1–3. P. 308–314. doi: 10.1016/j.cbi.2011.01.017

24. Тутельян А.В., Клебанов Г.И., Ильина С.Е., Любичский О.Б. Сравнительная оценка антиоксидантных свойств иммунорегуляторных препаратов // *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины.* 2003. Т. 136. № 8. С. 179–183.

25. Ibuki F.K., Bergamaschi C.T., da Silva Pedrosa M., Nogueira F.N. Effect of vitamin C and E on oxidative stress and antioxidant system in the salivary glands of STZ-induced diabetic rats // *Arch. Oral Biol.* 2020. V. 116. Article No. 104765. doi: 10.1016/j.archoralbio.2020.104765

References

1. Thiram // *Occupational exposures in insecticide application, and some pesticides.* V. 53. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 1991. P. 403–422.

2. Grosicka E., Sadurska B., Szumiło M., Grzela T., Łazarczyk P., Niderla-Bielińska J., Rahden-Staroń I. Effect of glutathione depletion on apoptosis induced by thiram in Chinese hamster fibroblasts // *Int. Immunopharmacol.* 2005. V. 5. No. 13–14. P. 1945–1956. doi: 10.1016/j.intimp.2005.06.017

3. Cereser C., Boget S., Parvaz P., Revol A. Thiram-induced cytotoxicity is accompanied by a rapid and drastic oxidation of reduced glutathione with consecutive lipid peroxidation and cell death // *Toxicology.* 2001. V. 163. No. 2–3. P. 153–162. doi: 10.1016/s0300-483x(01)00401-2

4. Pastore A., Federici G., Bertini E., Piemonte F. Analysis of glutathione: Implication in redox and detoxification // *Clin. Chim. Acta.* 2003. V. 333. No. 1. P. 19–39. doi: 10.1016/s0009-8981(03)00200-6

5. Korolev V.A., Lyashev Yu.D., Gribach I.V., Kirishcheva N.E. Changing prooxidant-antioxidant balance in chronic intoxication with bankcol and the effectiveness of preventive measures with the use of Mexidol // *Kurskiy nauchno-prakticheskiy vestnik "Chelovek i ego zdorov'e".* 2014. No. 2. P. 19–22 (in Russian).

6. Deponte M. Glutathione catalysis and the reaction mechanisms of glutathione-dependent enzymes // *Biochim. Biophys. Acta.* 2013. V. 1830. No. 5. P. 3217–3266. doi: 10.1016/j.bbagen.2012.09.018

7. Kalinina E.V., Chernov N.N., Novichkova M.D. Role of glutathione, glutathione transferase and glutaredoxin in the regulation of redox-dependent processes // *Uspekhi biologicheskoy khimii.* 2014. No. 54. P. 299–348 (in Russian).

8. Nevredimova T.S., Marmiy N.V., Esipov D.S., Esipova O.V., Shvets V.I. 8-oxo-2'-deoxyguanosine – biomarker of the oxidative stress // *Fine Chemical Technologies.* 2014. V. 9. No. 5. P. 3–10 (in Russian).

9. Klaunig J.E., Kamendulis L.M., Hocevar B.A. Oxidative stress and oxidative damage in carcinogenesis // *Toxicol. Pathol.* 2010. V. 38. No. 1. P. 96–109. doi: 10.1177/0192623309356453

10. Wu L.L., Chiou C.C., Chang P.Y., Wu J.T. Urinary 8-OHdG: A marker of oxidative stress to DNA and a risk factor for cancer, atherosclerosis and diabetics // *Clin. Chim. Acta.* 2004. V. 339. No. 1–2. P. 1–9. doi: 10.1016/j.cccn.2003.09.010

11. Klebanov G.I., Teselkin Yu.O., Babenkova I.V., Lyubitskiy O.B., Vladimirov Yu.A. Serum antioxidant activity // *Vestnik RAMN.* 1999. V. 99. No. 2. P. 15–22 (in Russian).

12. Dolgareva S.A., Sideleva E.N., Bushmina O.N. Pharmacological correction of violations, caused by the development of oxidant stress in the conditions of experimental acute destructive pancreatitis on the background chronic alcohol intoxication // *Innova.* 2017. No. 4 (9). P. 27–29 (in Russian). doi: 10.21626/innova/2017.4/05

13. Zhang J., Perry G., Smith M.A., Robertson D., Olson S.J., Graham D.G., Montine T.J. Parkinson's disease is associated with oxidative damage to cytoplasmic DNA and RNA in substantia nigra neurons // *Am. J. Pathol.* 1999. V. 154. No. 5. P. 1423–1429. doi: 10.1016/S0002-9440(10)65396-5

14. Battisti V., Maders L.D., Bagatini M.D., Reetz L.G., Chiesa J., Battisti I.E., Gonçalves J.F., Duarte M.M., Schetinger M.R., Morsch V.M. Oxidative stress and antioxidant status in prostate cancer patients: relation to Gleason score, treatment and bone metastasis // *Biomed. Pharmacother.* 2011. V. 65. No. 7. P. 516–524. doi: 10.1016/j.biopha.2011.06.003

15. Guidelines for the experimental (preclinical) study of new pharmacological substances / Ed. R.U. Khabriev. Moskva: Meditsina, 2005. 832 p. (in Russian).

16. Arioz D.T., Camuzcuoglu H., Toy H., Kurt S., Celik H., Aksoy N. Serum prolidase activity and oxidative status in patients with stage I endometrial cancer // *Int. J. Gynecol. Cancer.* 2009. V. 19. No. 7. P. 1244–1247. doi: 10.1111/IGC.0b013e3181af711e

17. Patel J.B., Shah F.D., Shukla S.N., Shah P.M., Patel P.S. Role of nitric oxide and antioxidant enzymes in the pathogenesis of oral cancer // *J. Cancer Res. Ther.* 2009. V. 5. No. 4. P. 247–253. doi: 10.4103/0973-1482.59898

18. Bhagat S.S., Ghone R.A., Suryakar A.N., Hunderkar P.S. Lipid peroxidation and antioxidant vitamin status in colorectal cancer patients // *Indian J. Physiol. Pharmacol.* 2011. V. 55. No. 1. P. 72–76.

19. Beevi S.S., Rasheed A.M., Geetha A. Evaluation of oxidative stress and nitric oxide levels in patients with oral cavity cancer // *Jpn. J. Clin. Oncol.* 2004. V. 34. No. 7. P. 379–385. doi: 10.1093/jjco/hyh058

20. Zhang H.L., Liu Y.F., Luo X.R., Tan W.H., Huang L. Saturated hydrogen saline protects rats from acute lung injury induced by paraquat // *World J. Emerg. Med.* 2011. V. 2. No. 2. P. 149–153. doi: 10.5847/wjem.j.1920-8642.2011.02.013
21. Ciftci G., Aksoy A., Cenesiz S., Sogut M.U., Yarim G.F., Nisbet C., Guvenc D., Ertekin A. Therapeutic role of curcumin in oxidative DNA damage caused by formaldehyde // *Microsc. Res. Tech.* 2015. V. 78. No. 5. P. 391–395. doi: 10.1002/jemt.22485
22. Michiels C., Raes M., Toussaint O., Remacle J. Importance of Se-glutathione peroxidase, catalase and Cu/Zn-SOD for cell survival against oxidative stress // *Free Radic. Biol. Med.* 1994. V. 17. No. 3. P. 235–248. doi: 10.1016/0891-5849(94)90079-5
23. MacAllister S.L., Choi J., Dedina L., O'Brien P.J. Metabolic mechanisms of methanol/formaldehyde in isolated rat hepatocytes: carbonyl-metabolizing enzymes versus oxidative stress // *Chem. Biol. Interact.* 2011. V. 191. No. 1–3. P. 308–314. doi: 10.1016/j.cbi.2011.01.017
24. Tutel'yan A.V., Klebanov G.I., Il'ina S.E., Lyubitskii O.B. Comparative study of antioxidant properties of immunoregulatory peptides // *Bulletin of experimental biology and medicine.* 2003. V. 136. No. 8. P. 179–183 (in Russian).
25. Ibuki F.K., Bergamaschi C.T., da Silva Pedrosa M., Nogueira F.N. Effect of vitamin C and E on oxidative stress and antioxidant system in the salivary glands of STZ-induced diabetic rats // *Arch. Oral Biol.* 2020. V. 116. Article No. 104765. doi: 10.1016/j.archoralbio.2020.104765

Репрезентативность показателей обилия мелких млекопитающих при оценке плотности их популяций

© 2025. В. А. Нестеренко, д. б. н., в. н. с.,
И. Н. Шереметьева, к. б. н., заведующий лабораторией,
И. С. Шереметьев, д. б. н., с. н. с.,
ФНЦ биоразнообразия ДВО РАН,
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159,
e-mail: vanester@mail.ru

Численность и плотность, как основные критерии для выяснения размера популяции вида и определения его статуса, имеют решающее значение в изучении дикой природы. Осуществлён критический анализ существующих традиционных методов учёта обилия мелких млекопитающих. В 2023–2024 гг. проведено тестирование полученных стандартными методами отлова показателей относительной численности трёх фоновых видов грызунов и землероек лесостепной зоны Приморского края с целью выяснения их репрезентативности при оценке популяционной плотности. Показано, что даже близкие по принципу отлова методы имеют свою специфику и не могут заменять друг друга в мониторинговых исследованиях. Соотношение между показателями относительной численности и плотности мелких млекопитающих различается не только у разных видов, но и на разных стадиях популяционной динамики каждого вида. Сравнение данных учёта на площадках полного вылова с показателями, выведенными с помощью полученных косвенным способом переводных коэффициентов, выявило их несоответствие реальным параметрам плотности. Однако и коэффициенты прямого пересчёта относительной и абсолютной численности мало пригодны для корректной оценки плотности большинства видов грызунов и землероек.

Ключевые слова: мелкие млекопитающие, методика отлова, канавки, заборчики, относительная численность, плотность.

Representativeness of small mammal abundance indicators in assessing their population density

© 2025. V. A. Nesterenko ORCID: 0000-0002-3677-8805*
I. N. Sheremetyeva ORCID: 0000-0003-3465-9009*
I. S. Sheremetyev ORCID: 0000-0001-7046-6453*
Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity FEB RAS,
159, Stoletiya Vladivostoka Ave., Vladivostok, Russia, 690022,
e-mail: vanester@mail.ru

The abundance and density, as the main criteria for determining the population size of a species, are of crucial importance in wildlife studies. We tested the relative abundance indicators of common rodent and shrew species obtained by standard trapping methods to determine their representativeness in assessing population density. Four stations with a complete capture site, a fence, and a ditch at each one were set up in different habitats in the forest-steppe zone of Primorsky Krai in 2023–2024. The most abundant species used for the analysis were *Apodemus agrarius*, *Micromys minutus* and *Crocidura lasiura*. We found that even methods close in trapping principle have their own specificity and cannot replace each other in monitoring studies. When comparing the abundance indicators of common species obtained by capture method using ditches and fences, the Spearman's correlation coefficient did not reach statistically significant values. The abundance of the *Crocidura lasiura* in different types of habitats was more than twice as high in ditches compared to fences according to the capture data. To replace labor-intensive methods of determining the small mammal density, a recalculation was created using conversion factors. We found out that the ratio between the indicators of relative abundance and density of small mammals differs not only for different species, but also at different stages of the population dynamics of each species. Comparison of the counting data at complete capture sampling sites with those obtained using indirectly obtained conversion coefficients showed their inconsistency with the actual density parameters. However, direct conversion factors of relative abundance and density are also not suitable for accurately assessing of density of most species of rodents and shrews.

Keywords: small mammals, capture method, ditch with pitfalls, trap fences, relative abundance, density.

Оценка обилия животных, выраженная количеством особей какого-либо вида на единицу учёта или площади, является одним из центральных вопросов экологии [1] и имеет решающее значение в изучении дикой природы как интегральный показатель, отражающий сбалансированность популяционных процессов рождаемости, смертности и расселения [2]. Численность – основной критерий для выяснения размера популяции вида и определения его статуса [3], а плотность лежит в основе нашего представления о движении энергии и веществ в экосистемах [4, 5]. Наземные млекопитающие по всему миру находятся в центре программ мониторинга биоразнообразия [6], которые должны давать достоверные количественные показатели, необходимые для разработки алгоритмов управления популяциями и проведения надёжных оценок природоохранных действий [7, 8]. Поскольку численность и плотность – это фундаментальные экологические параметры, то главной задачей является их измерение, а сделать это по-прежнему трудно [9]. Для крупных млекопитающих разработаны эффективные методы, основанные на подсчёте следов [6, 10] и видеорегистрации [11], хотя и в этих случаях определение плотности группировок многих видов сталкивается со статистическими и логистическими препятствиями [9]. Что касается мелких млекопитающих, популяционные показатели которых входят в число главных параметров экологического мониторинга особо охраняемых территорий [12–14] и биомониторинга природных очагов инфекций [15], то здесь исследователи сталкиваются с ещё большими методическими трудностями. Выяснение значений численности и плотности популяций грызунов и землероек лишь кажется обманчиво простой задачей: методы, которые работают в одних ситуациях, бесполезны в других [3, 16, 17]. Точность полученных данных зависит, конечно, от решения исследователя о том, какие способы учёта использовать, но сам факт их разнообразия [17–20] осложняет сравнительную оценку данных по обилию животных, полученную разными методами. Отлов линиями давилок даже для грызунов эффективен лишь при учёте ограниченного количества видов [14, 19], и для большинства исследовательских программ по изучению мелких млекопитающих основными остаются отловы с помощью канавок и заборчиков. Избегая трудоёмких методик выяснения абсолютной численности на огороженных площадях, специалисты используют

косвенные оценки, придумывая способы пересчёта данных по относительной численности в показатели плотности. В настоящей статье проведено сравнение полученных стандартными методами отлова количественных показателей обилия фоновых видов мелких млекопитающих лесостепной зоны Приморского края с целью выяснения их репрезентативности при оценке популяционной плотности.

Объекты и методы исследований

Исследования проводили в лесостепной зоне Приморского края (окр. с. Хороль; 44°24'58" с. ш., 131°59'17" в. д.). Отлов мелких млекопитающих осуществлялся в июне и сентябре 2023–2024 гг.

Всего было заложено четыре станции, на трёх из которых установили площадку полного вылова, заборчик и канавку, а на одной – только площадку. Первая станция расположена на разнотравном лугу (луг), вторая – в дубово-осиновом лесу (лес), третья – на поляне на границе леса и примыкающего к озеру переувлажнённого луга (поляна). Ещё одна площадка была заложена на экотоне разнотравного луга и дубово-осинового лесопедецевого леса (экотон).

Мы устанавливали 20-метровые канавки с двумя конусами, расположенными в 5 м от концов траншеи и 25-метровые заборчики с тремя конусами, из которых крайние вкапывали в 2,5 м от обоих концов [17, 19].

Площадки полного вылова были квадратными площадью 0,1 га [21] со стороной примерно 31,5 м. Суммарно внутри площадки вкапывали 16 конусов: 4 угловых, 8 – по внутреннему периметру на равном расстоянии друг от друга и 4 – на расстоянии 10 м друг от друга в центре площадки. Установку каждой площадки выполняли 5–6 ч в течение одного дня. Отлов производили до полного вылова всех мелких млекопитающих, а закрытие площадки осуществляли на следующий день после дня с нулевым уловом. В качестве ловчих элементов мы использовали полиэтиленовые конусы, для изготовления которых идеально подходят кондитерские мешки (50×25 см) с проволочными кольцами, закреплёнными в горловине канцелярскими скрепками. После окончания учётной сессии все ловчие установки мы полностью демонтировали и восстанавливали на этих же местах в начале следующего рабочего периода.

За период исследований было отловлено 88 особей 6 видов землероек, фоновым из ко-

торых была белозубка уссурийская (*Crocidura lasiura*) и 243 особи 6 видов грызунов, преобладающими из которых оказались мышь полевая (*Apodemus agrarius*) и мышь-малютка (*Micromys minutus*).

Для расчёта относительной численности мелких млекопитающих полученные данные пересчитывали на 100 конусо-суток (ос./100 к.-с.), а плотность животных выражали в особях на 1 га (ос./га). Коэффициенты для перевода показателей относительной численности в плотность [22, 23] получены прямым пересчётом N/p , где N – относительная численность вида, а p – плотность его группировок. Индекс доминирования (I_d , %) рассчитывали, как отношение числа особей каждого вида к общему числу всех особей внутри сообщества грызунов и таксоцена землероек. Анализ корреляционной связи осуществляли с помощью коэффициента Спирмена (r_s) с уровнем достоверности $p < 0,05$ для всех показателей. Статистическая обработка данных была выполнена с использованием программ Statistica 13.

Результаты и обсуждение

Среди шести видов грызунов в районе исследований в 2023 г. преобладала полевая мышь ($I_d = 43,9\%$), а содоминантами выступали красно-серая полёвка (26,3%) и мышь-малютка (19,2%). В таксоцене землероек положение абсолютного доминанта ($I_d = 77\%$) занимала уссурийская бурозубка. В 2024 г. доминантом среди землероек осталась уссурийская белозубка, а среди грызунов превалировала мышь-малютка. Данные показателей плотности и относительной численности

фоновых видов мелких млекопитающих представлены в таблице.

Анализ данных показал, что уловистость с применением заборчиков и в канавки сопоставима, но не равнозначна. При сравнении количественных показателей для отловленных этими двумя методами всех мелких млекопитающих (рис. 1А) коэффициент корреляции Спирмена не достигал статистически значимой величины ($r_s = 0,58$), а для землероек составлял всего 0,13. Ещё более существенными были различия при сравнении уловистости отдельных видов. Для уссурийской белозубки в 2023 г. в разных типах местообитаний показатели численности по данным отловов в канавки были выше таковых при отлове с применением заборчиков в 1,5–2,2 раза, а на поляне численность белозубок при отлове с заборчиками превысила осенью 50 ос./100 к.-с. при отсутствии этих землероек в уловах канавками (табл.). Численность полевой мыши суммарно была в 1,5 раза выше при отловах канавками, но в разных местообитаниях различия превышали 3-кратную величину, и в ряде случаев численность по данным отловов с заборчиками была больше, чем в канавки (табл.). Численность мыши-малютки при отлове в канавки и с заборчиками достоверно коррелировала ($r_s = 0,86$) суммарно, но также существенно различалась по местообитаниям и по годам. При сравнении данных по относительной и абсолютной численности корреляция отсутствовала.

На основе данных абсолютного и относительного учёта фоновых видов мелких млекопитающих разными методами мы рассчитали коэффициенты для перевода показателей

Таблица / Table

Плотность (p , ос./га) фоновых видов грызунов и землероек и их относительная численность (ос./100 к.-с.)
Density (p , ind./ha) of common species of rodents and shrews and their relative abundance (ind./100 c.-d.)

Вид Species	Лес / Forest			Луг / Meadow			Поляна / Glade			Экотон Ecotone
	p	1	2	p	1	2	p	1	2	
<i>Craceomys rufocanus</i>	10	5,6	0	0	0	0	0	16,7	25,0	20
	20	11,1	25,0	20	0	0	40	0	0	0
<i>Apodemus agrarius</i>	20	11,1	0	10	0	8,3	40	11,1	8,3	0
	30	0	0	0	22,2	75,0	60	33,3	20,0	110
<i>Micromys minutus</i>	10	0	0	20	0	0	0	5,6	16,7	10
	70/50	0/0	8,3/0	30/10	0/0	12,5/0	50/50	6,7/5,6	30,0/8,3	30/110
<i>Crocidura lasiura</i>	10	0	16,7	0	0	0	0	0	0	0
	10/0	11,1/5,6	25,0/0	80/0	16,7/0	2,0/0	40/10	53,3/0	0/0	10/0

Примечание: 1 – отлов при помощи заборчиков; 2 – отлов в канавки; верхняя строка – июнь 2023 г.; нижняя строка – сентябрь 2023/2024 гг.

Note: 1 – capture in fences; 2 – capture in ditches; top line – June 2023; bottom line – September 2023/2024.

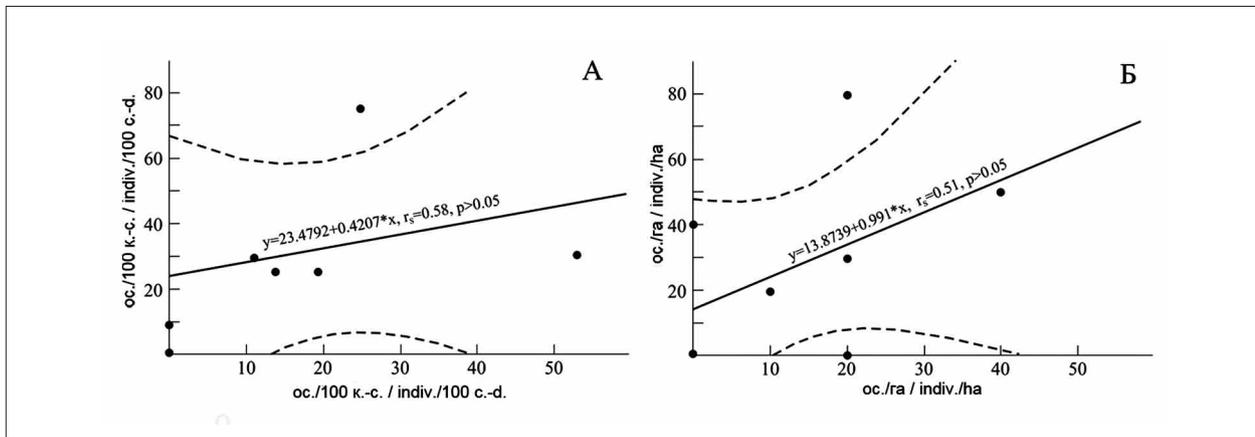


Рис. 1. Линейная регрессия (с 95% интервалом достоверности и коэффициентом Спирмена) показателей: А) относительной численности мелких млекопитающих при отлове в канавках и с заборчиками, Б) плотности *C. rufocanus* и землероек

Fig. 1. Linear regression (with a 95% confidence interval and Spearman's correlation coefficient): А) the relative abundance of small mammals in the ditches and fences, Б) the density of *C. rufocanus* and all shrew species

численности в плотность. Наиболее показательными оказались таковые для всех видов землероек и преобладающей по численности уссурийской белозубки (рис. 2).

В связи с важностью вопроса о соотношении обилия полёвок и землероек, которое используется для выведения перерасчётных коэффициентов, проведено сравнение полученных разными методами отлова показателей численности и плотности этих групп мелких млекопитающих, а также фоновых видов в районе исследований. Полученные значения r_s были статистически не достоверны, варьировали от 0,11 до 0,58, составив в среднем 0,51 (рис. 1Б). Мнения об уловистости мелких млекопитающих с применением заборчиков и канавок неоднозначны: одни считали, что различий между ними почти нет [19, 24], другие склонялись к тому, что уловистость с помощью заборчиков больше [25]. Авторы «полиэтиленовой» модификации заборчиков по результатам сравнительного анализа полевых тестов утверждали, что грызуны отлавливались в заборчики и канавки с близкими показателями, тогда как у землероек уловистость была в 1,8 раза больше именно при отлове с применением заборчиков [26]. Анализ наших данных свидетельствует, что, несмотря на сходство принципа отлова, это разные методики и полученные с их помощью данные можно сравнивать лишь качественно (больше–меньше).

Считается, что в канавки и заборчики отлавливаются преимущественно нерезиденты [20], но это обусловлено, прежде всего, продолжительностью срока их действия

(при работе больше недели отлавливаются в основном расселяющиеся молодые особи), а не спецификой методов. В нашем случае на площадках учёта абсолютной численности преимущественно резидентные особи отлавливались в течение примерно 5 суток. Учитывая, что с применением заборчиков и в канавки осёдлые животные вылавливаются примерно в первые четыре дня [27, 19], мы лимитировали отлов в ловчие установки тем же периодом, за который проводился полный вылов мелких млекопитающих на площадках.

Для замены трудоёмких методик определения абсолютной численности мелких млекопитающих на огороженных площадях были

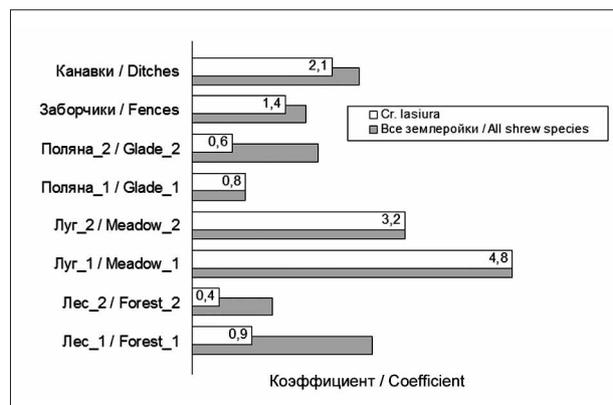


Рис. 2. Переводные коэффициенты, выведенные путём пересчёта относительной численности и плотности *Cr. lasiura* и всех видов землероек (обозначения методов учёта соответствуют таковым в таблице)

Fig. 2. Conversion coefficients derived by recalculating the relative abundance and density of *Cr. lasiura* and all shrew species (the designations of trapping methods correspond to those in Table)

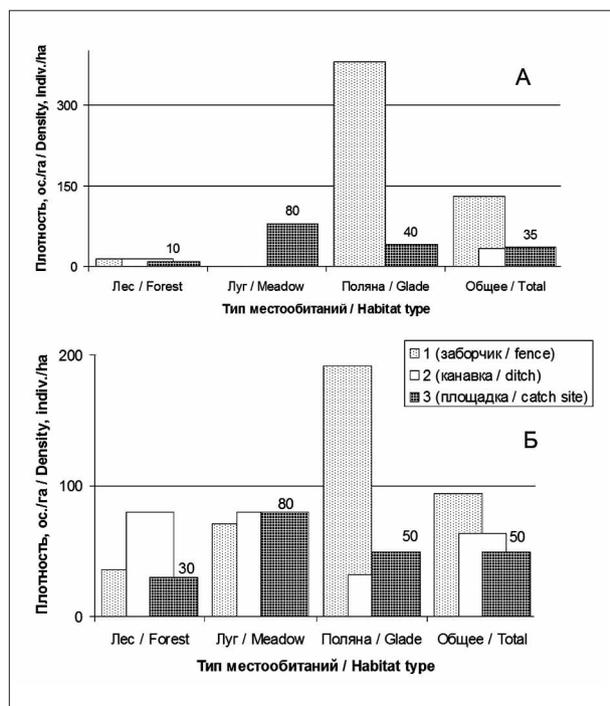


Рис. 3. Показатели плотности по данным отловов различными методами (1, 2) и полученные путём абсолютного учёта (3) и выведенные по формуле Шварца [28] для *Cr. lasiura* (А) и по уравнению Докучаева [29, 30] для всех видов землероек (Б)

придуманы косвенные оценки их плотности. В работе [22] было предложено рассчитывать плотность грызунов и землероек на основе данных относительной численности с помощью переводных коэффициентов. Автор идеи не разделял животных по видам и все «полёвки и мыши» попадали в одну группу, а «землеройки и мышовки» – во вторую [22]. С учётом этого недостатка было предложено устанавливать полученные из соотношения абсолютного учёта и учёта линиями давилок переводные коэффициенты для каждого вида грызунов (например, для полевой мыши – 10) [23]. Для землероек коэффициентов предложено не было, но, как и в изначальной версии, в новой модификации методики «долю участия землероек и лесных мышовок» также предлагалось выводить по отношению к грызунам, хотя теперь только к полёвкам [23].

Используя метод Никифорова-Соколова, в работе [28] рассчитана плотность популяций четырёх видов бурозубок, исходя из уловистости рыжей полёвки *Myodes glareolus* по формуле $S_h = (0,75S_d/V_d) V_h$, где S_h – плотность землероек на гектар, V_h – плотность полёвок

на гектар, S_d – относительная численность землероек в пересчёте на 10 канавко-суток, V_d – относительная численность полёвок в пересчёте на 10 канавко-суток. Пересчёт наших данных по формуле Шварца (рис. 3А) показал, что рассчитанная с её помощью плотность не соответствует реальным её показателям, полученным нами методом абсолютного учёта.

Для оценки продуктивности сообществ землероек Чукотки в работе [29] рассчитана плотность популяции бурозубок (без разделения их на виды) по формуле $y=3,2x$, где y – абсолютная численность бурозубок в экз. на 1 га, а x – их относительная численность в экз. на 100 к.-с. Отметим, что эта формула есть изменённое уравнение регрессии, выведенное из данных, часть из которых была получена на основе алгоритма всё той же методики Никифорова-Соколова, когда вначале с помощью переводных коэффициентов определялась численность полёвок на 1 га, а затем по соотношению отловленных грызунов и землероек устанавливалась плотность популяций последних [30]. Пересчёт наших данных по формуле Докучаева (рис. 3Б) также продемонстрировал несоответствие реальных и расчётных показателей плотности популяций землероек.

Не существует доказательств зависимости между обилием полёвок и землероек, и наши данные однозначно свидетельствуют об отсутствии корреляций между показателями численности и плотности этих групп мелких млекопитающих (рис. 2Б). Даже если оставить за скобками вопрос о соотношении полёвок и землероек, виды и количество которых, кстати, различны в разных регионах, сама методика получения переводных коэффициентов пропорциями условных показателей является умозрительной и не выдерживает критики. Возможно, полученные таким способом «показатели плотности» и были полезны для приблизительной «эпизоотологической оценки природных очагов клещевого энцефалита» [22], но уж точно не годятся для корректной «количественной оценки трофоценологических связей разных видов мелких млекопитающих с другими компонентами экосистемы» [30].

Про соотношение показателей обилия, полученных методом отлова канавками и зборчиками, можно сказать то же, что и про результат сравнения абсолютного учёта и относительного учёта давилками: каких-либо устойчивых соотношений не выявлено [17]. Сравнительное тестирование данных по плотности землероек, полученных нами на огороженных

площадях, с показателями, выведенными путём пересчёта относительной численности и плотности по методу Никифорова-Соколова, показало, что их результаты не сопоставимы. Коэффициенты прямого пересчёта показателей обилия на огороженных площадках при сравнении с таковыми, полученными при отлове в канавки и с заборчиками, также не годятся для корректной оценки плотности фоновых видов мелких млекопитающих. Значение таких коэффициентов для разных видов грызунов и землероек различается в разных типах местообитаний, а также в разные сезоны и годы одного и того же района иногда более чем в 20 раз, а усреднённое значение коэффициента при его применении для определения плотности землероек показало некорректность его использования даже в других локациях Приморского края [31], не говоря уже про другие части ареала.

Заключение

При учёте мелких млекопитающих необходимо сначала определить цель исследования (экологическая экспертиза новой территории, долговременный мониторинг или специализированные экологические исследования). В зависимости от неё необходимо использовать ту или иную методику отлова, каждая из которых имеет свою специфику, и даже такие близкие по способу вылова животных методы, как канавками и с применением заборчиков, не могут заменять друг друга. В случае презентации в публикациях данных по относительной численности необходимо всегда указывать тип ловчих установок, количество в них ловушек/ловчих ёмкостей и сроков отлова.

Соотношение между показателями относительной численности и плотности мелких млекопитающих различается не только у разных видов, но и на разных стадиях популяционной динамики каждого вида. Оно зависит от характера изменений пространственной структуры популяций и используемых местообитаний в разные сезоны, а также структуры сообщества. В нашем исследовании полученные косвенным способом переводные коэффициенты между показателями обилия оказались не обоснованы. Их применение может вести к ошибочным выводам при анализе структуры экологических группировок внутри сообщества и неверной интерпретации биоценотической роли того или иного вида в экосистемах разного уровня. Но и коэффициенты, полученные прямым пересчётом численности

и плотности, не соответствуют реальным показателям обилия на иной фазе популяционного цикла или на другой территории, а если данные по плотности фоновых видов мелких млекопитающих действительно необходимы, целесообразно устанавливать огороженную площадку полного вылова.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 124012200182-1).

Литература

1. Andrewartha H.G., Birch C. The distribution and abundance of animals. Chicago: University of Chicago Press, 1954. 782 p.
2. Шилов И.А. Динамика популяций и популяционные циклы // Структура популяций у млекопитающих / отв. ред. И.А. Шилов. М.: Наука, 1991. С. 151–172.
3. Keeping D., Pelletier R. Animal density and track counts: understanding the nature of observations based on animal movements // PLoS One. 2014. V. 9. No. 5. Article No. e96598. doi: 10.1371/journal.pone.0096598
4. Barnes A.D., Jochum M., Mumme S., Haneda N.F., Farajallah A., Widarto T.H., Brose U. Consequences of tropical land use for multitrophic biodiversity and ecosystem functioning // Nat. Commun. 2014. V. 5. Article No. 5351. doi: 10.1038/ncomms6351
5. McRae L., Deinet S., Freeman R. The diversity-weighted living planet index: Controlling for taxonomic bias in a global biodiversity indicator // PLoS One. 2017. V. 12. No. 1. Article No. e0169156. doi: 10.1371/journal.pone.0169156
6. Esbach M.S. Estimating mammal density from track counts collected by Indigenous Amazonian hunters // Perspect. Ecol. Conserv. 2023. V. 21. No. 3. P. 247–252. doi: 10.1016/j.pecon.2023.07.005
7. Katzner T.E., Ivy J.A.R., Bragin E.A., Milner-Gulland E.J., DeWoody J.A. Conservation implications of inaccurate estimation of cryptic population size // Anim. Conserv. 2011. V. 14. No. 4. P. 328–332. doi: 10.1111/j.1469-1795.2011.00444.x
8. Xue Y., Wang T., Skidmore A.K. Automatic counting of large mammals from very high resolution panchromatic satellite imagery // Remote Sens. 2017. V. 9. Article No. 878. doi: 10.3390/RS9090878
9. Wearn O.R., Bell T.E.M., Bolitho A., Durrant J., Haysom J.K., Nijhawan S., Thorley J., Rowcliffe J.M. Estimating animal density for a community of species using information obtained only from camera-traps // Methods Ecol. Evol. 2022. V. 13. No. 10. P. 2248–2261. doi: 10.1111/2041-210X.13930
10. Stephens P.A., Zaumyslova O. Yu., Miquelle D.G., Myslenkov A.I., Hayward G.D. Estimating population density from indirect sign: track counts and the Formozov–

Malyshev–Pereleshin formula // Anim. Conserv. 2006. V. 9. No. 3. P. 339–348. doi: 10.1111/j.1469-1795.2006.00044.x

11. Gilbert N.A., Clare J.D.J., Stenglein J.L., Zuckerman B. Abundance estimation of unmarked animals based on camera-trap data // Conserv. Biol. 2021. V. 35. No. 1. P. 88–100. doi: 10.1111/cobi.13517

12. Истомин А.В. Мелкие млекопитающие в биомониторинге лесных экосистем: комплексный подход // Вестник ТвГУ. Сер. Биология и экология. 2014. № 4. С. 95–113.

13. Ильяшенко В.Б., Лучникова Е.М., Скалон Н.В. Мелкие млекопитающие как объект биомониторинговых исследований на территории Кемеровской области // Вестник Кемеровского государственного университета. 2015. Т. 3. № 4 (64). С. 25–30.

14. Бобрецов А.В. Методы учёта численности мелких млекопитающих: их особенности и эффективность // Труды Мордовского государственного природного заповедника имени П.Г. Смидовича. 2021. № 28. С. 58–73.

15. Транквилевский Д.В., Царенко В.А., Жуков В.И. Современное состояние эпизоотологического мониторинга за природными очагами инфекций в Российской Федерации // Медицинская паразитология и паразитарные болезни. 2016. № 2. С. 19–24.

16. Caughley G., Sinclair A.R.E. Wildlife ecology and management. Oxford: Blackwell Scientific, 1994. 334 p.

17. Карасёва Е.В., Телицына А.Ю., Жигальский О.А. Методы изучения грызунов в полевых условиях. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 416 с.

18. Barnett A., Dutton J. Expedition field techniques: small mammals (excluding bats). London: Expedition advisory centre: Royal geographical society with the Institute of British Geographers, 1995. 126 p.

19. Шефтель Б.И. Методы учёта численности мелких млекопитающих // Russian Journal of Ecosystem Ecology. 2018. Т. 3. № 3. С. 1–21. doi: 10.21685/2500-0578-2018-3-4

20. Щипанов Н.А. Количественная оценка величины нерезидентной составляющей в локальных популяциях обыкновенной бурозубки (*Sorex araneus*) // Зоологический журнал. 2021. Т. 100. № 8. С. 938–946. doi: 10.31857/S0044513421080110

21. Тимошкина О.А. Методы полевых исследований мелких млекопитающих: методические указания. Красноярск: Красноярский гос. аграрный ун-т, 2012. 20 с.

22. Никифоров Л.П. Опыт абсолютного учёта численности мелких млекопитающих в лесу // Организация и методы учёта птиц и вредных грызунов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 237–243.

23. Соколов Г.А., Швецова В.Я., Балагура Н.Н. Опыт учёта абсолютной численности мелких млекопитающих в лесах Западного Саяна // Экология популяций лесных животных Сибири / Отв. ред. Е.С. Петренко. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1974. С. 77–86.

24. Тупикова Н.В., Заклинская В.А., Евсеева В.С. Учёт численности и массовый отлов мелких млекопитающих при помощи заборчиков // Организация и методы учёта птиц и вредных грызунов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 231–236.

25. Бородин Л.П. Сравнительная оценка эффективности разных методов лова мелких млекопитающих // Труды Мордовского государственного природного заповедника имени П.Г. Смидовича. 1966. № 3. С. 186–202.

26. Охотина М.В., Костенко В.А. Полиэтиленовая плёнка – перспективный материал для изготовления ловчих заборчиков // Фауна и экология наземных позвоночных юга Дальнего Востока СССР / Отв. ред. М. В. Охотина. Владивосток, 1974. С. 193–196.

27. Щипанов Н.А., Куприянова И.Ф. К методике изучения пространственной дифференцировки населения бурозубок // Фауна и экология наземных позвоночных животных / Отв. ред. А.В. Михеев. М.: МГПИ, 1981. С. 73–80.

28. Shvarts E.A., Chernyshev N.V., Popov I.Yu. Do shrews have an impact on soil invertebrates in Eurasian forest? // Ecoscience. 1997. V. 4. P. 158–162. doi: 10.1080/11956860.1997.11682390

29. Докучаев Н.Е. Структура и продуктивность сообществ землероек-бурозубок (Insectivora, Soricidae) Чукотки // Зоологический журнал. 1994. Т. 73. № 9. С. 114–123.

30. Докучаев Н.Е. Экология бурозубок Северо-Восточной Азии. М.: Наука, 1990. 160 с.

31. Нестеренко В.А. Насекомоядные юга Дальнего Востока и их сообщества. Владивосток: Дальнаука, 1999. 173 с.

References

1. Andrewartha H.G., Birch C. The distribution and abundance of animals. Chicago: University of Chicago Press, 1954. 782 p.

2. Shilov I.A. Dynamics of populations and population cycles // Population structure in mammals / Ed. I.A. Shilov. Moskva: Nauka, 1991. P. 151–172 (in Russian).

3. Keeping D., Pelletier R. Animal density and track counts: understanding the nature of observations based on animal movements // PloS One. 2014. V. 9. No. 5. Article No. e96598. doi: 10.1371/journal.pone.0096598

4. Barnes A.D., Jochum M., Mumme S., Haneda N.F., Farajallah A., Widarto T.H., Brose U. Consequences of tropical land use for multitrophic biodiversity and ecosystem functioning // Nat. Commun. 2014. V. 5. Article No. 5351. doi: 10.1038/ncomms6351

5. McRae L., Deinet S., Freeman R. The diversity-weighted living planet index: Controlling for taxonomic bias in a global biodiversity indicator // PLoS One. 2017. V. 12. No. 1. Article No. e0169156. doi: 10.1371/journal.pone.0169156

6. Esbach M.S. Estimating mammal density from track counts collected by Indigenous Amazonian hunters //

- Perspect. Ecol. Conserv. 2023. V. 21. P. 247–252. doi:10.1016/j.pecon.2023.07.005
7. Katzner T.E., Ivy J.A.R., Bragin E.A., Milner-Gulland E.J., DeWoody J.A. Conservation implications of inaccurate estimation of cryptic population size // Anim. Conserv. 2011. V. 14. No. 4. P. 328–332. doi: 10.1111/j.1469-1795.2011.00444.x
8. Xue Y., Wang T., Skidmore A.K. Automatic counting of large mammals from very high resolution panchromatic satellite imagery // Remote Sens. 2017. V. 9. Article No. 878. doi: 10.3390/RS9090878
9. Wearn O.R., Bell T.E.M., Bolitho A., Durrant J., Haysom J.K., Nijhawan S., Thorley J., Rowcliffe J.M. Estimating animal density for a community of species using information obtained only from camera-traps // Methods Ecol. Evol. 2022. V. 13. No. 10. P. 2248–2261. doi: 10.1111/2041-210X.13930
10. Stephens P.A., Zaumyslova O.Yu., Miquelle D.G., Myslenkov A.I., Hayward G.D. Estimating population density from indirect sign: track counts and the Formozov–Malyshev–Pereleshin formula // Anim. Conserv. 2006. V. 9. No. 3. P. 339–348. doi: 10.1111/j.1469-1795.2006.00044.x
11. Gilbert N.A., Clare J.D.J., Stenglein J.L., Zuckerberg B. Abundance estimation of unmarked animals based on camera-trap data // Conserv. Biol. 2021. V. 35. No. 1. P. 88–100. doi: 10.1111/cobi.13517
12. Istomin A.V. Small mammals in the biomonitoring of forest ecosystems: a comprehensive approach // Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Biologiya i ekologiya. 2014. No. 4. P. 95–113 (in Russian).
13. Ilyaschenko V.B., Luchnikova E.M., Skalon N.V. Small mammals as an object of biomonitoring research in the Kemerovo region // Bulletin of Kemerovo State University. 2015. V. 3. No. 4 (64). P. 25–30 (in Russian).
14. Bobretzov A.V. Methods of accounting for small mammals: their features and effectiveness // Trudy Mordovskogo gosudarstvennogo prirodnogo zapovednika imeni P.G. Smidovicha. 2021. No. 28. P. 58–73 (in Russian).
15. Trankvilevsky D.V., Tsarenko V.A., Zhukov V.I. Current state of epidemiological monitoring of natural infection foci in the Russian Federation // Medical Parasitology and Parasitic Diseases. 2016. No. 2. P. 19–24 (in Russian).
16. Caughley G., Sinclair A.R.E. Wildlife ecology and management. Oxford: Blackwell Scientific, 1994. 334 p.
17. Karaseva E.V., Telitsyna A.Yu., Zhigalsky O.A. The methods of studying rodents in the wild nature. Moskva: Izdatelstvo LKI, 2008. 416 p. (in Russian).
18. Barnett A., Dutton J. Expedition field techniques: small mammals (excluding bats). London: Expedition advisory centre: Royal geographical society with the Institute of British Geographers, 1995. 126 p.
19. Sheftel B.I. Methods for estimating the abundance of small mammals // Russian Journal of Ecosystem Ecology. 2018. V. 3. No. 3. P. 1–21 (in Russian). doi: 10.21685/2500-0578-2018-3-4
20. Shchipanov N.A. A quantitative assessment of the non-resident component in local populations of the common shrew (*Sorex araneus*) // Zoological Journal. 2021. V. 100. No. 8. P. 938–946 (in Russian). doi: 10.31857/S0044513421080110
21. Timoshkina O.A. Methods of field studies on small mammals: methodological guidelines. Krasnoyarsk: Krasnoyarskiy gosudarstvennyy agrarnyy universitet, 2012. 20 p. (in Russian).
22. Nikiforov L.P. Experience in absolute counting of small mammals in the forest // Organization and methods of birds and harmful rodents counting. Moskva: Izdatelstvo AN SSSR, 1963. P. 237–243 (in Russian).
23. Sokolov G.A., Shvetsova V.Ya., Balagura N.N. Experience in absolute counting of small mammals in the forests of the Western Sayan // Ecology of forest animal populations in Siberia / Ed. E.S. Petrenko. Novosibirsk: Nauka. Sibirskoe otdelenie, 1974. P. 77–86 (in Russian).
24. Tupikova N.V., Zaklinskaya V.A., Yevseyeva V.S. Accounting for the abundance and mass trapping of small mammals using traps // Organization and methods of birds and harmful rodents counting. Moskva: Izdatelstvo AN SSSR, 1963. P. 231–236 (in Russian).
25. Borodin L.P. Comparative assessment of the effectiveness of different methods for trapping small mammals // Trudy Mordovskogo gosudarstvennogo prirodnogo zapovednika imeni P.G. Smidovicha. 1966. No. 3. P. 186–202 (in Russian).
26. Okhotina M.V., Kostenko V.A. Polyethylene film as the prospective material for production of the trap fences // Fauna and ecology of terrestrial vertebrates of the south of the USSR Far East / Ed. M.V. Okhotina. Vladivostok, 1974. P. 193–196 (in Russian).
27. Shchipanov N.A., Kupriyanova I.F. Towards the methodology for studying spatial differentiation of shrew populations // Fauna and ecology of terrestrial vertebrates / Ed. A.V. Mikheev. Moskva: MGPPi, 1981. P. 73–80 (in Russian).
28. Shvarts E.A., Chernyshev N.V., Popov I.Yu. Do shrews have an impact on soil invertebrates in Eurasian forest? // Ecoscience. 1997. V. 4. P. 158–162. doi: 10.1080/11956860.1997.11682390
29. Dokuchaev N.E. Structure and productivity of the shrew communities (Insectivora, Soricidae) in Chukot Peninsula // Zoological Journal. 1994. V. 73. No. 9. P. 114–123 (in Russian).
30. Dokuchaev N.E. Ecology of shrews of Northeast Asia. Moskva: Nauka, 1990. 160 pp. (in Russian).
31. Nesterenko V.A. Insectivores of the South Far East and their communities. Vladivostok: Dalnauka, 1999. 173 p. (in Russian).

Применение полисахаридов базидиальных грибов для криоконсервации спермы быков голштинской породы

© 2025. Т. В. Полежаева¹, д. б. н., зав. лабораторией,
 А. Н. Худяков¹, к. б. н., с. н. с., О. Н. Соломина¹, к. б. н., н. с.,
 И. Г. Широких², д. б. н., зав. лабораторией,
 О. О. Зайцева¹, к. б. н., с. н. с., М. И. Сергушкина¹, к. б. н., м. н. с.,
 А. А. Широких², д. б. н., в. н. с.,
 Д. В. Попыванов², к. б. н., зав. лабораторией,

¹Институт физиологии Коми научного центра Уральского отделения
 Российской академии наук,
 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 50,
²Федеральный аграрный научный центр Северо-Востока
 имени Н. В. Рудницкого,
 610007, Россия, г. Киров, ул. Ленина, д. 166а,
 e-mail: ddic@yandex.ru, biotekhnologiya@fanc-sv.ru

Генетические ресурсы сельскохозяйственных животных играют важную роль в обеспечении продовольственной безопасности нашей страны. Сохранность генетического фонда обеспечивается репродуктивными технологиями на основе криоконсервации биоматериала. Замораживание биологических образцов при температуре $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в промышленных морозильниках) или $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в резервуарах с жидким азотом) позволяет не только хранить материал, но и расширяет спектр практических и научных задач, решение которых ранее было невозможным. Для данных целей природоохранная селекция широко использует криобанки и новые инновационные консерванты, перспективным компонентом которых являются природные биополимеры. Известно, что полисахариды базидиальных грибов обладают высокой комплексообразующей способностью и это обуславливает их широкий диапазон биологического действия. Для технологии криоконсервирования ценным является способность функциональных групп полисахаридов к связыванию большого числа молекул свободной внеклеточной воды, что способствует замедлению метаболизма и подготовке репродуктивных клеток к воздействию низких температур. Возможным механизмом криозащитного эффекта у полисахаридов может быть также их антиоксидантное действие – способность прерывать цепную реакцию перекисного окисления липидов и блокировать повреждающее действие токсичными продуктами радикального процесса. В данном исследовании показано значение полисахаридов базидиальных грибов разного таксономического положения в технологии криоконсервирования сперматозоидов быков голштинской породы. Установлено, что через 28 суток хранения (срок наблюдения) сперматозоидов при $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ показатели их подвижности были значительно выше при условии нахождения в замораживаемой биологической среде полисахаридов *Ganoderma applanatum* (Pers.) Pat. / *Hericium erinaceus* (Bull.: Fr.) Pers. / *Lentinula edodes* (Berk.) Pegler. Кроме того, количество сперматозоидов без повреждения клеточной мембраны и ДНК было статистически выше при их замораживании в среде с полисахаридами из *Hericium erinaceus* или *Lentinula edodes*, что указывает на высокую перспективу применения данной группы веществ при разработке инновационных технологий длительного хранения генетического материала.

Ключевые слова: *Hericium erinaceus*, *Ganoderma applanatum*, *Lentinula edodes*, полисахариды, криоконсервация, сперматозоиды.

Application of basidial fungi polysaccharides for cryopreservation of Holstein Bull sperm

© 2025. T. V. Polezhaeva¹ ORCID: 0000-0003-4999-3077[?]
 A. N. Khudyakov¹ ORCID: 0000-0003-3757-8263[?] O. N. Solomina¹ ORCID: 0000-0001-5187-8698[?]
 I. G. Shirokikh² ORCID: 0000-0002-3319-2729[?] O. O. Zaitseva¹ ORCID: 0000-0001-9427-0420[?]
 M. I. Sergushkina¹ ORCID: 0000-0002-3113-527X[?] A. A. Shirokikh² ORCID: 0000-0002-7808-0376[?]
 D. V. Popyvanov² ORCID: 0000-0002-4978-4542[?]

¹Institute of Physiology of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,

50, Pervomayskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
²Federal Agricultural Research Center of North-East named N. V. Rudnitsky,
 166a, Lenina St., Kirov, Russia, 610007,
 e-mail: ddic@yandex.ru, biotekhnologiya@fanc-sv.ru

Genetic resources of farm animals play an important role in ensuring food security of our country. The preservation of the genetic fund is ensured by reproductive technologies based on cryopreservation of biomaterial. Freezing biological samples at a temperature of -80°C (in industrial freezers) or -196°C (in tanks with liquid nitrogen) allows not only to store the material, but also expands the range of practical and scientific tasks, the solution of which was previously impossible. For these purposes, conservation selection widely uses cryobanks and new innovative preservatives, a promising component of which are natural biopolymers. It is known that polysaccharides of basidiomycetes have a high complexing capacity, which determines their wide range of biological action. The ability of functional groups of polysaccharides to bind a large number of molecules of free extracellular water is valuable for cryopreservation technology, which helps slow down metabolism and prepare reproductive cells for exposure to low temperatures. A possible mechanism of polysaccharides cryoprotective effect may also be their antioxidant action – the ability to interrupt the chain reaction of lipid peroxidation and block the damaging effect of toxic products of the radical process. This study demonstrates the importance of polysaccharides of basidiomycetes of different taxa in the technology of cryopreservation of Holstein bulls spermatozoa. It was found that after 28 days of spermatozoa storage (observation period) at -80°C , their motility indices were significantly higher provided that *Ganoderma applanatum* (Pers.) Pat. / *Hericium erinaceus* (Bull.: Fr.) Pers. / *Lentinula edodes* (Berk.) Pegler polysaccharides were in the frozen biological medium. In addition, the number of spermatozoa without damage to the cell membrane and DNA was statistically higher when they were frozen in a medium with polysaccharides from *Hericium erinaceus* or *Lentinula edodes*. The above indicates a high potential for using this group of substances in the development of innovative technologies for long-term storage of genetic material.

Ключевые слова: *Hericium erinaceus*, *Ganoderma applanatum*, *Lentinula edodes*, polysaccharides, cryopreservation, spermatozoa.

Сохранение существующего разнообразия пород сельскохозяйственных животных на планете является сложной задачей. Каждая порода имеет свою основу, историю селекции и функционирует в определённой обстановке. Существует несколько причин необходимости сохранения генетического разнообразия животных: поддержание его в качестве страхового полиса от будущих изменений; сохранение уникальных генетических вариантов, представляющих научный интерес; важная роль некоторых пород не только в выживании человека, но и в развитии человеческой культуры. Генетические ресурсы сельскохозяйственных животных играют ключевую роль в обеспечении продовольственной безопасности государства и сохранении разнообразия одомашненных видов, чьи предки исчезли, а их естественная популяция в дикой природе более не существует [1, 2]. В связи с этим вопрос сохранения генофонда вымирающих видов и уникальных пород животных с использованием криоконсервации и современных репродуктивных технологий представляет собой одну из важнейших задач науки.

Широкую известность получил метод охлаждения клеток до ультранизкой температуры -196°C под защитой криопротектора глицерина или диметилсульфоксида [3], недостатком которых является токсичность и, как следствие, снижение фертильности

биоматериала. Необходимы новые эффективные заменители. Важным является также изучение вопроса о возможности длительной криоконсервации репродуктивных клеток при температурах морозильных камер.

Анализ результатов наших исследований [4–8] позволил предположить, что полисахариды базидиальных грибов могут быть использованы в составе разбавителя спермы для её последующего замораживания. Известно, что эти вещества способны проявлять различные биологические эффекты. Например, такие представители базидиальных грибов, как *Ganoderma applanatum* (Pers.) Pat., *Hericium erinaceus* (Bull.: Fr.) Pers., *Lentinula edodes* (Berk.) Pegler содержат в своём составе полисахариды с выраженным антибактериальным и антиоксидантным действием [9–11], которые играют важную роль в обеспечении сохранности клеток в неблагоприятных условиях.

Целью данного исследования явилось определение возможности применения полисахаридов базидиальных грибов *Lentinula edodes*, *Hericium erinaceus*, *Ganoderma applanatum* в технологии криоконсервации (-80°C) спермы быков голштинской породы.

Объекты и методы исследования

В работе использованы полисахариды, полученные из плодовых тел или культураль-

ной жидкости ксилотрофных базидиальных грибов: *Ganoderma applanatum* (Polyporales: Ganodermataceae) GA (ON130353.1 в NSBI), *Hericiium erinaceus* (Russulales: Hericiaceae) BP16 (регистрационный номер EU784264.1 в NSBI), *Lentinula edodes* (Agaricales: Marasmiaceae) (штамм LE).

Мицелиальную культуру *G. applanatum* и *L. edodes* выращивали в пивном сусле, разведённом водой до 4° по шкале Баллинга. Инокуляцию производили культурами грибов, выращенными в чашках Петри на сусло-агаре аналогичной концентрации. В каждую колбу помещали по 4 диска, вырезанных пробочным сверлом. Колбы с культуральной средой помещали на 20 сут на шейкер SIA «ELMI» S-3L A20 (Латвия). После этого жидкий мицелий фильтровали и замораживали. Для получения полисахаридов его заливали горячей (70 °С) дистиллированной водой и через 24 ч фильтровали. После этого добавляли этиловый спирт (96%) в соотношении 1:1, осаждали полисахариды в течении 24 ч при 4 °С, фильтровали и высушивали на полиэтиленовых подложках.

В опытах с *H. erinaceus* BP16 выращивали культуру на сусло-агаре (пивное сусло, разведённое водой до 4° по шкале Баллинга), мицелий – на стерильном зерне (овёс, 28 °С), плодовые тела на субстрате из соломы, зерна и дубовых опилок, использованных в объёмном соотношении 6:3:1 [5]. Плодовые тела высушивали (60 °С), измельчали и заливали горячей (70 °С) дистиллированной водой на 8 ч. Далее осаждали полисахариды с помощью 96% этилового спирта (1:4, V/V). Полученную путём центрифугирования (13 000 об./мин, 40 мин) фракцию растворяли в дистиллированной воде (1:1, V/V) и высушивали на воздухе [8].

С помощью прибора «Осмометр-криоскоп ОСКР-1» (НПП Буревестник, Россия) оценивали температуру кристаллизации воды и осмолярные концентрации растворов. Для наведения растворов использовали 2,75% водный раствор трис(гидроксиметил)аминометана (ТРИС) (AppliChem, Германия) – буферного разбавителя различных биологических сред, в том числе криоконсервантов для спермы. Тестировали 1,0% растворы полисахаридов и 5% раствор глицерина (АО Химреактив, Россия), в том числе при добавлении в него полисахаридов в концентрациях от 0,1 до 1,0% [8].

В качестве биологического материала использовали сперму быков-производителей голштинской породы (n=15; возраст 2–3 года)

с помощью метода искусственного влагалища на предприятии АО КировПлем (Россия). Сперму смешивали в соотношении 1:5 с раствором (масса/объём) следующего состава: 2,75 г ТРИС (AppliChem, Германия), 0,8 г глюкоза (NeoFroxx, Германия), 0,3 г мальтоза (NeoFroxx, Германия), 1,4 г лимонная кислота (CDH, Индия), 6 мл глицерин (АО Химреактив, Россия), 20 мл желток куриный, бидистиллированная вода до 100 мл. В опытах с полисахаридными фракциями в данный состав раствора добавляли по 0,25 г полисахаридов *H. erinaceus* BP16 / *G. applanatum* / *L. edodes* и также смешивали со спермой (1:5). При этом, конечная концентрация полисахаридов в биологической среде составила 0,21%. Далее полученную смесь в полимерных пробирках по 0,5 мл помещали в холодильную камеру ТВЛ-К 050Б (ЗАО ИнСовт, Россия) на 2 ч при +5 °С, а затем переносили для дальнейшего охлаждения среды в морозильник (Vestfrost, Дания) с температурой –80 °С. Через 28 сут отогревали образцы в водяной ванне (+37 °С).

С применением системы визуализации и обработки данных «Аргус-CASA» определяли биологические параметры сперматозоидов. Данный комплекс включал в себя: фазово-контрастный микроскоп CX43RF Olympus (Япония), цифровую камеру, программное обеспечение и персональный компьютер. Каплю биоматериала помещали в счётную камеру Маклера (Counting chamber Makler®, Sefi Medical, Israel), накрывали покровным стеклом и снимали показания системы. Оценивали следующие показатели движения у популяции подвижных гамет [8]: скорость движения по прямолинейному пути VSL (микрон/сек), скорость вдоль криволинейного пути VCL (микрон/сек), скорость на среднем пути VAP (микрон/сек), отношение прямолинейной скорости к криволинейной LIN (%), среднее угловое смещение MAD (град) и среднюю частоту пересечения среднего пути VCF (Гц). Анализу подвергалось не менее 200 клеток.

Целостность мембран сперматозоидов определяли при окраске пропидий иодидом. К 1 мл клеточной суспензии в PBS (200 мкл спермы, 800 мкл PBS) добавляли 20 мкл раствора пропидия иодида (100 мкг/мл, Servicebio, Китай) и инкубировали 30 мин при температуре +37 °С. Суспензия клеток спермы была нанесена мазком на стеклянную пластинку и высушена на воздухе. Методом световой микроскопии (Микромед 3 ЛЮМ, Россия) оценено по 100 сперматозоидов на

мазке. Окрашенные красителем сперматозоиды считали нежизнеспособными [12, 13].

Отсутствие повреждений ДНК у сперматозоидов, подвергнутых консервации, определяли методом флуоресцентной микроскопии (Микромед 3 ЛЮМ, Россия) при увеличении $\times 400$ с параметром фильтра 490/550 нм [14]. Высушенные на воздухе мазки спермы фиксировали смесью Карнуа 2 ч при комнатной температуре, высушивали и окрашивали раствором акридинового оранжевого (0,2 мг на 1 мл дистиллированной воды). При оранжево-красной флуоресценции ДНК её считали повреждённой, считали 100 клеток (%).

Статистическая обработка данных включала в себя анализ на предмет нормального распределения в тесте Шапиро-Уилка, оценку различий данных по непараметрическому критерию Манна-Уитни при $p < 0,05$. Все результаты исследования представлены в виде медианы, 25 и 75 центиля (Me, Q1, Q3).

Результаты и обсуждение

С помощью криоскопического метода установлено (табл. 1), что растворы полисахаридов имели нормальную физиологическую осмолярность (не более 285–300 мОсмоль/л), а раствор 5% глицерина – повышенную осмолярность, что характеризует его криопротекторные свойства. Естественная биологическая среда, в которой находится большинство клеток, является изотонической (около 300 мОсмоль), однако для криоконсервации их помещают в гипертонические растворы, которыми являются криопротекторы, чтобы удалить воду из клетки, тем самым предотвра-

тив образование повреждающих кристаллов льда.

Показано, что при добавлении в раствор с глицерином полисахаридов криоосмотические свойства среды изменялись в зависимости от концентрации и вида базидиального гриба. Так, статистически значимое ($p < 0,05$) изменение показателей осмолярности и температуры замерзания раствора глицерина выявлено для полисахаридов *H. erinaceus* BP16 в концентрациях 0,2%, 0,6–1,0% (рис. 1а), *L. edodes* 0,6–0,8% (рис. 1б), *G. applanatum* 0,3–0,5%, 0,7–0,9% (рис. 1в). Возможно, повышение осмолярности и понижение температуры замерзания указанных смесей связано с образованием комплексов с глицерином в установленных концентрациях. Известно, что полисахариды обладают высокой комплексообразующей способностью и это обуславливает их широкий диапазон биологического действия. В данном случае это способствует связыванию большого числа молекул свободной внеклеточной воды, замедлению метаболизма и подготовке сперматозоидов к воздействию низкой температуры.

С большой вероятностью можно предположить, что способность полисахаридов оказывать влияние на процессы образования льда обусловлены конформационными особенностями строения их молекул и составом нейтральных моносахаридов, которые способны связывать молекулы свободной воды. Согласно данным литературы, полисахаридами базидиальных грибов могут быть β -глюканы, гетеро- β -глюканы, гетерогликаны или комплексы α -манно- β -глюканов, боковые цепи которых состоят из фрагментов глюкуроновой кислоты, ксилозы, галактозы, маннозы,

Таблица 1 / Table 1
Осмолярность (мОсм/л) и температура замерзания (°C) растворов веществ (%), используемых для замораживания сперматозоидов (Me, Q1; Q3, n=10)
Osmolarity (mOsm/L) and freezing point (°C) of solutions (%) used for freezing spermatozoa (Me, Q1; Q3, n=10)

Вещество Substance	Концентрация Concentration	Осмолярность Osmolarity	Температура замерзания растворов веществ Freezing point of solutions
Трис (гидрокси-метил) аминометан: Tris(hydroxymethyl)aminomethane:	2,75	226 (200; 248)	-0,431 (-0,389; -0,496)
+ полисахариды <i>H. erinaceus</i> BP16 + polysaccharides <i>H. erinaceus</i> BP16	1,0	284 (282; 284)	-0,520 (-0,520; -0,521)
+ полисахариды <i>G. applanatum</i> I. + polysaccharides <i>G. applanatum</i> I.	1,0	276 (274; 282)	-0,519 (-0,513; -0,553)
+ полисахариды <i>L. edodes</i> J. + polysaccharides <i>L. edodes</i> J.	1,0	268 (266; 269)	-0,496 (-0,495; -0,496)
+ глицерин / glycerol	5,0	880 (801; 986)	-1,652 (-1,507; -1,840)

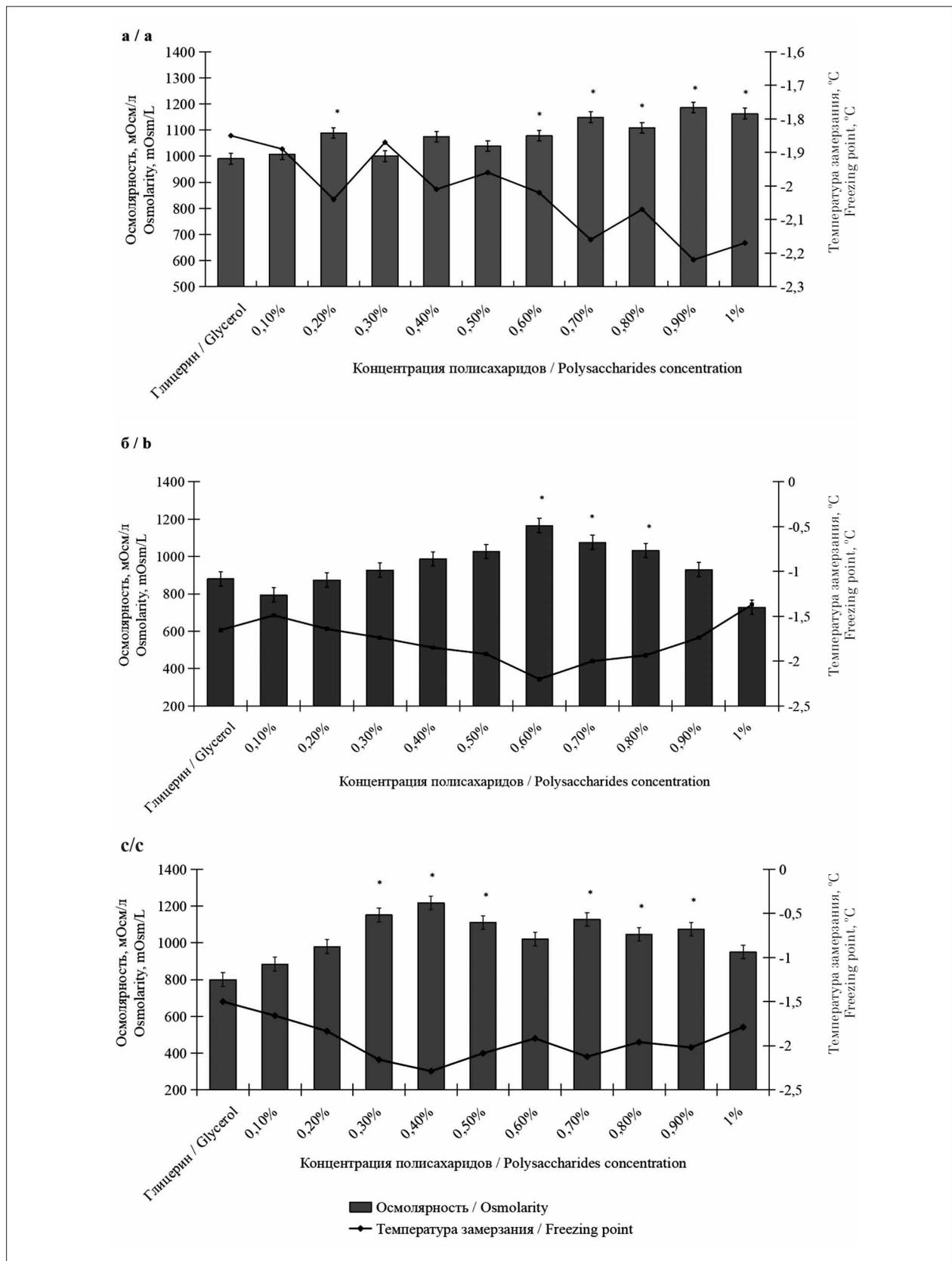


Рис. 1. Динамика изменения температуры заморозания и осмолярности раствора (n=10), содержащего глицерин (5,0%) и полисахариды *H. erinaceus* (а), *L. edodes* (б), *G. applanatum* (в) в различных концентрациях (0,1–1,0%). * – различие с величиной показателя «Глицерин» значимо ($p < 0,05$)
Fig. 1. Dynamics of changes in freezing point and osmolarity of solution (n=10) containing glycerol (5,0%) and *H. erinaceus* (a), *L. edodes* (b), *G. applanatum* (c) polysaccharides in various concentrations (0,1–1,0%). * – the difference with the value of the “Glycerol” indicator is significant ($p < 0,05$)

арабинозы или рибозы в различных комбинациях [15]. Ранее нами установлено, что в составе углеводных цепей полисахаридов широко известного своими биологическими свойствами базидиального гриба *H. erinaceus* BP16 присутствуют в первую очередь глюкоза и галактоза, а также рамноза, фукоза, ксилоза, арабиноза и манноза [6, 7]. Преобладающим моносахаридом углеводных цепей *L. edodes* и *G. applanatum*, согласно данным литературы, является глюкоза [16], также присутствуют галактоза и манноза [17]. Можно предположить, что функциональные группы названных моносахаридов участвуют в процессах комплексообразования при смешивании спермы с консервантом и механизмах образования льда [18]. Например, криозащитное действие выявлено у полисахаридов мицелия и плодовых тел *Flammulina velutipes* [19], а также мицелия

Trametes ochracea [4]. Кроме того, существует предположение о том, что проявлению у полисахаридов иммуномодулирующей активности способствует присутствие в его молекулах глюкозы и маннозы, к которым у макрофагов человека высокая специфичность [20]. Мы предполагаем, что возможным механизмом криозащитного эффекта у полисахаридов базидиальных грибов может быть также их антиоксидантное действие – способность прерывать цепную реакцию перекисного окисления липидов и блокировать повреждающее действие токсичными продуктами радикального процесса.

При смешивании спермы с разбавителем (ТРИС, глюкоза, мальтоза, лимонная кислота, глицерин, желток куриный, бидистиллированная вода) до охлаждения количество сперматозоидов фракции прогрессивно-подвижных

Таблица 2 / Table 2

Количество сперматозоидов (%) с разным характером движения после смешивания спермы с разбавителем и разбавителем с полисахаридами *H. erinaceus* BP16 / *L. edodes* / *G. applanatum* до замораживания, а также через 28 сут хранения при -80°C (Me, Q1–Q3)
 Number of spermatozoa (%) with different movement patterns after mixing sperm with extender and extender with polysaccharides of *H. erinaceus* / *L. edodes* / *G. applanatum* before freezing, and after 28 days of storage at -80°C (Me, Q1–Q3)

Серия / Series	Характер движения / Movement patterns		
	Прогрессивные подвижные Progressive motility	Непрогрессивные подвижные Non-progressive motility	Неподвижные No motility
Сперма / Sperm	53 (50–62)	25 (24–40)	16 (14–23)
Сперма с разбавителем / Sperm with extender	52 (50–55)	24 (23–42)	26 (19–27)
Сперма с разбавителем и полисахаридами <i>H. erinaceus</i> BP16 / Sperm with extender and <i>H. erinaceus</i> BP16 polysaccharides	53 (49–70)	29 (18–31)	18 (15–34)
Сперма с разбавителем и полисахаридами <i>L. edodes</i> / Sperm with extender and <i>L. edodes</i> polysaccharides	49 (49–54)	34 (31–42)	17 (13–20)
Сперма с разбавителем и полисахаридами <i>G. applanatum</i> / Sperm with extender and <i>G. applanatum</i> polysaccharides	50 (45–53)	33 (32–48)	15 (14–23)
Через 28 суток хранения / After 28 days of storage			
Сперма с разбавителем / Sperm with extender	9 (6–13)	9 (8–12)	82 (79–87)
Сперма с разбавителем и полисахаридами <i>H. erinaceus</i> BP16 / Sperm with extender and <i>H. erinaceus</i> BP16 polysaccharides	23 (17–28) *	10 (6–21)	66 (55–79) *
Сперма с разбавителем и полисахаридами <i>L. edodes</i> / Sperm with extender and <i>L. edodes</i> polysaccharides	22 (16–27) *	11 (7–23)	64 (55–80) *
Сперма с разбавителем и полисахаридами <i>G. applanatum</i> / Sperm with extender and <i>G. applanatum</i> polysaccharides	22 (14–27) *	15 (9–15)	67 (63–81) *

Примечание: * – отличие от показателя «сперма с разбавителем» в данной серии статистически значимо $p < 0,05$.
 Note: * – the difference from the “sperm with extender” indicator in this series is statistically significant $p < 0.05$.

Таблица 3 / Table 3

Показатели кинематики у популяции прогрессивно-подвижных сперматозоидов после смешивания с разбавителем, в том числе с полисахаридами *H. erinaceus* BP16 / *L. edodes* / *G. applanatum* до замораживания (Me, Q1–Q3)
Kinematic parameters in a population of progressively motile spermatozoa after mixing with a extender, including *H. erinaceus* BP16 / *L. edodes* / *G. applanatum* polysaccharides before freezing (Me, Q1–Q3)

Показатель кинематики Kinematic parameters	Сперма с разбавителем Sperm with extender	Сперма с разбавителем и полисахаридами <i>H. erinaceus</i> BP16 Sperm with extender and <i>H. erinaceus</i> BP16 polysaccharides	Сперма с разбавителем и полисахаридами <i>L. edodes</i> Sperm with extender and <i>L. edodes</i> polysaccharides	Сперма с разбавителем и полисахаридами <i>G. applanatum</i> Sperm with extender and <i>G. applanatum</i> polysaccharides
VAP (µm/s)	58,82 (46,75–66,69)	55,19 (41,18–56,90)	56,89 (40,37–65,57)	54,63 (39,12–65,14)
VSL (µm/s)	48,22 (33,30–57,71)	46,45 (32,08–52,26)	48,31 (33,08–58,16)	45,65 (31,23–53,28)
VCL (µm/s)	95,46 (74,82–110,86)	88,12 (73,45–86,87)	87,87 (72,92–107,72)	86,17 (66,61–101,49)
MAD (°)	50,65 (42,07–61,39)	54,10 (45,99–56,81)	55,90 (47,97–67,14)	50,35 (41,39–62,35)
LIN (%)	51,12 (42,98–58,47)	52,45 (43,19–52,45)	53,48 (42,09–60,29)	52,84 (44,86–61,05)
BCF (Hz)	90,08 (62,62–127,32)	75,11 (52,27–78,11)	65,01 * (49,70–93,25)	77,12 (57,84–100,75)

Примечания к таблице 3 и рисунку 2: VAP – средняя траекторная скорость; VSL – прямолинейная скорость; VCL – криволинейная скорость; MAD – средний угловой градус; LIN (VSL/VCL) – линейность; BCF – перекрёстная частота биений; * – отличие от показателя с разбавителем статистически значимо $p < 0,05$.

Notes to Table 3 and Figure 2: VAP – average path velocity; VSL – straight line velocity; VCL – curvilinear velocity; MAD – mean angular degree; LIN (VSL/VCL) – linearity; BCF – beat cross frequency; * – the difference from the indicator with the extender is statistically significant $p < 0.05$.

значимо не изменялось. При этом дополнительное введение в разбавитель любого из трёх используемых в работе типа полисахаридов в концентрации 0,25% также не имело эффекта (табл. 2). Это свидетельствует о том, что в используемые в работе полисахариды в их конечной концентрации в биологической среде 0,21% не влияют на кинематику клеток. Однако, как показали результаты, через 28 сут хранения биоматериала полисахариды способствуют сохранности подвижности гамет (табл. 2), следовательно, их применение в технологиях криоконсервации является важным.

Необходимо отметить, что полисахариды в среде разбавителя спермы после смешивания до охлаждения не оказывало значимого эффекта на показатели кинематики гамет (табл. 3). Исключением явилось снижение ($p < 0,05$) перекрёстной частоты биений (BCF) при смешивании спермы с разбавителем, содержащим полисахариды *L. edodes*.

Показано (рис. 2), что через 28 суток консервации ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) в присутствии любого полисахарида в разведённой сперме более эф-

фективно ($p < 0,05$) сохраняются такие показатели, как скорость движения сперматозоидов по прямолинейному пути (VSL), скорость движения вдоль криволинейного пути (VCL), а также увеличивается показатель линейности движения (LIN), при этом показатель среднего углового смещения (MAD) снижается. Не изменяются показатели скорости движения сперматозоидов по среднему пути (VAP) и частота его пересечения (BCF). При этом целостность ДНК сперматозоидов также статистически выше у клеток, замороженных в присутствии полисахаридов *L. edodes* или *H. erinaceus* BP16 (рис. 3а). Количество жизнеспособных сперматозоидов, т. е. с мембраной, непроницаемой для красителя пропидий иодид (рис. 4, см. цв. вкладку VIII), также было статистически значимо выше у гамет, замороженных в присутствии данных полисахаридов (рис. 3б). Присутствие в среде сперматозоидов полисахаридов из *G. applanatum* при криоконсервации статистически значимого эффекта не оказало, однако имеет место тенденция в повышении показателей сохранности целостности ДНК и мембран клеток.

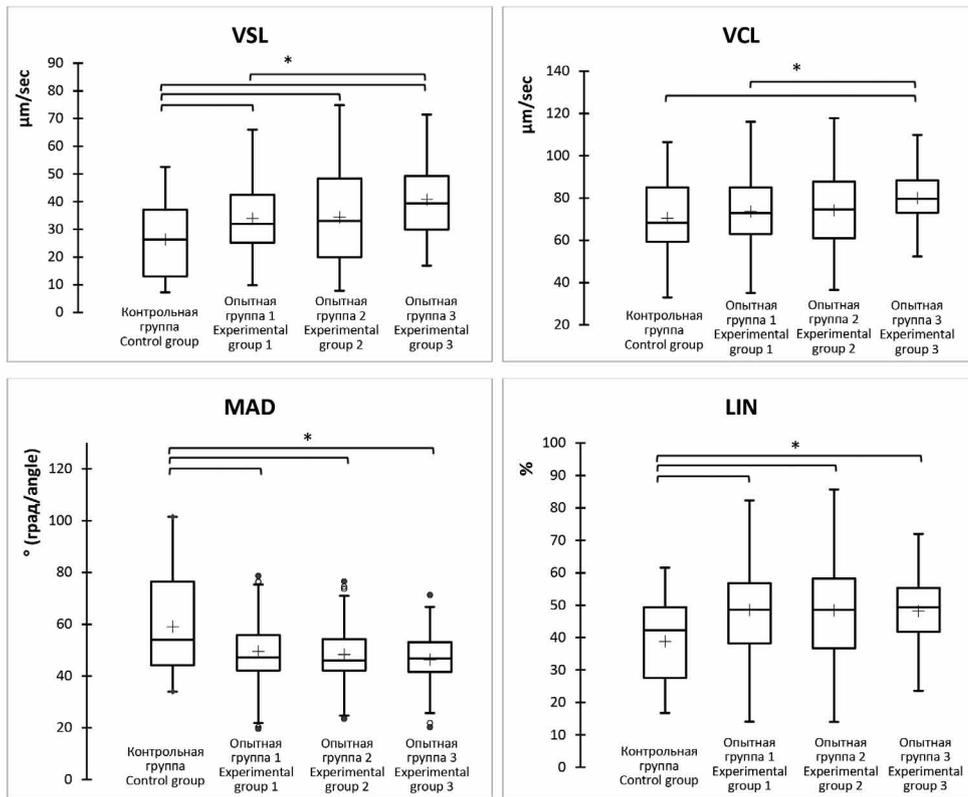


Рис. 2. Показатели подвижности у прогрессивной популяции сперматозоидов быков голштинской породы после 28 сут хранения при -80°C в разбавителе на основе ТРИС (контрольная группа) и с добавлением в среду полисахаридов *G. applanatum* (опытная группа 1) / *L. edodes* (опытная группа 2) / *H. erinaceus* BP16 (опытная группа 3); * – отличие между показателями статистически значимо $p < 0,05$; условные обозначения см. в таблице 3

Fig. 2. Motility indices in a progressive population of Holstein bull spermatozoa after 28 days of storage at -80°C in a TRIS-based extender (control group) and with the addition of *G. applanatum* (experimental group 1) / *L. edodes* (experimental group 2) / *H. erinaceus* BP16 (experimental group 3) polysaccharides in the medium; * – the difference between the indices is statistically significant $p < 0,05$; for legend, see Table 3

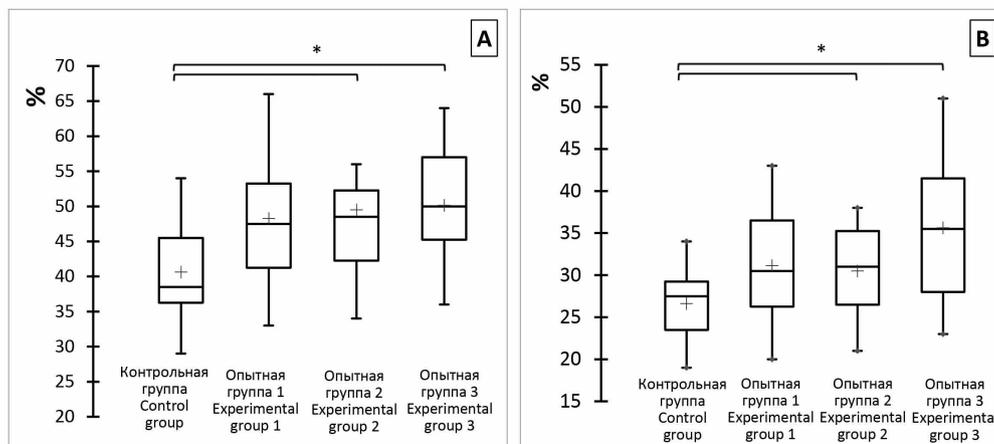


Рис. 3. Количество сперматозоидов (%) без повреждения ДНК (а) и клеточных мембран (б) после 28 сут хранения при -80°C в разбавителе на основе ТРИС (контрольная группа) с добавлением в среду полисахаридов *G. applanatum* (опытная группа 1) / *L. edodes* (опытная группа 2) / *H. erinaceus* BP16 (опытная группа 3); * – отличие между показателями статистически значимо $p < 0,05$

Fig. 3. The number of spermatozoa (%) without damage to DNA (a) and cell membranes (b) after 28 days of storage at -80°C in a TRIS-based extender (control group) with the addition of *G. applanatum* (experimental group 1) / *L. edodes* (experimental group 2) / *H. erinaceus* BP16 (experimental group 3) polysaccharides in the medium; * – the difference between the indicators is statistically significant $p < 0,05$

Т. В. Полежаева, А. Н. Худяков, О. Н. Соломина, И. Г. Широких,
О. О. Зайцева, М. И. Сергушкина, А. А. Широких, Д. В. Попыванов
«Применение полисахаридов базидиальных грибов для
криоконсервации спермы быков голштинской породы». С. 198.

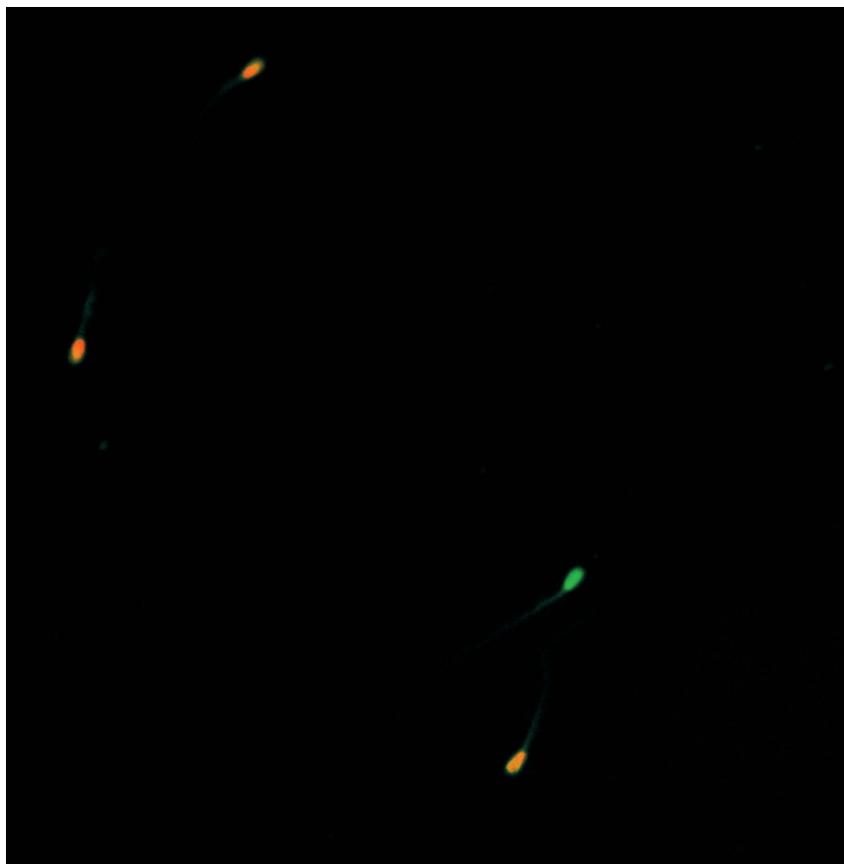


Рис. 4. Сперматозоиды быка с повреждённой мембраной (оранжевый цвет) и устойчивой к пропидий иодиду (зелёное окрашивание)
Fig. 4. Bull spermatozoa with damaged membrane (orange) and resistant to propidium iodide (green)

Заключение

В животном мире существует большое разнообразие механизмов, лежащих в основе образования, созревания, структуры и функционирования сперматозоидов. Фундаментальные исследования сперматологии направлены на изучение индивидуальной или популяционной приспособленности различных видов животных к изменяющимся условиям среды обитания. В связи с этим, крайне важно получать и длительно хранить генетический материал для последующего его использования. Как и в случае с редкими и находящимися под угрозой исчезновения видами, долгосрочное сохранение репродуктивных клеток сельскохозяйственных животных даёт дополнительные возможности для изучения и размножения генетически ценных пород животных в течение нескольких поколений. Для этих целей природоохранная селекция широко использует криобанки. Замораживание биологических образцов при температуре $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в промышленных морозильниках) или $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в резервуарах с жидким азотом) позволяет не только хранить материал, но и решать задачи, что ещё совсем недавно было невозможно.

Для эффективного хранения биоматериала нужны новые консерванты, поиск которых осуществляется в первую очередь среди природных полимеров – макромолекул, созданных самой природой без участия человека. Представленные в работе данные подтверждают эффективность применения полисахаридов базидиальных грибов с разным таксономическим положением – *G. applanatum*, *H. erinaceus* BP16, *L. edodes* – в технологии криоконсервации спермы быков голштинской породы при $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. В первую очередь, они могут быть использованы для сохранения подвижности гамет после отогрева, что является важным параметром фертильности. Нами выявлено, что через 28 сут хранения сперматозоидов при температуре $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ после их отогрева показатели кинематики у популяции прогрессивно подвижных гамет были значительно выше при условии нахождения в среде используемых полисахаридов. Кроме того, количество сперматозоидов без повреждения клеточной мембраны и ДНК было статистически выше при их замораживании в среде с полисахаридами из *H. erinaceus* BP16 или *L. edodes*, что указывает на высокую перспективу применения данной группы веществ при разработке инновационных технологий длительного хранения генетического материала.

Исследование проведено согласно направлению НИР № FUUU-2022-0065 «Биофизические механизмы криозащиты биообъектов и взаимодействия специфических бактериофагов с рецепторами клеток иерсиний» и Государственного задания № FNWE-2025-0005 ФГБНУ ФАНЦ Северо-Востока.

References

1. Sponenberg D.P., Beranger J., Martin A.M., Couch C.R. Conservation of rare and local breeds of livestock // Rev. Sci. Tech. 2018. V. 37. No. 1. P. 259–267. doi: 10.20506/rst.37.1.2756
2. Braun V. The stuff of memories: planning hindsight in animal cryobanks // Soc. Stud. Sci. 2024. V. 54. No. 5. P. 728–748. doi: 10.1177/03063127241252081
3. Yeste M. Sperm cryopreservation update: cryodamage, markers, and factors affecting the sperm freezability in pigs // Theriogenology. 2016. V. 85. No. 1. P. 47–64. doi: 10.1016/j.theriogenology.2015.09.047
4. Polezhaeva T.V., Khudyakov A.N., Sergushkina M.I., Shirokikh I.G., Shirokikh A.A., Bezmeltseva O.M., Solomina O.N., Zaitseva O.O. Polypores of the Russian Plain as a source of polysaccharides with cryoprotective properties // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 3. P. 103–110 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-3-103-109
5. Polezhaeva T.V., Shirokikh I.G., Sergushkina M.I., Nazarova Ya.I., Shirokikh A.A., Khudyakov A.N., Zaitseva O.O., Solomina O.N., Paturova I.G. Influence of polysaccharides from *Hericium erinaceus* BP 16 on phagocytic activity of human blood neutrophils // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 166–171 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-166-171
6. Shirokikh I.G., Polezhaeva T.V., Shirokikh A.A., Khudyakov A.N., Sergushkina M.I., Nazarova Ja.I., Paturova I.G. Cryoprotective properties of the polysaccharide fraction of the mushroom *Hericium erinaceus* BP 16 // Biol. Bull. Russ. Acad. Sci. 2020. V. 47. P. 1–6. doi: 10.1134/S1062359020010124
7. Solomina O.N., Sergushkina M.I., Shirokih A.A., Polezhaeva T.V., Shirokih I.G., Zaitseva O.O., Khudyakov A.N. *Hericium erinaceus* BP 16 as a source of polysaccharides stabilizing the functions of bulls spermatozoa during hypothermic storage // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 3. P. 212–218 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-212-218
8. Polezhaeva T.V., Solomina O.N., Khudyakov A.N., Shirokikh A.A., Popyvanov D.V., Sergushkina M.I., Zaitseva O.O., Shirokikh I.G. Basidial fungal polysaccharides increase the quality of bovine reproductive cells when frozen // Theoretical and Applied Ecology. 2024. No. 1. P. 40–53 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2024-1-040-053
9. Elkhateeb W.A., Zaghlool G.M., El-Garawani I.M., Ahmed E.F., Rateb M.E., Abdel Moneim A.E. *Ganoderma applanatum* secondary metabolites induced apoptosis

through different pathways: *in vivo* and *in vitro* anti-cancer studies // Biomed. Pharmacother. 2018. V. 101. P. 264–277. doi: 10.1016/j.biopha.2018.02.058

10. Han Y., Huang J., Zhao C., Zhang F., Gu Y., Wang C., Jin E. *Hericium erinaceus* polysaccharide improves the microstructure, immune function, proliferation and reduces apoptosis of thymus and spleen tissue cells of immunosuppressed mice // Biosci. Biotechnol. Biochem. 2023. V. 87. No. 3. P. 279–289. doi: 10.1093/bbb/zbac198

11. Roszczyk A., Turło J., Zagożdżon R., Kaleta B. Immunomodulatory properties of polysaccharides from *Lentinula edodes* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. No. 16. Article No. 8980. doi: 10.3390/ijms23168980

12. Ponomarenko E.A., Makarova O.V., Kosyreva A.M., Kondashevskaya M.V., Diatroptova M.A., Tsvetkov I.S., Stepanov A.A., Mikhailova L.P., Artemyeva K.A. Comparative characteristics of spermatogenic cells isolation methods // Clinical and experimental morphology. 2019. V. 8. No. 3. P. 55–63 (in Russian). doi: 10.31088/CEM2019.8.3.55-63

13. Ploskonos M.V. The application of eosin and propidium iodide in evaluation of vitality of human spermatozoa // Clinical laboratory diagnostics. 2014. No. 11. P. 22–25 (in Russian).

14. Martins C.F., Dode M.N., B o S.S., Rumpf R. The use of the acridine orange test and the TUNEL assay to assess the integrity of freeze-dried bovine spermatozoa DNA // Genet. Mol. Res. 2007. V. 6. No. 1. P. 94–104.

15. Zhang J., Liu Y., Tang Q., Zhou S., Feng J., Chen H. Polysaccharide of *Ganoderma* and its bioactivities //

Adv. Exp. Med. Biol. 2019. V. 1181. P. 107–134. doi: 10.1007/978-981-13-9867-4_4

16. Kozarski M., Klaus A., Nikšić M., Vrvic M. M., Todorović N., Jakovljević D., Van Griensven L.J.L.D. Antioxidative activities and chemical characterization of polysaccharide extracts from the widely used mushrooms *Ganoderma applanatum*, *Ganoderma lucidum*, *Lentinus edodes* and *Trametes versicolor* // J. Food Compos. Anal. 2012. V. 26. No. 1–2. P. 144–153. doi: 10.1016/j.jfca.2012.02.004

17. Chen S., Liu C., Huang X., Hu L., Huang Y., Chen H., Fang Q., Dong N., Li M., Tang W., Nie S. Comparison of immunomodulatory effects of three polysaccharide fractions from *Lentinula edodes* water extracts // J. Funct. Foods. 2020. V. 66. Article No. 103791. doi: 10.1016/j.jff.2020.103791

18. Carrión O., Delgado L., Mercade E. New emulsifying and cryoprotective exopolysaccharide from Antarctic *Pseudomonas* sp. ID1 // Carbohydr. Polym. 2015. V. 117. P. 1028–1034. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.08.060

19. Kawahara H., Matsuda Y., Sakaguchi T., Arai N., Koide Y. Antifreeze activity of xylomannan from the mycelium and fruit body of *Flammulina velutipes* // Biocontrol. Sci. 2016. V. 21. No. 3. P. 153–159. doi: 10.4265/bio.21.153

20. Ferreira I.C.F.R., Heleno S.A., Reis F.S., Stojkovic D., Queiroz M.J.R.P., Vasconcelos M.H., Sokovic M. Chemical features of *Ganoderma* polysaccharides with antioxidant, antitumor and antimicrobial activities // Phytochemistry. 2015. V. 114. P. 38–55. doi: 10.1016/j.phytochem.2014.10.011

Итоги работы II Международной научно-практической конференции «Экология родного края: проблемы и пути их решения»

© 2025. Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., г. н. с., зав. лабораторией,
М. Л. Сазанова^{1,2}, к. б. н., доцент, н. с.,
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: ecolab2@gmail.com

Outcomes of the II International scientific and practical conference “Home country ecology: problems and solutions”

© 2025. T. Ya. Ashikhmina^{1,2} ORCID: 0000-0003-4919-0047
M. L. Sazanova^{1,2} ORCID: 0000-0003-3492-8395
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: ecolab2@gmail.com

23–24 апреля 2025 г. в Вятском государственном университете (ВятГУ) проходила II Международная научно-практическая конференция «Экология родного края: проблемы и пути их решения».

Организаторами конференции выступили ВятГУ, Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Ляонинский институт науки и технологии (г. Бэньси, провинция Ляонинь, Китайская Народная Республика). Мероприятия конференции проходили при поддержке Министерства охраны окружающей среды Кировской области, Общественной палаты Кировской области, Вятской торгово-промышленной палаты, Филиала «КЧХК» АО «ОХК «УРАЛХИМ», АО «Куприт».

В работе конференции участвовали 400 специалистов из 100 научных, образовательных и природоохранных организаций и предприятий: Россия:

27 городов и поселков (Архангельск, Барнаул, Белгород, Биробиджан, Владивосток, Грозный, Донецк, Екатеринбург, Ижевск, Йошкар-Ола, Кемерово, Киров, Кировоград, Кирово-Чепецк, Кострома, Кызыл, Москва, Псков, Пушино, Ростов-на-Дону, Самара,

Санкт-Петербург, Сыктывкар, Тула, Улан-Удэ, Уфа);

Беларусь (Гомель, Минск, Могилев, Горки);
Узбекистан (Самарканд, Фергана, Гулистан);
Таджикистан (Бохтар);
Китайская Народная Республика (Бэньси, Кангчжоу);
Индия (Кхандва);
Таиланд (Чиан Май, Бангкок);
Польша (Варшава);
Болгария (София);
Словакия (Нитра).

23 апреля конференцию открыл и попри-
ветствовал её участников президент ВятГУ
В.Т. Юнгблюд. С приветствием выступили
вице президент Ляонинского института науки
и технологии Ло Сюйдун, директор Института
биологии Коми НЦ УрО РАН И.Ф. Чадин, ми-
нистр охраны окружающей среды Кировской
области Т.Э. Абашев, председатель Обще-
ственной палаты Кировской области С.Н. Ули-
тин, председатель комитета по экологии За-
конодательного собрания Кировской области,
заместитель директора филиала по персона-
лу ОХК «УРАЛХИМ» в г. Кирово-Чепецке
Е.А. Перминова, вице-президент Вятской
торгово-промышленной палаты Кировской

области Л.И. Перминов, советник директора АО «Куприт» В.П. Пересторонин.

В ходе пленарной сессии 23–24 апреля обсуждались проблемы экологии различных регионов. С пленарными докладами выступили специалисты из вузов и НИИ Москвы, Кирова, Сыктывкара, Донецка, а также Беньси (Китай) и Кхандва (Индия).

Открыл конференцию доклад «Экологические аспекты формирования и функционирования микробных сообществ в почвах Арктической зоны Европейского северо-востока» Лаптевой Елены Морисовны, кандидата биологических наук, доцента, заведующего лабораторией экспериментальной микробиологии и биотехнологии Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. В докладе проанализированы впервые полученные для криолитозоны Европейского северо-востока России данные о бактериальных и микромицетных комплексах сезонно-талых и многолетнемёрзлых слоёв торфа в бугристых торфяниках лесотундры, южной и северной тундр.

Кроме того, из этого же научного учреждения с докладами выступили Е.В. Дабах, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник НИЛ биомониторинга, и И.В. Далькэ, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией экологической физиологии растений. В докладе «О проблеме постагрогенных земель в Кировской области» Е.В. Дабах обосновала необходимость разработки чётких критериев целесообразности и перспективности вовлечения неиспользуемых пахотных земель в оборот в сложившихся социально-экономических условиях. Особый интерес вызвал доклад И.В. Далькэ «Биология инвазии гигантского борщевика на северной границе вторичного ареала», в котором, учитывая биологические особенности высокоинвазивного борщевика Мантегацци, или гигантского (*Heracleum mantegazzianum* Sommier & Levier), обосновываются методы ликвидации его зарослей, в частности, формирование замещающих посевов после механизированной вспашки и дискования зарослей борщевиков; применение укрывных светонепроницаемых материалов (чёрная плёнка, геополотно) с последующим посевом травосмесей; промораживание растений *H. mantegazzianum* в зимний период за счёт удаления снежного покрова при температуре ниже -25°C ; использование гербицидов (глифосата).

Участников конференции заинтересовал доклад «Агроэкологические проблемы Не-

чернозёмной зоны России» Д.М. Хомякова, доктора технических наук, профессора кафедры общего земледелия и агроэкологии факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова. В докладе определены, выделены и обсуждены некоторые аспекты развития сельского хозяйства Нечерноземья РФ, оценён его потенциал при изменении природных и социально-экономических условий.

С большим вниманием был заслушан доклад «Опыт проведения мониторинга в современных условиях Донбасса: критерии региональной фитоиндикации» А.И. Сафонова, кандидата биологических наук, доцента, зав. кафедрой ботаники и экологии Донецкого государственного университета, в котором обобщены результаты работы в непростых условиях и поставлены задачи на перспективу.

Зарубежные участники представили доклады на английском языке. Разработке деструктора сточных вод красильной промышленности был посвящён доклад Лю Тонг (Liu Tong “Preparation, characterization, and experimental study on the properties of palladium copper nanocatalyst, as effective dye wastewater degrader”) из Ляонинского института науки и технологии, Бэньси, провинция Ляонин, Китайская Народная Республика. Доктор наук Ли Сяохуэй (Li Xiaohui) в докладе «Разложение ципрофлоксацина путём активации молекулярного кислорода ионами железа с длительным высвобождением» для утилизации широко распространённого в окружающей среде антибиотика, являющегося типичным новым загрязнителем, предложил новый метод, т. н. advanced oxidation processes, использующий гидроксильные радикалы $\cdot\text{OH}$ в качестве основного реагента, которые могут эффективно разлагать ципрофлоксацин.

Сандеш Кумар Дафтари (Sandesh Kumar Daftari) из университета доктора К.В. Рама на в Кхандве, Республика Индия, в своём докладе представил научно обоснованные решения для защиты окружающей среды для устойчивого управления фармацевтическими отходами. Его коллега, доцент Сима Шарма (Dr. Seema Sharma), обобщила роль микродорослей и цианобактерий в биоремедиации воды.

Особую поддержку на научных конференциях оказывают молодым учёным, начинающим свой путь в науке. В связи с этим, слушатели тепло приветствовали доклад аспиранта Вятского государственного агротехнологического университета П.А. Старикова

«Ассоциации триходермы и азотфиксирующих бактерий и их агробιοтехнологический потенциал».

В ходе пленарной сессии конференции прозвучал доклад Е.М. Гордеевой, доцента Вятского государственного университета, на тему «Лесные климатические проекты как инструмент регионального устойчивого развития: опыт, вызовы и перспективы»; автор представил свою монографию на эту тему.

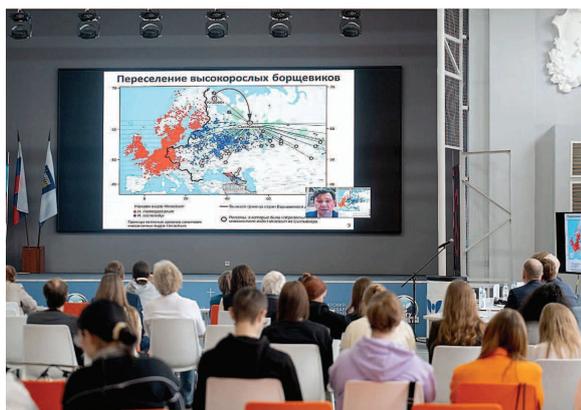
На секционных заседаниях конференции были заслушаны 64 доклада по следующим направлениям:

- Научные исследования и разработки в области экологии,
- Экологические проблемы регионов, пути решения,
- Экологический мониторинг состояния окружающей среды,
- Химия и экология почв,
- Химия и экология микроорганизмов,
- Биология и экология растений,
- Биология и экология животных,

- Социальная экология и здоровье,
- Цифровые технологии в экологии,
- Отходы производства и потребления: экологические аспекты,
- Экологическое образование и воспитание.

Программа конференции выполнена в полном объёме, все заявленные доклады состоялись. Традиционно, участники конференции отметили высокий уровень организации конференции, доброжелательную обстановку, которая способствовала продуктивной работе. Доклады, представленные на конференции, имеют важное практическое значение, представленные разработки могут послужить основой для совершенствования методов экологического мониторинга, а также решения вопросов переработки отходов с получением новой продукции. В сборник материалов конференции вошли 178 статей. Программа и материалы конференции размещены на сайте (<http://envjournal.ru/ecolab/knf.php>).

II Международная научно-практическая конференция «Экология родного края: проблемы и пути их решения». г. Киров, 23–24 апреля 2025 г.



Индекс ПС248



ISSN 1995-4301



9 771995 430004