



2024

*Теоретическая
и прикладная*

ЭКОЛОГИЯ

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

№ 1

**Theoretical and
Applied Ecology**



**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ**

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

**МОНИТОРИНГ
ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННО
НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ**

**ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ
СРЕД И ОБЪЕКТОВ**

**ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА**

АГРОЭКОЛОГИЯ

**РЕМЕДИАЦИЯ И
РЕКУЛЬТИВАЦИЯ**

ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ

**ПОПУЛЯЦИОННАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

ЭКОЛОГИЯ И КЛИМАТ

**СОЦИАЛЬНАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

<http://envjournal.ru>



Детский космический центр, г. Киров

В.П. Савиных, лётчик-космонавт СССР, космонавт-100

Международные молодёжные «Циолковские чтения»

Детский космический центр начал работать в г. Кирове 13 марта 2018 г. На торжественном открытии лётчик-космонавт СССР, дважды Герой Советского Союза Владимир Александрович Джанибеков сказал: «Радуюсь и за вас, и за своего друга Виктора Петровича Савиных, которому удалось осуществить такой проект. Только в Звёздном городке, в Центре подготовки космонавтов, есть у вас конкурент, аналогов же в России не существует. Главное отличие от других космоцентров – кировский принадлежит детям».

Прошло более пяти лет. В Космическом центре имени В.П. Савиных успешно реализуются различные детские космические проекты, проводятся конференции, олимпиады, лекции, мастер-классы, экскурсии, игры, показы фильмов об авиации и космонавтике, работает самый современный в России полнокупольный планетарий.

С самого начала Центр стал местом притяжения научной мысли. Уже в 2019 г. здесь прошли Молодёжные «Циолковские чтения», которые проводились в г. Кирове Музеем К.Э. Циолковского, авиации и космонавтики с 1989 г. в статусе Всероссийского форума с участием школьников и студентов из всех регионов России. 26–28 октября 2023 г. XVII молодёжные «Циолковские чтения» были впервые проведены в международном формате. В отборочном туре приняло участие 144 человека из более чем 20 регионов России и 5 зарубежных стран: Беларуси, Казахстана, Узбекистана, Египта и Гаити.

Начало всем мероприятиям первых Международных молодёжных «Циолковских чтений» дал бессменный Почётный председатель Чтений и их идейный вдохновитель, наш земляк, лётчик-космонавт СССР, дважды Герой Советского Союза, космонавт-100 Виктор Петрович Савиных. Он одобрил программу Международных молодёжных «Циолковских чтений» и пожелал всем участникам успешной работы.

Во время второго (очного) тура молодые исследователи показали свои знания, умения, эрудицию

на девяти секциях. Восемь человек из Казахстана и Беларуси приняли участие в работе секций в онлайн-формате. Представительное экспертное жюри конкурса дало компетентную оценку работам. Был отмечен качественный уровень многих работ и серьёзная подготовка наставников по развитию исследовательских умений и навыков школьников и студентов.

Помимо пленарного заседания и работы секций для всех участников Чтений и их наставников была организована интересная, насыщенная культурно-образовательная программа: это научно-популярные лекции, мастер-классы, фильмы в планетарии, экскурсии, квизы и многое другое, не только на площадках в музее, но и в других организациях, где лекции гостей могли послушать кировские школьники, студенты, заинтересованные жители города.

Тематика лекций была разнообразна: «Космический мусор», «Космос и глобальная безопасность человечества. Система МАКС», «Фотоника: история, достижения, перспективы», «Космическая система ГЛОНАСС» и другие. Гостями «Циолковских чтений» были академики РАН, профессора, доктора технических, физико-математических и военных наук, известные учёные и конструкторы. Их имена широко известны в научной среде не только России, но и за рубежом: Б.М. Шустов, В.А. Меньшиков, Н.А. Тестоедов, Р.П. Туркенич и многие-многие другие. Впечатлений и эмоций у всех участников осталось очень много, от выступлений друг друга, от встреч с космонавтами, учёными, конструкторами, правнуками К.Э. Циолковского. Возможно, для кого-то это станет важным и значимым событием, повлиявшим на выбор профессии в будущем, и это здорово!

*Т.И. Зубарева, директор
КОГБУК «Музей К.Э. Циолковского,
авиации и космонавтики»*



**Теоретическая
и прикладная
ЭКОЛОГИЯ**
№ 1, 2024
<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 (№ 2589 по состоянию на 20.02.2024).

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,

В.В. Рутман, младший научный сотрудник Вятского государственного университета

Адрес редакции:

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

Статьи рецензируются. Перепечатка без разрешения редакции запрещена, ссылки на журнал при цитировании обязательны.

Редакция не несёт ответственности за достоверность информации, содержащейся в рекламных объявлениях.

Издание зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

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

Подписной индекс 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: 610020, Кировская область, г. Киров, ул. Свободы, 67.

Оригинал-макет – Татьяна Коршунова,

перевод – Григорий Кантор, Мария Сазанова,

администратор сайта журнала – Вячеслав Рутман,

выпускающий редактор – Мария Зелаева.

Директор издательства «О-Краткое» Евгений Дрогов

© Оформление. Издательство «О-Краткое»

Дата выхода номера: 25.03.2024.

Тираж 250 экз. Заказ № 0306. Цена свободная.

Отпечатано в ООО «Кировская цифровая типография»

Адрес типографии: 610017, 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
- А. Гросс** д.х.н., профессор Орхусского университета (Дания)
- Е.В. Дабах** к.б.н., доцент, старший научный сотрудник ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- М.В. Дородников** к.с.-х.н., доцент, научный сотрудник Университета Гёттингена им. Георга Августа (Германия)
- М. Ж. Журинов** д.х.н., академик НАН Республики Казахстан, профессор, президент НАН РК, генеральный директор АО «ИТКЭ имени Д.В. Сокольского»
- Г.М. Зенова** д.б.н., профессор, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- 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
- В.П. Мешалкин** д.т.н., академик РАН, профессор, директор Международного института логистики ресурсосбережения и технологической инноватики (НОЦ) РХТУ им. Д.И. Менделеева
- А.В. Кучин** д.х.н., академик РАН, профессор, зав. отделом и зав. лабораторией Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- В.Н. Лаженцев** д.г.н., академик РАН, профессор, советник РАН
- В.З. Латыпова** д.х.н., член-корр. Академии наук Республики Татарстан, профессор, профессор Казанского федерального университета
- Ли Юй** д.б.н., иностранный член РАН (КНР), профессор, директор Института микологии Цзилиньского аграрного университета
- С.Г. Литвинцев** 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
- А.А. Москалёв** д.б.н., член-корр. РАН, профессор РАН, зав. лабораторией ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- С.В. Пестов** к.б.н., доцент, доцент Вятского государственного университета
- В.С. Петросян** д.х.н., профессор, зав. лабораторией Московского 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
- Ф. Скапини** д.б.н., профессор Университета Флоренции (Италия)
- 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., доцент, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- Е.И. Тихомирова** д.б.н., профессор, зав. кафедрой Саратовского государственного технического университета
- 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»
- М.Х. Хусейн** д.б.н., профессор Университета Ассиут (Египет)
- В.В. Ширяев** д.б.н., с.н.с., в.н.с. ВНИИ охотничьего хозяйства и звероводства им. проф. Б.М. Житкова
- В.Т. Юнблюд** д.и.н., профессор, президент Вятского государственного университета



Theoretical and Applied ECOLOGY

No. 1, 2024

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. Kut'yavina, PhD in Biology,

Senior Researcher of Vyatka State University,

V.V. Rutman, Junior Researcher of Vyatka State University

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

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

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

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

Subscription index 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, 610020. E-mail: okrat@okrat.ru.

Designer – Tatiana Korshunova. Translation – Grigoriy Kantor, Mariya Sazanova. Administrator of Web site – Vyacheslav Rutman. Managing editor – Mariya Zelayeva. Director of the publishing house "O-Kratkoe" – Evgeniy Drogov.
© Publishing house "O-Kratkoe".

Release date: March 25, 2024.
Circulation 250 copies. Order No. 0306. Free price.

"Kirov digital printing house", LTD
Printing Address: 84a, Truda St., Kirov, Russia, 610017

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

- A.M. Askhabov** Doctor in Geology and Mineralogy, Academician of RAS, 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
- A. Gross** Doctor in Chemistry, Professor of Aarhus University (Denmark)
- E.V. Dabakh** PhD in Biology, Associate Professor, Senior Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS
- M.V. Dorodnikov** PhD in Agricultural Sciences, Associate Professor, Professor of Georg August University of Göttingen (Germany)
- 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.M. Zenova** Doctor in Biology, Professor, Professor of Lomonosov Moscow State University
- G.Ya. Kantor** PhD in Technical Sciences, Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS
- E.Yu. Kolbovsky** Doctor in Geography, Leading Researcher, Professor, Professor of Lomonosov Moscow State University
- E.I. Kolomiyets** 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
- 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.V. Kuchin** Doctor in Chemistry, Academician of RAS, Professor, Head of Department and Head of Laboratory of Institute of Chemistry FRC Komi SC UB RAS
- V.N. Lazhentsev** Doctor in Geography, Professor, RAS Advisor
- V.Z. Latypova** Doctor in Agriculture, Corresponding Member of Tatarstan Academy of Sciences, Professor, 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
- A.A. Moskalev** Doctor in Biology, Corresponding Member of RAS, Chief of the Laboratory of IB FRC Komi SC UB RAS
- S.V. Pestov** PhD in Biology, Associate Professor, Associate Professor of Vyatka State University
- V.S. Petrosyan** Doctor in Chemistry, Professor, Head of Laboratory of Moscow State University
- S.A. Rubtsova** Doctor in Chemistry, 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, Pilot-Cosmonaut, twice Hero of the Soviet Union
- F. Scapini** Doctor in Biology, Professor of Florence University (Italy)
- V.A. Sysuev** Doctor in Technical Sciences, Academician of RAS, Professor, Scientific Director Federal Agricultural Research Center of North-East named N.V. Rudnitsky
- V.A. Terekhova** Doctor in Biology, Assistant Professor, Professor of Lomonosov Moscow State University
- E.I. Tikhomirova** Doctor in Biology, Professor, Head of Department of Saratov State Technical University
- 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"
- M.H. Hussein** Doctor in Biology, Professor of Assiut University (Egypt)
- V.V. Shiryayev** Doctor in Biology, Senior Researcher, Leading Researcher of All-Russian Research Institute of Hunting and Fur Breeding, prof. B.M. Zhitkov
- V.T. Yungblud** Doctor in History, Professor, President of Vyatka State University

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ

- Л. И. Домрачева, П. А. Стариков, А. Л. Ковина, Т. Я. Ашихмина* Использование микромицетов рода *Trichoderma* и консорциумов на их основе в агробиотехнологии (обзор) 6
- А. С. Олькова, М. А. Сысолятина* Источники, токсичность и биоаккумуляция редкоземельных элементов в окружающей среде: обзор 19

СТАТЬИ

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. МОДЕЛИ И ПРОГНОЗЫ

- С. Н. Плюснина* Ультраструктура эктомикориз лесообразующих хвойных пород в условиях подзоны средней тайги 31
- Т. В. Полежаева, О. Н. Соломина, А. Н. Худяков, А. А. Широких, Д. В. Попыванов, М. И. Сергушкина, О. О. Зайцева, И. Г. Широких* Полисахариды базидиальных грибов повышают качество репродуктивных клеток быков при замораживании 40

МОНИТОРИНГ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННО НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

- М. А. Студёнова, И. И. Студёнов, А. Г. Завиша, А. Т. Лапикова* Зообентос реки Зимней Золотицы в районе месторождения алмазов имени М. В. Ломоносова 54
- Т. В. Кузнецова, А. Б. Манвелова, Ю. М. Поляк* Комплексная оценка экологического состояния участка трансграничной реки Нарвы 64
- П. С. Шутлов, Т. А. Трифонова, Н. В. Мищенко* Оценка состояния почвенно-растительного покрова бассейна реки на основе данных дистанционного зондирования 73
- Е. В. Дабах, Т. Я. Ашихмина, Г. Я. Кантор, А. С. Тимонов, Е. А. Домнина* Мониторинг почв в районе предприятий по утилизации опасных промышленных отходов 82
- А. М. Зубарева, Т. А. Рубцова, В. А. Зубарев* Горимость липовых лесов в Еврейской автономной области 90

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ СРЕД И ОБЪЕКТОВ

- В. А. Козвонин, Е. В. Товстик, В. К. Тупицын, С. А. Вотинцева* Применение комплекса биологически активных веществ из *Aronia melanocarpa* в парафармацевтических фитоплёнках 97

ЭКОЛОГИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

- В. А. Белый, И. М. Кузванов, И. В. Федорова, О. А. Шумова, Е. М. Тропников, Е. И. Истомина, И. Ю. Чукичева, А. В. Кучин* Фотодеструкция полилактида с добавками терпеновых производных фенола и анилина 106

АГРОЭКОЛОГИЯ

- Н. П. Масютенко, А. В. Кузнецов, М. Н. Масютенко, Н. А. Чуян, Г. М. Брескина* Влияние микробиологических препаратов и внесения азота на процессы, связанные с секвестрацией органического углерода в чернозёме типичном слабоэродированном 113

РЕМЕДИАЦИЯ И РЕКУЛЬТИВАЦИЯ

- И. А. Лиханова, Е. Г. Кузнецова, Ю. В. Холопов, С. В. Денева, Е. М. Лаптева* Первичное почвообразование на субстратах разного гранулометрического состава в посттехногенных экосистемах таёжной зоны 122
- Л. В. Кондакова, Н. В. Сырчина, И. А. Кондакова* Влияние молотой серы на альгоцианофлору щелочных засоленных почв 131

ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ

- Л. Н. Шишкина, А. Ю. Повх, В. О. Швыдкий* Роль окислительных процессов в токсигенизации природной воды после аварии в коммунальной сети 141
- D. N. Matorin, N. P. Timofeev, A. D. Batakov, D. A. Todorenko, T. K. Antal* Toxic effect of ciprofloxacin on the photosynthesis reactions in microalga *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Bréb. 150

**ЭКОТОКСИ-
КОЛОГИЯ**

Л. П. Воронина, В. Л. Флерчук, К. Э. Поногайбо, А. В. Сбитнев, Мостафа Абделкадер Оценка потенциального риска хлоридов и их влияние на всхожесть семян и развитие проростков растений 156

**ПОПУЛЯЦИОННАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

О. Ю. Деревенская, Н. М. Мингазова, Е. Н. Унковская Факторы зональности и их влияние на зоопланктон озёр Среднего Поволжья 166
Т. Б. Зайцева, А. Д. Руссу, Н. Г. Медведева Стрессорное воздействие биоцидных метаболитов актинобактерии *Streptomyces geldanamycininus* Z374 на цианобактерии *Microcystis aeruginosa* 175
M. Yu. Sharipova, I. E. Dubovik Cyanobacteria and Algae in the Karlamanskaya Cave (Bashkortostan Republic, Russia) 184
М. В. Ермохин, В. Г. Табачишин Фенология начала нерестовых миграций бесхвостых амфибий (Anura, Amphibia) в долинах рек Саратовского Правобережья 191

**ЭКОЛОГИЯ
И КЛИМАТ**

Л. В. Веремчук, Т. И. Виткина, Л. С. Барскова Самоочищение атмосферного воздуха от пылевых частиц в условиях прибрежного морского климата 199
Н. В. Сырчина, Л. В. Пилип, Т. Я. Ашихмина Влияние нитрапирина на микробиоту и эмиссию парниковых газов из побочных продуктов животноводства 209

**СОЦИАЛЬНАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

Н. В. Веденева, Е. И. Тихомирова, А. В. Кошелев, В. Ф. Головкин Получение и применение иодированного бактерицида для дезинфекции воды в локальных системах очистки 218

ХРОНИКА

А. В. Васильев Экологический конгресс ELPIT-2023 – на академическом уровне 228
Т. А. Трифонова XI Международная научно-практическая конференция «Экология речных бассейнов» 229
Н. В. Соколова, Н. В. Носова, Т. Я. Ашихмина Формирование экологической культуры обучающихся в урочной и внеурочной деятельности 232
Т. И. Зубарева, В. П. Савиных Музей К. Э. Циолковского, авиации и космонавтики – уникальная культурно-просветительская, космическая и экологическая площадка в городе Кирове 234

CONTENTS

REVIEWS

**THEORETICAL
PROBLEMS
OF ECOLOGY**

L. I. Domracheva, P. A. Starikov, A. L. Kovina, T. Ya. Ashikhmina Application of *Trichoderma* micromycetes and trichoderma-based consortia in agrobiotechnology (review) 6
A. S. Olkova, M. A. Sysolyatina Sources, toxicity and bioaccumulation of rare earths in the environment: review 19

ARTICLES

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

S. N. Plyusnina Ultrastructure of forest-forming conifers ectomycorrhizas in the middle taiga subzone 31
T. V. Polezhaeva, O. N. Solomina, A. N. Khudyakov, A. A. Shirokikh, D. V. Popryanov, M. I. Sergushkina, O. O. Zaitseva, I. G. Shirokikh Basidial fungal polysaccharides increase the quality of bovine reproductive cells when frozen 40

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

M. A. Studenova, I. I. Studenov, A. G. Zavisha, A. T. Lapikova Zoobentos of the Zimnyaya Zolotitsa River at the Lomonosov diamond deposit 54
T. V. Kuznetsova, A. B. Manvelova, Y. M. Polyak Comprehensive assessment of the ecological state of the transboundary Narva River 64
P. S. Shutov, T. A. Trifonova, N. V. Mishchenko Assessment of the soil and vegetation cover condition of the river basin based on remote sensing data 73
E. V. Dabakh, T. Ya. Ashikhmina, G. Ya. Kantor, A. S. Timonov, E. A. Domnina Soil monitoring in the area of hazardous industrial waste disposal facilities 82
A. M. Zubareva, T. A. Rubtsova, V. A. Zubarev Fire frequency index of linden forests in the Jewish Autonomous Region 90

ECOLOGIZATION OF PRODUCTION	<i>V. A. Kozvonin, E. V. Tovstik, V. K. Tupitsyn, S. A. Votintseva</i> Application of a complex of biologically active substances of <i>Aronia melanocarpa</i> in parapharmaceutical phytofilms97
CHEMISTRY OF NATURAL ENVIRONMENTS AND OBJECTS	<i>V. A. Belyy, I. M. Kuzivanov, I. V. Fedorova, O. A. Shumova, E. M. Tropnikov, E. I. Istomina, I. Yu. Chukicheva, A. V. Kuchin</i> Photodegradation of polylactide with phenol and aniline terpene derivatives additives 106
AGROECOLOGY	<i>N. P. Masyutenko, A. V. Kuznetsov, M. N. Masyutenko, N. A. Chuyan, G. M. Breskina</i> Effect of microbiological preparations and nitrogen application on the processes associated with sequestration of organic carbon in typical slightly eroded chernozem soil 113
REMEDICATION AND RECULTIVATION	<i>I. A. Likhanova, E. G. Kuznetsova, Yu. V. Kholopov, S. V. Deneva, E. M. Lapteva</i> Primary pedogenesis on different texture substrates in post-technogenic ecosystems of the taiga zone 122 <i>L. V. Kondakova, N. V. Syrchina, I. A. Kondakova</i> The ground sulphur effect on algocyanoflora of alkali-saline soil 131
ECOTOXICOLOGY	<i>L. N. Shishkina, A. Yu. Povkh, V. O. Shvydkiy</i> The role of the oxidation processes in toxigenization of the nature water after the public utility accident 141 <i>D. N. Matorin, N. P. Timofeev, A. D. Batakov, D. A. Todorenko, T. K. Antal</i> Toxic effect of ciprofloxacin on the photosynthesis reactions in microalga <i>Scenedesmus quadricauda</i> (Turp.) Bréb. 150 <i>L. P. Voronina, V. L. Flerchuk, K. E. Ponogaybo, A. V. Sbitnev, M. Abdelkader</i> The assessment of potential risks of chloride salts and their effect on seed germination and plant development 156
POPULATION ECOLOGY	<i>O. Yu. Derevenskaya, N. M. Mingazova, E. N. Unkovskaya</i> Zoning factors and their influence on the lakes' zooplankton in the Middle Volga Region (Russia) 166 <i>T. B. Zaytseva, A. D. Russu, N. G. Medvedeva</i> Stress effect of crude biocide of actinobacteria <i>Streptomyces geldanamycininus</i> Z374 on cyanobacteria <i>Microcystis aeruginosa</i> 175 <i>M. Yu. Sharipova, I. E. Dubovik</i> Cyanobacteria and Algae in the Karlamanskaya Cave (Bashkortostan Republic, Russia) 184 <i>M. V. Yermokhin, V. G. Tabachishin</i> Phenology of the spawning migration start dates of anuran amphibians (Anura, Amphibia) in the river valleys of Saratov Right Bank region 191
ECOLOGY AND CLIMATE CHANGE	<i>L. V. Veremchuk, T. I. Vitkina, L. S Barskova</i> Self-purification of atmospheric air from dust particles in a coastal marine climate 199 <i>N. V. Syrchina, L. V. Pilip, T. Ya. Ashikhmina</i> The effect of nitrapyrin on microbiota and emissions of greenhouse gas from livestock by-products 209
SOCIAL ECOLOGY	<i>N. V. Vedeneeva, E. I. Tikhomirova, A. V. Koshelev, V. F. Golovkov</i> Obtaining and application iodinated bactericide for water disinfection in local treatment systems 218
CHRONICLE	<i>A. V. Vasilyev</i> Ecological Congress ELPIT-2023 – at the academic level 228 <i>T. A. Trifonova</i> XI International scientific and practical conference “Ecology of river basins” 229 <i>N. V. Sokolova, N. V. Nosova, T. Ya. Ashikhmina</i> Forming of environmental culture of students in class and extracurricular activities 232 <i>T. I. Zubareva, V. P. Savinykh</i> Museum of Konstantin Tsiolkovskiy, aviation and astronautics – a unique cultural, educational, space and environmental platform in Kirov 234

Использование микромицетов рода *Trichoderma* и консорциумов на их основе в агробиотехнологии (обзор)

© 2024. Л. И. Домрачева^{1,2}, д. б. н., профессор,
П. А. Стариков¹, аспирант, А. Л. Ковина¹, к. б. н., доцент,
Т. Я. Ашихмина^{2,3}, д. т. н., г. н. с., зав. лабораторией,
¹Вятский государственный агротехнологический университет,
610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,
²Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
³Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
email: dli-alga@mail.ru

В обзоре представлены результаты исследований роли микромицетов рода *Trichoderma* в почвенных микробиомах, возникающих синтрофных связей способствующих совместному процветанию различных микробных триходермальных консорциумов. Показано, что физиолого-биохимические особенности триходермы служат основой для создания биопрепаратов полифункционального действия, в частности, для использования в сельском хозяйстве в качестве агента биоконтроля, стимулятора роста высших растений, биоремедиатора загрязнённых почв. Особый интерес представляют исследования, посвящённые созданию ассоциаций триходермы с азотфиксирующими бактериями, поскольку в перспективе именно подобные биопрепараты обладают наибольшим потенциалом как в защите растений от инфекций, так и в повышении плодородия почвы.

Ключевые слова: *Trichoderma*, антагонизм, азотфиксаторы, *Fischerella*, *Rhizobium*, микробные ассоциации.

Application of *Trichoderma* micromycetes and trichoderma-based consortia in agrobiotechnology (review)

© 2024. L. I. Domracheva^{1,2} ORCID: 0000-0002-7104-3337, P. A. Starikov¹ ORCID: 0000-0002-3205-6696,
A. L. Kovina¹ ORCID: 0000-0003-0503-3402, T. Ya. Ashikhmina^{2,3} ORCID: 0000-0003-4919-0047,
¹Vyatka State Agrotechnological University,
133, Oktyabrskiy Prospekt, Kirov, Russia, 610017,
²Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
³Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: dli-alga@mail.ru.

The review presents the results of studies on the role of *Trichoderma* spp. micromycetes in soil microbiomes, on the emerging syntrophic relationships that promote the co-prosperity of various microbial trichoderma consortia. Physiological and biochemical characteristics of *Trichoderma* is the basis for the creation of biological products with multifunctional action, in particular, for use in agriculture as a biocontrol agent, a growth stimulator of higher plants, and a bioremediator of contaminated soils. Of particular interest are studies devoted to the creation of associations of *Trichoderma* with nitrogen-fixing bacteria, since in the future it is precisely such biological products that have the greatest potential both in protecting plants from infections and in increasing soil fertility. Analysis of literary data shows that *Trichoderma* spp. is one of the most promising agrobiotechnology objects. Their unique properties applied in agriculture are due to their metabolism characteristics, the specificity of the secreted secondary metabolites, as well as the ability to symbiotic and antagonistic relationships with other organisms, both microbes and higher plants. *Trichoderma* was originally used as a phytopathogen antagonist in the development of biological products due to the release of various antibiotics. In addition to

antibiosis, the protective properties of *Trichoderma* towards higher plants are manifested in the ability to mycoparasitize phytopathogens through chemotrophic and chitinase activity. An inventory of *Trichoderma* exometabolites shows that a significant portion of its produced compounds positively affect higher plants, including growth-stimulating and immunomodulatory effect, the ability to destroy mycotoxins, and to activate water exchange and photosynthesis processes. The combined use of *Trichoderma* with free-living and symbiotic nitrogen fixers is of particular interest in recent years. Research on the use of such consortia has shown the prospects for application not only in equatorial and subequatorial latitudes but also in the temperate climatic zone.

Keywords: *Trichoderma*, antagonism, nitrogen fixers, *Fischerella*, *Rhizobium*, microbial associations.

Микромицеты рода *Trichoderma* – постоянные обитатели любых типов почвы. Кроме свободно живущих в почве представителей триходермы, её находят среди колонизаторов мёртвого органического вещества и среди эндофитов, ассоциированных с разными видами высших растений [1]. Триходерму изучают более 200 лет. Первые описания некоторых видов данного рода были проведены ещё в конце 18 – начале 20 века: *T. viride* (1794), *T. roseum* (1795), *T. lignorum* (1871), *T. koningi* (1902) [2]. Ревизия видов рода проводилась неоднократно [3, 4]. Она шла с использованием авторами морфологических и телеоморфных характеристик гриба, а также с применением молекулярно-генетических методов полиморфизма длин рестриктационных фрагментов (ПДРФ), маркеров случайно амплифицированных полиморфных ДНК и филогенетических маркеров, кодирующих вариационное секвенирование для молекулярной идентификации. В результате в пределах рода *Trichoderma* в настоящее время выделяют более 400 видов [5].

Практическое использование триходермы в сельском хозяйстве началось в 1920–1930-х гг. [6, 7]. Повышенное внимание исследователей к микромицетам р. *Trichoderma* обусловлено физиолого-биохимическими свойствами этих грибов, которые не только определяют их важную роль в почвенных микробиомах, но и дают возможность широкого использования в агроботехнологии, защите окружающей среды, биоремедиационных мероприятиях. Важнейшими для сельского хозяйства свойствами триходермы являются её конкурентоспособность в почвенных экосистемах, а также микопаразитизм по отношению к фитопатогенам, антибиоз, устойчивость к различным стрессовым факторам [8–10]. Поэтому триходерму считают одним из главных объектов биоконтроля. При этом действие триходермы на фитопатогенов может быть как прямое – выделение антибиотиков и способность к микопаразитизму, так и не прямое, обусловленное конкуренцией с патогенами за питательные вещества и про-

странство, модификацией условий внешней среды, содействием в защите и стимуляции роста растений. Если культуру триходермы используют для предпосевной обработки семян, то в дальнейшем прорастающий мицелий гриба способен к образованию на поверхности корней массовых разрастаний, формируя своеобразное симбиотическое эндофитное растительно-грибное сообщество [11].

Цель работы – на основе литературных данных проанализировать возможные многоканальные пути использования микромицетов рода *Trichoderma* в агроботехнологии как в монокультуре, так и в составе искусственно сконструированных ассоциаций.

Объекты и методы исследования

При написании обзора использованы литературные источники с 1967 по 2023 гг. из базы данных научной электронной библиотеки. Обсуждаются и анализируются публикации ведущих отечественных и зарубежных учёных-исследователей, посвящённые изучению микромицетов р. *Trichoderma*, их физиолого-биохимических и экологических особенностей, позволяющих использовать представителей данного рода для повышения плодородия почвы, подавления фитопатогенов, деструкции микотоксинов. Приводятся сведения о возможности создания ассоциаций триходермы с другими группами полезных микроорганизмов для повышения эффективности биопрепаратов, применяемых в сельском хозяйстве.

Поиск источников проводили при помощи систем Яндекс и Google, а также на сайте eLIBRARY.RU по поисковым запросам: *Trichoderma*, азотфиксаторы, экзометаболиты, микотоксины, микробные ассоциации, биопрепараты, почвенные биомы.

Физиолого-биохимические и экологические особенности

Триходерма, как и другие почвенные микромицеты и бактерии, являясь участником микробиомов, постоянно вступает в межорга-

низменные связи, создавая синтрофные сети, основанные, в частности, на обмене сложными сигналами минерализационной активности – целлюлозолитической, лигнолитической, пептидолитической и др. [12–14]. Полифагия триходермы обуславливает её одновременную способность к сапротрофии, к паразитическому и антагонистическому действию по отношению к фитопатогенам. При этом отмечается встречаемость триходермы в различных типах почвы в широком диапазоне кислотности, солевого режима, концентрации тяжёлых металлов и температур [9, 15]. Предполагают, что механизмы подобной устойчивости обеспечиваются синтезом специфических соединений, таких как ростовые вещества, гидролитические ферменты, сидерофоры, антибиотики, пермеазы, способствующие передвижению углерод-азотсодержащих веществ. Метаболизм триходермы способен настраиваться на сверхпродукцию подобных метаболитов, что делает эти грибы незаменимыми в биоконтроле [16, 17]. Изучение антагонистической и паразитической активности триходермы особенно продуктивно, когда рассматривается триада участников подобных отношений: триходерма – растение – патоген и роль каждого партнёра в этом взаимодействии [18, 19].

Механизмы паразитической и антагонистической активности триходермы определяются её физиолого-биохимическими возможностями.

Микопаразитизм триходермы. Микопаразитизм – свойство триходермы использовать в качестве источника питания мицелий живых грибов, в первую очередь, паразитических [20]. На уровне отношений гриб – гриб триходерма способна осуществлять хемотрофный рост в направлении хозяина с выделением особых экстрацеллюлярных веществ, способствующих соединению гифов паразита (в данном случае, триходермы) и хозяина [21]. Контакт партнёров усиливается в дальнейшем с образованием у триходермы апрессориев – утолщённых верхушек гифов, атакующих гифы хозяина. Мицелий триходермы, прорастая в клетки фитопатогенов, вызывает их вздутие, деформацию, укорачивание, сокращение объёма протопласта и разрушение клеточных стенок под действием ферментов хитиназ и глюканаз. Эти ферменты обладают синергичным действием и способны усиливать действие друг друга. Следующий этап микопаразитизма триходермы – гидролиз внутренних полимеров, что обеспечивает осмолитическое питание паразита [6, 7, 22]. Триходерма спо-

собна паразитировать на фитопатогенных грибах более 18 родов, включая pp. *Phytium*, *Phytophthora*, *Rhizoctonia*, *Peronospora*.

Исследования механизма паразитизма трёх видов триходермы (*T. atroviride*, *T. virens*, *T. reesei*) против фитопатогенного гриба *Rhizoctonia solani* показали, что механизм транскрипции у них меняется ещё до физического контакта с патогеном. Это выражается в продукции вторичных метаболитов (глюканаз, различных протеаз, цистеина), которые обеспечивают контакт фитопатогена и его паразита [23].

Паразитическая активность триходермы проявляется не только по отношению к другим грибам, но и к некоторым насекомым. Случаи триходермального паразитизма на насекомых были выявлены на примере тли, обитающей на томатах, корни которых были инокулированы культурой триходермы [24]. Экспериментальная мультитрофическая система в данном эксперименте включала растение (*Solanum lycopersicum*), корнеассоциированный агент биоконтроля (*T. longibrachiatum*) и тлю (*Macrosiphum euphorbiae*). Выделяемые грибом летучие метаболиты существенно снизили численность популяции насекомых. Авторы исследования предполагают, что полученные результаты могут стать основой новой стратегии защиты растений от насекомых-вредителей.

Существенный ущерб урожаю, помимо насекомых, наносят и нематоды. Они опасны ещё и тем, что, прогрызая корни растений, облегчают возможность попадания в растение фитопатогенных микроорганизмов. И в данном случае были обнаружены виды триходермы, способные паразитировать на этих круглых червях, вызывая гибель взрослых особей и их яиц [22, 25]. Правда, механизм этого явления до сих пор остаётся неясным.

Антагонизм триходермы и её вторичные метаболиты. Биологический контроль развития фитопатогенов основан на использовании таких полезных микроорганизмов, которые способны, благодаря выделению специфических метаболитов, подавлять инфекционные болезни растений и обеспечивать их позитивное развитие. Подавление болезней растений агентами биоконтроля базируется на триаде складывающихся отношений между растением, патогеном и микробным сообществом, содержащим антагонисты [6, 26, 27]. Среди почвенных антагонистов-изолятов одна из ведущих позиций принадлежит именно грибам р. *Trichoderma*. Выявление антаго-

нистической активности триходермы против конкретных фитопатогенов начинается, как правило, с изучения их взаимодействия на уровне чистых культур или при прямом контакте, или при воздействии метаболитов. Например, был проведён опыт, в ходе которого доказана фунгитоксичность экзометаболитов *T. longibrachiatum* для таких фитопатогенов, как *Fusarium oxysporum*, *Aspergillus niger* и *A. tamaris* [28].

Защита растений, угнетение патогенов под влиянием антагонистов происходит при разных почвенных условиях и в разных климатических зонах. Взаимодействие между растением и триходермой обеспечивается, в частности, способностью многих видов триходермы продуцировать элиситоры и индуцировать устойчивость растения за счёт колонизации корней [29]. Одна из задач агротехнологической стратегии в этом плане – создание успешных ассоциаций между растением и антагонистом. Антагонистическая активность триходермы обусловлена ярко выраженной способностью к синтезу вторичных метаболитов различной химической природы, вызывающих необратимые последствия в клетках восприимчивых к ним микроорганизмов [30, 31]. Именно эта способность триходермы к синтезу экзометаболитов, обладающих антибиотической активностью по отношению к фитопатогенам, лежит в основе создания биопрепаратов, широко используемых в сельском хозяйстве для борьбы с грибными и бактериальными болезнями растений. Детальный обзор характера действия этих вторичных метаболитов и их химический состав приведён в работе [32]. Существуют многочисленные примеры антагонистической активности различных видов триходермы против фитопатогенов как в модельных лабораторных экспериментах, так и в условиях полевых опытов. Так, при изучении антагонистической активности 5 изолятов *Trichoderma* spp. (*T. harzianum*, *T. koningii*, *T. longibrachiatum*, *T. viride* DSM63065, *T. viride*) против *Fusarium oxysporum* и *Rhizoctonia solani*, вызывающих поражение корней хлопка, было выявлено ингибирование фитопатогенных грибов, что даёт основания использовать эти штаммы для изготовления коммерческих препаратов [15]. В другом исследовании было выделено 10 изолятов триходермы из ризосферной почвы под различными растениями [33]. Определение их антагонистической активности против 5 почвенных фитопатогенов (*Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*, *Macrophomina phaseolina*, *Sclerotinia rolfisii*) показало, что во

всех случаях установлен высокий уровень ингибирования патогенов вследствие выделения определённых триходермальных метаболитов, характерных для каждого изолята и эффективных против определённых патогенов.

Многогранную роль играют различные виды триходермы при выращивании риса [34, 35]. Такие виды, как *T. harzianum*, *T. asperillum*, *T. viride* и *T. atroviride* способствуют увеличению урожая риса, который является основной пищевой культурой для значительной части человечества. Помимо способности к уничтожению фитопатогенов как из-за микопаразитизма, так и из-за антагонистической антибиотической активности механизмы положительного влияния триходермы на рис включают: минерализационную активность, за счёт чего почва обогащается минеральными элементами, необходимыми для растений; обеспечение устойчивости к засолению; фосфатомобилизующую активность.

Например, высокий уровень антибиотической активности против нескольких видов фитопатогенных грибов (*Rhizoctonia solani*, *Leptosphaeria maculans*, *Phytophthora cinnamomi*, *Botrytis cinerea*, *Phytium ultimum*) зафиксирован для *T. harzianum* вследствие выделения значительного количества разнообразных биологически активных метаболитов, в число которых входят Т2 азафилон, харцианоприндон, харцианолид [36]. Природные изоляты триходермы (*T. atroviride*, *T. harzianum*, *T. longibrachiatum*), выделенные из почв Саудовской Аравии, показали антифунгальную активность и существенное ингибирование мицелиального роста *Alternaria solani*, вызывающей болезни очень многих тропических культур как в оранжереях, так и в открытом грунте [37]. При этом триходермальная обработка растений была более эффективной, чем применение химических фунгицидов. Доказана эффективность применения *T. asperillum* против возбудителя мучнистой росы *Erysiphe alphitoides* дуба [38]. Сокращение уровня инфекции при этом наблюдалось не только в год использования триходермы, но и в трёх последующих годах после первичной обработки. Выявлен интересный факт, что использование *T. asperillum* увеличивает общее содержание воды в листьях дуба, вероятно вследствие того, что отсутствие патогенного агента снижает уровень водной транспирации.

Биологическая активность многих микробов (антагонистов и симбионтов), включая триходерму, во многом определяется химической природой вторичных метаболитов,

в первую очередь, экзометаболических [39]. Многие изоляты триходермы способны синтезировать метаболиты, обладающие биологической активностью по отношению и к растениям, и к другим микроорганизмам. Разнообразие таких соединений сильно варьирует в зависимости от вида и штамма триходермы [10]. Химический состав соединений определяется как генетически обусловленными факторами, так и факторами, связанными с условиями обитания или культивирования гриба. Известно более 390 нелетучих соединений из 20 известных видов триходермы, а также множество пока не идентифицированных [40, 41]. Спектр выделяемых метаболитов несколько отличается у разных видов триходермы [42]. Вероятно, один из наиболее детальных анализов 390 вторичных метаболитов триходермы, их химической природы и механизма действия выполнен в обзоре на примере 21 вида этого микромикроба [40]. Эти соединения включают антибиотики пептаболы, терпены, кетоны, стероиды, амиды, лактоны, поликетоны, пептиды, пираноны, пиридин и циклопентеноны. Данные соединения обладают исключительной биологической активностью, включая цитотоксическую (например, к раковым клеткам), антиопухолевую, антифунгальную, антибактериальную, антивирусную, противовоспалительную, ростстимулирующую и ростингибирующую, нематоцидную активность. Особенно интересно, что триходермальные антибиотики не только обладают антифунгальной активностью, но и являются токсичными для некоторых типов раковых клеток [48].

Выявлены метаболиты, способные не только к антагонистической активности, но и обладающие свойством индуцировать ростовые и защитные реакции у растений [6, 43]. При колонизации корней триходермой возможно её дальнейшее проникновение через эпидермис в нижележащие кортикальные слои. Выделяемые при этом метаболиты триходермы способны изменять транскрипцию белков и протеом растений в сторону их устойчивости, стимуляции роста и улучшения минерального питания. Исследование отдельных протеомов в триаде растение-патоген-антагонист по отдельности, в двух- и трёхкомпонентных комбинациях показало выработку в протеоме растений специфических патогенобусловленных протеинов, которые образуются в ассоциации с триходермой и усиливают защитные свойства растений. Например, ассоциация *T. hamatum* с корнями какао обеспечивает не толь-

ко устойчивость растений против патогенов, но и засухоустойчивость в условиях тропиков [44].

Действие триходермы как гриба-антагониста не ограничивается только её фунгицидным и фунгистатическим действием. Триходермальные экзометаболические соединения способны вызывать деструкцию микотоксинов, тем самым снижая риск отравления людей и животных при потреблении пищи и кормов, загрязнённых микотоксинами [45].

У триходермы обнаружено много генов, отвечающих за антагонистическую активность. Последовательность этих генов обеспечивает суперспособности микромикроба в биоконтроле фитопатогенов, а также намечаются перспективы создания трансгенных растений, способных самостоятельно осуществлять защиту против инфекций [7].

Установлено, что повышение антагонистической активности триходермы наблюдается у трансгенных линий, и главное, это не только подавляет фитопатогены, но и стимулирует иммунную систему растений. Трансгенные штаммы триходермы, по сравнению с дикими типами, обладают повышенной скоростью роста, более обильной споруляцией и эффективной стимуляцией иммунной системы растений, что было показано на примере *T. atroviride* при обработке растений фасоли против *Rhizoctonia solani* и *Phytophthora ultimum* [46]. Усиление антагонистической активности триходермы наблюдается при использовании дополнительных факторов. Так, одновременное использование соляризации почвы и её обработка *T. harzianum* усилили супрессивность почвы к *Botrytis cinerea* (возбудителю серой гнили) и *Sphaerotheca fuliginea* (возбудителю мучнистой росы), способствовали повышению урожайности таких разных культур, как клубника и фасоль [47].

Антагонистическая активность триходермы может сохраняться в течение многих лет, когда гриб находится в высушенном состоянии. Так, было показано, что *Trichoderma* sp., выделенная из ризосферной почвы лютика ядовитого (*Ranunculus sceleratus*), который сохранялся в гербарных образцах, собранных ещё в конце XIX века, активно подавляла развитие фитопатогенных грибов *Fusarium culmorum* и *F. oxysporum*, вследствие чего данный штамм триходермы в перспективе может служить ингибитором развития фузариозов [48–50].

Механизм ростстимулирующей активности. Метаболиты, выделяемые триходермой, обладают не только антагонистической актив-

ностью. Они способны оказывать влияние на метаболизм растений, вызывая такие изменения у растений, как повышение всхожести, активизацию роста вегетативных органов [51], повышение концентрации хлорофилла, общее ускорение развития растений [52]. Так, изучение экзометаболитов *T. atroviride* показало, что среди них основным растворимым органическим соединением является 6-пентил-2Н-пиран-2-один (6PP) [51, 53]. Триходермальный метаболит 6PP стимулирует рост арабидопсиса (*Arabidopsis thaliana*) и на уровне корневой системы регулирует архитектуру этого органа, ингибируя рост главного корня и стимулируя развитие боковых корней. Этот результат показывает, что данный экзометаболит относится к ауксиноподобным веществам. Одновременно, высшее растение лучше переносит различные стрессовые воздействия, включая не только абиотические факторы, но и воздействие патогенов.

Ремедиационные возможности триходермы. В настоящее время многие сельскохозяйственные и городские почвы загрязнены поллютантами природного и антропогенного происхождения, что приводит к снижению плодородия почвы, накоплению вредных веществ в продуктах и кормах, возрастанию численности патогенных и условно патогенных микроорганизмов. Поэтому мероприятия по ремедиации химически и биологически загрязнённых почв являются одними из первоочередных экологических задач. В этом плане существенный интерес представляют организмы, которые в силу своих специфических возможностей способны снижать уровень загрязнения за счёт деградации поллютантов, адсорбируя их или разлагая до безвредных соединений. Исследования показали, что триходерму вполне можно отнести к организмам-ремедиаторам [54]. В частности, при изучении антагонистических возможностей *T. viride* параллельно установили, что данный вид способен использовать в качестве питательного субстрата различные бытовые, промышленные, растительные и иные отходы, осуществляя при этом их глубокую деградацию [55]. Установлено, что грибы рода *Trichoderma* становятся доминантами при пестицидном загрязнении почвы [56]. В частности, микромицет *T. viride*, выделенный из почв с территории полигона захоронений пестицидов, при культивировании в присутствии ТМТД и симазина отличался повышенной агрегированностью мицелия, причём, параллельно с ростом количества

мицелиальных конгломератов увеличивалась способность гриба к деградации данных пестицидов до 86,3% у симазина и до 98,7% у ТМТД с выявленной линейной зависимостью скорости деградации обоих пестицидов от их начальной концентрации. Для двух видов триходермы (*T. harzianum* и *T. asperelloides*) показана устойчивость к таким фунгицидам, как каптан и тиабендазол, а также к смеси каптан-карбоксин, при этом не ослабевала их антифузариозная активность [57].

Известны примеры сорбционной активности триходермы, например, в отношении тяжёлых металлов. Их связывание клетками гриба происходит за счёт образования сидерофоров. Одновременно доказана устойчивость триходермы к различным пестицидам и полиароматическим соединениям [54].

Отбор и селекцию штаммов триходермы производят и в соответствии с климатическими особенностями региона. Так, в северных регионах актуальной является задача ускоренной деградации основных полимеров растительных остатков и оздоровления почвы при низких температурах. С этой целью проводились исследования по отбору и селекции психрофильных штаммов *T. asperellum*, активных целлюлозолитиков, одновременно обладающих повышенной антагонистической активностью по отношению к фитопатогенам зерновых культур [58].

Определённую роль в жизни почвы играет способность триходермы к мобилизации элементов из нерастворимых минералов. Так, изучение поведения *T. harzianum* в почве показало, что исследуемый штамм обеспечивает растения доступным фосфором и микроэлементами за счёт растворяющей активности вследствие выделения органических кислот и продукции хелатообразующих соединений, извлекающих ионы марганца, железа и цинка, также редокс-активности, в результате которой выделяются метаболиты с необычайно высокой окислительно-восстановительной активностью [59].

Ассоциативные связи триходермы с азотфиксаторами. Триходерма, как и многие другие почвенные микроорганизмы, входит в число ассоциативных партнёров высших растений, включая сельскохозяйственные культуры. Стимулирующий эффект ассоциативных микроорганизмов обеспечивают различные механизмы: минерализационная активность, способствующая улучшению минерального питания растений; синтез биологически активных гормоноподобных веществ; синтез

сидерофоров, облегчающих поглощение ионов металлов; активизация генов устойчивости растений; прямой антибиоз против патогенов [60]. К таким отношениям вполне применима теория прайминга, которая предполагает запуск микробами-эндофитами и их метаболитами пролонгированной устойчивости растений к патогенам [6].

Неоднократно фиксировались случаи усиления антагонистической активности триходермы в ассоциациях с другими микроорганизмами. Например, при изучении совместного действия *T. harzianum* и *Bacillus amyloliquefaciens* против возбудителей болезней клубники в полевых условиях был установлен сильный положительный эффект бинарной смеси по сравнению с монокультурами [61].

Особой перспективой обладает совместное использование в системе земледелия консорциумов *Trichoderma* spp. и различных diaзотрофов. Последние представлены видами, осуществляющими биологическую фиксацию атмосферного азота (N_2), как в мутуализме с высшими растениями, так и самостоятельно [62]. Таким образом, интродукция азотфиксаторов позволяет снижать нормы внесения минерального азота в почву сельхозугодий, а в отдельных случаях – даже обходиться без внесения азотных удобрений [63]. Кроме того, во многих исследованиях сообщалось об антагонистической активности таких видов ризобактерий, как *Rhizobium trifolii*, *R. leguminosarum*, *R. japonicum* и *Bradyrhizobium japonicum*, *Azotobacter chroococcum*, *Azospirillum brasilense* против различных фитопатогенных грибов за счёт продукции соединений с антимикробной активностью [64–69]. Также имеются данные лабораторных опытов, демонстрирующие активность некоторых цианобактерий в отношении фитопатогенов. В частности, выявлено сильное противобактериальное действие тройной ассоциации цианобактерий *Fischerella muscicola* + *Nostoc paludosum* + *Nostoc muscorum*, что отразилось в меньших значениях показателей количества (в 3,7 раза) спор и длины мицелия (в 12,7 раза) фитопатогенного гриба по сравнению с контролем [70].

Такие биологические преимущества diaзотрофов в сочетании с агрономически ценными свойствами триходермы делают перспективным создание полифункциональных биопрепаратов на основе *Trichoderma* spp. и бактерий-азотфиксаторов.

Среди симбиотических азотфиксаторов особое место занимают бактерии р. *Rhizobium*,

формирующие тесные мутуалистические отношения с бобовыми растениями. В последнее время зарубежные исследователи уделяют повышенное внимание изучению эффективности совместной инокуляции семян бобовых ризобиями и *Trichoderma* spp. В исследованиях *in vitro* отмечается наличие как совместимых сочетаний, так и пар, в которых триходерма проявляет ингибирующее действие в отношении *Rhizobium* [71]. Наибольшее количество работ в этом направлении в период с 1991 по 2021 гг. было проведено на территории Бразилии, Индии и Египта, то есть в условиях субэкваториального и тропического климата. Среди тест-культур семейства бобовых, использованных в данных исследованиях, доминирующее положение занимает соя (*Glycine max* (L) Merr), на её долю приходится приблизительно 70% общего годового производства бобовых [63]. Кроме того, часто фигурируют исследования, в которых демонстрируется положительное влияние совместных обработок ризобиями и триходермой на урожайность и других бобовых культур, включая нут, арахис, фасоль, чечевицу [71–74].

Было обнаружено, что семена, обработанные *Rhizobium*, наряду с внесением в почву биогаумуса, обогащённого *T. hamatum*, наиболее эффективны в снижении заболеваемости комплексом увядания (*F. oxysporum* и *S. rolfsii*) зелёного маша. Та же комбинация обработки была лучше в отношении параметров роста, т. е. количества семян и плодов, массы 1000 семян, числа листьев, длины побега и корня, содержания сухого вещества и хлорофилла в растениях [75].

В литературе описаны примеры использования микробных инокулянтов на основе консорциумов триходермы и цианобактериальных видов. В частности, группа индийских исследователей сообщила о положительном эффекте обработки семян хлопка сочетанием *Anabaena* sp. + *T. viride*. Так, при использовании данного консорциума была зарегистрирована самая большая сырая масса растений в опыте. Кроме того, перед полевыми опытами в лабораторных условиях оценивали интенсивность прорастания семян. Этот показатель варьировал в пределах от 50,8 до 85,5%, при этом самые высокие значения наблюдались в вариантах *Anabaena* sp. + *B. subtilis* и *Anabaena* sp. + *T. viride*. Кроме того, на хлопковых полях, заражённых *Rhizoctonia*, инокуляция биоплёнкой *Anabaena* – *T. viride* показала наилучшие результаты в плане биоконтроля, а погибших растений было на 11,1% меньше,

чем при использовании коммерческого препарата на основе триходермы [76].

Также исследовано совместное использование биоплёнок триходермы и фишереллы в условиях Евро-Северо-Востока РФ. Биомасса растений при инокуляции семян *Trichoderma* + *F. muscicola* составила 2,69 г, что в 1,6 раза превышает контрольные значения, а урожайность зерна (428,1 г/м²) оказалась на 17% выше контроля [77]. При использовании комбинированных биоплёнок также отмечалось снижение развития корневых гнилей – при инокуляции *Trichoderma* + *Fischerella* (на 11,1%) [78].

Азотобактер – ещё один представитель свободноживущих diaзотрофных бактерий, про использование которого в сочетании с триходермой известно из нескольких работ. В одной из работ описываются опыты в чашках Петри по исследованию совместимости *Azotobacter* sp. с *T. viride* и *T. reesi*, в которых показано наличие ингибирующего эффекта бактерии в отношении линейной скорости роста этих микромицетов [79]. В то же время, взаимодействие микробов в условиях почвы более многогранно и зависит от большего количества факторов. Вышеописанные результаты также не исключают наличие комбинаций азотобактера и триходермы, которые в определённых условиях способны проявить синергический эффект.

В полевых опытах показано, что совместная инокуляция *Azotobacter chroococcum* с *Trichoderma viride* привела к улучшению роста растений и доступности питательных веществ в почве у нута, пшеницы и хлопка [80].

Известно исследование, которое было сосредоточено на оценке влияния *A. chroococcum* и *T. viride* и их биоплёнки на индукцию активности естественных защитных ферментов растений в проростках хлопка и пшеницы в условиях фитотрона. Применение микробных препаратов в виде биоплёнки оказалось более эффективным с точки зрения усиления активности ферментативной системы растений в проростках пшеницы и хлопка по сравнению с контрольной обработкой [81].

Был проведён эксперимент по культивированию кунжута в горшках с целью исследования совместимости антагонистов (*Trichoderma viride*, *T. virens* и сенной палочки) с *Azospirillum* в ризосфере. В варианте с комбинированным применением всех трёх антагонистов было меньше поражение растений корневыми гнилями (на 13,3%), а также значительное увеличение длины побегов и корней по сравнению с инокуляцией антагонистами по отдельности [82].

Проведены эксперименты по оценке влияния одиночной и совместной инокуляции *Azospirillum brasilense* с ростстимулирующими свойствами и обладающего фосфатсолобилизирующей активностью *T. harzianum* на фасоль и пшеницу. Растения в опыте выращивались в горшечных и полевых условиях. Результаты показали, что коинокуляция в сочетании с внесением фосфоритов продемонстрировала наибольший стимулирующий эффект на продуктивность обеих культур [83].

Также группа авторов отмечает влияние инокуляции на поглощение микроэлементов растениями в проводимых опытах. Так, двойная инокуляция привела к значительно более высоким концентрациям микроэлементов, чем инокуляция только *Trichoderma*, в 45-дневных растениях. В отличие от фасоли, у пшеницы эффект от микробной инокуляции был меньше. Однако коинокуляция азоспириллумом и триходермой значительно увеличивала содержание Zn (на 45%), накопление Zn возросло по сравнению с неинокулированным контролем на 40% [84]. Таким образом, результаты работы подтверждают, что инокуляция микроорганизмами, способствующими росту растений, является многообещающей стратегией борьбы с дефицитом микроэлементов.

Ранее была показана эффективность совместной обработки семян лядвенца рогатого ассоциативной смесью *Rhizobium loti* и *F. muscicola* [85, 86]. Дополнительное внесение в эту ассоциацию штамма триходермы положительно повлияло на рост и продуктивность растений клевера. Так, в сравнении с контролем, такой инокулянт при предпосевной обработке семян показал наибольшую прибавку по таким показателям, как всхожесть (+33,8%), объём корневой системы (+120%), количество окрашенных клубеньков (+150%), высота растений (+161%), количество листьев (+200%), количество побегов (+336%), площадь листьев (+285%) [87].

Заключение

Анализ литературных данных показывает, что грибы р. *Trichoderma* являются одним из наиболее перспективных объектов агробιοтехнологии. Их уникальные свойства, используемые в сельскохозяйственной практике, обусловлены особенностями метаболизма этих грибов, спецификой выделяемых вторичных метаболитов, а также способностями вступать в симбиотические и антагонисти-

ческие отношения с другими организмами, как микробами, так и высшими растениями. Первоначально при создании биопрепаратов триходерму использовали в качестве антагониста фитопатогенов вследствие выделения различных антибиотиков. Помимо антибиоза, защитные свойства триходермы по отношению к высшим растениям проявляются в способности к микопаразитизму на фитопатогенах за счёт хемотрофной и хитиназной активности. Инвентаризация экзометаболических триходермы показывает, что значительная часть продуцируемых ею соединений обладает положительным воздействием на высшие растения, включая ростстимулирующую и иммуномодулирующую активность, способность к разрушению микотоксинов, активизации процессов водообмена и фотосинтеза.

Особый интерес в последние годы представляет совместное использование триходермы со свободноживущими и симбиотическими азотфиксаторами. Результаты исследований использования таких консорциумов свидетельствуют о перспективности их применения не только в экваториальных и субэкваториальных широтах, но и в условиях умеренной климатической зоны.

Но следует учитывать, что эффективность микробных комбинаций в различных агроэкосистемах может варьировать. Это может быть обусловлено следующими факторами: (1) различиями в выживаемости и эффективности колонизации инокулированных микробных культур в почвах; (2) сильной конкуренцией со стороны аборигенной микробиоты полевых почв, что, возможно, приводит к исключению инокулированных культур из ризосферы; (3) дифференциальным ризосферным эффектом культуры, в которых содержится целевой штамм микроорганизмов; (4) модуляцией способности к растворению фосфатов специфическими корневыми выделениями; (5) наличием недостаточного количества питательных веществ в ризосфере для производства достаточного количества органических кислот; (6) вариабельностью устойчивости фосфатмобилизующей активности и (7) генетической нестабильностью среди инокулированных штаммов [88].

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Структура и состояние компонентов техногенных экосистем подзоны южной тайги», номер государственной регистрации в ЕГИСУ № 122040100032-5.

References

- Mendoza-Mendoza A., Clouston A., Li J.H., Nieto-Jacobo M.F., Cummings N., Steyaert J., Hill R. Isolation and mass production of *Trichoderma* // *Methods Mol Biol.* 2016. V. 1477. P. 13–20. doi: 10.1007/978-1-4939-6367-6_2
- Litvinov M.A. Key to microscopic soil fungi. Leningrad: Nauka, Leningradskoe otdelenie, 1967. 303 p. (in Russian).
- Rifai M.A. A revision of genus *Trichoderma* // *Mycological Papers.* 1969. V. 116. P. 1–56.
- Bissett J. A revision of the genus *Trichoderma*. IV. Additional notes on section *Longibrachiatum* // *Canadian Journal of Botany.* 1991. V. 69. No. 11. P. 2418–2420. doi: 10.1139/b91-299
- Guo Q., Shi L., Wang X., Li D., Yin Z., Zhang J., Ding G., Chen L. Structures and biological activities of secondary metabolites from the *Trichoderma* genus (covering 2018–2022) // *J. Agric. Food Chem.* 2023. V. 71. No. 37. P. 13612–13632. doi: 10.1021/acs.jafc.3c04540
- Harman G.E. Overview of mechanisms and uses of *Trichoderma* spp. // *Phytopathology.* 2006. V. 96. No. 2. P. 190–194. doi: 10.1094/PHYTO-96-0190
- Srivastava M., Pandey S., Shahid M., Kumar V., Singh A., Trivedi S., Srivastava Y.K. *Trichoderma*: A magical weapon against soil borne pathogens // *African Journal of Agricultural Research.* 2015. V. 10. No. 50. P. 4591–4598. doi: 10.5897/AJAR2015.10192
- de Oliveira R., Chagas L., Martins A., Souza M., Gomes L., Junior A. *Trichoderma* in the phytopathogenic biocontrol // *Bulgarian Journal of Agricultural Science.* 2022. V. 28. No. 4. P. 717–724.
- Benítez T., Rincón A.M., Limón M.C., Codón A.C. Biocontrol mechanisms of *Trichoderma* strains // *Int Microbiol.* 2004. V. 7. No. 4. P. 249–260. doi: 10.2436/IM.V7I4.9480
- Bhardwaj N.R., Kumar J. Characterization of volatile secondary metabolites from *Trichoderma asperellum* // *Journal of Applied and Natural Science.* 2017. V. 9. No. 2. P. 954–959. doi: 10.31018/jans.v9i2.1303
- Bailey B.A., Lumsden R.D. Direct effects of *Trichoderma* and *Gliocladium* on plant growth and resistance to pathogens // *Trichoderma and Gliocladium*. V. 2: Enzymes, Biological Control and commercial applications / Eds. G.E. Harman, C.P. Kubicek. London: CRC Press, 1998. P. 185–204. doi: 10.1201/9781482267945
- Sinsabaugh R.L., Shah J.J.F., Findlay S.G., Kuehn K.A., Moorhead D.L. Scaling microbial biomass, metabolism and resource supply // *Biogeochemistry.* 2015. V. 122. P. 175–190. doi: 10.1007/s10533-014-0058-z
- Mirchink T.G. Soil mycology. Moskva: MGU, 1988. 220 p. (in Russian).
- Ogarkov B.N., Ogarkova G.R., Samusenok L.V. Mushrooms – protectors, healers and destroyers. Irkutsk: GU NTs RVKh VSNTs SO RAMN, 2008. 248 p. (in Russian).

15. Hassanein N.M. Biopotential of some *Trichoderma* spp. against cotton root rot pathogens and profiles of some of their metabolites // African Journal of Microbiology Research. 2012. V. 6. No. 23. P. 4878–4890. doi: 10.5897/AJMR11.1088
16. Fenta L., Mekonnen H., Gashaw T. Biocontrol potential of trichoderma and yeast against post harvest fruit fungal diseases: a review // World News Nat Sci. 2019. V. 27. P. 153–173.
17. Vinale F., Nigro M., Sivasithamparam K., Flematti G., Ghisalberti E.L., Ruocco M., Varlese R., Marra R., Lanzuise S., Eid A., Woo S.L., Lorito M. Harzianic acid: a novel siderophore from *Trichoderma harzianum* // FEMS Microbiol Lett. 2013. V. 347. No. 2. P. 123–129. doi: 10.1111/1574-6968.12231
18. Schuster A., Schmoll M. Biology and biotechnology of *Trichoderma* // Appl Microbiol Biotechnol. 2010. V. 87. No. 3. P. 787–799. doi: 10.1007/s00253-010-2632-1
19. Alfiky A., Weisskopf L. Deciphering *Trichoderma*–plant–pathogen interactions for better development of biocontrol applications // J Fungi. 2021. V. 7. No. 1. Article No. 61. doi:10.3390/jof7010061
20. Boughalleb-M'Hamdi N., Salem I.B., M'Hamdi M. Evaluation of the efficiency of *Trichoderma*, *Penicillium*, and *Aspergillus* species as biological control agents against four soil-borne fungi of melon and watermelon // Egypt J Biol Pest Control. 2018. V. 28. Article No. 25. doi: 10.1186/s41938-017-0010-3
21. Kulling C.M., Marh R.L., Lorito M., Kubicek C.P. Enzyme diffusion from *Trichoderma atroviride* (= *T. harzianum* P1) to *Rhizoctonia solani* is a prerequisite for triggering of *Trichoderma ech42* gene expression before mycoparasitic contact // Appl. Environ. Microbiol. 2000. V. 66. No. 5. P. 2232–2234. doi: 10.1128/AEM.66.5.2232-2234.2000
22. Yao X., Guo H., Zhang K., Zhao M., Ruan J., Chen J. *Trichoderma* and its role in biological control of plant fungal and nematode disease // Front Microbiol. 2023. V. 14. Article No. 1160551. doi: 10.3389/fmicb.2023.1160551
23. Atanasova L., Le Crom S., Gruber S., Couplier F., Seidl-Seiboth V., Kubicek C.P., Druzhinina I.S. Comparative transcriptomics reveals different strategies of *Trichoderma* mycoparasitism // BMC Genomics. 2013. V. 14. Article No. 121. doi: 10.1186/1474-2164-14-121
24. Battaglia D., Bossi S., Cascone P., Digilio M.C., Prieto J.D., Fanti P., Guerrieri E., Iodice L., Lingua G., Lorito M., Maffei M.E., Massa N., Ruocco M., Sasso R., Trotta V. Tomato below ground – above ground interactions: *Trichoderma longibrachiatum* affects the performance of *Macrosiphum euphorbiae* and its natural antagonists // Mol Plant Microbe Interact. 2013. V. 26. No. 10. P. 1249–1256. doi: 10.1094/MPMI-02-13-0059-R
25. Goswami J., Pandey R.K., Tewari J.P., Goswami B.K. Management of root knot nematode on tomato through application of fungal antagonists, *Acremonium strictum* and *Trichoderma harzianum* // J Environ Sci Health B. 2008. V. 43. No. 3. P. 237–240. doi: 10.1080/03601230701771164
26. Kolombet L.V. The triad of relationships: fungi of the genus *Trichoderma* – higher plants – phytopathogens // Agrochemistry. 2018. No. 11. P. 87–94 (in Russian). doi: 10.1134/S0002188118070062
27. Morán-Diez E., Hermosa R., Ambrosino P., Cardoza R.E., Gutiérrez S., Lorito M., Monte E. The ThPG1 endopolygalacturonase is required for the trichoderma harzianum-plant beneficial interaction // Mol Plant Microbe Interact. 2009. V. 22. No. 8. P. 1021–1031. doi: 10.1094/MPMI-22-8-1021
28. Sobowale A.A., Uzoma L.C., Aduramigba-Modupe A.O., Bamkefa B.A. Fungitoxicity of *Trichoderma longibrachiatum* (Rifai) metabolites against *Fusarium oxysporum*, *Aspergillus niger* and *Aspergillus tamari* // American Journal of Plant Sciences. 2022. V. 13. No. 7. P. 984–993. doi: 10.4236/ajps.2022.137065
29. Mukherjee P.K., Horwitz B.A., Herrera-Estrella A., Schmoll M., Kenerley C.M. *Trichoderma* research in the genome era // Annu Rev Phytopathol. 2013. V. 51. P. 105–129. doi: 10.1146/annurev-phyto-082712-102353
30. Reino J.L., Guerrero R.F., Hernández-Galán R., Collado I.G. Secondary metabolites from species of the biocontrol agent *Trichoderma* // Phytochem Rev. 2008. V. 7. P. 89–123. doi: 10.1007/s11101-006-9032-2
31. Keswani C., Mishra S., Sarma B.K., Singh S.P., Singh H.B. Unraveling the efficient applications of secondary metabolites of various *Trichoderma* spp. // Appl Microbiol Biotechnol. 2014. V. 98. No. 2. P. 533–544. doi: 10.1007/s00253-013-5344-5
32. Khan R.A.A., Najeeb S., Hussain S., Xie B., Li Y. Bioactive secondary metabolites from *Trichoderma* spp. against phytopathogenic fungi // Microorganisms. 2020. V. 8. No. 6. Article No. 817. doi: 10.3390/microorganisms8060817
33. Pan S., Bhagat S. Characterization of antagonistic potential of *Trichoderma* spp. against some soil borne plant pathogens // Journal of Biological Control. 2008. V. 22. No. 1. P. 43–49. doi: 10.18311/jbc/2008/3796
34. Debnath S., Chakraborty G., Dutta S.S., Chaudhuri S.R., Das P., Saha A.K. Potential of *Trichoderma* species as biofertilizer and biological control on *Oryza sativa* L. cultivation // Biotec Veg. 2020. V. 20. No. 1. P. 1–16.
35. Kalaiselvi S., Panneerselvam A. *In vitro* assessment of antagonistic activity of *Trichoderma* sp. against *Sarocladium oryzae* causing sheath rot disease in paddy // International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology. 2011. V. 2. No. 1. P. 179–183.
36. Vinale F., Ghisalberti E.L., Sivasithamparam K., Marra R., Ritieni A., Ferracane R., Woo S., Lorito M. Factors affecting the production of *Trichoderma harzianum* secondary metabolites during the interaction with different plant pathogens // Lett. Appl. Microbiol. 2009. V. 48. No. 6. P. 705–711. doi: 10.1111/j.1472-765X.2009.02599.x
37. Imran M., Abo-Elyousoor K.A.M., Mousa M.A., Saad M.M. Screening and biocontrol evaluation of indigenous native *Trichoderma* spp. against early blight disease and their field assessment to alleviate natural infection // Egypt J

Biol Pest Control. 2022. V. 32. Article No. 40. doi: 10.1186/s41938-022-00544-4

38. Oszako T., Voitka D., Stocki M., Stocka N., Nowakowska J.A., Linkiewicz A., Hsiang T., Belbahri L., Berezovska D., Malewski T. *Trichoderma asperellum* efficiently protects *Quercus robur* leaves against *Erysiphe alphitoides* // Eur J Plant Pathol. 2021. V. 159. P. 295–308. doi: 10.1007/s10658-020-02162-y

39. Jeleń H., Błaszczak L., Chełkowski J., Rogowicz K., Strakowska J. Formation of 6-n-pentyl-2H-pyran-2-one (6-PAP) and other volatiles by different *Trichoderma* species // Mycol Progress. 2014. V. 13. P. 589–600. doi: 10.1007/s11557-013-0942-2

40. Li M.F., Li G.H., Zhang K.Q. Non-volatile metabolites from *Trichoderma* spp. // Metabolites. 2019. V. 9. No. 3. Article No. 58. doi: 10.3390/metabo9030058.

41. Rivera-Chávez J., Raja H.A., Graf T.N., Gallagher J.M., Metri P., Xue D., Pearce C.J., Oberlies N.H. Prealatheticin F50 and related peptaibols from *Trichoderma arundinaceum*: validation of their authenticity via *in situ* chemical analysis // RSC Adv. 2017. V. 7. No. 72. P. 45733–45751. doi: 10.1039/c7ra09602j

42. Petrior C., Paica A., Constantinescu F. Effect of secondary metabolites produced by different *Trichoderma* spp. isolates against *Fusarium oxysporum* F.sp. *radicis-lycopersici* and *Fusarium solani* // Scientific Papers. Series B, Horticulture. 2017. V. 61. P. 407–411.

43. Marra R., Ambrosino P., Carbone V., Vinale F., Woo S.L., Ruocco M., Ciliento R., Lanzuise S., Ferraioli S., Soriente I., Gigante S., Turrà D., Fogliano V., Scala F., Lorito M. Study of the three-way interaction between *Trichoderma atroviride*, plant and fungal pathogens by using a proteomic approach // Curr Genet. 2006. V. 50. No. 5. P. 307–321. doi: 10.1007/s00294-006-0091-0

44. Bae H., Sicher R.C., Kim M.S., Kim S.H., Strem M.D., Melnick R.L., Bailey B.A. The beneficial endophyte *Trichoderma hamatum* isolate DIS 219b promotes growth and delays the onset of the drought response in *Theobroma cacao* // J Exp Bot. 2009. V. 60. No. 11. P. 3279–3295. doi: 10.1093/jxb/erp165

45. Rashad Y.M., Abdel-Azeem A.M. Recent progress on *Trichoderma* secondary metabolites // Fungal Biotechnology and Bioengineering. Fungal Biology / Eds. A.L. Hesham, R. Upadhyay, G. Sharma, C. Manoharachary, V. Gupta. Springer, 2020. P. 281–303. doi: 10.1007/978-3-030-41870-0_12

46. Brunner K., Zeilinger S., Ciliento R., Woo S.L., Lorito M., Kubicek C.P., Mach R.L. Improvement of the fungal biocontrol agent *Trichoderma atroviride* to enhance both antagonism and induction of plant systemic disease resistance // Appl Environ Microbiol. 2005. V. 71. No. 7. P. 3959–3965. doi: 10.1128/AEM.71.7.3959-3965.2005

47. Levy N.O., Elad Y., Katan J. Integration of *Trichoderma* and soil solarization for disease management // Management of plant diseases arthropod pests by BCAs. IOBC/wprs Bulletin. 2004. V. 27. No. 8. P. 65–70.

48. Domracheva L.I., Kovina A.L., Malinina A.I., Lyukina A.L. Antimicrobial activity of the micromycete *Trichoderma* sp., isolated from the rhizospheric soil of the poisonous ranunculus (*Ranunculus sceleratus*) // Ecology of the native land: problems and ways to solve them: Materialy XIV Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem. Kirov: Vyatka State University, 2019. P. 217–219 (in Russian).

49. Domracheva L.I., Kovina A.L. Testing the antagonistic activity of micromycetes of ancient herbarium specimens // Microorganisms and soil fertility: Materialy I Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem, posvyashchennoy 90-letiyu so dnya rozhdeniya professora E. M. Pankratovoy. Kirov: Vyatka State Agrotechnological University, 2022. P. 31–33 (in Russian).

50. 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

51. Garnica-Vergara A., Barrera-Ortiz S., Muñoz-Parra E., Raya-González J., Méndez-Bravo A., Macías-Rodríguez L., Ruiz-Herrera L.F., López-Bucio J. The volatile 6-pentyl-2H-pyran-2-one from *Trichoderma atroviride* regulates *Arabidopsis thaliana* root morphogenesis via auxin signaling and ETHYLENE INSENSITIVE 2 functioning // New Phytol. 2016. V. 209. No. 4. P. 1496–512. doi: 10.1111/nph.13725

52. Lee S., Yap M., Behringer G., Hung R., Bennett J.W. Volatile organic compounds emitted by *Trichoderma* species mediate plant growth // Fungal Biol Biotechnol. 2016. V. 3. Article No. 7. doi: 10.1186/s40694-016-0025-7

53. Kottb M., Gigolashvili T., Gro kinsky D.K., Piechulla B. *Trichoderma* volatiles effecting *Arabidopsis*: from inhibition to protection against phytopathogenic fungi // Front Microbiol. 2015. V. 6. Article No. 995. doi: 10.3389/fmicb.2015.00995

54. Tripathi P., Singh P.C., Mishra A., Chauhan P.S., Dwivedi S., Bais R.T., Tripathi R.D. *Trichoderma*: a potential bioremediator for environmental clean up // Clean Techn Environ Policy. 2013. V. 15. P. 541–550. doi: 10.1007/s10098-012-0553-7

55. Khandelwal M., Datta S., Mehta J., Naruka R., Makhijani K., Sharma G., Kumar R., Chandra S. Isolation, characterization & biomass production of *Trichoderma viride* using various agro products – a biocontrol agent // Advances in Applied Science Research. 2012. V. 3. No. 6. P. 3950–3955.

56. Kolupaev A.V., Shirokikh A.A., Shirokikh I.G. Biodegradation of TMTD and simazine by microbial associations in laboratory conditions // Immunology, allergology, infectology. 2010. No. 1. P. 64–65 (in Russian).

57. Chaparro A.P., Carvajal L.H., Orduz S. Fungicide tolerance of *Trichoderma asperelloides* and *T. harzianum* strains // Agricultural Sciences. 2011. V. 2. No. 3. P. 301–307. doi: 10.4236/as.2011.23040

58. Novikova I.I., Titova J.A., Boykova I.V., Krasno-baeva I.L. Controlled breeding of the psychrophilic strain G-034 VIZR of *Trichoderma asperellum* for fast crop residues' polymers utilization and soil enhancement // Vavilov Journal of Genetics and Breeding. 2019. V. 23. No. 3. P. 328–336. doi: 10.18699/VJ19.497
59. Altomare C., Norvell W.A., Björkman T., Harman G.E. Solubilization of phosphates and micronutrients by the plant-growth-promoting and biocontrol fungus *Trichoderma harzianum* Rifai 1295-22 // Appl Environ Microbiol. 1999. V. 65. No. 7. P. 2926–2933. doi: 10.1128/AEM.65.7.2926-2933.1999
60. Associative microorganisms of plants: isolation of strains and their study: a collective monograph / Eds. T.N. Melnichuk, A.I. Yakubovskaya, I.A. Kameneva, S.V. Didovich, V.S. Pashtetskiy. Simferopol: Arial, 2021. 180 p. (in Russian). doi: 10.33952/2542-0720-2022-978-5-907506-71-8
61. Es-Soufi R., Tahiri H., Azaroual L., El Oualkadi A., Martin P., Badoc A., Lamarti A. Biocontrol potential of *Bacillus amyloliquefaciens* Bc2 and *Trichoderma harzianum* TR against strawberry anthracnose under laboratory and field conditions // Agricultural Sciences. 2020. V. 11. P. 260–277. doi: 10.4236/as.2020.113017
62. Zavalin A.A., Blagoveshchenskaya G.G. Contribution of leguminous biological nitrogen to the nitrogen budget of Russian agriculture // Agrochemistry. 2012. No. 6. P. 32–37 (in Russian).
63. Barbosa J.Z., Hungria M., Prior S.A., Moura M.C., Poggere G., Motta A.C.V. Improving yield and health of legume crops via co-inoculation with rhizobia and *Trichoderma*: a global meta-analysis // Appl. Soil Ecol. 2022. V. 176. Article No. 104493. doi: 10.1016/j.apsoil.2022.104493
64. Joseph M.V., Desai J.D., Desai A.J. Production of antimicrobial and bacteriocin-like substances by *Rhizobium trifolii* // Appl Environ Microbiol. 1983. V. 45. No. 2. P. 532–535. doi: 10.1128/aem.45.2.532-535.1983
65. Rodelas B., González-López J., Salmerón V., Martínez-Toledo M.V., Pozo C. Symbiotic effectiveness and bacteriocin production by *Rhizobium leguminosarum* bv. *viceae* isolated from agricultural soils in Spain // Appl. Soil Ecol. 1998. V. 8. No. 1. P. 51–60.
66. Nandi R.G., Bara J.K., Shrivastava P. Antimicrobial activity of *Rhizobium japonicum* and *Bradyrhizobium japonicum* on different plant pathogenic fungal strains // Biosci. Biotech. Res. Comm. 2019. V. 12. No. 2. P. 435–439. doi: 10.21786/bbrc/12.2/28
67. Mohamed A., Hagaggi N. Biological control of root rot disease and growth promotion in fenugreek (*Trigonella foenum-graecum* L.) mediated by microbial antagonism // Egypt. J. Bot. 2020. V. 61. P. 241–253. doi: 10.21608/EJBO.2020.40834.1546
68. Chauhan S., Wadhwa K., Vasudeva M., Narula N. Potential of *Azotobacter* spp. as biocontrol agents against *Rhizoctonia solani* and *Fusarium oxysporum* in cotton (*Gossypium hirsutum*), guar (*Cyamopsis tetragonoloba*) and tomato (*Lycopersicon esculentum*) // Arch. Agron. Soil Sci. 2012. V. 58. No. 12. P. 1365–1385. doi: 10.1080/03650340.2011.590134
69. Tortora M.L., Díaz-Ricci J.C., Pedraza R.O. *Azo-spirillum brasilense* siderophores with antifungal activity against *Colletotrichum acutatum* // Arch Microbiol. 2011. V. 193. No. 4. P. 275–286. doi: 10.1007/s00203-010-0672-7
70. Fokina A.I., Skugoreva S.G., Domracheva L.I., Kovina A.L. Antagonistic and sorption activity of mono-, binary, and three-species biofilms of soil cyanobacteria // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 3. P. 119–125 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-119-125
71. Das T., Mahapatra S., Das S. *In vitro* compatibility study between the *Rhizobium* and native *Trichoderma* isolates from lentil rhizospheric soil // Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci. 2017. V. 6. No. 8. P. 1757–1769. doi: 10.20546/ijcmas.2017.608.208
72. Mweetwa A.M., Chilombo G., Gondwe B.M. Nodulation, nutrient uptake and yield of common bean inoculated with *Rhizobia* and *Trichoderma* in an acid soil // J. Agric. Sci. 2016. V. 8. No. 12. P. 61–71. doi: 10.5539/jas.v8n12p61
73. Neelipally R.T.K.R., Anoruo A.O., Nelson S. Effect of co-inoculation of *Bradyrhizobium* and *Trichoderma* on growth, development, and yield of *Arachis hypogaea* L. (peanut) // Agronomy. 2020. V. 10. No. 9. Article No. 1415. doi: 10.3390/agronomy10091415
74. Shaban W.I., El-Bramawy M.A. Impact of dual inoculation with *Rhizobium* and *Trichoderma* on damping off, root rot diseases and plant growth parameters of some legumes field crop under greenhouse conditions // Int. Res. J. Agric. Sci. Soil Sci. 2011. V. 1. No. 3. P. 98–108.
75. Das A., Mahapatra S.S. Field efficacy of *Trichoderma hamatum* and *Rhizobium* against wilt complex of green gram // The Pharma Innovation Journal. 2023. V. 12. No. 10. P. 783–786.
76. Prasanna R., Babu S., Bidiarani N., Kumar A., Triveni S., Monga D., Mukherjee A.K., Kranthi S., Gokte-Narkhedkar N., Adak A., Yadav K., Nain L., Saxena A.K. Prospecting cyanobacteria-fortified composts as plant growth promoting and biocontrol agents in cotton // Exp. Agric. 2015. V. 51. No. 1. P. 42–65. doi: 10.1017/S0014479714000143
77. Sheshegova T.K., Shchekleina L.M., Starikov P.A., Volkova L.V. Productivity of spring wheat against the background of microbial inoculation of seeds // Ecology of the native land: problems and ways to solve them: Materialy XVIII Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov: Vyatskiy gosudarstvennyy universitet, 2023. P. 162–168 (in Russian).
78. Starikov P.A., Sheshegova T.K., Shchekleina L.M., Domracheva L.I., Trefilova L.V. The influence of microbial inoculation of seeds on the development of fungal diseases of spring wheat // Biodiagnostics of the state of natural and natural-technogenic systems: Materialy XX Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov: Vyatskiy gosudarstvennyy universitet, 2022. P. 189–194 (in Russian).

79. Eyini M., Parani K., Pothiraj C., Rajapandy V. Effect of 'Azotobacter' bioinoculant on the growth and substrate utilization potential of *Pleurotus eous* seed spawn // Mycobiology. 2005. V. 33. No. 1. P. 19–22. doi: 10.4489/MYCO.2005.33.1.019
80. Velmourougane K., Prasanna R., Chawla G., Nain L., Kumar A., Saxena A.K. *Trichoderma*–*Azotobacter* biofilm inoculation improves soil nutrient availability and plant growth in wheat and cotton // J Basic Microbiol. 2019. V. 59. No. 6. P. 632–644. doi: 10.1002/jobm.201900009
81. Velmourougane K., Prasanna R. *Trichoderma*–*Azotobacter* biofilm-based formulation enhance natural plant defense enzyme activities in wheat and cotton seedlings // Natl. Acad. Sci. Lett. 2024. V. 47. P. 61–64. doi: 10.1007/s40009-023-01324-w
82. Sankar P., Jeyarajan R. Compatibility of antagonists with *Azospirillum* in sesamum // Indian Phytopathology. 1996. V. 49. No. 1. P. 67–71.
83. Öğüt M., Akda C., Düzdemir O., Sakin M.A. Single and double inoculation with *Azospirillum*/*Trichoderma*: the effects on dry bean and wheat // Biol Fertil Soils. 2005. V. 41. No. 4. P. 262–272. doi: 10.1007/s00374-004-0818-3
84. Öğüt M., Er F. Micronutrient composition of field-grown dry bean and wheat inoculated with *Azospirillum* and *Trichoderma* // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2006. V. 169. No. 5. P. 699–703. doi: 10.1002/jpln.200520597
85. 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 the biological product for cultivation of *Lotus corniculatus* // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 1. P. 94–101 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-1-094-101
86. Domracheva L.I., Trefilova L.V., Kovina A.L., Gornostaeva E.A., Malygina O.N., Novokshonova N.V. Influence of birds-foot trefoil (*Lotus corniculatus* L.) pre-sowing seed treatment ways on germination and nodulation intensity // Theoretical and Applied Ecology. 2014. No. 3. P. 67–72 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2014-3-067-072
87. Stepanov P.D., Zykova Yu.N., Domracheva L.I., Starikov P.A., Kovina A.L., Trefilova L.V. The effectiveness of pre-sowing inoculation of seeds during the cultivation of *Trifolium pannonicum* // Biodiagnostics of the state of natural and natural-technogenic systems: Materialy XX Vserossiyskoynauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov: Vyatskiy gosudarstvennyy universitet, 2022. P. 185–188 (in Russian).
88. Zaidi A., Khan M., Wani P., Ahemad M., Oves M., Wani P.A. Recent advances in plant growth promotion by phosphate-solubilizing microbes // Microbial Strategies for Crop Improvement / Eds. M. Khan, A. Zaidi, J. Musarrat. Berlin; Heidelberg: Springer, 2009. P. 23–50. doi: 10.1007/978-3-642-01979-1_2

Источники, токсичность и биоаккумуляция редкоземельных элементов в окружающей среде: обзор

© 2024. А. С. Олькова, д. б. н., доцент,
М. А. Сысолятина, аспирант,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: morgan-abend@mail.ru

Антропогенная часть цикла редкоземельных элементов (РЗЭ) становится всё более заметной в силу их увеличивающейся добычи, использования, накопления в составе отходов. Целью работы было обобщение актуальных научных данных о влиянии РЗЭ на живые организмы в разных средах обитания, включая механизмы и специфику их действия, а также биоаккумуляцию. Редкоземельные элементы вызывают окислительный стресс, который при низких дозах токсикантов может выражаться в стимуляции жизненных функций, при повышении концентрации – приводит к угнетению организмов. Действующие концентрации РЗЭ зависят от конкретного элемента, комплекса экологических факторов и реципиента воздействия, но чаще всего на 2–3 порядка больше, чем у тяжёлых металлов. В начале XXI века это служило основанием считать РЗЭ безопасными для окружающей среды, но к настоящему времени показаны многие сублетальные и отсроченные действия РЗЭ, включая эндокринные нарушения и негативные действия на потенциал размножения популяций. Сложность исследования РЗЭ связана с тем, что их смеси и сочетания с другими элементами обладают как аддитивными, антагонистическими, так и синергетическими эффектами. Таким образом, всестороннее изучение РЗЭ остаётся актуальной задачей, имеющей превентивное природоохранное значение.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, биотестирование, биоиндикация, биоаккумуляция, токсические эффекты.

Sources, toxicity and bioaccumulation of rare earths in the environment: review

© 2024. A. S. Olkova ORCID: 0000-0002-5798-8211
M. A. Sysolyatina ORCID: 0000-0002-7671-3993
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: morgan-abend@mail.ru

The anthropogenic part of the rare earth elements (REE) cycle is becoming increasingly noticeable due to its increasing mining, using, accumulating in wastes. The aim of the work is to summarize current scientific data of the REE effect on living organisms in different habitats, including the mechanisms and specificity of their action, as well as bioaccumulation. Both REE's natural geochemical anomalies and anthropogenic polluted zones are known. The REE soil accumulation in industrial areas is up to 2.3 µg/kg; in urban snow the REE content varies from 0.411 µg/kg to 1.463 µg/kg. The REE negative molecular mechanism provokes oxidative stress; the latter can be expressed as stimulation of vital functions at low doses of toxicants, and as inhibition of organisms with increasing concentrations. The REE toxic concentrations depends on the chemical element nature, as well as on set of environmental factors and the exposure target, but they are often 2–3 orders of magnitude higher than those of heavy metals. In the early 21st century, this served as a basis to consider REEs environmentally safety. But many sublethal and delayed effects of REEs including endocrine disorders and negative effects on the breeding potential of populations have now been shown. The complexity of REEs study is due to additive, antagonistic, or synergistic effects of their mixtures and combinations with other elements. Thus, a comprehensive study of rare earth elements remains an urgent task with preventive environmental importance. The vulnerable species identification, REEs delayed effects and the REEs co-action with other substances are the most promising scientific issues.

Keywords: rare earth elements, biotesting, bioindication, bioaccumulation, toxic effects.

В начале XXI века сообщалось, что редкоземельные элементы (РЗЭ) обладают ограниченной токсичностью и не опасны для окружающей среды [1]. В Китае РЗЭ вводят в состав минеральных и комплексных удобрений [2]. Растворы соединений гадолиния (Gd) применяют в качестве контрастного вещества при магнитно-резонансной томографии.

В промышленности РЗЭ используют для изготовления сверхсильных магнитов (23%), катализаторов (18%), сплавов (11%), полиритов (14%), NiMH-аккумуляторных батарей (10%), высококачественной оптики и стекла (8%), люминофоров и пигментов (8%), керамики (4%) [3], материнских плат [4]. Потребности промышленности в РЗЭ ежегодно возрастают [5].

Очистные сооружения не способны очистить сточные воды от РЗЭ [6, 7]. Установлено возрастание концентраций РЗЭ в почве, донных отложениях, поверхностных и подземных водах [8]. Так, например, донные отложения Красного моря значительно загрязнены La, Ce, Pr, Sm, Gd, Ho, Er, Yb [9]. Суммарное содержание РЗЭ в уличной пыли достигает 0,0427–2,63 мкг/кг [10], в снеге городов – от 0,411 до 1,463 мкг/кг [11].

Как следствие, вклад РЗЭ в антропогенное загрязнение окружающей среды в настоящее время пересматривается. Российские [12], китайские [13], канадские [14] учёные отмечают высокие риски для здоровья человека и благополучия экосистем, обусловленные РЗЭ.

Целью нашей работы является обобщение актуальных научных данных о влиянии РЗЭ на окружающую среду и её биотическую составляющую.

Объекты и методы исследования

Обзор основан на анализе научных работ, включённых в базы Scopus и Web of Science. Поиск осуществляли по ключевым словам и фразам: «редкоземельный элемент», «эффект редкоземельного элемента», «биоаккумуляция редкоземельного элемента», «совместное действие редкоземельного элемента». Предпочтение отдавалось работам, опубликованным в течение последних 5 лет (2017–2022), либо наиболее значительным в исследуемой области.

Источники РЗЭ в окружающей среде

Природные источники. Как правило, редкоземельные элементы встречаются в природе

совместно друг с другом и другими металлами [15]. В земной коре они входят в минералы щелочных комплексных пород, таких как бастнезит, паризит, монацит, ксенотим, карбонатиты, граниты повышенной щёлочности, пегматиты, характерные для золоторудных слоёв [16]. Глинистые минералы могут быть источником РЗЭ, которые извлекаются из них путём выщелачивания сульфатными и хлоридными солями [17]. Также известно около 100 собственных минералов (до 250 с РЗЭ-содержащими). Они представляют изоморфные смеси соединений всех 17 редкоземельных элементов [18].

В почвах, независимо от их типа и загрязнения, РЗЭ ассоциируются с органическим веществом, образуя металлоорганические комплексы, что влияет на поведение элементов в системе почва–растение [19]. На содержание РЗЭ в почве влияет её тип и гранулометрический состав. Показано, что в пойменных аллювиальных почвах содержание РЗЭ в 3,0–4,3 раза больше, чем в дерново-подзолистых почвах водораздела. Почвы пойм богаче органическим веществом, несиликатными соединениями Fe, Al и Mn, увеличивающими поглотительную способность почв, в том числе в отношении РЗЭ [20].

Наличие РЗЭ в поверхностных водах определяется свойствами коренных пород и интенсивностью химического выветривания на водосборных площадях. Так, относительно высокий рельеф о. Тайвань и обильные осадки приводят к активному переносу РЗЭ по руслу рек в их устья, а затем в море [21]. Показано, что гидратированные оксиды РЗЭ являются наиболее легкорастворимыми соединениями, за ними следуют карбонаты, фосфаты, фториды, сульфаты, фторкарбонаты и оксалаты [22]. Это приводит к природным положительным аномалиям РЗЭ, как, например, в Тихом океане вблизи Южной Кореи [23].

Антропогенные источники. Традиционно большая часть РЗЭ использовалась в виде смеси соединений, оксидов и мишметаллов (сплавов на основе РЗЭ) в качестве катализаторов для крекинга нефти, в производстве стекла и керамики, а также в металлургии [24]. Современные высокотехнологичные производства медицинской техники, оборонной продукции, средств связи и микроэлектроники зависят от сплавов на основе РЗЭ [25]. Некоторые виды пластмасс содержат РЗЭ [26]. В «зелёной» энергетике РЗЭ необходимы для производства генераторов в ветряных турбинах и никелевых батарей для гибридных автомобилей [27].

Вторичным антропогенным источником РЗЭ в окружающей среде являются отработанные рудники, их отвалы и отходы обогащения руды. Для снижения загрязнения окружающей среды и извлечения РЗЭ из отходов предлагаются технологии выщелачивания РЗЭ с предварительной микроволновой обработкой вторичного сырья [28] и биовыщелачивания тяжёлых РЗЭ бактериями, окисляющими серу и железо [29].

Редкоземельные элементы входят в спектр веществ, загрязняющих урбоэкосистемы. Изучалось содержание и особенности распространения РЗЭ в урбоэкосистемах. В частности, исследован состав дорожной пыли, образцы которой были отобраны в трёх разных функциональных зонах г. Тегерана [30]. Показано, что значения соотношения лёгких и тяжёлых РЗЭ в разных районах города близкие (8,34, 8,37 и 8,88), однако они ниже, чем в земной коре в целом, а также ниже тех значений, которые представлены в других источниках. Авторы полагают [30], что такие различия объясняются более высоким содержанием карбонатов в образцах и обусловлены антропогенным влиянием.

При анализе снега в г. Благовещенске (Россия) масса лёгких РЗЭ также была больше (90%), чем тяжёлых РЗЭ (10%) [31]. Известно, что в угольной золе La, Ce, Pr и Nd связаны в основном с силикатами и алюмосиликатами, а в золе осадков сточных вод большинство РЗЭ связаны с фосфатами, силикатами и алюмосиликатами [32].

Таким образом, проблема возрастания содержания РЗЭ в окружающей среде связана с их увеличивающейся добычей, включением в состав продукции, а затем и отходов.

Воздействие РЗЭ на живые организмы

Механизмы действия. Основной механизм негативного воздействия РЗЭ на живой организм на молекулярном уровне – окислительный стресс за счёт образования активных форм кислорода [33], что подобно действию тяжёлых металлов (ТМ) [34]. Окислительный стресс приводит к цитогенетическим эффектам [35], органоспецифической токсичности [36] и, в целом, ингибирует развитие организмов [37].

Положительные эффекты РЗЭ объясняются начальной стадией токсического стресса. Например, микродозы РЗЭ на уровне 100 мкмоль/л для водных культур растений и 200 мг/кг для почвы активируют

антиоксидантную активность пероксидазы, супероксиддисмутазы и каталазы, которые синтезируются растениями для защиты от окислительного стресса [38]. В результате наблюдается стимуляция роста растения [39].

Гетеротрофные организмы также могут отвечать гормезисом на низкие концентрации РЗЭ. В частности, ионы La^{3+} (50–150 мкг/мл) стимулировали эндогенный и экзогенный метаболизм *Escherichia coli* по подобию положительного действия многих микроэлементов [40].

Исследование [41] объясняют механизмы действия РЗЭ на клетки печени: их влияние на металлотioneины (МТ) было связано с ионным радиусом, константой сродства к глутатиону и электроотрицательностью. Наиболее токсичные РЗЭ (Y, Sm, Gd) вызывали повышение уровня МТ, а менее токсичные (Tb, Lu) снижали его.

В природных условиях смещение ответных реакций живых организмов в сторону угнетения будет зависеть от экологических факторов. Растворимость и биодоступность РЗЭ увеличивается при низких значениях рН среды [42, 43], поэтому загрязнение ими в сочетании с кислотными осадками особенно опасно [44]. Совместные эффекты РЗЭ друг с другом и другими элементами разнообразны. Они могут усиливать токсичность друг друга [45, 46]. В то же время из-за сходных физико-химических свойств (например, La и Ce) может проявляться антагонистический эффект [47, 48]. В сочетании с ТМ редкоземельные элементы могут усиливать свою токсичность, поскольку ТМ обладают большей способностью к комплексообразованию, давая возможность РЗЭ оставаться в ионной форме и легче проникать в живую клетку [49].

Таким образом, на молекулярном уровне действие РЗЭ сводится к окислительному стрессу, вслед за которым развиваются тканевые и органные эффекты, сведения о которых пока малочисленны.

Острые и хронические эффекты РЗЭ. Развитие острого токсического процесса в результате действия РЗЭ начинается с гормональных реакций, носящих адаптационный характер. Микродозы РЗЭ, например, 81,6 мкмоль $LaCl_3$, активизируют фотосинтез растений, выработку вторичных метаболитов, увеличивают биомассу [44], положительно влияют на всхожесть, урожайность, фиксацию азота бобовыми культурами [2]. Такие эффекты La нашли применение в китайских агротехнологиях [50]. При этом могут страдать дикорастущие виды. Например, церий

Разнообразие эффектов РЗЭ у гетеротрофных организмов
Variety of REE effects in heterotrophic organism

Действие Action	Элемент Element	Концентрация Content	Организм Organism	Эффект Effect
Летальные Lethal	La	>1,3 мг/л mg/L	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	гибель, 72 ч / death, 72 h. [52]
	La, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy	1,3–22,0 мг/л mg/L	<i>Daphnia magna</i>	гибель, 48 ч / death, 48 h. [52]
	La, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy	14,0–25,0 мг/л mg/L	<i>Danio rerio</i>	гибель через 96 ч death after 96 hours [52]
Сублетальные Sublethal	Nd	0,01 мг/л mg/L	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	повреждения жабр gill damage [53]
	Y, Sm, Gd, Tb, Lu	0,5 мг/л mg/L	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	гепатотоксичность hepatotoxicity [39]
	La, Yb	0,1–1,0 ммоль/л mmol/L	<i>Danio rerio</i>	задержки в развитии эмбрионов embryonic delays [54]
	La	0,00016–0,0016 ммоль/л mmol/L	<i>Daphnia magna</i>	снижение двигательной активности / decreased motor activity [55]
Хронические Chronic	Ce, Er	0,054–0,079 мг/л / mg/L	<i>Daphnia magna</i>	снижение рождаемости declining birth rate [56]
	Tm, Tb, Er, Y	959,6–1264,0 мг/кг / mg/kg	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	мутагенез mutagenic effects [57]

в концентрации 0,1 ммоль/л и выше повреждает ультраструктуру хлоропластов лишайника *Xanthoria parietina* [51].

Гетеротрофные организмы проявляют спектр ответных реакций от отдалённых эффектов до летальных в зависимости от действующей концентрации РЗЭ (табл. 1).

Гибель и угнетение организмов вследствие действия РЗЭ наступают при их концентрациях на 2–3 порядка больших, чем при действии ТМ. Так, острая токсичность Cu и Zn для рыб *Danio rerio* находится в диапазоне 0,02–0,15 мг/л [58]. При этом экосистемный риск РЗЭ является доказанным [59], в частности, за счёт острого и хронического токсического воздействия на обитателей водной среды [57].

Положительным моментом в сравнении с действием ТМ является то, что РЗЭ не обладают потенциалом мутагенности и проявляют слабый потенциал эндокринных нарушений [58].

Совместные эффекты смесей РЗЭ и их комбинаций с другими токсикантами. Работы, направленные на выяснение эффектов совместного действия разных РЗЭ и их смесей с другими токсикантами, крайне важны для прогнозов экосистемных рисков, связанных с возрастающим использованием РЗЭ.

Данные в этой области исследований противоречивы. Часть работ демонстрирует, что смеси РЗЭ и их сочетания с другими элементами обладают эффектами синергизма. Например, показано [41], что смесь Ce (280 мкг/л), La (140 мкг/л), Nd (120 мкг/л), Pr (28 мкг/л) и Sm (23 мкг/л) являлась генотоксичной и одновременно повышала лабильность Zn в жабрах радужной форели (*O. mykiss*). Подтверждена опасность смесей РЗЭ для почвенных экосистем: разнообразие бактериальных сообществ значительно снижается в почвах, загрязнённых смесью РЗЭ по сравнению с однокомпонентным воздействием [59].

В исследованиях других учёных отрицаются эффекты синергизма смесей РЗЭ и демонстрируется только сумма эффектов при действии их индивидуальных растворов и растворов с эквивалентными концентрациями смесей элементов [60].

В экспериментах на рачках *Artemia salina* комбинация La+Sm давала аддитивный эффект, однако Nd в бинарных комбинациях (La+Nd и Nd+Sm) повышалась токсичность и создавался синергетический эффект [45]. В опытах [48] был установлен как аддитивный, так и антагонистический эффект действия бинарных смесей Y+La, Y+Ce и La+Ce

на корни пшеницы *Triticum aestivum*. Однако авторы предположили, что усиление эффектов можно ожидать в смесях более высокого порядка – тройных, четверных комбинациях и так далее.

Имеющиеся противоречия объясняются тем, что опубликованные результаты получены по разным протоколам анализов, а также с использованием разных тест-организмов. Например, в работе [61] установлено, что чувствительность грибов *Trichoderma harzianum* T22, *T. harzianum* A6 и *T. atroviride* P1 зависела от действующей концентрации РЗЭ, а также от вида и штамма организма. Показано, что совместный эффект смеси РЗЭ может быть противоположным в зависимости от соотношения действующих ионов и свойств водной среды [62].

Отдельный научный вопрос – совместное действие РЗЭ и элементов других групп. Снижение токсичности Y и Ce наблюдается в присутствии фосфора (P) и железа (Fe), поскольку уменьшается биодоступность РЗЭ за счёт образования осадка [63]. Токсичность La и Ce для пшеницы *Triticum* spp. снижается при увеличении концентраций Ca и Mg [48]. Геохимическое равновесие между РЗЭ и другими макро- и микроэлементами в компонентах окружающей среды, их взаимное влияние на биодоступность друг друга остаются практически неизученными.

Биоаккумуляция РЗЭ живыми организмами

Наземные растения. Сведения о биоаккумуляции РЗЭ растениями можно условно разделить на результаты, полученные для естественных экосистем и агроэкосистем.

В работе [64] установлено, что в районе Кольской АЭС (Россия, Мурманская область) высшие растения накапливают РЗЭ, коэффициенты биоконцентрации выше 1. При сборе пиона *Paeoniae Radix Alba* в нескольких провинциях Китая, в сырье обнаруживались низкие концентрации РЗЭ, и только в одном случае их накопление было близко к накоплению ТМ (As и Ni), что связано с геохимическими особенностями местности [65].

За пределами таких геохимических аномалий накопление РЗЭ растениями связано с их видовыми особенностями. Самой высокой способностью поглощать лантаноиды обладают древесные растения [66]. Ива (*Salix* spp.) известна как концентратор многих элементов. Например, по данным [67],

разные виды и сорта ивы концентрировали в золе от 7 до 8% РЗЭ (смесь La 11,50 + Y 11 + Nd 10,50 + Dy 10 + Ce 12 и Tb 11,50 мг/л), а коэффициент удержания в золе составлял от 85 до 89%. Среди нескольких видов альпийских растений накопление РЗЭ выявлено только в биомассе *Saxifraga paniculata* [68].

Определение биоаккумуляции РЗЭ сельскохозяйственными растениями необходимо для подтверждения безопасности продукции растениеводства. Исследование виноградников, расположенных вблизи мест добычи РЗЭ, показало, что коэффициенты биоконцентрации РЗЭ в листьях растений относительно невысоки – 0,05–0,25, данные о плодах не приводятся [69]. В районах добычи РЗЭ фрукты накапливают незначительное количество РЗЭ по сравнению с фоновыми территориями (12,90 мкг/кг), тогда как в овощах их общее количество достоверно выше, чем на условно чистых участках (92,90 мкг/кг) [70]. Кукуруза (*Zea mays*) значительно накапливает РЗЭ только в корнях [71], хотя развитие растений и их конечная биомасса зависят от содержания РЗЭ в почве [72].

Биоаккумуляция РЗЭ растениями, как и токсическое действие РЗЭ на них, зависит от экологических факторов и влияния сопутствующих веществ. Высокая биодоступность лантаноидов для растений обусловлена их включением в гуматные и фульватные соединения и дальнейшим разложением органических комплексов ризосферными микроорганизмами [73]. При этом эффекты разных РЗЭ могут быть противоположными. Например, присутствие в питательном растворе ионов SO_4^{2-} (0,01 моль/л) приводило к ингибированию биоаккумуляции La^{3+} корнями пшеницы (*T. aestivum*) и усилению накопления Y^{3+} [74].

Животные суши. Накопление РЗЭ животными в природных экосистемах исследуют неинвазивными методами. У птиц спектр элементов, накопленных в перьях, может служить маркером антропогенного загрязнения. В перьях крачки-сэндвича (*Thalasseus sandvicensis*) к возрасту птенцов 16–20 дней общее накопление РЗЭ достигало 941 ± 223 нг/г [75]. В перьях пингвинов *Spheniscus humboldti* концентрация РЗЭ была на порядок выше, чем в корме птиц [76], что подтверждает, с одной стороны, способность РЗЭ к биоаккумуляции, а с другой – маркерную роль анализа перьев.

При анализе меха и экскрементов млекопитающих северных экосистем показана видоспецифичность обмена и накопления РЗЭ:

серый тюлень (*Halichoerus grypus*) накапливал РЗЭ меньше, чем морской слон (*Mirounga leonine*); максимальная сумма РЗЭ (83,6 мг/кг сухой массы) выявлена в экскрементах морского слона [77].

При исследовании более мелких и массовых видов животных этические нормы позволяют изучать накопление РЗЭ в биомассе. В биомассе червей *Enchytraeus crypticus* обнаружено значимо больше лёгких РЗЭ (La и Ce), чем тяжёлых РЗЭ (Gd) [78], что свидетельствует об антропогенном происхождении элементов.

В целом, сведений о накоплении РЗЭ животными наземных экосистем недостаточно. Это связано с этическими проблемами, сложностью объектов исследований и новизной научной проблематики.

Грибы. В силу своих биологических особенностей грибы обладают способностью аккумулировать многие макро- и микроэлементы, в том числе РЗЭ. Существует мнение, что аскомицеты и базидиомицеты играют решающую роль в круговороте, процессах трансформации и снижении токсичности РЗЭ [79].

Выявлено неравномерное накопление РЗЭ в различных частях плодового тела гриба *Suillus luteus* [80]. Так, общее содержание РЗЭ в мякоти шляпки гриба варьировало от 13,1 до 30,6 мкг/кг сухой массы, в биомассе ножки – от 24,9 до 41 мкг/кг, в гименофоре – от 23,5 до 29,4 мкг/кг. Максимальная суммарная концентрация РЗЭ достигала 74,2 мкг/кг сухой массы гриба. В лабораторных экспериментах с микромицетами *Trichoderma harzianum* и *T. atroviride* показано, что накопление РЗЭ происходит как внутри клетки, так и во внеклеточном пространстве [81].

В съедобных грибах наибольшее содержание РЗЭ обнаружено в маслёнке обыкновенном *Suillus luteus* и зеленушке *Tricholoma equestra*, оно составило $5,0 \pm 0,5$ и $2,2 \pm 0,6$ мг/кг на сухую массу соответственно [82]. В этом же исследовании показано, что уровень накопления РЗЭ в грибах, растущих на древесине, аналогичный. Например, в трутовике плоском *Ganoderma applanatum* суммарное содержание РЗЭ в расчёте на сухую массу составляет $4,2 \pm 0,8$ мг/кг. При этом биоаккумуляция РЗЭ грибами превышает накопление в них элементов платиновой группы до 15 раз [82].

Отметим, что данные разных ученых по уровню накопления РЗЭ в грибах различаются на 3 порядка. Это противоречие может быть связано как с видовой спецификой биоаккумуляции, так и с изучением био-

проб разного происхождения – природного и лабораторного.

Гидробионты. Многие соединения РЗЭ растворимы в воде, следовательно, потенциально доступны для накопления как фототрофными, так и гетеротрофными гидробионтами.

На примере макроводорослей показана видоспецифичность извлечения РЗЭ из многоэлементных растворов, моделирующих сточную воду. *Ulva intestinalis* накапливала РЗЭ в 2790 раз больше по сравнению с контролем (многоэлементными растворами Cd, Cr, Cu, Pb, Hg и Ni без РЗЭ), *Gracilaria* sp. – в 2119 раз, *Osmundea pinnatifida* – в 1742 раз, *Ulva lactuca* – в 1548 раз, *Fucus vesiculosus* – в 944 раз, а *Fucus spiralis* – в 841 раз [49]. Такие видовые особенности предложено использовать для извлечения РЗЭ из вытяжек отходов светотехники одноклеточной красной водорослью *Galdieria phlegre* [83].

Высшие водные растения способны извлекать РЗЭ не только из воды, но и из донных отложений. Мангровые деревья аккумулируют РЗЭ, в большей степени Lu: коэффициент его биоконцентрации равен 0,32 [9].

У гетеротрофных гидробионтов биоаккумуляция РЗЭ не только видо-, но и органоспецифична. При концентрации La в воде 3 мкг/л моллюск *Ruditapes philippinarum* накапливал элемент в следующей последовательности: жабры > тело > пищеварительная железа, при 0,9 мкг/л ситуация изменилась: жабры > пищеварительная железа > тело [84]. Пресноводный моллюск *Corbicula fluminea* за 14 дней модельного опыта концентрировал в мягких тканях сумму РЗЭ в диапазоне от 1,3 до 8 мкг/г сухого веса [85]. В естественных экосистемах биоаккумуляция РЗЭ также достигает значимых уровней. Средняя суммарная концентрация редкоземельных элементов и иттрия в зоопланктоне моря Лаптевых составила 0,7528 мкг/г сухой массы [86]. В заливе Св. Лаврентия (Атлантический океан) содержание La в зоопланктоне составило $0,048 \pm 0,032$ мкг/г [87].

Рыбы накапливают РЗЭ гораздо интенсивнее моллюсков. Показано, что их суммарные концентрации в среднем составляют 243 мкг/кг, максимальные – до 3000 мкг/кг сухого веса [88], что сопоставимо с накоплением ТМ. Так, у сига *Coregonus lavaretus* содержание Cu в почках и жабрах составляло около 1000 мкг/г на сухой вес [89].

Накопление РЗЭ у рыб происходит в большей степени во внутренних органах и костях,

Таблица 2 / Table 2

Биоаккумуляция РЗЭ в различных организмах
REE bioaccumulation in various organisms

Царство Kingdom	Экосистемы и отделы Ecosystems and department	Сумма РЗЭ, мг/кг REE content, mg/kg	Ссылка Reference
Растения Plants	природные экосистемы / natural ecosystems	3,14	[92]
	агроэкосистемы / agroecosystems	7,9	[93]
Животные Animals	экосистемы суши / terrestrial ecosystems	0,2	[94]
	водные экосистемы / aquatic ecosystems	3,0	[87]
Грибы Fungi	базидиомицеты / basidiomycetes	0,074	[82]
	иные / others	0,1	[95]

чем в мышцах [87]. Это подтверждено в опытах с угрями: у *Anguilla anguilla* максимальные концентрации РЗЭ обнаружены в жабрах (130 ± 50 мкг/кг живого веса), а у *Ariosoma mellissii* наибольшее накопление происходит в печени (до 200 ± 110 мкг/кг) [90]. В этой же работе авторы выявили половые различия: самки накапливали значительно больше РЗЭ в гонадах, коже и селезёнке по сравнению с самцами, у которых накопление РЗЭ было больше в мышцах и жабрах [90].

Вопрос о биомагнификации РЗЭ при передаче по трофическим цепям остаётся слабо изученным. В работе [76] сообщается о низком потенциале РЗЭ к биомагнификации. Наиболее высокие концентрации Се и Еи обнаружены на низких трофических уровнях, особенно в растительности и водных беспозвоночных [91]. Эти данные сопоставимы с накоплением суммы РЗЭ различными организмами (табл. 2).

Выводы

Молекулярный механизм токсического действия РЗЭ заключается в образовании активных форм кислорода, что приводит как к эффектам активации жизненных функций организмов при низких дозах, так и к угнетению организмов при повышении дозы.

Действующие концентрации РЗЭ по данным острых и хронических тестов на 2–3 порядка выше у ТМ, однако, сведения о чувствительности разных видов организмов являются далеко не полными. Также остаются неизученными эффекты малых доз и их отсроченное действие.

Научные данные о совместном действии разных РЗЭ и их смесей с соединениями биогенных и потенциально токсичных элементов противоречивы: имеются данные об аддитивном действии, антагонизме и синергизме веществ в смесях. Такие противоречия связаны с разными условиями проведения экспериментов и разнообразием возможных

сочетаний соединений РЗЭ между собой и с другими веществами.

Биоаккумуляция РЗЭ зависит от вида организма-концентратора, его пола (при наличии), исследуемых органов и тканей, действующей концентрации отдельного РЗЭ или их суммы, абиотических свойств среды обитания, что в целом согласуется с экотоксикологическими закономерностями накопления микроэлементов.

Биомагнификация РЗЭ – перенос по трофическим цепям с возрастанием концентрации в биомассе – изучена слабо. Имеющиеся немногочисленные результаты лабораторных опытов свидетельствуют о низком потенциале РЗЭ к биомагнификации. Однако это противоречит данным о возрастающих уровнях биоаккумуляции при повышении систематической организации гидробионтов. В отношении наземных растений и животных сведений о биомагнификации нет.

Таким образом, необходимо признать, что соединения РЗЭ входят в перечень веществ, эффекты которых могут иметь экологически значимые последствия для функционирования экосистем.

References

1. Thomas P.J., Carpenter D., Boutin C., Allison J.E. Rare earth elements (REEs): effects on germination and growth of selected crop and native plant species // *Chemosphere*. 2014. V. 96. P. 57–66. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.020
2. Ren Y., Ren X., Ma J., Yan L. Effects of mixed rare earth fertilizer on yield and nutrient quality of leafy vegetables during different seasons // *Journal of Rare Earths*. 2016. V. 34. No. 6. P. 638–643. doi: 10.1016/S1002-0721(16)60073-X
3. Kryukov V.A., Tolstov A.V., Samsonov N.Yu. The strategic importance of rare earths in the world and in Russia // *ECO*. 2012. V. 11. P. 5–16 (in Russian).
4. Dang D.H., Zhang Z. Hazardous motherboards: Changes in metal contamination related to the evolu-

tion of electronic technologies // Environmental Pollution. 2021. V. 268. Article No. 115731. doi: 10.1016/j.envpol.2020.115731

5. Humphries M. Rare earth elements: The global supply chain // Congressional Research Service. Washington, DC (USA), 2013. Report No. R41347. 27 p.

6. Tepe N., Romero M., Bau M. High-technology metals as emerging contaminants: Strong increase of anthropogenic gadolinium levels in tap water of Berlin, Germany, from 2009 to 2012 // Applied geochemistry. 2014. V. 45. P. 191–197. doi: 10.1016/j.apgeochem.2014.04.006

7. Verplanck P.L., Taylor H.E., Nordstrom D.K., Barber L.B. Aqueous stability of gadolinium in surface waters receiving sewage treatment plant effluent, Boulder Creek, Colorado // Environmental Science & Technology. 2005. V. 39. No. 18. P. 6923–6929. doi: 10.1021/es048456u

8. Kang J., Kang A.M. Trend of the research on rare earth elements in environmental science // Environmental Science and Pollution Research. 2020. V. 27. No. 13. P. 14318–14321. doi: 10.1007/s11356-020-08138-z

9. Alhassan A.B., Aljahdali M.O. Fractionation and distribution of earth elements in marine sediment and bioavailability in *Avicennia marina* in Central Red Sea mangrove ecosystems // Plants. 2021. V. 10. No. 6. Article No. 1233. doi: 10.3390/plants10061233

10. Li Z., Liang T., Li K., Wang P. Exposure of children to light rare earth elements through ingestion of various size fractions of road dust in REEs mining areas // Science of the Total Environment. 2020. V. 743. Article No. 140432. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140432

11. Vinokurov S.F., Tarasova N.P., Trunova AN., Sychkova V.A. A comprehensive analysis of the content of heavy rare-earth elements and platinum in snow samples to assess the ecological hazard of air pollution in urban areas // Doklady Earth Sciences. 2017. V. 475. P. 771–774. doi: 10.1134/S1028334X17070108

12. Khramov A.V., Kontrosh L.V., Shumilov O.I., Kasatkina E.A. Rare earth elements – a big environmental problem of the Kola Peninsula // Academic Bulletin ELPIT. 2019. V. 4. P. 27–37 (in Russian).

13. Zuo Z., Cheng J., Guo H., McLellan B.C. Catastrophe progression method-path (CPM-PATH) early warning analysis of Chinese rare earths industry security // Resources Policy. 2021. V. 73. Article No. 102161. doi: 10.1016/j.resourpol.2021.102161

14. Yin X., Martineau C., Demers I., Basiliko N., Fenton N.J. The potential environmental risks associated with the development of rare earth element production in Canada // Environmental Reviews. 2021. V. 29. No. 3. P. 354–377. doi: 10.1139/er-2020-0115

15. Moeller T. The chemistry of the lanthanides. Pergamon texts in inorganic chemistry. V. 26. Elsevier, 2013. 118 p. doi: 10.1016/C2013-0-05704-0

16. Skublov S.G. Geochemistry of rare earth elements in rock-forming metamorphic minerals. Sankt-Peterburg: Nauka, 2005. 147 p. (in Russian).

17. Moldoveanu G.A., Papangelakis V.G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism // Hydrometallurgy. 2012. V. 117–118. P. 71–78. doi: 10.1016/j.hydromet.2012.02.007

18. Kuleshevich L.V., Dmitrieva A.V. Minerals and sources of rare-earth elements in Karelia // Proceedings of Petrozavodsk State University. 2012. No. 4 (125). P. 62–66 (in Russian).

19. Fedotov P.S., Rogova O.B., Dzhendloda R.Kh., Karandashev V.K. Metal-organic complexes as a major sink for rare earth elements in soils // Environmental Chemistry. 2019. V. 16. No. 5. P. 323–332. doi: 10.1071/EN18275

20. Dabakh E.V. Rare earth elements in soils and plants of meadow biocenoses // Theoretical and Applied Ecology. 2021. V. 4. P. 104–111 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-104-111

21. Li C.S., Shi X.-F., Kao S.-J., Liu Y.-G., Lyu H.-H., Zou J., Liu S., Qiao S.Q. Rare earth elements in fine-grained sediments of major rivers from the high-standing island of Taiwan // Journal of Asian Earth Sciences. 2013. V. 69. P. 39–47. doi: 10.1016/j.jseae.2013.03.001

22. Han K.N. Effect of anions on the solubility of rare earth element-bearing minerals in acids // Mining, Metallurgy & Exploration. 2019. V. 36. P. 215–225. doi: 10.1007/s42461-018-0029-3

23. Behrens M.K., Pahnke K., Paffrath R., Schnetger B., Brumsack H.J. Rare earth element distributions in the West Pacific: Trace element sources and conservative vs. non-conservative behavior // Earth and Planetary Science Letters. 2018. V. 486. P. 166–177. doi: 10.1016/j.epsl.2018.01.016

24. Bykhovsky L.Z., Potanin S.D., Kotelnikov E.I. Prospects and priority development mineral potential of rare earth and scandium raw Russia // Prospect and protection of mineral resources. 2016. No. 8. P. 3–8 (in Russian).

25. Liao X., Zhang J., He J., Fan W., Yu H., Zhong X., Liu Z. Development of cost-effective nanocrystalline multi-component (Ce, La, Y)-Fe-B permanent magnetic alloys containing no critical rare earth elements of Dy, Tb, Pr and Nd // Journal of Materials Science & Technology. 2021. V. 76. P. 215–221. doi: 10.1016/j.jmst.2020.11.027

26. Turner A., Scott J.W., Green L.A. Rare earth elements in plastics // Science of the Total Environment. 2021. V. 774. Article No. 145405. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145405

27. Kondratyev V.B. Global market of rare-earth metals // Russian Mining Industry. 2017. No. 4 (134) P. 48 (in Russian).

28. Lambert A., Tam J., Azimi G. Microwave treatment for extraction of rare earth elements from phosphogypsum // Rare Metal Technology 2017. The Minerals, Metals & Materials Series / Eds. H. Kim, S. Alam, N. Neelameggham, H. Oosterhof, T. Ouchi, X. Guan. Cham: Springer, 2017. P. 47–53. doi: 10.1007/978-3-319-51085-9_5

29. Reynier N., Gagné-Turcotte R., Coudert L., Costis S., Cameron R., Blais J.F. Bioleaching of uranium tailings as

secondary sources for rare earth elements production // Minerals. 2021. V. 11. No. 3. Article No. 302. doi: 10.3390/min11030302

30. Ali-Taleshi M.S., Feiznia S., Bourliva A., Squizzato S. Road dusts-bound elements in a major metropolitan area, Tehran (Iran): Source tracking, pollution characteristics, ecological risks, spatiotemporal and geochemical patterns // Urban Climate. 2021. V. 39. Article No. 100933. doi: 10.1016/j.uclim.2021.100933

31. Radomskaya V.I., Yusupov D.V., Pavlova L.M. Rare-earth elements in the atmospheric precipitation of the city of Blagoveshchensk // Geochemistry international. 2018. V. 56. P. 189–198. doi: 10.1134/S0016702918010056

32. Folgueras M.B., Alonso M., Fernández F.J. Coal and sewage sludge ashes as sources of rare earth elements // Fuel. 2017. V. 192. P. 128–139. doi: 10.1016/j.fuel.2016.12.019

33. Pagano G., Guida M., Tommasi F., Oral R. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements – Knowledge gaps and research prospects // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2015. V. 115. P. 40–48. doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.01.030

34. Skugoreva S.G., Ashikhmina T.Ya., Fokina A.I., Lyalina E.I. Chemical grounds of toxic effect of heavy metals (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2016. V. 1. P. 4–13 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-1-014-019

35. Cho S., Lee Y., Lee S., Choi Y.J., Chung H.W. Enhanced cytotoxic and genotoxic effects of gadolinium following ELF–EMF irradiation in human lymphocytes // Drug and chemical toxicology. 2014. V. 37. No 4. P. 440–447. doi: 10.3109/01480545.2013.879662

36. Hong J., Yu X., Pan X., Zhao X., Sheng L., Sang X., Lin A., Zhang C., Zhao Y., Gui S., Sun Q., Wang L., Hong F. Pulmonary toxicity in mice following exposure to cerium chloride // Biological trace element research. 2014. V. 159. P. 269–277. doi: 10.1007/s12011-014-9953-3

37. Expósito N., Kumar V., Sierra J., Schuhmacher M., Papiol G.G. Performance of *Raphidocelis subcapitata* exposed to heavy metal mixtures // Science of the Total Environment. 2017. V. 601–602. P. 865–873. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.177

38. Kovaříková M., Tomášková I., Soudek P. Rare earth elements in plants // Biologia plantarum. 2019. V. 63. P. 20–32. doi: 10.32615/bp.2019.003

39. Yang Q., Wang L., Zhou L., Yang Z., Zhou Q., Huang X. The glucosinolate regulation in plant: A new view on lanthanum stimulating the growth of plant // Journal of Rare Earths. 2019. V. 37. No. 5. P. 555–564. doi: 10.1016/j.jre.2018.08.015

40. Wenhua L., Ruming Z., Zhixiong X., Xiangdong C., Ping S. Effects of La³⁺ on growth, transformation, and gene expression of *Escherichia coli* // Biological Trace Element Research. 2003. V. 94. No. 2. P. 167–177. doi: 10.1385/BTER:94:2:167

41. Hanana H., Kowalczyk J., André C., Gagné F. Insights on the toxicity of selected rare earth elements in rainbow trout hepatocytes // Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology. 2021. V. 248. Article No. 109097. doi: 10.1016/j.cbpc.2021.109097

42. Lecomte K.L., Sarmiento A.M., Borrego J., Nieto J.M. Rare earth elements mobility processes in an AMD-affected estuary: Huelva Estuary (SW Spain) // Marine Pollution Bulletin. 2017. V. 121. No. 1–2. P. 282–291. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.06.030

43. Bortnikova S.B., Gavrilenko G.M., Bessonova E.P., Lapukhov A.S. The hydrogeochemistry of thermal springs on Mutnovskii Volcano, southern Kamchatka // Journal of Volcanology and Seismology. 2009. V. 3. P. 388–404. doi: 10.1134/S0742046309060025

44. Wang L., Wang W., Zhou Q., Huang X. Combined effects of lanthanum (III) chloride and acid rain on photosynthetic parameters in rice // Chemosphere. 2014. V. 112. P. 355–361. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.04.069

45. Bergsten-Torralla L.R., Magalhães D.P., Giese E.C., Nascimento C.R.S., Pinho J.V.A., Buss D.F. Toxicity of three rare earth elements, and their combinations to algae, microcrustaceans, and fungi // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2020. V. 201. Article No. 110795. doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110795

46. Romero-Freire A., Minguez L., Pelletier M., Cayer A., Caillet C., Devin S., Gross E.M., Guérolde F., Pain-Devin S., Vignatía D.A.L., Giamberini L. Assessment of baseline ecotoxicity of sediments from a prospective mining area enriched in light rare earth elements // Science of the Total Environment. 2018. V. 612. P. 831–839. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.128

47. Adeel M., Lee J.Y., Zain M., Rizwan M., Nawab A., Ahmad M.A., Shafiq M., Yi H., Jilani G., Javed R., Horton R., Rui Y., Tsang D.C.W., Xing B. Cryptic footprints of rare earth elements on natural resources and living organisms // Environment international. 2019. V. 127. P. 785–800. doi: 10.1016/j.envint.2019.03.022

48. Gong B., He E., Qiu H., Li J., Ji J., Zhao L., Cao X. Phytotoxicity of individual and binary mixtures of rare earth elements (Y, La, and Ce) in relation to bioavailability // Environmental Pollution. 2019. V. 246. P. 114–121. doi: 10.1016/j.envpol.2018.11.106

49. Costa M., Henriques B., Pinto J., Fabre E., Dias M., Soares J., Carvalho L., Vale C., Pinheiro-Torres J., Pereira E. Influence of toxic elements on the simultaneous uptake of rare earth elements from contaminated waters by estuarine macroalgae // Chemosphere. 2020. V. 252. Article No. 126562. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126562

50. Wang L., Li J., Zhou Q., Yang G., Ding X.L., Li X., Cai C.X., Zhang Z., Wei H.Y., Lu T.H., Deng X.W., Huang X.H. Rare earth elements activate endocytosis in plant cells // Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA. 2014. V. 111. No. 35. P. 12936–12941. doi: 10.1073/pnas.1413376111

51. Paoli L., Fiorini E., Munzi S., Sorbo S., Basile A., Loppi S. Uptake and acute toxicity of cerium in the lichen *Xanthoria parietina* // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2014. V. 104. P. 379–385. doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.02.028
52. Sneller F.E.C., Kalf D.F., Weltje L., Van Wezel A.P. Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for rare earth elements (REEs). Bilthoven: RIVM, 2002. 66 p.
53. Leite C., Coppola F., Queirós V., Russo T., Polese G., Pretti C., Pereira E., Freitas R. Can temperature influence the impacts induced in *Mytilus galloprovincialis* by neodymium? Comparison between exposure and recovery periods // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2023. V. 97. Article No. 104029. doi: 10.1016/j.etap.2022.104029
54. Cui J., Zhang Z., Bai W., Zhang L., He X., Ma Y., Liu Y., Chai Z. Effects of rare earth elements La and Yb on the morphological and functional development of zebrafish embryos // *Journal of Environmental Sciences (China)*. 2012. V. 24. No. 2. P. 209–213. doi: 10.1016/S1001-0742(11)60755-9
55. Sysolyatina M.A., Olkova A.S. Potentiation of the toxic action of copper in the presence of lanthanum in bioassays for *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) // *Povolzhskiy Journal of Ecology*. 2022. No. 4. P. 483–490 (in Russian). doi: 10.35885/1684-7318-2022-4-483-490
56. Galdiero E., Carotenuto R., Siciliano A., Libralato G., Race M., Lofrano G., Fabbricino M., Guida M. Cerium and erbium effects on *Daphnia magna* generations: A multiple endpoints approach // *Environmental Pollution*. 2019. V. 254 (Pt A). Article No. 112985. doi: 10.1016/j.envpol.2019.112985
57. Rucki M., Kejlova K., Vlkova A., Jirova D., Dvorakova M., Svobodova L., Kandarova H., Letasiova S., Kolarova H., Mannerstrom M., Heinonen T. Evaluation of toxicity profiles of rare earth elements salts (lanthanides) // *Journal of Rare Earths*. 2021. V. 39. No. 2. P. 225–232. doi: 10.1016/j.jre.2020.02.011
58. Esin E.V. Review of toxicity for the main chemical elements-pollutants of salmonid spawning rivers in Kamchatka // *Izvestiya TINRO*. 2015. V. 180. No. 1. P. 210–225 (in Russian). doi: 10.26428/1606-9919-2015-180-210-225
59. Luo Y., Yuan H., Zhao J., Qi Y., Cao W.W., Liu J.M., Guo W., Bao Z.H. Multiple factors influence bacterial community diversity and composition in soils with rare earth element and heavy metal co-contamination // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2021. V. 225. Article No. 112749. doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112749
60. Tai P., Zhao Q., Su D., Li P., Stagnitti F. Biological toxicity of lanthanide elements on algae // *Chemosphere*. 2010. V. 80. No. 9. P. 1031–1035. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.05.030
61. d’Aquino L., Morgana M., Carboni M.A., Staiano M., Antisari M.V., Re M., Lorito M., Vinale F., Abadi M.K., Woo L.S. Effect of some rare earth elements on the growth and lanthanide accumulation in different *Trichoderma* strains // *Soil Biology and Biochemistry*. 2009. V. 41. P. 2406–2413. doi: 10.1016/j.soilbio.2009.08.012
62. Egler S.G., Roldão T.M., Santos G.O., Heidelmann G.P., Giese E.C., Correia F.V., Saggiaro E.M. Acute toxicity of single and combined rare earth element exposures towards *Daphnia similis* // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2023. V. 251. Article No. 114538. doi: 10.1016/j.ecoenv.2023.114538
63. Gong B., He E., Romero-Freire A., Ruan J., Yang W., Zhang P., Qiu H. Do essential elements (P and Fe) have mitigation roles in the toxicity of individual and binary mixture of yttrium and cerium to *Triticum aestivum*? // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. V. 416. Article No. 125761. doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125761
64. Elizarova I.R., Bernadskaya D.S., Denisov D.B., Razumovskaya A.V. Biogeochemical migration and accumulation of chemical elements by plants in the aquatic system of the discharge channel of the Kola NPP // *Geochemistry International*. 2022. V. 60. P. 222–233. doi: 10.1134/S0016702922020033
65. Xue X., Liu G., Wei Y., Fu B., Li F., Wu D., Zhang W. Multi-element characteristics of chinese medicinal Baishao (*Paeoniae radix Alba*) and their decoctions // *Biological Trace Element Research*. 2021. V. 199. P. 2375–2386. doi: 10.1007/s12011-020-02343-0
66. Kabata-Pendias A. Trace elements in plants // *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2010. P. 93–122.
67. Mohsin M., Salam M.M.A., Nawrot N., Kaipainen E., Lane D.J., Wojciechowska E., Kinnunen N., Heimonen M., Tervahauta A., Peräniemi S., Sippula O., Pappinen A., Kuittinen S. Phytoextraction and recovery of rare earth elements using willow (*Salix* spp.) // *Science of the Total Environment*. 2022. V. 809. Article No. 152209. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152209
68. Fehlaue T., Collin B., Angeletti B., Santaella C., Dentant C., Chaurand P., Levard C., Gonneau C., Borschneck D., Rose J. Uptake patterns of critical metals in alpine plant species growing in an unimpaired natural site // *Chemosphere*. 2022. V. 287 (Pt 4). Article No. 132315. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132315
69. Jiménez-Ballesta R., Bravo S., Amorós J.A., Pérez-De-Los-Reyes C., García-Pradas J., Sánchez M., García-Navarro F.J. Preliminary assessment of the occurrence of six rare earth elements in calcareous vineyard soils // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2021. V. 232. Article No. 76. doi: 10.1007/s11270-021-05034-1
70. Shi Z., Yong L., Liu Z., Wang Y., Sui H., Mao W., Zhang L., Li Y., Liu J., Wei S., Song Y. Risk assessment of rare earth elements in fruits and vegetables from mining areas in China // *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. V. 29. P. 48694–48703. doi: 10.1007/s11356-022-19080-7
71. Emmanuel E.S.C., Anandkumar B., Natesan M., Maruthamuthu S. Efficacy of rare earth elements on the

physiological and biochemical characteristics of *Zea mays* L. // Australian Journal of Crop Science. 2010. V. 4. No. 4. P. 289–294. doi: 10.3316/informit.217280059455891

72. Kozhevnikova N.M. Distribution of total and mobile forms of cerium subgroup rare-earths (La, Ce, Nd, Sm) in the profile of alluvial meadow soil of the Transbaikalia and the accumulation of La by oat plants // Agrokhimiya. 2012. V. 10. P. 32–38 (in Russian).

73. Kotelnikova A.D., Rogova O.B., Stolbova V.V. Lanthanides in the soil: routes of entry, content, effect on plants, and genotoxicity (review) // Eurasian Soil Science. 2021. V. 54. P. 117–134. doi: 10.1134/S1064229321010051

74. Gu Z., Wang X., Cheng J., Wang L., Dai L. Effects of sulfate on speciation and bioavailability of rare earth elements in nutrient solution // Chemical Speciation & Bioavailability. 2000. V. 12. No. 2. P. 53–58. doi: 10.3184/095422900782775544

75. Picone M., Distefano G.G., Corami F., Franzoi P., Redolfi Bristol S., Basso M., Panzarin L., Volpi Ghirardini A. Occurrence of rare earth elements in fledgelings of *Thalasseus sandvicensis* // Environmental Research. 2022. V. 204 (Pt B). Article No. 112152. doi: 10.1016/j.envres.2021.112152

76. Squadrone S., Brizio P., Stella C., Favaro L., Da Rugna C., Florio D., Gridelli S., Abete M.C. Feathers of Humboldt penguin are suitable bioindicators of rare earth elements // Science of the Total Environment. 2019. V. 678. P. 627–631. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.032

77. Reindl A.R., Saniewska D., Grajewska A., Falkowska L., Saniewski M. Alimentary exposure and elimination routes of rare earth elements (REE) in marine mammals from the Baltic Sea and Antarctic coast // Science of the Total Environment. 2021. V. 754. Article No. 141947. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141947

78. Huang X., He E., Qiu H., Zhang L., Tang Y., Zhao C., Li M., Xiao X., Qiu R. Do toxicokinetic and toxicodynamic processes hold the same for light and heavy rare earth elements in terrestrial organism *Enchytraeus crypticus*? // Environmental Pollution. 2020. V. 262. Article No. 114234. doi: 10.1016/j.envpol.2020.114234

79. Liu J., Li C., Ma W., Liu W., Wu W. Molecular characterization of distinct fungal communities in the soil of a rare earth mining area // Microbial Ecology. 2022. V. 84. No. 4. P. 1212–1223. doi: 10.1007/s00248-021-01931-4

80. Zocher A.L., Kraemer D., Merschel G., Bau M. Distribution of major and trace elements in the bolete mushroom *Suillus luteus* and the bioavailability of rare earth elements // Chemical Geology. 2018. V. 483. P. 491–500. doi: 10.1016/j.chemgeo.2018.03.019

81. d'Aquino L., Morgana M., Carboni M.A., Staiano M., Antisari M.V., Re M., Lorito M., Vinale F., Abadi M.K., Woo L.S. Effect of some rare earth elements on the growth and lanthanide accumulation in different *Trichoderma* strains // Soil Biology and Biochemistry. 2009. V. 41. P. 2406–2413. doi: 10.1016/j.soilbio.2009.08.012

82. Mleczek M., Niedzielski P., Kalač P., Siwulski M., Rzymiski P., Gąsecka M. Levels of platinum group elements and rare-earth elements in wild mushroom species growing in Poland // Food Additives & Contaminants: Part A. 2016. V. 33. No. 1. P. 86–94. doi: 10.1080/19440049.2015.1114684

83. Čížková M., Mezrický P., Mezrický D., Rucki M., Zachleder V., Vítová M. Bioaccumulation of rare earth elements from waste luminophores in the red algae, *Galdieria phlegrea* // Waste and Biomass Valorization. 2021. V. 12. P. 3137–3146. doi: 10.1007/s12649-020-01182-3

84. Figueiredo C., Grilo T.F., Lopes A.R., Lopes C., Brito P., Caetano M., Raimundo J. Differential tissue accumulation in the invasive Manila clam, *Ruditapes philippinarum*, under two environmentally relevant lanthanum concentrations // Environmental Monitoring and Assessment. 2021. V. 194. No. 1. Article No. 11. doi: 10.1007/s10661-021-09666-y

85. Bonnail E., Pérez-López R., Sarmiento A.M., Nieto J.M., DelValls T.Á. A novel approach for acid mine drainage pollution biomonitoring using rare earth elements bioaccumulated in the freshwater clam *Corbicula fluminea* // Journal of Hazardous Materials. 2017. V. 338. P. 466–471. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.05.052

86. Lobus N.V., Arashkevich E.G., Flerova E.A. Major, trace, and rare-earth elements in the zooplankton of the Laptev Sea in relation to community composition // Environmental Science and Pollution Research. 2019. V. 26. P. 23044–23060. doi: 10.1007/s11356-019-05538-8

87. Dang D.H., Wang W., Winkler G., Chatzis A. Rare earth element uptake mechanisms in plankton in the Estuary and Gulf of St. Lawrence // Science of the Total Environment. 2023. V. 860. Article No. 160394. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.160394

88. Mayfield D.B., Fairbrother A. Examination of rare earth element concentration patterns in freshwater fish tissues // Chemosphere. 2015. V. 120. P. 68–74. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.06.010

89. Terentyev P.M., Kashulin N.A. Investigation of the spatial and temporal particularities of the heavy metals accumulation in whitefish from the waterbodies of North Fennoscandia // Herald of the Kola Science Center of RAS. 2010. V. 1. P. 57–62 (in Russian).

90. Lortholarie M., Poirier L., Kamari A., Herrenknecht C., Zalouk-Vergnoux A. Rare earth element organotrophism in European eel (*Anguilla anguilla*) // Science of the Total Environment. 2021. V. 766. Article No. 142513. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142513

91. MacMillan G.A., Chételat J., Heath J.P., Mickpegak R., Amyot M. Rare earth elements in freshwater, marine, and terrestrial ecosystems in the eastern Canadian Arctic // Environmental Science: Processes & Impacts. 2017. V. 19. No. 10. P. 1336–1345. doi: 10.1039/c7em00082k

92. Grishantseva E.S., Bychkov A.Yu., Shurupova S.A., Fedorova L.P. Biogeochemical characteristics

of rare earth elements accumulation by macrophytes of the Ivan'kovskoye Reservoir // Transactions of KarRC RAS. 2017. V. 3. P. 55–64 (in Russian). doi: 10.17076/lim539

93. Radomskaya V.I., Radomskii S.M., Pavlova L.M., Kulik E.N. Specific features of rare-earth elements migration in natural and technogenic ecological systems. The case of Albynskoe gold deposit, the Amur region // Geoecologiya. 2017. V. 1. P. 15–27 (in Russian).

94. Panichev A.M., Seryodkin I.V., Baranovskaya N.V., Belyanovskaya A., Chekryzhov I.J., Vakh E.A. Rare earth elements as a causal factor of geophagy among herbivorous animals // Doklady Earth Sciences. 2021. V. 499. No. 1. P. 599–603. doi: 10.1134/S1028334X21070084

95. Horiike T., Yamashita M. A new fungal isolate, *Penidiella* sp. strain T9, accumulates the rare earth element dysprosium // Applied and environmental microbiology. 2015. V. 81. No. 9. P. 3062–3068. doi: 10.1128/AEM.00300-15

Ультраструктура эктомикориз лесообразующих хвойных пород в условиях подзоны средней тайги

© 2024. С. Н. Плюснина, к. б. н., н. с.,

Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: pljusnina@ib.komisc.ru

Симбиотические образования гриба и корней – микоризные окончания – основные органы поглощения питательных веществ у наземных растений. Формирование эктомикориз (ЭМ) позволяет деревьям доминировать в растительном покрове бореальной зоны. Методом трансмиссионной электронной микроскопии изучена ультраструктура ЭМ сосны, ели и пихты – лесообразующих хвойных пород Республики Коми. Показано, что в длинных сосущих эктомикоризных корневых окончаниях грибной чехол (ГЧ) наиболее развит у пихты, а сеть Гартига (СГ) у всех изученных пород распространяется вглубь первичной коры до эндодермы. В молодых ЭМ в клетках гриба накапливаются гликоген в цитоплазме и полифосфатсодержащие гранулы (волютин) в вакуолях, а в амилопластах клеток первичной коры и центрального цилиндра – крахмал. По мере старения микоризы в ГЧ и СГ исчезают запасные вещества в клетках обоих симбионтов, в центральном цилиндре крахмал может сохраняться. В условиях подзоны средней тайги в начале и, особенно, в середине периода вегетации, когда наблюдается активный рост сосущих корней и формирование ЭМ, отмечено стабильное присутствие в них запасных веществ. В осенний период со снижением интенсивности ростовых процессов и преобладанием физиологически неактивных микоризных окончаний встречаемость гликогена и полифосфатсодержащих гранул в грибных клетках ЭМ резко сокращается. Снижение содержания крахмала в амилопластах корня связано с сезонным уменьшением его содержания во всех органах дерева, подготовкой растения к зиме.

Ключевые слова: *Pinus sylvestris* L., *Picea obovata* Ledeb., *Abies sibirica* Ledeb., эктомикоризы, ультраструктура.

Ultrastructure of forest-forming conifers ectomycorrhizas in the middle taiga subzone

© 2024. S. N. Plyusnina ORCID: 0000-0003-0639-2079

Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: pljusnina@ib.komisc.ru

Mycorrhiza are symbiotic formations of fungus and roots and are the main organs of nutrient uptake by land plants. The formation of ectomycorrhizae allows trees to dominate the vegetation cover of the boreal zone. *Pinus sylvestris* L., *Picea obovata* Ledeb. и *Abies sibirica* Ledeb. are forest-forming conifers of the Komi Republic. Transmission electron microscopy shows that the fungal sheath of mycorrhiza is most developed in *A. sibirica*. The Hartig net in all studied trees extends deep into the primary cortex to the endodermis. Glycogen accumulates in the cytoplasm and polyphosphate-containing granules (volutin) in the vacuoles of young fungal cells. Starch accumulates in the cells of primary cortex and central cylinder of young ectomycorrhizae. Reserve substances disappear in the sheath and the Hartig net as the mycorrhiza ages, and starch can remain in the central cylinder. A stable presence of reserve substances was noted at the beginning and in the middle of the growing season. There is an active growth of sucking roots and the formation of ectomycorrhizae during this period in the middle taiga subzone. The occurrence of glycogen and polyphosphate-containing granules in fungal cells is reduced in the autumn period. This is due to a decrease in the intensity of growth processes and the prevalence of physiologically inactive mycorrhizal endings. The starch decrease in the amyloplasts of the primary cortex cells and the central cylinder of ectomycorrhizae is associated with a seasonal decrease in its content in all tree organs, preparation of the plant for the season with low temperatures.

Keywords: *Pinus sylvestris* L., *Picea obovata* Ledeb., *Abies sibirica* Ledeb., ectomycorrhizae, ultrastructure.

Pinus sylvestris L., *Picea obovata* Ledeb. и *Abies sibirica* Ledeb. – лесообразующие породы на территории Республики Коми, существенная часть сосущих корней которых преобразуется в эктомикоризу (ЭМ) [1, 2]. Тесная физиологическая, структурная и экологическая связь с грибами-микоризообразователями с формированием особых структур – ЭМ – даёт деревьям возможность доминировать в растительном покрове на обширных площадях бореальной зоны и является важной как для отдельных особей, так и для экосистем в целом [2].

В разной степени доказана эффективность различных грибных симбионтов в отношении поглощения, транспорта и переноса Р к растению, устойчивости растений к тяжёлым металлам и к засухе [3]. В настоящее время микоризация почвы рассматривается как один из агротехнических приёмов для улучшения адаптации, развития и роста сеянцев хвойных деревьев при искусственном лесовосстановлении [4].

Помимо очевидных преимуществ для участников симбиоза, большое значение микоризообразование имеет при стабилизации почвенного углерода микробного происхождения благодаря замедлению разложения грибковой некромы при взаимодействии с дубильными веществами (полифенольными соединениями – танинами), содержащимися в корнях хвойных растений [5]. Ранее были изучены рост и формирование корней сосны и ели в условиях подзоны северной тайги [1], рост эктомикоризных окончаний сосны [6] и ели [7] и дыхание тонких корней пихты в подзоне средней тайги Республики Коми [8]. Анатомия и изменение соотношения активных, низкоактивных, стареющих и отмирающих ЭМ ели, сосны и пихты на протяжении периода вегетации в условиях подзоны средней тайги Республики Коми исследованы методом оценки интенсивности флуоресценции тканей [9–11]. Сезонная динамика ультраструктуры ЭМ сосны подробно описана в полевых и лабораторных условиях для более южных широт [12, 13].

Цель данных исследований – изучение ультраструктуры эктомикориз сосны, ели и пихты на протяжении периода вегетации в подзоне средней тайги Республики Коми.

Объекты и методы исследования

На протяжении периода вегетации 2018 г. (8 июня, 5 июля, 16 сентября) изучали ультра-

структуру эктомикоризных окончаний ели сибирской и пихты сибирской, произрастающих в ельнике чернично-сфагновом (9Е1Б + С ед. П), а также ЭМ сосны обыкновенной, произрастающей в хвойно-лиственном насаждении (4ОсЗЕ2С1Б + П) на территории Ляльского лесоэкологического стационара (62°17' с. ш., 50°40' в. д.) в подзоне средней тайги Республики Коми. Ельник чернично-сфагновый сформирован на торфянисто-подзолисто-глееватой почве, супесчаной, подстилаемой суглинками [10], а хвойно-лиственное насаждение на типичной подзолистой почве [9]. В год исследований весна была затяжная, а лето – позднее, с жаркой погодой в третьей декаде июня и июле, умеренно-тёплой в августе. Поздние весенние заморозки отмечены 2 июня (–0,5 °С), ранние осенние – 21 сентября (–0,5 °С). Температура почвы ниже 0 °С на глубине 10 см держалась с 20 января по 4 апреля (минимальная –1,7 °С), на глубине 20 см – с 26 февраля по 1 марта (минимальная –0,1 °С). Переход среднесуточной температуры через +5 °С состоялся в конце второй (на глубине 20 см) – начале третьей декады мая (на глубине 10 см) весной и в первой половине третьей декады октября осенью.

Для электронно-микроскопических исследований фрагменты ЭМ фиксировали в течение 4,5 ч в 2,5%-ном глутаральдегиде, приготовленном на фосфатном буфере с рН 7,4. Постфиксацию проводили в 1%-ном водном растворе OsO₄ в течение 4 ч. Поперечные и продольные ультратонкие срезы получали на ультрамикротоме PowerTome PC (Boeckeler Instruments, США). Наблюдения и съёмку проводили на трансмиссионном электронном микроскопе Tesla BS 500 (Tesla, Чехословакия). Временные препараты поперечных срезов микоризных окончаний для анатомических исследований просматривали под микроскопом Axiovert 200 M (Carl Zeiss, Германия). Фотосъёмку объектов выполняли цифровой камерой AxioCam ERc 5s (Carl Zeiss, Германия), морфометрические измерения – при помощи программы ZEN 2011 (Carl Zeiss, Германия). Статистическую обработку полученных данных проводили с использованием программы «Excel». Значимость отличий исследуемых показателей проверяли с помощью критерия Стьюдента ($n \geq 25$).

Результаты и обсуждение

Эктомикоризный корень характеризуется наличием трёх структурных компонентов: чехла из грибных гиф, окружающего корень,

сети Гартига (СГ) – лабиринтовидно расположенных гиф, растущих внутри между клетками ризодермы и коры, и системы растущих наружу гифальных элементов (свободного мицелия), которая соединяется как с почвой, так и с плодовыми телами грибов, образующих ЭМ [3]. Показано, что ЭМ сосны, ели и пихты имеют схожий план строения: на поперечных срезах выявляются в разной степени сформированный грибной чехол (ГЧ) и СГ, распространяющаяся вглубь первичной коры до эндодермы (рис. 1А).

Ранее было показано [6, 7, 11], что у ЭМ сосны, ели и пихты выявляется до 12 подтипов чехлов, их разнообразие различается по годам, сезонам и зависит от почвенно-климатических условий в фитоценозах.

В целом, на протяжении периода вегетации у пихты и ели преобладают ЭМ с псевдопаренхиматическими и плектенхиматическими подтипами чехлов, значительная часть последних у ели сформирована с участием базидиомицета *Tomentella sublilacina* (Ellis & Holw.) Wakef. (коричневая ЭМ) [11, 14]. Псевдопаренхиматические типы ГЧ считаются наиболее физиологически активными. Плектенхиматические чехлы, которые характерны для начальных этапов морфогенеза корневых окончаний древесных растений, преобладают у сосны на протяжении всего периода вегетации [5]. Также для сосны с мая по октябрь характерно стабильное присутствие бесструктурных чехлов (до 10%), которые приурочены к завершающему этапу морфогенеза корневых окончаний [15].

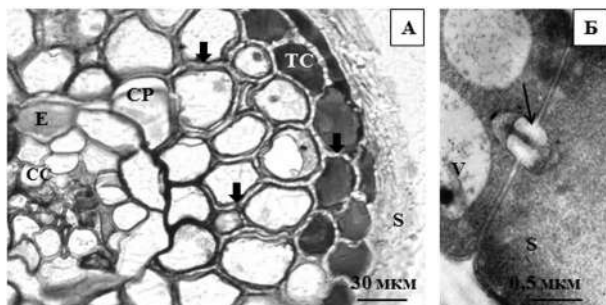


Рис. 1. Поперечный срез коричневой эктомикорризы (А) и долипоровой септы в клетках грибного чехла (Б) пихты. СС – центральный цилиндр, СР – паренхима первичной коры, Е – эндодерма, S – грибной чехол, ТС – таниновая клетка коревой паренхимы корня. Толстыми стрелками обозначена сеть Гартига, тонкой стрелкой – долипоровая септа

Fig. 1. Cross section of brown ectomycorrhiza (A) and dolipore septum in the cells of the sheath (B) of *A. sibirica*. CC – central cylinder, CP – cortical parenchyma, E – endodermis, S – sheath, TC – tannin cell. Thick arrows indicate the Hartig net, thin arrows indicate the dolipore septum

Показано, что средний диаметр клеток ГЧ разных морфотипов ЭМ изученных видов варьирует от 2,1 до 10,6 мкм. Средний диаметр клеток гриба в СГ, прорастающих между клетками коревой паренхимы корня, более стабилен и составляет 2,8–4,2 мкм. При этом наибольшие показатели среднего диаметра клеток гриба, приведённые выше, как в ГЧ, так и в СГ отмечены для чёрно-окрашенных микоризных окончаний пихты сибирской. Такие чёрные эктомикорризы с исходящими от них свободными гифами формируются с участием аскомицета *Cenococcum geophilum* Fr. [14, 16, 17]. О принадлежности грибного компонента к тому или иному таксону можно судить по строению септы [18]. Если у аскомицетов септа простая, то базидиомицеты имеют хорошо просматриваемые долипоры (рис. 1Б). Чёрные ЭМ изученных пород отличаются не только крупными размерами клеток гриба. В таких морфотипах клетки ГЧ превосходят клетки СГ по радиальному диаметру на 20–60% ($p < 0,001$). В микоризах других морфотипов (коричнево-, розовоокрашенные), напротив, клетки ГЧ либо уступают клеткам в СГ по радиальному диаметру на 20–30% ($p < 0,001$), либо не имеют достоверных различий. В целом, при изучении ультраструктуры тонких корней было выявлено более интенсивное развитие ГЧ у изученных морфотипов зрелых ЭМ пихты сибирской, по сравнению с другими породами [19]. Ранее в анатомических исследованиях также было показано [11], что толщина и объёмная доля ГЧ в ЭМ пихты больше, чем у ели и сосны, произрастающих в еловых фитоценозах средней тайги.

По нашим данным, на начальной стадии формирования ГЧ характерно свободное расположение гиф. В зрелых чехлах клетки гриба погружены в матрикс (рис. 2А).

Электронная плотность матрикса зависит от пигментации гриба: у бело-, розово- и жёлтоокрашенных она ниже, чем у коричневых и тем более чёрных микориз (рис. 2А, 3А, 3В). Как было показано ранее [12], матрикс ГЧ имеет полисахаридную природу. В бесструктурных старых чехлах внешние границы оболочек отдельных клеток не идентифицируются (рис. 2В).

Известно, что растение вступает в симбиоз с грибами для усиления снабжения его фосфатами, а также другими минеральными веществами [20]. Основным запасным веществом гриба, которое можно наблюдать под электронным микроскопом в СГ, чехле и в отходящих от него гифах, является гликоген [12]. Клетки

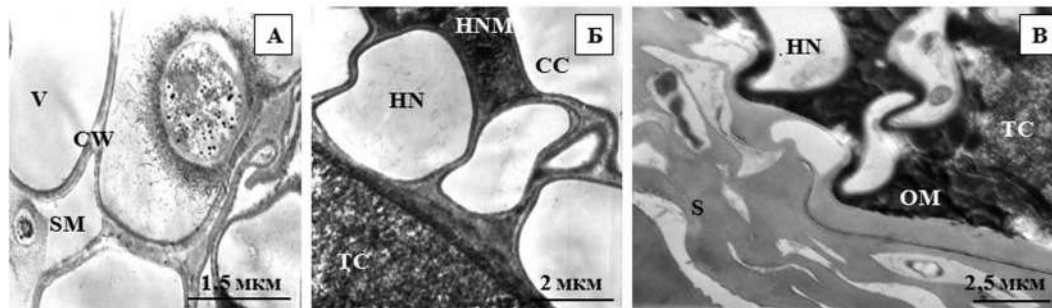


Рис. 2. Фрагмент поперечного среза псевдопаренхиматического грибного чехла (А) и сети Гартига (Б) розовой и бесструктурного чехла коричневой (В) микоризы ели сибирской, июль. СС – клетка первичной коры, CW – клеточная оболочка, HN – сеть Гартига, HNM – матрикс сети Гартига, OM – осмиофильный материал, S – грибной чехол, SM – матрикс грибного чехла, TC – таниновая клетка, V – вакуоль. Стрелка указывает на внутриклеточный мицелий с полифосфатными (волутиновыми) гранулами в вакуолях / **Fig. 2.** A cross section of a pseudoparenchymal sheath (A) and a Hartig net (B) of pink and structurless sheaths of brown (B) mycorrhizas of *P. obovata*, July. CC – cortical cell, CW – cell wall, HN – Hartig net, HNM – Hartig net matrix, OM – osmiophilic matter, S – sheath, SM – sheath matrix, TC – tannin cell, V – vacuole. The arrow indicate intracellular mycelium with osmiophilic polyphosphate granules (volutin) in vacuoles

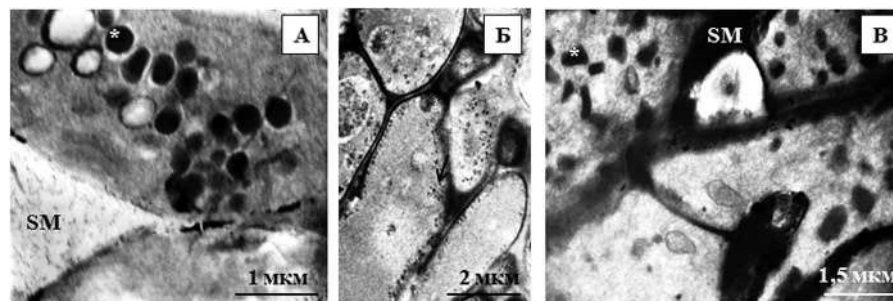


Рис. 3. Клетки грибного чехла коричневой (А, Б) и чёрной гладкой (В) эктомикоризы пихты сибирской с полифосфатными гранулами (*) в мелких вакуолях и гликогеном в цитоплазме (стрелка). SM – матрикс грибного чехла / **Fig. 3.** Cells of the sheath of brown (A, B) and black smooth (B) ectomycorrhizae of *A. sibirica* with accumulated polyphosphate granules (*) in small vacuoles and glycogen in the cytoplasm (arrow). SM – sheath matrix

гриба в молодых активно функционирующих чехлах микориз, как правило, содержат полифосфатные гранулы (рис. 2А, 3А, 3В) (со средней площадью сечения 0,11–0,25 мкм²) в вакуолях и гликоген (0,08–0,15 мкм²) в цитоплазме (рис. 3Б). По мере старения их накопление в клетках сокращается. В бесструктурных чехлах запасные вещества практически не встречаются (рис. 2В).

На примере двухнедельных проростков сосны было показано, что формирование СГ начинается вскоре после появления рыхлого пучка гиф на поверхности корня, до формирования компактного ГЧ. После развития СГ грибной чехол ЭМ утолщается [13]. В связи с этим в микоризах можно наблюдать разную степень развития ГЧ при сходной степени развития СГ [19, 21]. Между зоной СГ и ГЧ, независимо от степени его развития, наблюдаются тяжи и скопление осмиофильного материала (рис. 2В), который согласно [12]

является остатками наружных клеток корня и имеет фенольную природу.

Сеть Гартига однотипна у исследованных видов. Она начинается с зоны таниновых клеток и распространяется до эндодермы – внутреннего слоя коровой паренхимы (рис. 1А). Таниновые клетки, граничащие с ГЧ, независимо от вида растения формируют 1–3 ряда. Они характеризуются крупной центральной вакуолью, где накапливаются полифенольные соединения – танины, и тонкой пристеночной цитоплазмой. Согласно данным [10, 11], высокая доля таниновых клеток в коровой паренхиме пихты и ели была сопряжена с низкой функциональной активностью ГЧ и СГ.

Танины также накапливаются в вакуолях клеток паренхимы коры, лежащих глубже, в которых цитоплазма более развита и содержит органеллы. Показано, что в условиях Севера 30–50% тонких сосущих корней ели от общей их массы характеризуются отмершей

первичной корой [1]. При разрушении коровой ткани корня происходит высвобождение дубильных веществ (танинов), что способствует замедлению разложения грибковой массы в почве и стабилизации почвенного углерода микробного происхождения [5]. Разрушение стелы (центрального цилиндра) происходит значительно позднее, поэтому формирование новых корней из перицикла продолжается, и структурные элементы тонких корней могут сохраняться в почве годами [3]. Ранее было показано [12, 13], что при формировании ЭМ сосны накопление танинов в вакуолях не изменяется, по сравнению с немикоризными корнями.

На поперечном срезе ЭМ ели и пихты клетки гриба в СГ, как правило, располагаются в один ряд между клетками коры, у сосны может формироваться два ряда. В молодых микоризах клетки гриба содержат гликоген и полифосфатные гранулы (гранулы волютина), а клетки коровой паренхимы – крахмал, занимающий до 80% от объёма амилопласта. Запасные вещества исчезают по мере старения из клеток гриба и паренхимы коры, крахмал может сохраняться в клетках центрального цилиндра корня. Взрелой СГ наружные границы клеточных оболочек растения и гриба плохо идентифицируются, так как клетки симбионтов погружены в электронно-плотный матрикс (рис. 2Б). Слияние грибных и растительных клеточных стенок с образованием межфазного матрикса в контактной зоне считается одним из доказательств участия ферментов в процессе формирования СГ [3]. Этот матрикс, как показано ранее [12, 13], имеет полисахаридную природу.

В молодых латеральных корневых окончаниях заселение грибом может происходить не из почвы, а с ГЧ или из СГ родительского корня [3], либо на начальных этапах роста сохраняется родительский ГЧ. В последнем случае на срезах боковых корней можно наблюдать хорошо развитый ГЧ и отсутствие СГ, которая развивается позже. На границе ГЧ и тканей корня, как и в длинных микоризных корнях, отмечен осмиофильный материал. На срезах молодых боковых чёрных ЭМ пихты в центральной части чехла в клетках гриба насчитывалось от 7 до 28 мелких вакуолей с осмиофильными полифосфатсодержащими гранулами со средними размерами $0,42 \times 0,62$ мкм. В отличие от гранул в клетках гриба коричневой микоризы ($0,34 \times 0,50$ мкм), они на срезах имели не всегда округлую, а чаще неправильную, «сигарообразную» форму

(рис. 3В). С использованием методов лазерной и конфокальной микроскопии описано значительное варьирование формы и размеров полифосфатсодержащих гранул, в том числе в клетках грибов [22].

Изменение ультраструктуры эктомикориз в период вегетации. Показано, что при благоприятных условиях микоризы могут расти круглогодично [12]. Сроки и интенсивность роста корней сосны и ели на Севере определяются, главным образом, гидротермическим режимом почвы [4]. В подзоне средней тайги благоприятные для роста температуры в корнеобитаемом слое наступают в третьей декаде мая – первой декаде июня [23]. Активное формирование микориз сосны происходит в середине июня – начале июля [6], рост микориз ели может продолжаться до конца сентября [7].

Согласно проведённым исследованиям в первой декаде июня ГЧ коричнево-окрашенной микоризы сосны, ели и пихты либо слабо развит и представлен единичными клетками, либо сформирован 3–5-ю рядами клеток. В последнем случае внутренние клетки погружены в матрикс умеренной электронной плотности. Сеть Гартига сформирована, расположение мицелия однорядное, у сосны возможно двурядное. Грибные клетки микоризы содержат много цитоплазмы, в ней накапливается гликоген, в вакуолях – полифосфатные гранулы (волютин) (табл.). Таниновые клетки расположены в 2–3 ряда. В клетках коровой паренхимы и в паренхиме центрального цилиндра присутствуют амилопласты с крупными зёрнами крахмала, в вакуолях – танин.

В июле в чехлах коричневой ЭМ пихты формируется до 10 рядов клеток. Клетки богаты цитоплазмой, содержат полифосфатные гранулы, прилегающие к корню клетки погружены в матрикс умеренной электронной плотности, на границе с коровой паренхимой – в скопление осмиофильного, электронно-плотного материала. Таниновые клетки формируют 2–3 ряда. В клетках ГЧ эктомикоризы ели отмечены бактериальные клетки.

Структура микориз в осенний период отличается частой встречаемостью повреждённых и деградирующих компонентов ЭМ. В целом, клетки и гриба, и корня растения содержали малое количество цитоплазмы. Запасные вещества, как правило, накапливались только при её сохранении, в том числе и полифосфаты. При их наличии, число очень мало. В этот период можно наблюдать как час-

Таблица / Table

Накопление запасных веществ в клетках коричневой эктомикоризы хвойных пород в вегетационный период 2018 г. / Reserve substances accumulation in the cells of coniferous brown ectomycorrhiza during the 2018 growing season

Дата Date	Волютин / Volutin		Гликоген / Glycogen		Крахмал / Starch	
	Грибной чехол Sheath	Сеть Гартига Hartig net	Грибной чехол Sheath	Сеть Гартига Hartig net	Первичная кора Cortex	Центральный цилиндр Central cylinder
<i>Pinus sylvestris</i>						
8.06	+	+	+	+	+	+
5.07	+	+	+	+	+	+
16.09	–	–	–	–	–	–
<i>Picea obovata</i>						
8.06	+	–	+	–	+	+
5.07	+	+	+	+	+	+
16.09	+	–	–	–	–	+
<i>Abies sibirica</i>						
8.06	+	+	+	+	+	+
5.07	+	+	+	+	+	+
16.09	ед. / rar.	ед. / rar.	–	ед. / rar.	ед. / rar.	ед. / rar.

Примечание: «+» – встречается регулярно, «ед.» – единично, «–» – отсутствует.
Note: “+” – observed regularly, “rar.” – rarely, “–” – not detected.

тичное, так и тотальное разрушение тканей по периферии микоризных окончаний. Так, например, на значительной части поперечных срезов ЭМ сосны была отмечена низкая сохранность тканей: ГЧ бесструктурного типа, клетки коровой паренхимы и гриба в зоне СГ смяты, без внутреннего содержимого. Основной объём клеток занимали вакуоли без видимых включений. Однако тургор и морфология клеток в центральном цилиндре сохранялись.

В микоризных окончаниях ели хорошей сохранности присутствовали все структурные компоненты. Клетки ГЧ псевдопаренхиматического типа сохраняли различные клеточные оболочки, в вакуолях встречались одиночные полифосфатные гранулы. Осмиофильное вещество при переходе от ГЧ к СГ просматривалось по всему периметру. Таниновые клетки формировали два-три ряда. Сеть Гартига распространялась до эндодермы. В коровой паренхиме крахмал не выявлялся, однако в клетках центрального цилиндра ещё встречались амилопласты с крахмалом, по 5–7 на срез клетки. Как известно, при подготовке к зиме снижение содержания крахмала отмечается во всех органах дерева, и не только в условиях Севера [24], но и в более низких широтах [25].

В осенних ЭМ пихты наблюдали промежуточную степень сохранности структур. В клетках обоих симбионтов цитоплазма была плохо выражена, основной объём занимала вакуоль.

Гликоген и полифосфаты в ГЧ и СГ встречались крайне редко, как правило, в клетках с сохранившейся цитоплазмой. Также единично встречались мелкие амилопласты с крахмалом в клетках коровой паренхимы и центрального цилиндра. В ГЧ псевдопаренхиматического типа было до восьми рядов клеток. В коричневой микоризе клеточные оболочки в чехле были обособлены, свободно расположены либо погружены в матрикс умеренной электронной плотности. Клетки ГЧ прорастали в наружные таниновые клетки корня. Осмиофильный матрикс, расположенный на границе ГЧ и клеток корня, просматривался не всегда, локальными участками. Фрагментарно были расположены участки, имеющие все признаки деградации, описанные выше для сосны. В таких зонах в клетках гриба и коровой паренхимы отмечались бактериальные клетки.

В условиях подзоны средней тайги методом оценки интенсивности флуоресценции тканей [9–11] для всех трёх пород деревьев показано увеличение доли низкоактивных, стареющих и отмирающих микориз в осенний период, а также хорошая сохранность тканей центрального цилиндра на протяжении всего периода вегетации, особенно для ели [10].

Заключение

Проанализировав полученные данные и имеющиеся в приведённой литературе сведе-

ния, можно заключить, что сезонная динамика содержания гликогена в цитоплазме и полифосфатных гранул в вакуолях клеток гриба ЭМ хвойных растений в конкретном фитоценозе зависит от интенсивности формирования тонких корней и связана с возрастными изменениями в клетках гриба. Чем моложе микориза, тем больше в грибных клетках запасных веществ. Чем больше молодых микориз, тем чаще отмечается гликоген и полифосфатные гранулы. Поэтому в грибном компоненте ЭМ сосны, ели и пихты в фитоценозах подзоны средней тайги эти накопления в цитоплазме регулярно встречаются в начале и середине вегетации, когда наблюдается активный рост сосущих корней и практически не встречаются осенью, когда интенсивность его резко снижается. Содержание крахмала в растительных клетках ЭМ на протяжении периода вегетации тесно связано не только с их возрастом, но и с сезонными изменениями пула углеводов растения в целом. В июне и июле в физиологически активных микоризах, которые составляют значительную долю среди тонких корней, крахмал накапливается и в коровой паренхиме, и в центральном цилиндре, а в стареющих отмечен только в последнем. Осенью, как правило, крахмал в клетках корня встречается редко, что связано не только с преобладанием физиологически неактивных старых микориз, но и с подготовкой растения к зиме.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, номер гос. регистрации 122040100031-8.

Литература

1. Бобкова К.С., Веретенников А.В. К характеристике поглощающих корней древесных растений в ельниках Севера // Экология ельников Севера. Труды Коми филиала АН СССР. Вып. 32. Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1977. С. 29–44.
2. Сизоненко Т.А. Современные представления о структуре эктомикоризных ассоциаций // Вестник Института биологии Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 1 (203). С. 2–14.
3. Smith S.E., Read D.J. Mycorrhizal Symbiosis. London: Academic Press, 2008. 815 p.
4. Богачева Н.В., Позолотина Н.В., Савиных Н.П., Коновалова И.А. Отработка методики выделения и подготовки культуры базидиомицетов для микоризации почвы // Теоретическая и прикладная экология. № 3. С. 46–51. doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-046-051
5. Adamczyk B., Sieti O.-M., Biasi C., Heinonsalo J. Interaction between tannins and fungal necromass stabilizes fungal residues in boreal forest soils // New Phytologist. 2019. V. 223. No. 1. P. 16–21. doi: 10.1111/nph.15729
6. Сизоненко Т.А., Загирова С.В. Структура и рост микоризных корневых окончаний сосны обыкновенной в условиях средней тайги // Лесоведение. 2011. № 4. С. 61–67.
7. Сизоненко Т.А. Анатомическая структура, рост и содержание углеводов в микоризных корнях ели сибирской // Проблемы лесной фитопатологии и микологии: сборник материалов VII Международной конференции. Пермь: ПГПУ, 2009. С. 190–193.
8. Сизоненко Т.А. Дыхание тонких корней *Abies sibirica* Ledeb. в ельнике чернично-сфагновом средней тайги // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2020. № 50. С. 119–134. doi: 10.17223/19988591/50/6
9. Сизоненко Т.А., Загирова С.В. Определение физиологической активности различных типов эктомикориз сосны обыкновенной методом флуоресценции // Микология и фитопатология. 2013. Т. 47. № 3. С. 191–195.
10. Сизоненко Т.А. Сезонная динамика флуоресцентной активности и структуры эктомикориз ели сибирской в условиях средней тайги // Микология и фитопатология. 2015. Т. 49. № 5. С. 297–304.
11. Сизоненко Т.А. Сезонная динамика строения и функциональной активности эктомикоризных корней пихты сибирской // Сибирский лесной журнал. 2017. № 6. С. 110–119. doi: 10.15372/SJFS20170609
12. Duddridge J.A., Read D.J. The development and ultrastructure of ectomycorrhizas. I. Ectomycorrhizal development on pine in the field // New Phytol. 1984. V. 96. No. 4. P. 565–573. doi: 10.1111/j.1469-8137.1984.tb03591.x
13. Duddridge J.A., Read D.J. The development and ultrastructure of ectomycorrhizas. II. Ectomycorrhizal development on pine *in vitro* // New Phytol. 1984. V. 96. No. 4. P. 575–582. doi: 10.1111/j.1469-8137.1984.tb03592.x
14. Сизоненко Т.А., Шадрин Д.М., Пылина Я.И. Определение морфотипов и жизненной активности эктомикориз ели сибирской методами флуоресценции и рДНК-анализа // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2017. № 2 (30). С. 37–44.
15. Веселкин Д.В. Реакция эктомикориз *Pinus sylvestris* L. на техногенное загрязнение различных типов // Сибирский экологический журнал. 2005. № 4. С. 753–761.
16. Agerer R., Gronbach E. *Cenococcum geophilum* // Colour Atlas of Ectomycorrhizae. Plate 11. Einhorn-Verlag, Schwäbisch Gmünd, 1988. 95 p.
17. Agerer R. Fungal relationships and structural identity of their ectomycorrhizae // Mycol. Progress. 2006. V. 5. P. 67–107. doi: 10.1007/s11557-006-0505-x
18. Камзолкина О.В., Дунаевский Я.Е. Биология грибной клетки. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2017. 239 с.

19. Плюснина С.Н. Ультраструктура эктомикориз пихты // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Материалы XVII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Киров: Вятский государственный университет, 2019. С. 278–281.

20. Heldt H.-W. Plant biochemistry. London: Elsevier Academic Press, 2005. 647 p.

21. Плюснина С.Н. Ультраструктура эктомикориз ели // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Материалы XVI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Киров: Вятский государственный университет, 2018. С. 106–108.

22. Грозозова Е.Н., Войчук С.И., Качур Т.Л., Горчев В.Ф., Карахим С.А. Особенности строения волютиновых гранул в клетках низших полифосфатаккумулирующих эукариот // Биотехнология. 2010. Т. 3. № 4. С. 55–61.

23. Галенко Э.П. Формирование теплового режима почв хвойных экосистем бореальной зоны в зависимости от лесообразующей породы и типа леса // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2013. № 1 (13). С. 32–37.

24. Кищенко И.Т., Шулаковская Т.А. Динамика углеводов у представителей рода *Picea* (Pinaceae) в условиях интродукции // Ботанический журнал. 1997. Т. 82. № 6. С. 103–108.

25. Босиева О.И., Нартикоева Р.П. Сезонная динамика содержания крахмала в древесных растениях // Известия Горского государственного аграрного университета. 2014. Т. 51. № 4. С. 407–410.

References

1. Bobkova K.S., Veretennikov A.V. Characterization of the absorbing roots of woody plants in the spruce forests of the North // *Ekologiya elnikov Severa. Trudy Komi filiala AN SSSR*. V. 32. Syktyvkar: Komi filial AN SSSR, 1977. P. 29–44 (in Russian).

2. Sizonenko T.A. Modern concepts of the structure of ectomycorrhizal associations // *Vestnik Instituta biologii Komi NTs UrO RAN*. 2018. No. 1 (203). P. 2–14 (in Russian).

3. Smith S.E., Read D.J. Mycorrhizal Symbiosis. London: Academic Press, 2008. 815 p.

4. Bogacheva N.V., Pozolotina N.V., Savinykh N.P., Konovalova I.A. Checkout of methods for isolation and preparation of basidiomycete cultures for mycorrhization of soil // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 3. P. 46–51 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-046-051

5. Adamczyk B., Sieti O.-M., Biasi C., Heinonsalo J. Interaction between tannins and fungal necromass stabilizes fungal residues in boreal forest soils // *New Phytologist*. 2019. V. 223. No. 1. P. 16–21. doi: 10.1111/nph.15729

6. Sizonenko T.A., Zagirova S.V. Structure and growth of Scots Pine mycorrhiza root tips in coniferous

phytocoenoses of middle taiga // *Lesovedenie*. 2011. No. 4. P. 61–67 (in Russian).

7. Sizonenko T.A. Anatomical structure, growth and content of carbohydrates in the mycorrhizal roots of Siberian spruce // *Problemy lesnoy fitopatologii i mikologii: Sbornik materialov VII Mezhdunarodnoy konferentsii*. Perm: PGPU, 2009. P. 190–193 (in Russian).

8. Sizonenko T.A. *Abies sibirica* Ledeb. fine root respiration in the bilberry-sphagnum pine forest in the middle taiga // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Biologiya*. 2020. No. 50. P. 119–134 (in Russian). doi: 10.17223/19988591/50/6

9. Sizonenko T.A., Zagirova S.V. Determination of physiological activity of different ectomycorrhizal types of *Pinus sylvestris* by fluorescence method // *Mikologiya i fitopatologiya*. 2013. V. 47. No. 3. P. 191–195 (in Russian).

10. Sizonenko T.A. Seasonal dynamics of fluorescence activity and structure of Siberian spruce ectomycorrhizae in the middle taiga // *Mikologiya i fitopatologiya*. 2015. V. 49. No. 5. P. 297–304 (in Russian).

11. Sizonenko T.A. Seasonal dynamics of structure and functional activity of ectomycorrhizal roots of the Siberian fir // *Sibirskiy lesnoy zhurnal*. 2017. No. 6. P. 110–119 (in Russian). doi: 10.15372/SJFS20170609

12. Duddridge J.A., Read D.J. The development and ultrastructure of ectomycorrhizas. I. Ectomycorrhizal development on pine in the field // *New Phytol*. 1984. V. 96. No. 4. P. 565–573. doi: 10.1111/j.1469-8137.1984.tb03591.x

13. Duddridge J.A., Read D.J. The development and ultrastructure of ectomycorrhizas. II. Ectomycorrhizal development on pine *in vitro* // *New Phytol*. 1984. V. 96. No. 4. P. 575–582. doi: 10.1111/j.1469-8137.1984.tb03592.x

14. Sizonenko T.A., Shadrin D.M., Pylina Ya.I. Definition of Siberian spruce ectomycorrhizal morphotypes and vitality by fluorescence and RDNA sequence analysis // *Izvestiya Komi nauchnogo tsentra UrO RAN*. 2017. No. 2 (30). P. 37–44 (in Russian).

15. Veselkin D.V. Reaction of ectomycorrhizae of *Pinus sylvestris* to man-made contamination of various types // *Sibirskiy ekologicheskiy zhurnal*. 2005. No. 4. P. 753–761 (in Russian).

16. Agerer R., Gronbach E. *Cenococcum geophilum* // *Colour Atlas of Ectomycorrhizae*. Plate 11. Einhorn-Verlag, Schwäbisch Gmünd, 1988. 95 p.

17. Agerer R. Fungal relationships and structural identity of their ectomycorrhizae // *Mycol. Progress*. 2006. V. 5. P. 67–107. doi: 10.1007/s11557-006-0505-x

18. Kamzolkin O.V., Dunaevskiy Ya.E. Fungal cell biology. Moskva: Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2017. 239 p. (in Russian).

19. Plyusnina S.N. Ultrastructure of fir ectomycorrhiza // *Biodiagnostika sostoyaniya prirodnykh i prirodno-tekhnogennykh sistem: Materialy XVII Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii c mezhdunarodnym uchastiem*. Kirov: Vyatskiy gosudarstvennyy universitet, 2019. P. 278–281 (in Russian).

20. Heldt H.-W. Plant biochemistry. London: Academic Press, 2005. 647 p.

21. Plyusnina S.N. Ultrastructure of spruce ectomycorrhiza // Bidiagnostika sostoyaniya prirodnikh i prirodno-tekhnogennykh sistem: Materialy XVII Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov: Vyatskiy gosudarstvennyy universitet, 2018. P. 106–108 (in Russian).

22. Gromozova E.N., Voychuk S.I., Kachur T.L., Gorchev V.F., Karakhim S.A. Structural peculiarities of volutin grains in the cells of the lowest polyphosphate-accumulating eukaryotes // Biotekhnologiya. 2010. V. 3. No. 4. P. 55–61 (in Russian).

23. Galenko E.P. Thermal regime formation of soils in coniferous ecosystems of boreal zone in reference to dominating tree species and forest type // Izvestiya Komi nauchnogo tsentra UrO RAN. 2013. No. 1 (13). P. 32–37 (in Russian).

24. Kishchenko I.T., Shulyakovskaya T.A. Carbohydrate dynamics in the species of *Picea* (Pinaceae) under the introduction condition // Botanicheskiy zhurnal. 1997. V. 82. No. 6. P. 103–108 (in Russian).

25. Bosieva O.I., Nartikoeva R.R. Seasonal dynamics of starch content in woody plants // Izvestiya Gorskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. 2014. V. 51. No. 4. P. 407–410 (in Russian).

Полисахариды базидиальных грибов повышают качество репродуктивных клеток быков при замораживании

© 2024. Т. В. Полежаева¹, д. б. н., зав. лабораторией, О. Н. Соломина¹, к. б. н., н. с., А. Н. Худяков¹, к. б. н., с. н. с., А. А. Широких², д. б. н., в. н. с., Д. В. Попыванов², к. б. н., зав. лабораторией, М. И. Сергушкина¹, м. н. с., О. О. Зайцева¹, к. б. н., с. н. с., И. Г. Широких², д. б. н., зав. лабораторией,

¹Институт физиологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 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, irgenal@mail.ru

К числу ключевых проблем экологии относится снижение разнообразия видов животных и растений на планете. Одним из возможных способов противодействия данной негативной тенденции является разработка передовых репродуктивных технологий по использованию гамет для восстановления генетического разнообразия. Важная роль в этом процессе отводится криобанкам. Традиционным способом длительного хранения репродуктивных клеток является их криоконсервация при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ с применением хладоограждающих сред на основе синтезированных веществ (глицерин, диметилсульфоксид и др.). Однако цитотоксичность, нарушение фертильности и другие недостатки при использовании традиционных криопротекторов являются причиной поиска новых эффективных заменителей. Кроме того, актуальным является и расширение температурного диапазона хранения биоматериала, в частности, – с использованием условий электрических морозильников. Широкий спектр биологического действия полисахаридов базидиальных грибов позволил сделать предположение об эффективности их применения в составе среды для криоконсервирования клеток. В данной работе представлены результаты сравнительного исследования параметров спермы быков голштинской породы, подвергнутой замораживанию до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и хранению при указанной температуре в течении 7 сут в среде сертифицированного GMP разбавителя для замораживания спермы быков и других жвачных животных AndroMed® (Minitübe, Германия) при дополнительном введении в его состав полисахаридов базидиальных грибов *Hericium erinaceus* BP16, *Flammulina velutipes* FARC D1 и *Ganoderma applanatum* GA. Значимым эффектом повышения качества репродуктивных клеток в используемой технологии криоконсервирования обладают полисахариды *Hericium erinaceus* BP16 и *Ganoderma applanatum* GA.

Ключевые слова: *Hericium erinaceus* BP16, *Flammulina velutipes* FARC D1, *Ganoderma applanatum* GA, полисахариды, AndroMed®, сперматозоиды, криоконсервирование.

Basidial fungal polysaccharides increase the quality of bovine reproductive cells when frozen

© 2024. T. V. Polezhaeva¹ ORCID: 0000-0003-4999-3077, O. N. Solomina¹ ORCID: 0000-0001-5187-8698, A. N. Khudyakov¹ ORCID: 0000-0003-3757-8263, A. A. Shirokikh² ORCID: 0000-0002-7808-0376, D. V. Popyvanov² ORCID: 0000-0002-4978-4542, M. I. Sergushkina¹ ORCID: 0000-0002-3113-527X, O. O. Zaitseva¹ ORCID: 0000-0001-9427-0420, I. G. Shirokikh² ORCID: 0000-0002-3319-2729

¹Institute of Physiology of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, FRC Komi SC UB RAS, 50, Pervomayskaya St., Syktывkar, Russia, 167982,

²Federal Agricultural Research Center of North-East named N. V. Rudnitsky, 166a, Lenina St., Kirov, Russia, 610007, e-mail: ddic@yandex.ru, irgenal@mail.ru

The global decline in the animal and plant species diversity is among the key environmental problems of the modern world. One possible way to solve this problem is to develop advanced reproductive technologies using gametes to restore genetic diversity. Cryobanks play an important role in this. The traditional method of long-term storage of reproductive cells is their cryopreservation at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ using cryoprotective media based on synthesized substances (glycerin, dimethyl sulfoxide, etc.). The reason for searching new effective substitutes is cytotoxicity, impaired fertility and other disadvantages when using traditional cryoprotectors. In addition, it is relevant to expand the temperature range of biomaterial storage, in particular using the conditions of electric freezers. The wide range of biological effects of polysaccharides of basidiomycetes allowed us to make an assumption about the effectiveness of their use in the composition of the medium for cell cryopreservation. This paper presents the results of a comparative study of the effectiveness of polysaccharides of xylotrophic basidiomycetes in the composition of the medium for storage of the Holstein bull semen. The semen was frozen to $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ and stored at the specified temperature for 7 days in AndroMed® (Minitübe, Germany) – certified extender for freezing the semen of bulls and other ruminants. Additional introduction into its composition of polysaccharides from the basidiomycetes *Hericium erinaceus* BP16 / *Ganoderma applanatum* GA significantly improves the quality of reproductive cells in the used cryopreservation technology.

Keywords: *Hericium erinaceus* BP16, *Flammulina velutipes* FARC D1, *Ganoderma applanatum* GA, polysaccharides, AndroMed®, spermatozoa, cryopreservation.

К числу ключевых экологических проблем современности относится снижение разнообразия видов животных и растений на планете. Мир переживает шестое массовое вымирание, которое в отличие от предыдущих событий, вызвано деятельностью человека и является самым значительным по утрате биоразнообразия. Скорость сокращения видов животных и растений в 1000–10 000 раз превышает естественную, что является катастрофической угрозой нашему собственному выживанию. Утрата любого биологического вида может явиться угрозой как отдельным биоценозам, так и экологической системе в целом. Виды, находящиеся под угрозой исчезновения в связи с сокращением их численности или в связи с уменьшением ареалов обитания, не смогут самостоятельно выжить без помощи человека. Одним из возможных способов решения данной экологической проблемы является разработка передовых репродуктивных технологий по использованию гамет для восстановления генетического разнообразия и воспроизводства особей исчезающих видов [1]. Важную роль в этом процессе выполняют криобанки. Большинство криобанков занимается вопросами криоконсервации гамет (в первую очередь, спермы) и эмбрионов. Их основная цель состоит в получении потомства с использованием вспомогательных репродуктивных технологий, которые включают в себя искусственное оплодотворение, экстракорпоральное оплодотворение и трансплантацию эмбрионов. Кроме того, данные технологии имеют огромное значение в развитии животноводства. В частности, метод криоконсервирования спермы быка является одним из основных технологических приёмов интенсификации мясного и молочного скотоводства на основе генотипической селекции. Научные разработки в области криобиологии спермы

сельскохозяйственных животных ведутся в различных направлениях.

Традиционным способом длительного хранения репродуктивных клеток является их криоконсервация при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ с применением хладоограждающих сред на основе синтезированных веществ: глицерин, диметилсульфоксид и др. [2, 3]. Однако, токсичность, нарушение фертильности и другие недостатки использования указанных выше протекторов являются причиной поиска новых эффективных заменителей. Состав и физико-химические свойства консервирующих сред являются определяющими при подготовке спермы к низкотемпературному хранению или замораживанию. Актуальным является также расширение температурного диапазона хранения биообъекта, в частности с использованием условий электрических морозильников.

Продукт сертифицированного GMP производства Minitübe – разбавитель для замораживания спермы быков и других жвачных животных AndroMed® обеспечивает высокую сохранность сперматозоидов при температурах жидкого азота или его паров, не содержит ингредиенты животного происхождения, не несёт риск микробиологического заражения [4], но вопрос о сохранности гамет при других температурах с использованием AndroMed® остаётся открытым. Установлено, что при добавлении 2–4% экстракта древесины луназии горькой (*Lunasia amara* Blanco), обладающего антиоксидантными свойствами, в разбавитель Andromed® увеличивается подвижность и жизнеспособность сперматозоидов, хранившихся при $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 5 сут [5].

Исследования последних 10–15 лет свидетельствуют о том, что базидиальные грибы являются доступным источником биологически активных веществ. В частности, препараты,

получаемые на основе полисахаридного комплекса *Hericium erinaceus* (Bull.: Fr.) Pers., оказывают не только антиоксидантный эффект [6], но и гепатопротекторный [7], гиполипидемический [8], антимикробный [9], противоопухолевый [10], иммуномодулирующий [11], гастропротекторный [12], нейропротекторный [13] и другие. Полисахариды из плодовых тел *Flammulina velutipes* (Curtis) Singer оказывают выраженное иммуностимулирующее, антиоксидантное, омолаживающее, снижающее уровень холестерина, противоопухолевое действие [14, 15]. Кроме того, имеющийся в составе данного базидиального гриба ксилотрофный обладает антифризным эффектом [16]. Соединения с выраженными противоопухолевыми, антибактериальными, противофиброзными свойствами содержит *Ganoderma applanatum* ((Pers.) Pat.) [17, 18].

Широкий спектр биологического действия полисахаридов базидиальных грибов позволил сделать предположение об эффективности их применения в составе среды для разбавления и замораживания спермы AndroMed®.

Цель работы – определение эффективности применения полисахаридов ксилотрофных базидиальных грибов разного таксономического положения: *Hericium erinaceus*, *Flammulina velutipes*, *Ganoderma applanatum* в составе сертифицированного разбавителя для спермы быков и других жвачных животных AndroMed® при температуре электрического морозильника –5 °С.

Объекты и методы исследования

В работе были использованы мицелиальные культуры природных изолятов ксилотрофных базидиальных грибов *Hericium erinaceus* (Russulales: Hericiaceae) BP16 (регистрационный номер EU784264.1 в NSBI), *Flammulina velutipes* (Agaricales: Physalaciaceae) FARC D1 (OR985108.1 в NSBI), *Ganoderma applanatum* (Polyporales: Ganodermataceae) GA (ON130353.1 в NSBI).

Мицелиальные культуры *H. erinaceus* BP16 и *F. velutipes* FARC D1 выращивали на суслоагаре (пивное сусло, разведённое водой до 4° по шкале Баллинга). Посевной мицелий каждого из грибов выращивали на стерильном зерне овса при 28 °С. Для получения плодовых тел грибов использовали субстрат из соломы, зерна и дубовых опилок, взятых в объёмном соотношении 6:3:1. В подготовленный автоклавированием (1 Ати, 30 мин) субстрат асептически вносили посевной зерновой мицелий

в количестве 5% от массы субстрата одного из грибных штаммов. Ёмкости с засеянным субстратом инкубировали при комнатной температуре (20±1 °С) до появления плодовых тел. После сбора плодовые тела высушивали при 60 °С для сохранения ценных свойств.

Для извлечения полисахаридов сухую биомассу грибов *H. erinaceus* BP16 и *F. velutipes* FARC D1 измельчали и заливали горячей дистиллированной водой (70 °С). По истечении 8 ч экстракции полисахариды осаждали добавлением 96% этанола (1:4, V/V). Полученный осадок отделяли центрифугированием (13 000 об./мин, в течение 40 мин), растворяли в дистиллированной воде (1:1, V/V), высушивали на воздухе.

Качественный и количественный состав моносахаридов в составе углеводных цепей полученных фракций грибов *H. erinaceus* BP16 и *F. velutipes* FARC D1 определяли, как было описано ранее [19].

Полисахариды гриба *G. applanatum* GA получали из культуральной жидкости. Для этого изолят выращивали в жидкой среде из пивного сусла, разведённого до 4° по Баллингу, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 20 сут при температуре 25 °С. С целью выделения фракции полисахаридов культуральная жидкость была отфильтрована от мицелиальной биомассы и упарена при температуре 50 °С до постоянной массы.

Осмолярные концентрации (мОсм/л) и температуры замерзания водных растворов веществ определяли с помощью осмометра-криоскопа ОСКР-1 (НПП «Буревестник», Россия). Оценивали 25% водный раствор разбавителя для замораживания сперматозоидов быка и других жвачных животных AndroMed® (Minitübe, Германия), а также 12,5% раствор AndroMed®, в котором концентрация полисахаридов *H. erinaceus* BP16 / *F. velutipes* FARC D1 / *G. applanatum* GA составила 0,25%. Абсолютная погрешность при определении осмолярной концентрации вещества в диапазоне измерений от 0 до 500 мОсм/л составляла 2,0; температуры замерзания в диапазоне от –0,930 до –3,720 °С составляла ±0,010. Исследуемый раствор, объёмом 0,3 мл, помещали в пластиковую кювету, погружали в неё измерительный элемент и устанавливали в камеру прибора.

Быки-производители голштинской породы (n = 20; возраст 5–6 лет) – постоянные доноры спермы, содержались на предприятии АО «КировПлем» (Россия). Условия содержа-

ния поддерживались оптимальными и одинаковыми для каждого быка. Сперму собирали с использованием искусственного влагалища (42 °С). Свежеполученную сперму разбавляли в соотношении 1:1 с 25% водным раствором AndroMed® (Minitübe, Германия) в контрольной серии или с 25% водным раствором AndroMed® с добавлением полисахаридной фракции *H. erinaceus* BP16 / *F. velutipes* FARC D1 / *G. applanatum* GA в концентрации 0,4% в опытной группе. Следовательно, конечная концентрация веществ в сперме составила 12,5% и 0,2% соответственно. Смесь разливали по полимерным коническим микропробиркам по 0,5 мл и помещали в воздушную среду холодильника ТВЛ-К 050Б (ЗАО «ИнСовт») при –5 °С для хранения. Отогрев осуществляли в водной ванне при +37 °С через 7 сут хранения.

Анализ биологических параметров спермы проводили с помощью системы Аргус-CASA, которая включает фазово-контрастный микроскоп (CX43RF Olympus, Япония), программное обеспечение, цифровую камеру, ПК, укомплектованный принадлежностями. Для этого каплю спермы быков вносили в счётную камеру Маклера (Counting chamber Makler®, Sefi Medical, Israel) и накрывали покровным стеклом. Исследовали каплю спермы на следующих этапах: после взятия, после смешивания с опытным и контрольным растворами, после отогрева.

Подвижность сперматозоидов, распределение скорости и кинематика были проанализированы с помощью компьютерного анализа их движения (частота кадров 60 Гц/сек, количество кадров 30, минимальный контраст клеток 15, минимальный размер клетки (пиксель) 8, интенсивность клеток, пороговая прямолинейность 80, средний VAP 25 $\mu\text{m/s}$, низкий уровень VAP 5,0, VSL 0,05 $\mu\text{m/s}$). **Вся совокупность зафиксированных клеток делилась по характеру движения на три популяции – прогрессивные, непрогрессивные и неподвижные.** В работе рассматриваются только прогрессивно подвижные сперматозоиды, как основной объект дальнейшей консервации. У популяции прогрессивно подвижных сперматозоидов оценивали следующие показатели: криволинейную скорость VCL (мкм/с), прямолинейную скорость VSL (мкм/с), среднюю скорость пути VAP (мкм/с), амплитуду бокового смещения головы ALH (мкм), среднее угловое смещение MAD (град), линейность LIN (%), колебание WOB (%), прямолинейность STR (%), перекрёстная частота биений BCF (Гц). Оценивали не менее 200 спермато-

зоидов по каждому параметру подвижности из предусмотренных протоколом исследования программы АргусCASA.

Оценку целостности ДНК сперматозоидов проводили по методу [20] с использованием микроскопа тринокулярного люминесцентного Микромед 3 ЛЮМ (Россия). Для этого на предметном стекле при 37 °С делали мазок. Стёкла высушивали на воздухе с последующим погружением в раствор Карнуа (60% этанола, 30% хлороформа и 10% ледяной уксусной кислоты, 1 г хлорида железа) на 120 мин при комнатной температуре (25 °С) в гистологических банках. Затем предметные стёкла высушивали на воздухе вертикально, обрабатывали буфером (15 ммоль/л $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 80 ммоль/л лимонной кислоты; pH 2,5) в течение 10 мин при 75 °С. Далее окрашивали раствором акридинового оранжевого (0,2 мг на мл дистиллированной воды) из расчёта 300 мкл на предметное стекло. Головку сперматозоида оценивали на наличие повреждённой и интактной ДНК под микроскопом (увеличение $\times 400$; возбуждение/барьерный фильтр 490/550 нм). При оранжево-красной флуоресценции ДНК считали повреждённой, при зелёной флуоресценции – неповреждённой. Подсчёт проводили на 100 клеток (%).

Оценку нарушений упаковки хроматина в сперматозоидах выполнили с помощью окраски гамет раствором анилинового синего [20]. Для этого на предметном стекле при 37 °С делали мазок из исследуемой спермы. После высушивания стекло помещали в раствор красителя (0,5 г анилинового синего, 48 мл бидистиллированной воды, 2 мл ледяной уксусной кислоты) на 5 мин. Далее промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и подсчитывали число окрашенных и неокрашенных гамет на 100 клеток (%) с помощью светового микроскопа Nikon H550S (Япония).

Для определения нормальности проводили анализы с использованием теста Шапиро-Уилка. Результаты исследования представлены в виде медианы, 25-го и 75-го центилей (Me, Q1–Q3). Для оценки различий использовали непараметрические критерии Манна-Уитни, считая различия значимыми при $p < 0,05$. Статистический анализ выполнен с использованием программного обеспечения «StatTech ver. 3.1.1».

Результаты и обсуждение

Ранее нами установлено, что в составе углеводных цепей полисахаридов *H. erinaceus*

ВР16 присутствуют остатки следующих нейтральных моносахаридов: рамнозы (2,35%), фукозы (2,68%), ксилозы (0,3%), арабинозы (6,79%), маннозы (5,01%), глюкозы (9,14%) и галактозы (9,62%) [19, 21]. Согласно данным литературы, углеводные цепи *F. velutipes* содержат глюкозу, маннозу и ксилозу в соотношении 3,5:0,8:1,4 [16]. Из плодовых тел искусственно культивированного гриба *F. velutipes* FARC D1 выделена полисахаридная фракция, в составе углеводных цепей которой с помощью газо-жидкостной хроматографии идентифицированы остатки рамнозы, ксилозы, арабинозы, маннозы и глюкозы в соотношении 1:0,1:50:3:4 (рис. 1). Из литературы известно, что в составе *G. applanatum* GA глюкоза является преобладающим моносахаридом [22].

Анализ современных исследований в области криоконсервации биологических объектов указывает на то, что использование

природных полимеров при замораживании биологических объектов является эффективным. Структура данных веществ богата функциональными группами, образующими связи с молекулами воды [23]. Способностью модулировать процесс кристаллизации льда обладают, в первую очередь, углеводные компоненты. Особое внимание уделяется макромолекулам, имеющим в своём составе углеводную основу – от гликозидов до полисахаридов [24, 25]. По данным литературы, криозащитным действием могут обладать полисахариды некоторых базидиальных грибов. В частности, ксилосманнан из мицелия и плодовых тел базидиального гриба *Flammulina velutipes* [16], полисахаридная фракция мицелия грибов *Trametes ochracea* [26] или *Hericium erinaceus* [19].

С помощью криоскопического метода установлено, что полисахариды *H. erinaceus* ВР16 в концентрации 0,2% повышают осмо-

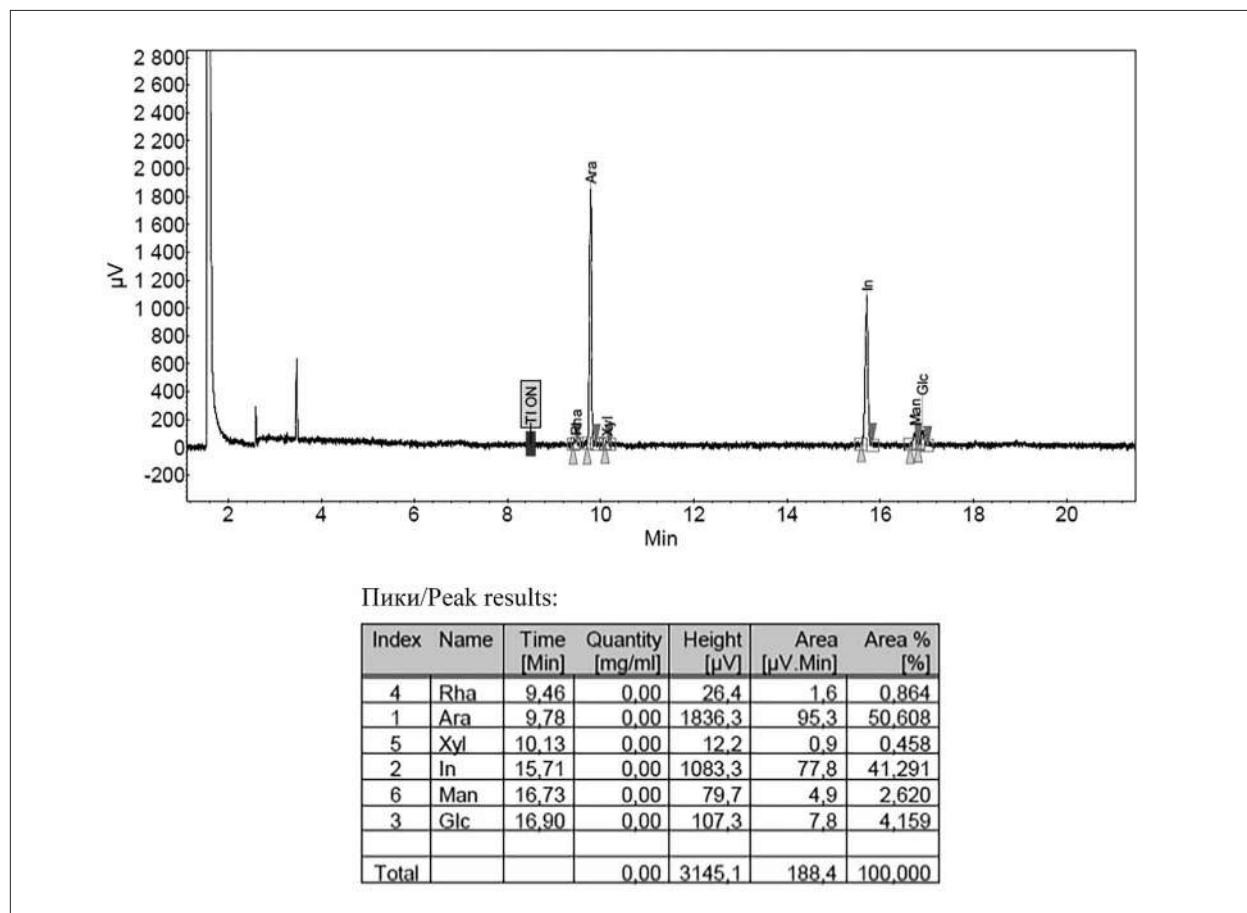


Рис. 1. Результаты газо-жидкостной хроматографии: разделение моносахаридов (Rha – рамноза, Xyl – ксилоза, Ara – арабиноза, Man – манноза и Glc – глюкоза) в виде соответствующих ацетатов полиолов после полного кислотного гидролиза полисахаридной фракции *F. velutipes* FARC D1. Мио-инозит (In) использован в качестве внутреннего стандарта
Fig. 1. Gas-liquid chromatography results: monosaccharide separation (Rha – rhamnose, Xyl – xylose, Ara – arabinose, Man – mannose and Glc – glucose) in the form of the corresponding polyol acetates after complete acid hydrolysis of the *F. velutipes* FARC D1 polysaccharide fraction. Myo-inositol (In) is an internal standard

лярность 12,5% раствора AndroMed® с 615 до 720 мОсм/л, что способствует изменению температуры его замерзания с $-1,15$ до $-1,35$ °C. Полисахариды *F. velutipes* FARC D1 соответственно повышают осмолярность 12,5% раствора AndroMed® до 790 мОсм/л, что способствует изменению температуры его замерзания до $-1,48$ °C, а полисахариды *G. applanatum* GA – до 932 мОсм/л и до $-1,75$ °C соответственно. Таким образом, используемые в работе полисахариды в разной степени влияют на криоосмотические свойства 12,5% водного раствора AndroMed®. Более выраженный эффект выявлен для полисахаридов *Ganoderma applanatum*. Также показано, что 1% водные растворы *H. erinaceus* BP16 / *F. velutipes* FARC D1 / *G. applanatum* GA имеют близкую осмолярность 47 / 43 и 41 мОсм/л и температуру кристаллизации $-0,071$ / $-0,063$, $-0,059$ °C соответственно. Возможно, между полисахаридами и криопротектором глицерином, который присутствует в составе AndroMed®, образуются комплексы. Данные комплексы, по нашему мнению, связывают больше молекул воды, чем каждый компонент по отдельности. На это указывает повышение осмолярности раствора AndroMed® в присутствии полисахарида.

Мы полагаем, что в присутствии комплексов «глицерин-полисахарид» на начальных этапах охлаждения температура кристаллизации воды в клетках будет смещаться в диапазон более низких температур. Это позволит постепенно замедлить клеточный метаболизм и скорость образования льда, что будет способствовать появлению мелкоячеистой и менее травматичной структуры льда, обеспечит выживаемость сперматозоидов. Кроме того, полисахариды являются крупными молекулами, которые не способны проникать через клеточную мембрану, следовательно, свой защитный эффект они оказывают во внеклеточной среде, тогда как глицерин имеет малый размер молекулы и способен проникать через мембрану. Важно отметить, что образование комплексов между глицерином и полисахаридами может уменьшить токсичность протектора.

Установлено, что при смешивании спермы перед охлаждением с раствором AndroMed® количество (% Me, Q1–Q3) прогрессивно подвижных сперматозоидов статистически значимо ($p < 0,05$) снижается, а непрогрессивно подвижных повышается при добавлении полисахаридов *H. erinaceus* BP16 или *F. velutipes* FARC D1 (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Количество сперматозоидов (%) с разным характером движения после смешивания спермы с разбавителем AndroMed®, в том числе с полисахаридами *H. erinaceus* BP16 / *F. velutipes* FARC D1 / *G. applanatum* GA до замораживания (Me, Q1–Q3)
 Number of spermatozoa (%) with different movement patterns after mixing sperm with AndroMed® extender, including *H. erinaceus* BP16 / *F. velutipes* FARC D1 / *G. applanatum* GA polysaccharides before freezing (Me, Q1–Q3)

Серия Series	Характер движения / Movement patterns		
	Прогрессивные подвижные Progressive motility	Непрогрессивные подвижные Non-progressive motility	Неподвижные Immobile
Сперма / Sperm	53 (50,5–54)	26 (13–30,5)	21 (13–18)
Сперма с AndroMed® Sperm with AndroMed®	61 (46–66,5)	14 (12,5–14)	36 (15,5–40)
Сперма с AndroMed® и полисахаридами <i>H. erinaceus</i> BP16 Sperm with AndroMed® and <i>H. erinaceus</i> BP16 polysaccharides	41 (38–43)*	33 (17–36,5)*	27 (23–47)
Сперма с AndroMed® и полисахаридами <i>F. velutipes</i> FARC D1 / Sperm with AndroMed® and <i>F. velutipes</i> FARC D1 polysaccharides	27 (19–34,5)*	36 (27,5–44)*	36 (35–38)
Сперма с AndroMed® и полисахаридами <i>G. applanatum</i> GA Sperm with AndroMed® and <i>G. applanatum</i> GA polysaccharides	52 (47,5–53)	26 (20,5–32)	21 (19–25,5)

Примечание: * – отличие от показателя сперма с AndroMed® статистически значимо $p < 0,05$.
 Note: * – the difference from the sperm with AndroMed® is statistically significant $p < 0.05$.

Таблица 2 / Table 2

Показатели подвижности у популяции прогрессивных сперматозоидов после смешивания с разбавителем AndroMed® (контрольная группа), в том числе с полисахаридами *H. erinaceus* BP16 (опытная группа) до замораживания (Me, Q1–Q3)
 Motility indicators in a population of progressive mobile spermatozoa after mixing with AndroMed® extender (control), including *H. erinaceus* BP16 polysaccharides (experimental) before freezing (Me, Q1–Q3)

Показатель кинематики Kinematics indicator	Контрольная группа Control		Опытная группа Experimental	
	Me	Q1–Q3	Me	Q1–Q3
VAP (µm/s)	47,94	35,49–57,98	40,40*	25,12–53,20
VSL (µm/s)	33,31	20,36–44,71	30,78	18,74–39,73
VCL (µm/s)	74,65	56,79–90,39	69,27	56,19–83,82
ALH (µm)	2,13	1,73–2,99	2,27	1,88–3,02
MAD (°)	50,09	43,69–59,44	53,94	46,89–59,41
LIN (%)	46,34	28,73–57,28	44,13	30,67–52,38
WOB (%)	65,16	56,52–72,78	56,46*	39,58–68,07
STR (%)	75,28	55,95–86,74	75,71	57,38–92,63
BCF (Hz)	7,99	3,51–12,44	6,00*	4,26–8,66

Примечания: VAP – средняя траекторная скорость; VSL – прямолинейная скорость; VCL – криволинейная скорость; ALH – амплитуда бокового отклонения головы; MAD – средний угловой градус; LIN (VSL/VCL) – линейность; WOB (VAP/VCL) – раскачивание; STR (VSL/VAP) – прямолинейность; BCF – перекрёстная частота биений; * – отличие от показателя AndroMed® статистически значимо $p < 0,05$.

Notes: VAP – average trajectory speed; VSL – straight line speed; VCL – curvilinear speed; ALH – amplitude of lateral head deviation; MAD – average angular degree; LIN (VSL/VCL) – linearity; WOB (VAP/VCL) – swinging; STR (VSL/VAP) – straightness; BCF – cross beat frequency; * – the difference from the AndroMed® indicator is statistically significant $p < 0.05$.

При этом наблюдается статистически значимое ($p < 0,05$) снижение некоторых показателей кинематики. Например, в опытах с полисахаридами *H. erinaceus* BP16 снижаются показатели подвижности VAP (мкм/с), WOB (%), BCF (%) (табл. 2).

Установлено, что через 1 сут хранения материала при $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и последующего отогрева способность к прогрессивному движению сохраняется у единичных сперматозоидов в среде AndroMed®, тогда как при температуре $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ подвижность гамет даже через 7 сут хранения материала остаётся на уровне, достаточном для использования отогретой спермы при оплодотворении (порядка 45% клеток сохраняют способность к движению). В связи с этим дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния полисахаридов базидиальных грибов при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Репродуктивные клетки животных особо чувствительны к факторам криоконсервирования. Повреждение липидного матрикса приводит к потере целостности мембраны, снижению подвижности сперматозоидов, потере фертильности [27–31]. Для предотвращения данных нарушений к сперме перед воздействием холода принято добавлять антиоксиданты, моно-, ди- или трисахариды [31–33]. Анализ данных литературы [16, 19, 21, 34, 35] указывает на то, что полисахариды бази-

диальных грибов возможно смогут оказать защитный эффект при низкотемпературном хранении репродуктивных клеток.

Показано, что после отогрева биообъекта через 7 сут хранения материала при температуре $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ характер движения гамет сохраняется на уровне среды AndroMed®, за исключением опытов с добавлением полисахаридов *F. velutipes* FARC D1 (табл. 3). В последнем случае сперматозоиды утрачивают способность к поступательному движению после 7 сут хранения при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Следует отметить, что присутствие полисахаридов в среде AndroMed® статистически значимо улучшает показатели подвижности у популяции прогрессивно подвижных сперматозоидов. Например, при наличии в среде разбавителя полисахаридов, выделенных из *H. erinaceus* BP16 показатели VCL (мкм/с), VSL (мкм/с), VAP (мкм/с), ALH (мкм), BCF (Гц) и WOB (%) были статистически значимо выше ($p < 0,05$), чем в среде одного разбавителя (табл. 4). При наличии в среде разбавителя полисахаридов из *G. applanatum* GA (рис. 2) показатели VCL (мкм/с), VSL (мкм/с), VAP (мкм/с), BCF (Гц), STR (%) и MAD (град) также были статистически значимо выше ($p < 0,05$).

Оценка целостности ДНК сперматозоидов, подвергнутых охлаждению до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении

Таблица 3 / Table 3

Количество сперматозоидов (%) с разным характером движения после смешивания спермы с разбавителем AndroMed®, в том числе с полисахаридами *H. erinaceus* BP16 / *F. velutipes* FARC D1 / *G. applanatum* GA после 7 сут хранения при -5 °C (Me, Q1-Q3)
 Number of spermatozoa (%) with different patterns of movement after mixing sperm with AndroMed® diluent, including *H. erinaceus* BP16 / *F. velutipes* FARC D1 / *G. applanatum* GA polysaccharides after 7 days of storage at -5 °C (Me, Q1-Q3)

Серия Series	Характер движения / Patterns of movement		
	Прогрессивные подвижные Progressive mobile	Непрогрессивные подвижные Non-progressive mobile	Неподвижные Immobile
Сперма с AndroMed® Sperm with AndroMed®	12 (9-15,5)	23 (16,5-37,5)	60 (50,5-73)
Сперма с AndroMed® и полисахаридами <i>H. erinaceus</i> BP16 Sperm with AndroMed® and <i>H. erinaceus</i> BP16 polysaccharides	14 (9-15)	24 (21-27)	63 (60-67)
Сперма с AndroMed® и полисахаридами <i>F. velutipes</i> FARC D1 / Sperm with AndroMed® and <i>F. velutipes</i> FARC D1 polysaccharides	4,5 (3,75-5,75)*	6 (5,75-6,25)*	89 (88,25-89,75)*
Сперма с AndroMed® и полисахаридами <i>G. applanatum</i> GA Sperm with AndroMed® and <i>G. applanatum</i> GA polysaccharides	10 (6-13)	32 (29-36)	56 (54,5-62)

Примечание: * – отличие от показателя сперма с AndroMed® статистически значимо $p < 0,05$.
 Note: * – the difference from the sperm with AndroMed® is statistically significant $p < 0.05$.

Таблица 4 / Table 4

Показатели подвижности у прогрессивной популяции сперматозоидов после 7 суток хранения при -5 °C в растворе AndroMed® (контрольная группа) и AndroMed® с полисахаридами *H. erinaceus* BP16 (опытная группа), Me, Q1-Q3 / Motility indicators in a progressive population of sperm after 7 days of storage at -5 °C in AndroMed® solution (control) and AndroMed® with *H. erinaceus* BP16 polysaccharides (experiment), Me, Q1-Q3

Показатель Indicator	Контрольная группа Control	Опытная группа Experimental
VAP (µm/s)	20,71 (18,30-25,60)	24,27 (19,64-27,65)*
VSL (µm/s)	14,61 (11,59-18,26)	18,54 (13,85-22,11)*
VCL (µm/s)	56,03 (38,92-59,56)	61,42 (55,67-66,72)*
ALH (µm)	3,08 (2,88-3,29)	3,50 (3,22-3,70)*
MAD (°)	54,42 (46,99-60,41)	53,77 (49,23-62,91)
LIN (%)	29,30 (22,17-32,21)	27,75 (21,58-39,55)
WOB (%)	34,93 (32,42-39,13)	38,99 (33,31-46,75)*
STR (%)	84,82 (66,48-88,18)	79,54 (66,43-87,92)
BCF (Гц)	3,69 (3,09-4,77)	4,35 (3,89-5,25)*

Примечания: VAP – средняя траекторная скорость; VSL – прямолинейная скорость; VCL – криволинейная скорость; ALH – амплитуда бокового отклонения головы; MAD – средний угловой градус; LIN (VSL/VCL) – линейность; WOB (VAP/VCL) – раскачивание; STR (VSL/VAP) – прямолинейность; BCF – перекрёстная частота биений; * – отличие от показателя AndroMed® статистически значимо $p < 0,05$.

Note: VAP – average trajectory speed; VSL – straight line speed; VCL – curvilinear speed; ALH – amplitude of lateral head deviation; MAD – average angular degree; LIN (VSL/VCL) – linearity; WOB (VAP/VCL) – swinging; STR (VSL/VAP) – straightness; BCF – cross beat frequency; * – the difference from the AndroMed® indicator is statistically significant $p < 0.05$.

7 сут, выполненная по методу [20] с использованием акридинового оранжевого, показала, что количество гамет с оранжево-красной флуоресценцией, следовательно, с повреж-

дённой ДНК, во всех случаях оставалось на низком уровне и составляло 2-4% (рис. 3).

С этими данными коррелируют результаты окрашивания сперматозоидов с помощью

анилинового синего, который обладает большой тропностью к белкам в повреждённом хроматине сперматозоидов. Это связано с наличием остаточных гистонов и увеличением доступности основных групп нуклеопротеида. Нарастание окрашивания сперматозоидов анилиновым синим служит подтверждением нарушения целостности хроматина (рис. 4).

Принято считать, что механические повреждения биологических мембран растущими кристаллами льда являются главными причинами снижения устойчивости клеток к негативному воздействию холода [32]. Мы полагаем, что отсутствие повреждений ядерного хроматина при температуре $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ обусловлено отсутствием кристаллизации внеклеточной воды, а также всех видов вну-

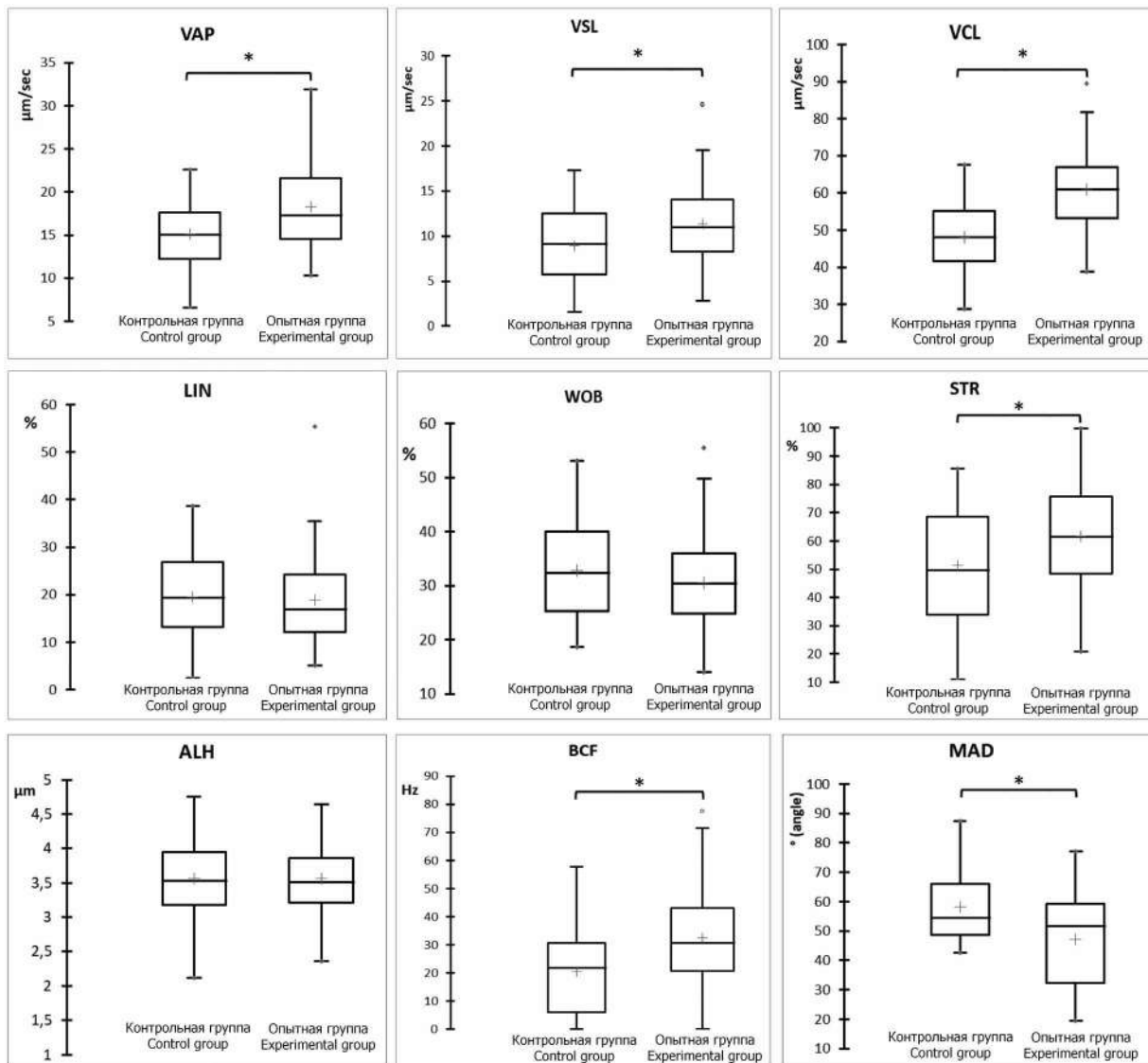


Рис. 2. Показатели подвижности у прогрессивной популяции сперматозоидов быков голштинской породы после 7 сут хранения при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в 12,5% растворе AndroMed® (контрольная группа) и AndroMed® с 0,2% полисахаридами *G. applanatum* GA (опытная группа); * – отличие от показателя AndroMed® статистически значимо $p < 0,05$; VAP – средняя траекторная скорость; VSL – прямолинейная скорость; VCL – криволинейная скорость; ALH – амплитуда бокового отклонения головы; MAD – средний угловой градус; LIN (VSL/VCL) – линейность; WOB (VAP/VCL) – колебание; STR (VSL/VAP) – прямолинейность; BCF – перекрёстная частота биений

Fig. 2. Motility indicators in a progressive population of spermatozoa of Holstein bulls after 7 days of storage at $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ in a 12,5% AndroMed® solution (control group) and AndroMed® with 0,2% *G. applanatum* GA polysaccharides (experimental group); * – the difference from the AndroMed® indicator is statistically significant $p < 0.05$; VAP – average trajectory speed; VSL – straight line speed; VCL – curvilinear speed; ALH – amplitude of lateral head deviation; MAD – average angular degree; LIN (VSL/VCL) – linearity; WOB (VAP/VCL) – fluctuation; STR (VSL/VAP) – straightness; BCF – cross beat frequency

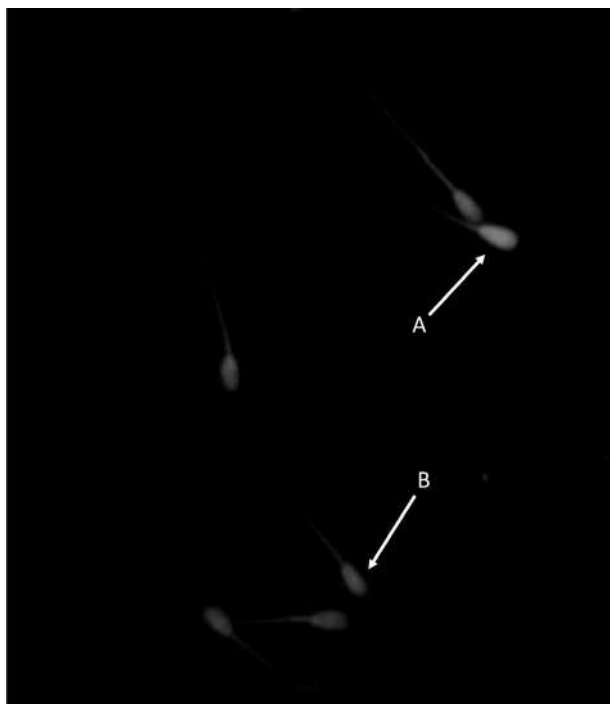


Рис. 3. Сперматозоиды быка с различной реакцией на акридиновый оранжевый. А – сперматозоид с повреждённой ДНК. В – жизнеспособный сперматозоид
Fig. 3. Bull sperm with different reactions to acridine orange. A – sperm with damaged DNA. B – viable sperm

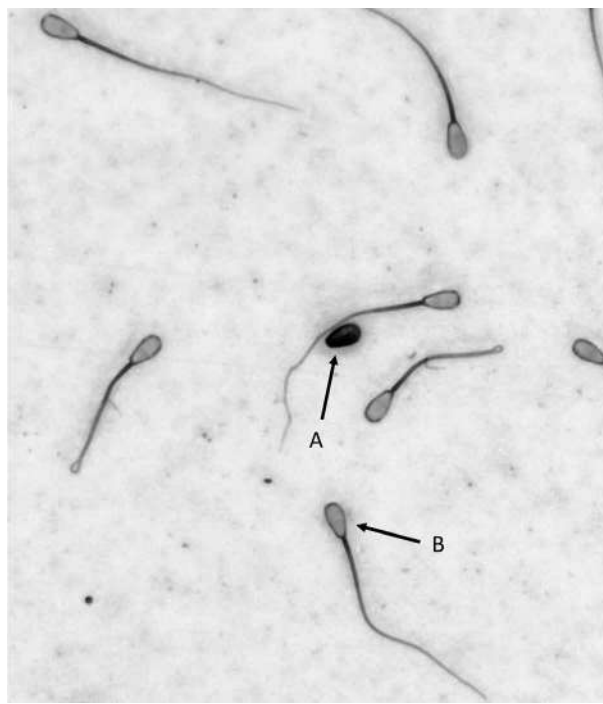


Рис. 4. Сперматозоиды быка с различной реакцией на анилиновый синий. А – сперматозоид с повреждённой ДНК. В – жизнеспособный сперматозоид
Fig. 4. Bull sperm with different reactions to aniline blue. A – sperm with damaged DNA. B – viable sperm

триклеточной (свободная, связанная, фиксированная) [36]. Важно отметить, что при этой температуре метаболизм в клетках замедляется незначительно, следовательно, в условиях температуры переохлаждения полисахариды базидиальных грибов, обладающие антиоксидантным действием, способны прерывать цепную реакцию перекисного окисления липидов и уменьшать негативное действие токсичных продуктов радикального процесса. Данная особенность была показана нами ранее при гипотермическом (+6 °С) хранении спермы быков в среде с полисахаридами *H. erinaceus* BP16 [21].

Заключение

Одним из возможных способов сохранения биологического разнообразия на планете может быть разработка инновационных репродуктивных технологий по замораживанию половых клеток исчезающих видов животных и растений, длительному хранению биоматериала в криобанках и использованию его для восстановления генетического разнообразия. В связи с чем, актуальным является поиск новых эффективных криоконсервантов и рас-

ширение температурного диапазона хранения биоматериала. Широкий спектр биологического действия полисахаридов базидиальных грибов позволил сделать предположение об эффективности их использования в новых протоколах криоконсервирования гамет. Подвижность сперматозоидов является важным параметром фертильности и коррелирует с другими показателями жизнеспособности. В работе показано, что через 7 сут хранения сперматозоидов быков голштинской породы в условиях температуры переохлаждения при -5 °С в среде сертифицированного GMP разбавителя для замораживания спермы быков и других жвачных животных AndroMed® (Minitübe, Германия) основные показатели кинематики (VSL – скорость движения гамет по прямолинейному пути, VCL – скорость вдоль криволинейного пути, VAP – скорость на среднем пути, BCF – частота пересечения среднего пути) у популяции прогрессивно подвижных сперматозоидов были значительно выше при условии нахождения в среде полисахаридов *Hericium erinaceus* BP16 или *Ganoderma applanatum* GA.

Таким образом, полученные в работе данные свидетельствуют об эффективности

применения полисахаридов ксилотрофных базидиальных грибов разного таксономического положения *Hericium erinaceus*, *Ganoderma applanatum* в составе среды для хранения спермы быков при температуре электрического морозильника -5°C .

Работа выполнена в рамках НИР № FUUU-2022-0065 «Биофизические механизмы криозащиты биообъектов и взаимодействия специфических бактериофагов с рецепторами клеток иерсиний» и Государственного задания № FNWE-2022-0005 ФГБНУ ФАНЦ Северо-Востока.

Литература

- Bolton R.L., Mooney A., Pettit M.T., Bolton A.E., Morgan L., Drake G.J., Appeltant R., Walker S.L., Gillis J.D., Hvilson C. Resurrecting biodiversity: advanced assisted reproductive technologies and biobanking // *Reproduction & Fertility*. 2022. V. 3. No. 3. P. 121–146. doi: 10.1530/RAF-22-0005
- Yoshida M. Conservation of sperms: current status and new trends // *Animal Reproduction Science*. 2000. V. 60–61. P. 349–355. doi: 10.1016/S0378-4320(00)00125-1
- 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
- Aires V.A., Hinsch K.D., Mueller-Schloesser F., Bogner K., Mueller-Schloesser S., Hinsch E. *In vitro* and *in vivo* comparison of egg yolk-based and soybean lecithin-based extenders for cryopreservation of bovine semen // *Theriogenology*. 2003. V. 60. No. 2. P. 269–279. doi: 10.1016/S0093-691X(02)01369-9
- Bintara S., Panjono, Aji R.N. The effect of Sanrego wood (*Lunasia amara* Blanco) extract addition to the Andromed® diluent on sperm quality of Belgian Blue Cross-breeds bull // *Advances in Biological Sciences Research*. 2022. V. 19. P. 371–375. doi: 10.2991/absr.k.220305.057
- Liu J., Du C., Wang Y., Yu Z. Anti-fatigue activities of polysaccharides extracted from *Hericium erinaceus* // *Experimental and Therapeutic Medicine*. 2015. V. 9. No. 2. P. 483–487. doi: 10.3892/etm.2014.2139
- Cui F., Gao X., Zhang J., Liu M., Zhang C., Xu N., Zhao H., Lin L., Zhou M., Jia L. Protective effects of extracellular and intracellular polysaccharides on hepatotoxicity by *Hericium erinaceus* SG-02 // *Current Microbiology*. 2016. V. 73. No. 3. P. 379–385. doi: 10.1007/s00284-016-1073-1
- Yang B.K., Park J.B., Song C.H. Hypolipidemic effect of an Exo-biopolymer produced from a submerged mycelial culture of *Hericium erinaceus* // *Bioscience, Biotechnology & Biochemistry*. 2003. V. 67. No. 6. P. 1292–1298. doi: 10.1271/bbb.67.1292
- Kim S.P., Moon E., Nam S.H., Friedman M. *Hericium erinaceus* mushroom extracts protect infected mice against *Salmonella typhimurium* – induced liver damage and mortality by stimulation of innate immune cells // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2012. V. 60. No. 22. P. 5590–5596. doi: 10.1021/jf300897w
- Liu J.Y., Hou X.X., Li Z.Y., Shan S.H., Chang M.C., Feng C.P., Wei Y. Isolation and structural characterization of a novel polysaccharide from *Hericium erinaceus* fruiting bodies and its arrest of cell cycle at *S*-phase in colon cancer cells // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. V. 157. No. 15. P. 288–295. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.162
- Wu F., Zhou C., Zhou D., Ou S., Zhang X., Huang H. Structure characterization of a novel polysaccharide from *Hericium erinaceus* fruiting bodies and its immunomodulatory activities // *Food & Function*. 2018. V. 9. No. 1. P. 294–306. doi: 10.1039/c7fo01389b
- Wang X.Y., Yin J.Y., Zhao M.M., Liu S.Y., Nie S.P., Xie M.Y. Gastroprotective activity of polysaccharide from *Hericium erinaceus* against ethanol-induced gastric mucosal lesion and pylorus ligation-induced gastric ulcer, and its antioxidant activities // *Carbohydrate Polymers*. 2018. V. 186. P. 100–109. doi: 10.1016/j.carbpol.2018.01.004
- Li I.C., Lee L.Y., Tzeng T.T., Chen W.P., Chen Y.P., Shiao Y.J., Chen C.C. Neurohealth properties of *Hericium erinaceus* mycelia enriched with erinacines // *Behavioural Neurology*. 2018. Article No. 58026324. doi: 10.1155/2018/5802634
- Dong Y.R., Cheng S.J., Qi G.H., Yang Z.P., Yin S.Y., Chen G.T. Antimicrobial and antioxidant activities of *Flammulina velutipes* polysaccharides and polysaccharide-iron(III) complex // *Carbohydrate Polymers*. 2017. V. 161. P. 26–32.
- Zhang Y., Li H., Yang X., Jin G., Zhang Y. Cognitive-enhancing effect of polysaccharides from *Flammulina velutipes* on Alzheimer's disease by compatibilizing with ginsenosides // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. V. 112. P. 788–795. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.02.040
- Kawahara H., Matsuda Y., Sakaguchi T., Arai N., Koide Y. Antifreeze activity of xylomannan from the mycelium and fruit body of *Flammulina velutipes* // *Biocontrol Science*. 2016. V. 24. No. 3. P. 153–159. doi: 10.4265/bio.24.153.
- Luo Q., Wei X.Y., Yang J., Luo J.F., Liang R., Tu Z.C., Cheng Y.X. Spiro meroterpenoids from *Ganoderma applanatum* // *Journal of Natural Products*. 2017. V. 80. No. 1. P. 61–70. doi: 10.1021/acs.jnatprod.6b00431
- 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* anticancer studies // *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2018. V. 101. P. 264–277. doi: 10.1016/j.biopha.2018.02.058.
- Shirokikh I.G., Polezhaeva T.V., Shirokikh A.A., Khudyakov A.N., Sergushkina M.I., Nazarova Ja.I., Paturo-

- va I.G. Cryoprotective properties of the polysaccharide fraction of the mushroom *Hericium erinaceus* BP16 // *Biology Bulletin*. 2020. V. 47. P. 1–6. doi: 10.1134/S1062359020010124
20. Martins C.F., Dode M.N., Bo 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 // *Genetics and Molecular Research*. 2007. V. 6. No. 1. P. 94–104.
21. Соломина О.Н., Сергушкина М.И., Широких А.А., Полежаева Т.В., Широких И.Г., Зайцева О.О., Худяков А.Н. *Hericium erinaceus* BP16 как источник полисахаридов, стабилизирующих функции сперматозоидов быков при гипотермическом хранении // *Теоретическая и прикладная экология*. 2021. № 3. С. 212–218. doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-212-218
22. Kozarski M., Klaus A., Nikšić M., Vrvic M.M., Todorović N., Jakovljević D., Leo J.L.D., Griensven V. Antioxidative activities and chemical characterization of polysaccharide extracts from the widely used mushrooms *Ganoderma applanatum*, *Ganoderma lucidum*, *Lentinus edodes* and *Trametes versicolor* // *Journal of Food Composition and Analysis*. 2012. V. 26. P. 144–153.
23. Шраго М.И., Гучок М.М., Калугин Ю.В., Ханина Л.А. О некоторых путях создания криопротекторов // *Проблемы гематологии и переливания крови*. 1981. Т. 16. № 6. С. 3–8.
24. Ogawa A., Mizui S., Chida Y., Shimizu M., Terada S., Ohura T., Kobayashi K., Yasukawa S., Moriyama N. Rakkyo fructan as a cryoprotectant for serum-free cryopreservation of mammalian cells // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2014. V. 118. No. 1. P. 101–106. doi: 10.1016/j.jbiosc.2013.12.010
25. Carrión O., Delgado L., Mercade E. New emulsifying and cryoprotective exopolysaccharide from Antarctic *Pseudomonas* sp. ID1 // *Carbohydrate Polymers*. 2015. V. 117. P. 1028–1034. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.08.060
26. Полежаева Т.В., Худяков А.Н., Сергушкина М.И., Широких И.Г., Широких А.А., Безмельцева О.М., Соломина О.Н., Зайцева О.О. Тримероидные трутовики Русской равнины как источник полисахаридов с криопротекторными свойствами // *Теоретическая и прикладная экология*. 2017. № 3. С. 103–109. doi: 10.25750/1995-4301-2017-3-103-109
27. Baumber J., Ball B.A., Gravance C.G., Medina V., Davies-Morel M.C. The effect of reactive oxygen species on equine sperm motility, viability, acrosomal integrity, mitochondrial membrane potential, and membrane lipid peroxidation // *Journal of Andrology*. 2000. V. 21. No. 6. P. 895–902. doi: 10.1002/j.1939-4640.2000.tb03420.x
28. Cassani P., Beconi M.T., O’Flaherty C. Relationship between total superoxide dismutase activity with lipid peroxidation, dynamics and morphological parameters in canine semen // *Animal Reproduction Science*. 2005. V. 86. No. 1–2. P. 163–173. doi: 10.1016/j.anireprosci.2004.06.006
29. Mandal R., Badyakar D., Chakrabarty J. Role of membrane lipid fatty acids in sperm cryopreservation // *Advances in Andrology*. 2014. Article No. 190542. doi: 10.1155/2014/190542
30. Khalil W.A., El-Harairy M.A., Zeidan A.E.B., Hassan M.A.E., Mohey-Elsaeed O. Evaluation of bull spermatozoa during and after cryopreservation: structural and ultrastructural insights // *International Journal of Veterinary Science and Medicine*. 2018. V. 6. P. S49–S56. doi: 10.1016/j.ijvsm.2017.11.001
31. Stanishevskaya O.I., Silyukova Yu., Fedorova E., Pleshonov N., Kurochkin A., Tereshina V.M., Ianutsevich E. Effects of trehalose supplementation on lipid composition of rooster spermatozoa membranes in a freeze/thaw protocol // *Animals*. 2023. V. 13. No. 6. Article No. 1023. doi: 10.3390/ani13061023
32. Борончук Г.В., Балан И.В. Криомембранология. Кишинев: Stiinta, 2003. 336 с.
33. Zhang X., Hu Z.T., Li Y., Li Y.X., Xian M., Guo S.M., Hu J.H. Effect of *Astragalus* polysaccharides on the cryopreservation of goat semen // *Theriogenology*. 2022. V. 193. P. 47–57. doi: 10.1016/j.theriogenology.2022.08.007
34. Smiderle F.R., Carbonero E.R., Mellinger C.G., Sasaki G.L., Gorin P.A., Iacomini M. Structural characterization of a polysaccharide and a beta-glucan isolated from the edible mushroom *Flammulina velutipes* // *Phytochemistry*. 2006. V. 67. No. 19. P. 2189–2196. doi: 10.1016/j.phytochem.2006.06.022
35. Santos-Neves J.C., Pereira M.I., Carbonero E.R., Gracher A.H., Gorin P.A., Sasaki G.L., Iacomini M. A gel-forming beta-glucan isolated from the fruit bodies of the edible mushroom *Pleurotus florida* // *Carbohydrate Research*. 2008. V. 343. No. 9. P. 1456–1462. doi: 10.1016/j.carres.2008.03.001
36. Сведенцов Е.П. Криоконсерванты для живых клеток. Сыктывкар: Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 2010. 80 с.

References

- Bolton R.L., Mooney A., Pettit M.T., Bolton A.E., Morgan L., Drake G.J., Appeltant R., Walker S.L., Gillis J.D., Hvilson C. Resurrecting biodiversity: advanced assisted reproductive technologies and biobanking // *Reproduction & Fertility*. 2022. V. 3. No. 3. P. 121–146. doi: 10.1530/RAF-22-0005
- Yoshida M. Conservation of sperms: current status and new trends // *Animal Reproduction Science*. 2000. V. 60–61. P. 349–355. doi: 10.1016/S0378-4320(00)00125-1
- 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
- Aires V.A., Hinsch K.D., Mueller-Schloesser F., Bogner K., Mueller-Schloesser S., Hinsch E. *In vitro* and *in vivo* comparison of egg yolk-based and soybean lecithin-based extenders for cryopreservation of bovine semen // *Theriogenology*. 2003. V. 60. No. 2. P. 269–279. doi: 10.1016/s0093-691x(02)01369-9

5. Bintara S., Panjono, Aji R.N. The effect of Sanrege wood (*Lunasia amara* Blanco) extract addition to the Andromed® diluent on sperm quality of Belgian Blue Cross-breeds bull // *Advances in Biological Sciences Research*. 2022. V. 19. P. 371–375. doi: 10.2991/absr.k.220305.057
6. Liu J., Du C., Wang Y., Yu Z. Anti-fatigue activities of polysaccharides extracted from *Hericium erinaceus* // *Experimental and Therapeutic Medicine*. 2015. V. 9. No. 2. P. 483–487. doi: 10.3892/etm.2014.2139
7. Cui F., Gao X., Zhang J., Liu M., Zhang C., Xu N., Zhao H., Lin L., Zhou M., Jia L. Protective effects of extracellular and intracellular polysaccharides on hepatotoxicity by *Hericium erinaceus* SG-02 // *Current Microbiology*. 2016. V. 73. No. 3. P. 379–385. doi: 10.1007/s00284-016-1073-1
8. Yang B.K., Park J.B., Song C.H. Hypolipidemic effect of an Exo-biopolymer produced from a submerged mycelial culture of *Hericium erinaceus* // *Bioscience, Biotechnology & Biochemistry*. 2003. V. 67. No. 6. P. 1292–1298. doi: 10.1271/bbb.67.1292
9. Kim S.P., Moon E., Nam S.H., Friedman M. *Hericium erinaceus* mushroom extracts protect infected mice against *Salmonella typhimurium* – induced liver damage and mortality by stimulation of innate immune cells // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2012. V. 60. No. 22. P. 5590–5596. doi: 10.1021/jf300897w
10. Liu J.Y., Hou X.X., Li Z.Y., Shan S.H., Chang M.C., Feng C.P., Wei Y. Isolation and structural characterization of a novel polysaccharide from *Hericium erinaceus* fruiting bodies and its arrest of cell cycle at S-phase in colon cancer cells // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. V. 157. No. 15. P. 288–295. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.162
11. Wu F., Zhou C., Zhou D., Ou S., Zhang X., Huang H. Structure characterization of a novel polysaccharide from *Hericium erinaceus* fruiting bodies and its immunomodulatory activities // *Food & Function*. 2018. V. 9. No. 1. P. 294–306. doi: 10.1039/c7fo01389b
12. Wang X.Y., Yin J.Y., Zhao M.M., Liu S.Y., Nie S.P., Xie M.Y. Gastroprotective activity of polysaccharide from *Hericium erinaceus* against ethanol-induced gastric mucosal lesion and pylorus ligation-induced gastric ulcer, and its antioxidant activities // *Carbohydrate Polymers*. 2018. V. 186. P. 100–109. doi: 10.1016/j.carbpol.2018.01.004
13. Li I.C., Lee L.Y., Tzeng T.T., Chen W.P., Chen Y.P., Shiao Y.J., Chen C.C. Neurohealth properties of *Herichium erinaceus* mycelia enriched with erinacines // *Behavioural Neurology*. 2018. Article No. 58026324. doi: 10.1155/2018/5802634
14. Dong Y.R., Cheng S.J., Qi G.H., Yang Z.P., Yin S.Y., Chen G.T. Antimicrobial and antioxidant activities of *Flammulina velutipes* polysaccharides and polysaccharide-iron(III) complex // *Carbohydrate Polymers*. 2017. V. 161. P. 26–32.
15. Zhang Y., Li H., Yang X., Jin G., Zhang Y. Cognitive-enhancing effect of polysaccharides from *Flammulina velutipes* on Alzheimer's disease by compatibilizing with ginsenosides // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. V. 112. P. 788–795. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.02.040
16. Kawahara H., Matsuda Y., Sakaguchi T., Arai N., Koide Y. Antifreeze activity of xylomannan from the mycelium and fruit body of *Flammulina velutipes* // *Biocontrol Science*. 2016. V. 21. No. 3. P. 153–159. doi: 10.4265/bio.21.153.
17. Luo Q., Wei X.Y., Yang J., Luo J.F., Liang R., Tu Z.C., Cheng Y.X. Spiro meroterpenoids from *Ganoderma applanatum* // *Journal of Natural Products*. 2017. V. 80. No. 1. P. 61–70. doi: 10.1021/acs.jnatprod.6b00431
18. 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* anticancer studies // *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2018. V. 101. P. 264–277. doi: 10.1016/j.biopha.2018.02.058.
19. 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* BP16 // *Biology Bulletin*. 2020. V. 47. P. 1–6. doi: 10.1134/S1062359020010124
20. Martins C.F., Dode M.N., Báo 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 // *Genetics and Molecular Research*. 2007. V. 6. No. 1. P. 94–104.
21. Solomina O.N., Sergushkina M.I., Shirokikh A.A., Polezhaeva T.V., Shirokikh I.G., Zaitseva O.O., Khudyakov A.N. *Hericium erinaceus* BP16 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
22. Kozarski M., Klaus A., Nikšić M., Vrvic M.M., Todorović N., Jakovljević D., Leo J.L.D., Griensven V. Antioxidative activities and chemical characterization of polysaccharide extracts from the widely used mushrooms *Ganoderma applanatum*, *Ganoderma lucidum*, *Lentinus edodes* and *Trametes versicolor* // *Journal of Food Composition and Analysis*. 2012. V. 26. P. 144–153.
23. Schrago M.I., Guchock M.M., Kalugin Yu.V., Khanina L.A. Some ways to create cryoprotectants // *Problemy Gematologii i Perelivaniia Krovi*. 1981. V. 16. No. 6. P. 3–8 (in Russian).
24. Ogawa A., Mizui S., Chida Y., Shimizu M., Terada S., Ohura T., Kobayashi K., Yasukawa S., Moriyama N. Rakkyo fructan as a cryoprotectant for serum-free cryopreservation of mammalian cells // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2014. V. 118. No. 1. P. 101–106. doi: 10.1016/j.jbiosc.2013.12.010
25. Carrión O., Delgado L., Mercade E. New emulsifying and cryoprotective exopolysaccharide from Antarctic *Pseudomonas* sp. ID1 // *Carbohydrate Polymers*. 2015. V. 117. P. 1028–1034. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.08.060

26. Polezhayeva T.V., Khudyakov A.N., Sergushkina M.I., Shirokikh I.G., Shirokikh A.A., Bezmeltseva O.M., Solomina O.N., Zaytseva O.O. Polypores of the Russian Plain as a source of polysaccharides with cryoprotective properties // *Theoretical and Applied Ecology*. 2017. No. 3. P. 103–109 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-3-103-109
27. Baumber J., Ball B.A., Gravance C.G., Medina V., Davies-Morel M.C. The effect of reactive oxygen species on equine sperm motility, viability, acrosomal integrity, mitochondrial membrane potential, and membrane lipid peroxidation // *Journal of Andrology*. 2000. V. 21. No. 6. P. 895–902. doi: 10.1002/j.1939-4640.2000.tb03420.x
28. Cassani P., Beconi M.T., O’Flaherty C. Relationship between total superoxide dismutase activity with lipid peroxidation, dynamics and morphological parameters in canine semen // *Animal Reproduction Science*. 2005. V. 86. No. 1–2. P. 163–173. doi: 10.1016/j.anireprosci.2004.06.006
29. Mandal R., Badyakar D., Chakrabarty J. Role of membrane lipid fatty acids in sperm cryopreservation // *Advances in Andrology*. 2014. Article No. 190542. doi: 10.1155/2014/190542
30. Khalil W.A., El-Harairy M.A., Zeidan A.E.B., Hassan M.A.E., Mohey-Elsaeed O. Evaluation of bull spermatozoa during and after cryopreservation: structural and ultrastructural insights // *International Journal of Veterinary Science and Medicine*. 2018. V. 6. P. S49–S56. doi: 10.1016/j.ijvsm.2017.11.001
31. Stanishevskaya O.I., Silyukova Yu., Fedorova E., Pleshanov N., Kurochkin A., Tereshina V.M., Ianutsevich E. Effects of trehalose supplementation on lipid composition of rooster spermatozoa membranes in a freeze/thaw protocol // *Animals*. 2023. V. 13. No. 6. Article No. 1023. doi: 10.3390/ani13061023
32. Boronchuk G.V., Balan I.V. *Cryomembranology*. Kishinev: Stiinta, 2003. 336 p. (in Russian).
33. Zhang X., Hu Z.T., Li Y., Li Y.X., Xian M., Guo S.M., Hu J.H. Effect of *Astragalus* polysaccharides on the cryopreservation of goat semen // *Theriogenology*. 2022. V. 193. P. 47–57. doi: 10.1016/j.theriogenology.2022.08.007
34. Smiderle F.R., Carbonero E.R., Mellinger C.G., Sasaki G.L., Gorin P.A., Iacomini M. Structural characterization of a polysaccharide and a beta-glucan isolated from the edible mushroom *Flammulina velutipes* // *Phytochemistry*. 2006. V. 67. No. 19. P. 2189–2196. doi: 10.1016/j.phytochem.2006.06.022
35. Santos-Neves J.C., Pereira M.I., Carbonero E.R., Gracher A.H., Gorin P.A., Sasaki G.L., Iacomini M. A gel-forming beta-glucan isolated from the fruit bodies of the edible mushroom *Pleurotus florida* // *Carbohydrate Research*. 2008. V. 343. No. 9. P. 1456–1462. doi: 10.1016/j.carres.2008.03.001
36. Svedentsov E.P. *Cryoprotectants for living cell*. Syktyvkar: Komi Scientific Center of the Russian Academy of Sciences Publ., 2010. 80 p. (in Russian).

**Зообентос реки Зимней Золотицы в районе
месторождения алмазов имени М. В. Ломоносова**

© 2024. М. А. Студёнова, специалист,

И. И. Студёнов, к. б. н., зам. руководителя филиала,

А. Г. Завиша, ст. специалист,

А. Т. Лапикова, мл. специалист,

Северный филиал федерального государственного бюджетного научного учреждения
«Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии»,

163002, Россия, г. Архангельск, ул. Урицкого, д. 17,

e-mail: i.studenov@gmail.com, severniro@vniro.ru

В 2000 г. начаты комплексные исследования зообентоса р. Зимней Золотицы и её притоков р. Светлой и руч. Светлого в зоне воздействия месторождения алмазов имени М. В. Ломоносова. Исследования на водотоках проводились до строительства руслоотводного канала вокруг карьера, в процессе строительства и по вводу канала в эксплуатацию. В 2000–2021 гг. в составе зообентоса было обнаружено 22 таксона, относящихся к 5 типам и 6 классам беспозвоночных. Среднее значение индекса Шеннона по зообентосу р. Зимняя Золотица и её притоков составило 1,87, изменяясь от 0,76 до 2,9. Численность беспозвоночных на исследованном участке речной системы р. Зимняя Золотица за годы наблюдений варьировала от 110 до 28375 экз./м², составив в среднем 5369 экз./м². Основу численности формировали личинки комаров-звонцов. Биомасса беспозвоночных на исследованном участке речной системы р. Зимняя Золотица за годы мониторинга составляла от 0,026 до 29,060 г/м², в среднем – 4,015 г/м². Основу биомассы формировали малощетинковые черви, личинки подёнок, двустворчатые моллюски и личинки комаров-звонцов. Определён средний олигохетный индекс, который по всем районам за период наблюдений составил 8%. По значениям олигохетного индекса р. Зимняя Золотица и её притоки классифицируются как чистые.

Ключевые слова: река Зимняя Золотица, зообентос, таксономический состав, численность, биомасса.

**Zoobentos of the Zimnyaya Zolotitsa River
at the Lomonosov diamond deposit**

© 2024. M. A. Studenova ORCID: 0000-0001-5778-190X*

I. I. Studenov ORCID: 0000-0002-0826-2537*

A. G. Zavisha ORCID: 0000-0001-9010-584X*

A. T. Lapikova ORCID: 0009-0002-9032-6313*

Northern branch of the Federal State Budget Scientific Institution “Russian Federal
Research Institute of Fisheries and Oceanography”,

17, Uritskogo St., Arkhangelsk, Russia, 163002,

e-mail: i.studenov@gmail.com, severniro@vniro.ru

22 invertebrate taxons of zoobenthos were found over the entire study period in the Zimnyaya Zolotitsa River at the Lomonosov diamond deposit. The number of sampling points (stations) for monitoring period is 6. The average number of taxons per station for the entire monitoring period is 11, ranging from 3 to 16. Almost annually, larvae of chironomidae were found at all stations in samples; the frequency of them for all stations over the entire monitoring period was 94%. In addition, the mayfly larvae (89%), diptera larvae (85%), oligochaeta (82%) and hydrachna (78%) were the most common. The average value of the Shannon index as a whole on the studied part of the Zimnyaya Zolotitsa river system for the period 2000–2021 amounted to 1.87, varying from 0.76 (the Svetly Creek, 2016) up to 2.9 (the Svetlaya River). The Margalef species wealth index as a whole on the studied part of the Zimnyaya Zolotitsa River was 0.85. The Pielu equalization index averaged 0.58, indicating the presence of dominant taxons in samples. The number of invertebrates on the studied section of the Zimnyaya Zolotitsa River over the years of monitoring varied from 110 to 28375 spec/m², averaging 5369 spec/m². The biomass of invertebrates on the studied part of the Zimnyaya Zolotitsa River over the years ranged from 0.026 to 29.060 g/m², on average – 4.015 g/m². Despite the lack of negative impact on the river ecosystem, one of the dominant groups in the zoobenthos is oligochaeta, the proportion of which varied from 4.4% at 148 km from the mouth of the Zimnyaya Zolotitsa River up to 24.1% at 152 km. Taking into account the relatively high proportion of oligochetes in benthic samples, an oligochete index was used to assess water quality in the Zimnyaya Zolotitsa River. In general, the Zimnyaya

Zolotitsa river system is estimated as pure – the average oligochaeta index for all sampling points for the entire monitoring period was 8%. One-time increases in the oligochaeta index to maximum values suggest a slight contamination of the river based on the index gradation. These increases are likely related to natural processes in the river system, as evidenced by high oligochaeta index values at the upper sampling points (169 km) located outside the deposit area.

Keywords: Zimnyaya Zolotitsa river, zoobenthos, taxonomic composition, number, biomass.

Сведения о зообентосе малых рек бассейна Белого моря в зоне разработок первого в Европе месторождения алмазов в литературе практически не представлены. Первые сведения о донных беспозвоночных р. Зимней Золотицы и её притоков опубликованы в [1]. По результатам исследований 2019 г. опубликованы фрагментарные данные о состоянии зообентоса р. Зимней Золотицы на участке выше зоны воздействия месторождения алмазов [2]. Систематические исследования зообентоса указанной речной системы были начаты в 2000 г. Северным филиалом ФГБНУ «ВНИРО».

Цель данной работы – оценка качественного и количественного состава зообентоса в р. Зимней Золотице с притоками и уровня загрязнённости водных экосистем в зоне влияния месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова. Актуальность работы заключается в представлении обобщённых результатов исследований, впервые дающих наиболее полное представление о составе зообентоса указанной речной системы, его численности и биомассе, а также о варьировании этих показателей в 2000–2021 гг.

Объекты и методы исследований

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 [3]. На 155 км от устья р. Зимней Золотицы с правого берега в неё впадает р. Светлая. В р. Светлую на 1 км от устья также с правого берега впадает руч. Светлый. В 2003 г. в бассейне р. Зимней 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 2 расположенных рядом и одновременно разрабатываемых кимберлитовых трубок – «Архангельской» и «им. Карпинского-1». Разработка месторож-

дения 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 этого вокруг карьеров 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 понижающего контура, откачивающих воды из водоносных слоёв вокруг карьеров.

Исходя из проекта разработки месторождения были определены станции гидробиологического мониторинга: фоновая – 169 км от устья р. Зимней Золотицы; 157 км от устья – у впадения в РОК; 152 км от устья – у выхода из РОК; 148 км от устья – фоновая. Также были определены станции мониторинга на притоках р. Зимней Золотицы: руч. Светлый (1 км от его впадения в РОК), р. Светлая (0,1 км от её впадения в РОК) (рис. 1).

На всех станциях ежегодно, в один и тот же период (первая половина июня) выполняли сбор проб модифицированным пробоотборником Сарбера с площадью захвата 0,04 м². Первичную промывку проб осуществляли в сачках из газ-ситы № 23 [4]. После первичной промывки пробы фиксировали 4% раствором формалина, этикетировали и затем обрабатывали в камеральных условиях согласно общепринятым методам [5]. Всего за период наблюдений собрано и обработано 187 проб зообентоса. Определяли систематическую принадлежность организмов зообентоса до низшего определяемого таксона с помощью общепринятых определителей [6, 7]. Взвешивание беспозвоночных проводили на электронных аналитических весах с дискретностью 0,1 мг, результаты измерений при статистической обработке округлялись до 1 мг. Материалы исследований были включены в базу данных «Зообентос пресноводных водных объектов Севера России» [8]. Для оценки влияния разработок месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова на экосистемы малых водотоков использован олигохетный индекс Гуднайт-Уитли [9].



Рис. 1. Схема станций мониторинга в речной системе р. Зимней Золотицы в 2000–2021 гг.
Fig. 1. The monitoring stations in the Zimnyaya Zolotitsa river system in 2000–2021

Результаты и обсуждение

В составе зообентоса за весь период исследований (2000–2021 гг.) было обнаружено 22 таксона беспозвоночных: Hydrachnidia (водяные клещи); Amphipoda (бокоплавцы); Ostracoda (ракушковые ракообразные); Collembola (ногохвостки); Plecoptera (веснянки); Ephemeroptera (подёнки); Coleoptera (жуки); Trichoptera (ручейники); Diptera (двукрылые); Ceratopogonidae (мокрецы); Chironomidae (звонцы); Hirudinea (пиявки); Oligochaeta (малощетинковые черви); Nematoda (круглые черви); Gastropoda (брюхоногие моллюски); Bivalvia (двустворчатые моллюски); Hydrozoa (гидра); Aranei (пауки); Odonata (стрекозы); Simuliidae (мошки); Megaloptera (вислокрылки); Heteroptera (водные клопы).

Среднее количество таксонов на 1 станцию за весь период исследований составило 11, варьируя от 2 в руч. Светлом в 2016 г. до 17 в р. Светлой в 2004 г. (рис. 2). При этом наибольшие межгодовые изменения в количестве таксонов отмечены в руч. Светлом, где максимальное количество таксонов превышало минимальное в 7,5 раз. Наиболее стабильным бентосное сообщество было на станциях 152 и 157 км от устья р. Зимней Золотицы, где наибольшее за период наблюдений число таксонов превышало наименьшее в 2,0 и 2,3 раза соответственно.

Частота встречаемости различных таксонов в целом по речной системе р. Зимней Золотицы за период наблюдений представлена на рисунке 3. Практически ежегодно на

всех станциях в пробах встречались личинки комаров-звонцов, частота встречаемости которых по всем станциям за весь период наблюдений составила 94% при варьировании от 67 до 100%. Кроме них наиболее часто встречались личинки подёнок (89%), личинки двукрылых (85%), малощетинковые черви (82%) и водяные клещи (78%). Наиболее редко встречались личинки стрекоз (6%), гидры (6%) и личинки мокрецов (5%). В ходе наблюдений отмечены особенности распределения различных таксонов беспозвоночных по водным объектам. Так, бокоплавцы регулярно отмечались в р. Светлой (33%) и в руч. Светлом (95%), но не встречались в русле р. Зимней Золотицы. Пиявки отмечены практически на всех станциях в русле р. Зимней Золотицы, но не встречались в р. Светлой и руч. Светлом.

Среднее значение индекса Шеннона [10] в целом на исследованном участке речной системы р. Зимней Золотицы за период 2001–2021 гг. составило 1,87, изменяясь от 0,76 (руч. Светлый, 2016 г.) до 2,9 (р. Светлая). Максимальная стабильность индекса Шеннона отмечена на фоновой станции (169 км от устья р. Зимней Золотицы) – здесь его значения изменялись от 1,43 до 2,83. На всех остальных станциях значение индекса Шеннона за период наблюдений изменялось более чем в 2 раза, а наибольший размах (от 0,86 до 2,9) отмечен в р. Светлой.

Индекс видового богатства Маргалефа в целом на исследованном участке речной системы р. Зимней Золотицы составил 0,85, при этом минимальное значение за весь период наблюдений (0,3) отмечено в 2016 г. на участ-

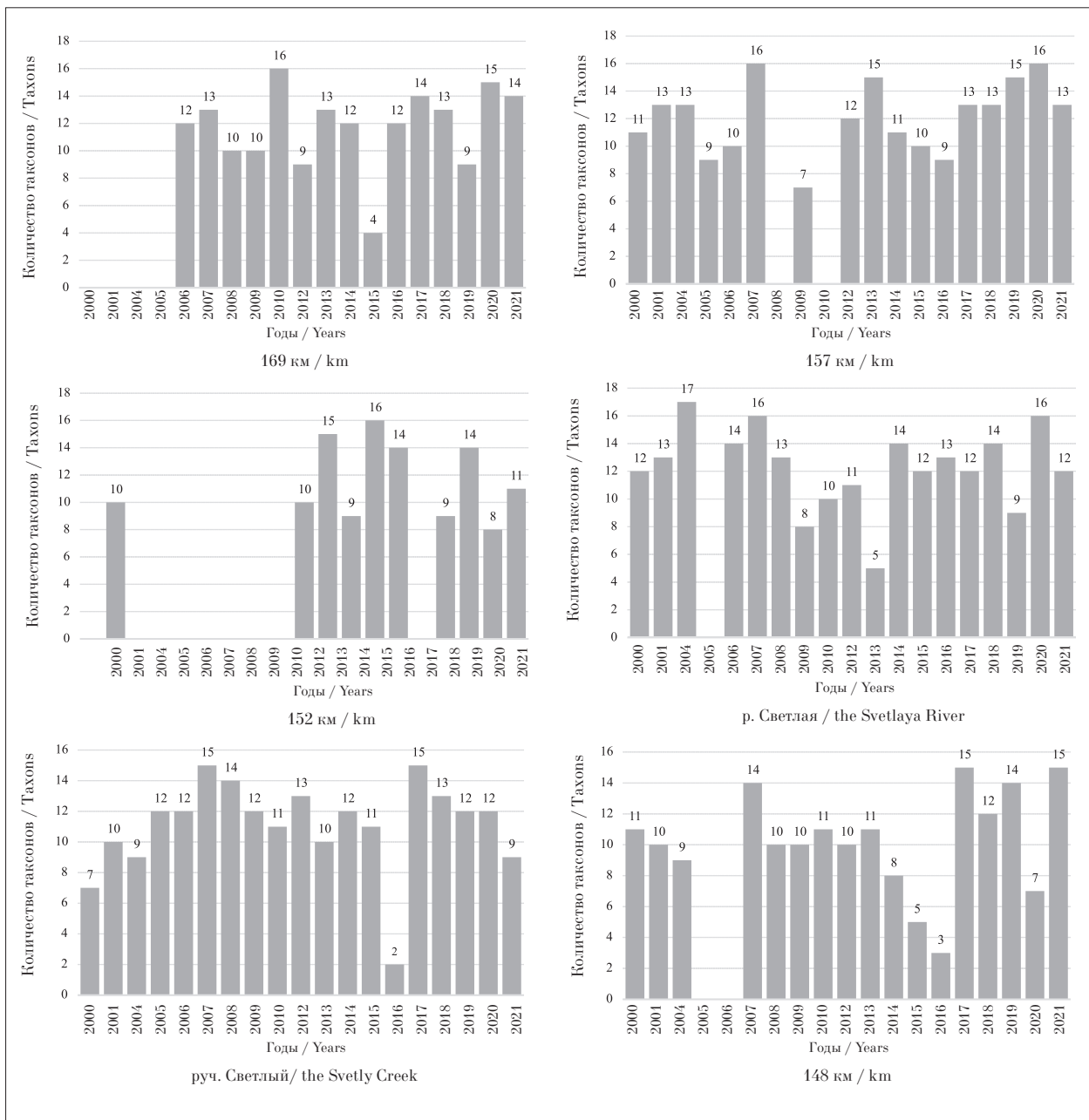


Рис. 2. Количество таксонов зообентоса по станциям мониторинга в речной системе р. Зимней Золотицы в 2000–2021 гг.
Fig. 2. The number of zoobenthos taxa for monitoring stations in the Zimnyaya Zolotitsa river system in 2000–2021

ке 148 км от устья, а максимальное (1,28) – в р. Светлой в 2020 г. Наибольшие изменения индекса Маргалефа (от 0,3 до 1,12) отмечены на станции 148 км от устья – самой нижней по течению р. Зимней Золотицы точке наблюдений. Наименьший размах значений (от 0,67 до 1,18) выявлен на станции 169 км от устья, которая не попадает в зону воздействия месторождения и является фоновой.

Индекс выравненности Пиелу на исследованном участке речной системы р. Зимней Золотицы составил в среднем 0,58, что говорит

о наличии в пробах доминирующих таксонов. При этом минимальное значение индекса (0,21) отмечено в руч. Светлом в 2015 г., а максимальное (0,86) – на станции 148 км от устья р. Зимней Золотицы в 2016 г. Наименьшая изменчивость индекса (от 0,67 до 1,18) отмечена на фоновой станции, а наибольшая (от 0,3 до 1,12) – на станции 148 км от устья.

Численность беспозвоночных на исследованном участке речной системы р. Зимней Золотицы за годы наблюдений варьировала в очень широких пределах – от 110 (148 км

от устья, 2016 г.) до 28375 экз./м² (157 км от устья, 2013 г.), составив в среднем 5369 экз./м² (рис. 4). Наименьшие по значениям средние значения численности (2820 экз./м² и 2850 экз./м²) отмечены в р. Светлой и на станции 169 км от устья р. Зимней Золотицы соответственно. Численность донных беспозвоночных в р. Светлой, варьирующая в период наблюдений от 375 до 6187 экз./м², была наименьшей на исследованном участке речной системы р. Зимней Золотицы. Наибольшие значения численности беспозвоночных отмечены на станции 157 км от устья и в ручье Светлом – 28375 и 24775 экз./м² соответственно. Варьирование диапазона значений численности было самым высоким на станции 148 км от устья – здесь минимальное и максимальное значения различались более чем в 128 раз. Наименьший размах варьирования минимальных и максимальных значений численности отмечен в р. Светлой (в 16 раз).

Основу численности на исследованном участке речной системы р. Зимней Золотицы формировали личинки комаров-звонцов – их доля в обобщённой выборке составила 40,0%. Значительный вклад в формирование общей

численности внесли также личинки мошек (10,0%), малощетинковые черви (8,7%), личинки веснянок (5,5%) и подёнок (5,0%). Суммарный вклад перечисленных таксонов в формирование общей численности донных беспозвоночных составил около 70%.

Эпизодически относительно высокий вклад в формирование численности вносили двустворчатые моллюски: на станции 169 км от устья р. Зимней Золотицы в 2015 г. их доля от общей численности составляла 21,7%, в 2017 г. – 20,8%. В 2016 г. доля двукрылых на станции 157 км от устья р. Зимней Золотицы составила 41,1%, в среднем за все годы составляя на этом участке 10,5%.

Биомасса беспозвоночных на исследованном участке речной системы р. Зимней Золотицы за годы наблюдений значительно варьировала – от 0,026 (148 км от устья, 2016 г.) (рис. 5) до 29,060 г/м² (152 км от устья, 2012 г.), составив в среднем 4,015 г/м². Наименьшие средние значения биомассы (2,017 и 2,622 г/м²) отмечены на станциях 148 км и 169 км соответственно. Варьирование диапазона значений биомассы было самым высоким на станции 148 км от устья – здесь

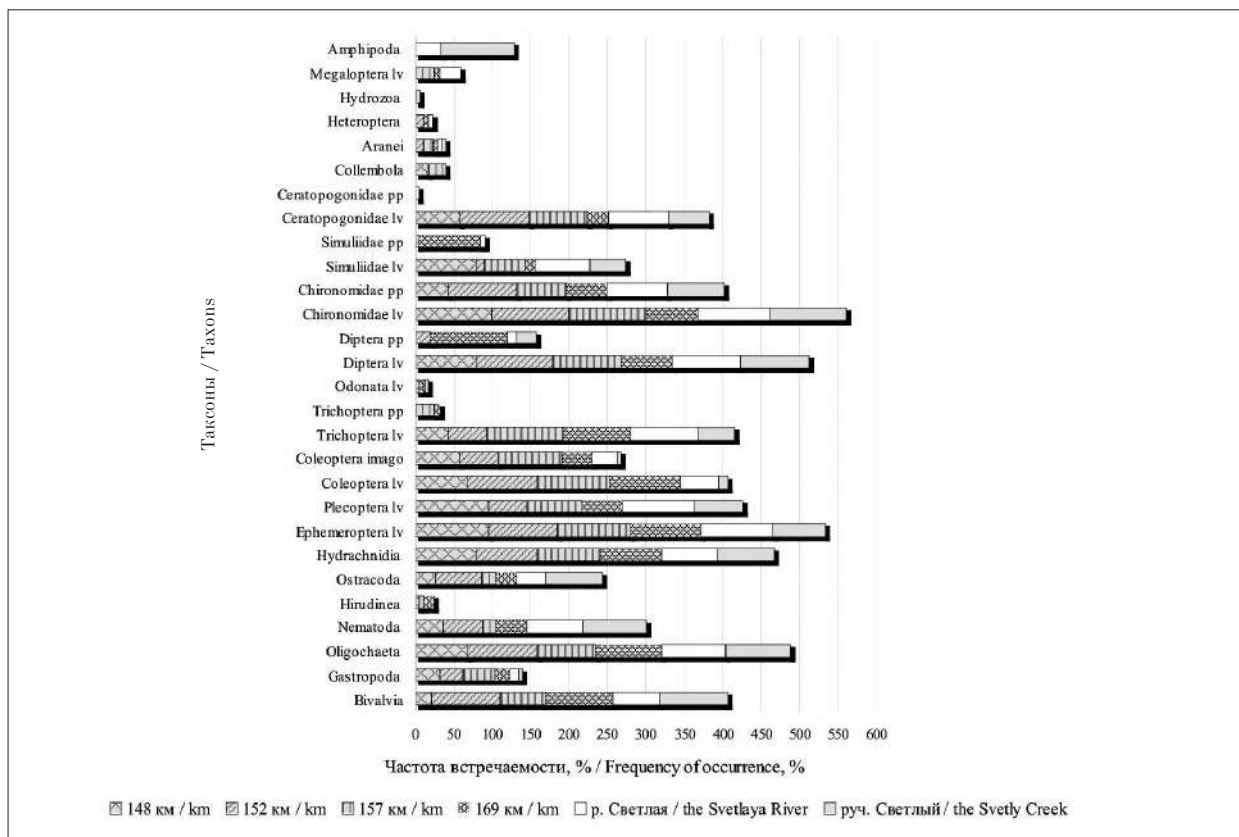


Рис. 3. Частота встречаемости различных таксонов беспозвоночных в речной системе р. Зимней Золотицы в 2000–2021 гг.
 Fig. 3. The different taxons of invertebrates frequency of occurrence in the Zimnyaya Zolotitsa river system in 2000–2021

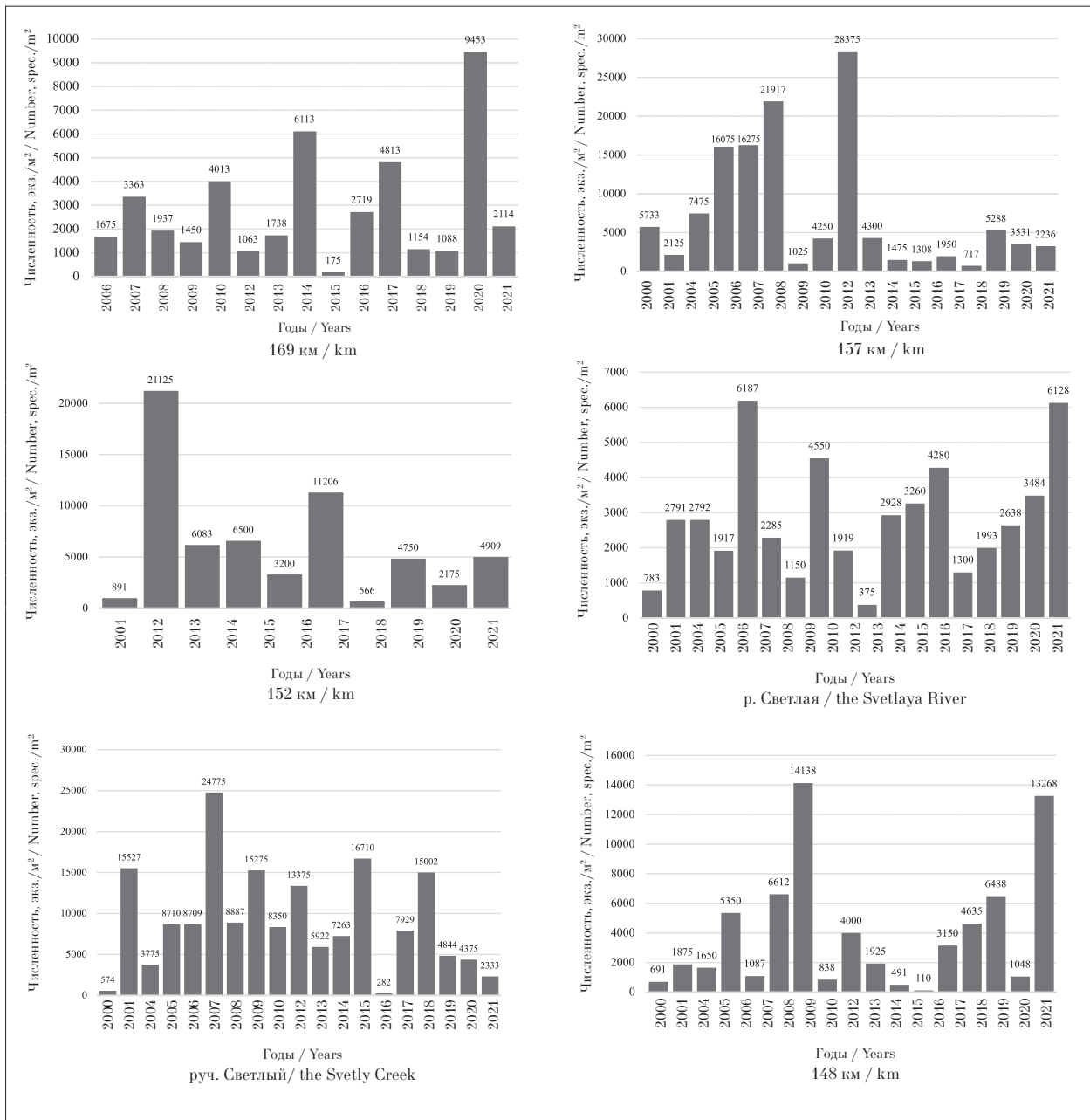


Рис. 4. Численность организмов зообентоса по станциям в речной системе р. Зимней Золотицы в 2000–2021 гг. / Fig. 4. The number of zoobenthos organisms in the Zimnyaya Zolotitsa river system in 2000–2021

минимальное и максимальное значения различались более чем в 307 раз. Наименьший размах варьирования минимальных и максимальных значений численности отмечен на станции 157 км (в 20 раз).

Основу биомассы на исследованном участке речной системы р. Зимней Золотицы за весь период наблюдений формировали малощетинковые черви (14,1%), личинки подёнок (13,9%), двустворчатые моллюски (13,2%) и личинки комаров-звонцов (11,8%) – их общая доля в обобщённой выборке составила 53,0%. Значительный вклад в формирование

общей биомассы внесли также личинки ручейников и двукрылых – на каждый из этих таксонов пришлось по 8,1%. Суммарный вклад всех перечисленных таксонов в формирование общей биомассы донных беспозвоночных составил более 69%.

Эпизодически относительно высокий вклад в формирование биомассы вносили куколочки ручейников: на станции 169 км от устья р. Зимней Золотицы в 2010 г. их доля от общей биомассы составляла 7,8%. В 2012 и 2013 гг. доля брюхоногих моллюсков на станции 148 км от устья составила соответственно 27,1 и 49,4%.

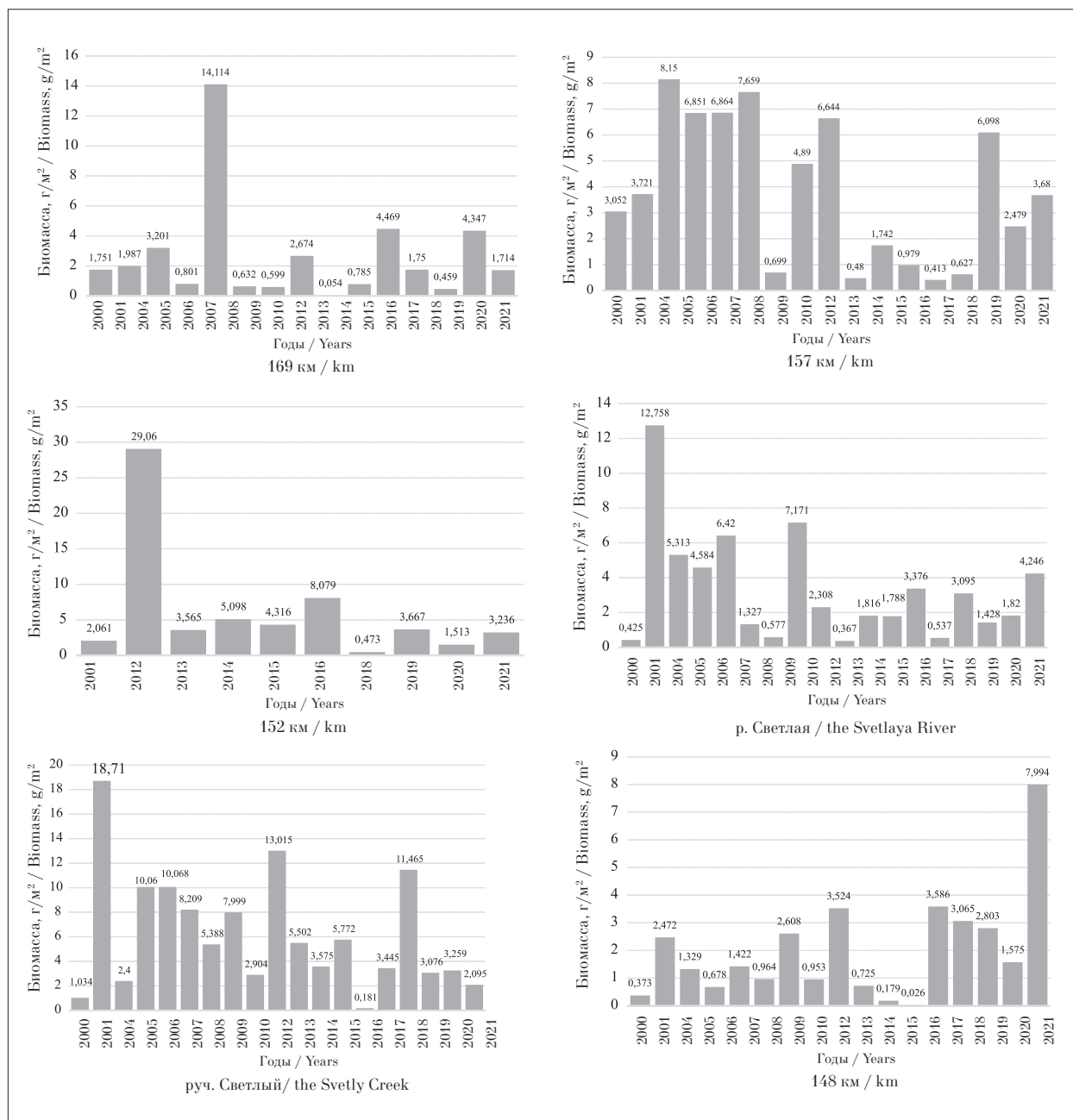


Рис. 5. Биомасса зообентоса по станциям в речной системе р. Зимней Золотицы в 2000–2021 гг.
 Fig. 5. The zoobenthos biomass in the Zimnyaya Zolotitsa river system in 2000–2021

Несмотря на отсутствие негативной нагрузки на экосистему реки, одной из доминирующих групп в составе зообентоса являются олигохеты, доля которых составляла от 4,4% на станции 148 км от устья до 24,1% на станции 152 км. Учитывая сравнительно высокую долю олигохет в бентосных пробах, для оценки качества воды в речной системе р. Зимней Золотицы был применён олигохетный индекс (ОИ). Он значительно варьировал как по годам наблюдений, так и по станциям (рис. 6).

Наибольшие значения ОИ отмечены на станции 152 км от устья р. Зимней Золотицы –

57 в 2018 г., 56 – в 2012 г. и 43 – в 2020 г. Следующий высокий диапазон значений индекса отмечен на фоновой станции (169 км от устья) – 47 в 2020 г. и 41 – в 2017 г. В руч. Светлом в 2004 г. отмечено разовое повышение ОИ до 34. По всем остальным станциям в период наблюдений значения ОИ редко превышали 20. В целом за период наблюдений наивысшие средние значения ОИ отмечены на станциях 152 км и 169 км от устья – 22 и 11 соответственно. Самые низкие средние показатели ОИ за весь период наблюдений оказались на нижней фоновой станции (148 км от устья) – 3, и на

входе р. Зимней Золотицы в руслоотводной канал (157 км от устья) – 4. В целом, по значениям ОИ речная система р. Зимней Золотицы оценена, как чистая. Средний ОИ по всем районам за весь период наблюдений составил 8%. Разовые повышения ОИ до максимальных значений позволяют говорить, исходя из градации индекса, о незначительном загрязнении реки. Вероятнее всего эти повышения связаны с естественными процессами в речной системе,

о чём свидетельствуют высокие значения ОИ на верхней фоновой точке, расположенной вне зоны влияния месторождения.

Заключение

Представлены результаты систематических исследований зообентоса р. Зимней Золотицы и её притоков (р. Светлой и руч. Светлого), которые были начаты в 2000 г. Северным

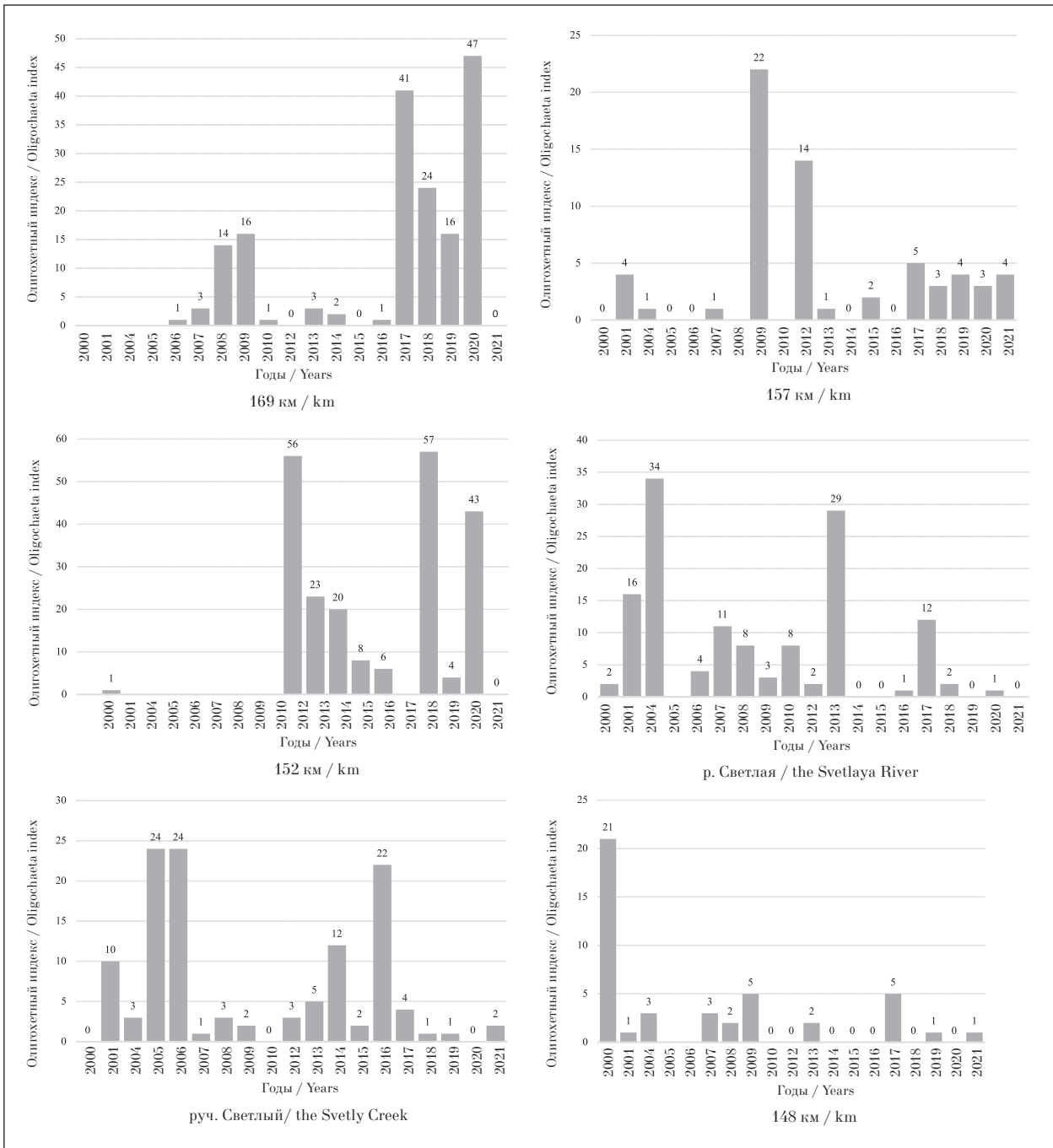


Рис. 6. Олигохетный индекс Гуднайт-Уитли (%) по станциям в речной системе р. Зимней Золотицы в 2000–2021 гг. / **Fig. 6.** Goodnight-Whitley oligochaeta index (%) in the Zimnyaya Zolotitsa river system in 2000–2021

филиалом ФГБНУ «ВНИРО» в рамках производственного экологического мониторинга АО «Севералмаз». Основной задачей изучения состава донных биоценозов являлась оценка влияния разработок месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова на экосистемы малых водотоков, в т. ч. определение олигохетного индекса Гуднайт-Уитли, дающего представление об уровне загрязнённости р. Зимней Золотицы и её притоков. Всего за период наблюдений собрано и обработано 187 проб зообентоса.

В составе зообентоса за весь период исследований было обнаружено 22 таксона беспозвоночных. Среднее количество таксонов на 1 станцию за весь период исследований составило 11, варьируя от 3 до 16. Практически ежегодно на всех станциях в пробах встречались личинки комаров-звонцов, частота встречаемости которых по всем станциям за весь период наблюдений составила 94%. Кроме них наиболее часто встречались личинки подёнок (89%), личинки двукрылых (85%), малощетинковые черви (82%) и водяные клещи (78%). Среднее значение индекса Шеннона в целом на исследованном участке речной системы р. Зимней Золотицы за период 2001–2021 гг. составило 1,87, изменяясь от 0,76 (руч. Светлый, 2016 г.) до 2,9 (р. Светлая). Индекс видового богатства Маргалефа в целом на исследованном участке речной системы р. Зимней Золотицы составил 0,85, а индекс выравненности Пиелу составил в среднем 0,58, что говорит о наличии в пробах доминирующих таксонов. Численность беспозвоночных на исследованном участке речной системы р. Зимней Золотицы за годы наблюдений варьировала в очень широких пределах – от 110 до 28375 экз./м², составив в среднем 5369 экз./м². Биомасса беспозвоночных на исследованном участке речной системы за годы наблюдений составляла от 0,026 до 29,060 г/м² (152 км от устья, 2012 г.), в среднем – 4,015 г/м².

Несмотря на отсутствие негативной нагрузки на экосистему реки, одной из доминирующих групп в составе зообентоса являлись олигохеты, доля которых составляла от 4,4% на станции 148 км от устья р. Зимней Золотицы до 24,1% на станции 152 км. Учитывая сравнительно высокую долю олигохет в бентосных пробах, для оценки качества воды в речной системе р. Зимней Золотицы был применён олигохетный индекс. В целом по значениям ОИ речная система р. Зимней Золотицы оценена как чистая – средний олигохетный индекс по всем станциям за весь период наблюдений составил 8%. Изредка отмечаемые повышения

ОИ позволяют говорить о незначительном кратковременном загрязнении р. Зимней Золотицы, связанном с естественными процессами в речной системе. Это предположение подтверждают повышения значения индекса на верхней фоновой точке, расположенной вне зоны влияния месторождения.

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

Литература

1. Студёнов И.И., Новоселов 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: Полярный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н.М. Книповича, 2010. С. 127–134.
2. Завиша А.Г., Студёнова М.А., Устюжинский Г.М., Иванов А.К., Новоселов А.П. О фоновом состоянии макрозообентоса р. Зимняя Золотица на участке выше зоны воздействия алмазоразработок (по результатам исследований 2019 г.) // Глобальные проблемы Арктики и Антарктики: материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвящённой 90-летию со дня рождения акад. Н.П. Лавёрова. Архангельск: ФИЦКИА им. академика Н.П. Лавёрова РАН, 2020. С. 444–448.
3. Ресурсы поверхностных вод СССР. Гидрологическая изученность. Т. 3. Северный край / Под ред. Н.Д. Шека. Л.: Гидрометеоиздат, 1965. 612 с.
4. Методика изучения биогеоценозов внутренних водоёмов / Под ред. Ф.Д. Мордухай-Болтовского. М.: Наука, 1975. 241 с.
5. Студёнова М.А., Студёнов И.И., Чупов Д.В., Самодов А.С. Зообентос дельты реки Северная Двина // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 2. С. 60–65. doi: 10.25750/1995-4301-2021-2-060-065
6. Определитель фауны и флоры северных морей СССР / Под ред. Н.С. Гаевской. М.: Советская наука, 1948. 740 с.
7. Определитель пресноводных беспозвоночных Европейской части СССР / Отв. ред. Л.А. Кутикова, Я.И. Старобогатов. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 510 с.
8. Студёнова М.А., Шерстков В.С. Зообентос пресноводных водных объектов Севера России // Свидетельство о государственной регистрации базы данных № RU 2017620660. Заявление: 2017620346, 21.04.2017. Дата публикации: 20.06.2017 [Электронный ресурс] <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=39366178> (Дата обращения: 17.04.2023).
9. Goodnight C.J., Whitley L.S. Oligochaetes as indicators of pollution // Proc. 15th Int. Waste Conf. 1961. V. 106. P. 139–142.

10. Shannon C.E., Weaver W. The mathematical theory of communication. Urbana: Univ. Illinois Press, 1949. 117 p.

References

1. 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 otchetnoy sessii Severnogo filiala PINRO po itogam nauchno-issledovatel'skikh rabot 2006–2008 gg.* Murmansk: Polyarnyy nauchno-issledovatel'skiy institut morskogo rybnogo khozyaystva i okeanografii im. N.M. Knipovicha, 2010. P. 127–134 (in Russian).

2. Zavisha A.G., Studenova M.A., Ustyuzhinsky G.M., Ivanov A.K., Novosyolov A.P. On the background state of the macrozoobenthos of the Zimnyaya Zolotitsa River in the area above the impact zone of diamond mining (based on the results of research in 2019) // *Global problems of the Arctic and Antarctic: Sbornik nauchnykh materialov Vserossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem, posvyashchennoy 90-letiyu sodnya rozhdeniya akad. N.P. Laverova.* Arkhangelsk: FITsKIA im. akademika N.P. Laverova RAN, 2020. P. 444–448 (in Russian).

3. Surface water resources of the USSR. Hydrological study. V. 3. Northern area / Ed. N.D. Shek. Leningrad: Hydrometeoizdat, 1965. 612 p. (in Russian).

4. Method of studying biogeocenoses of inland reservoirs / Ed. F.D. Mordukhay-Boltovskoy. Moskva: Nauka, 1975. 241 p. (in Russian).

5. Studenova M.A., Studenov I.I., Chupov D.V., Samodov A.S. Zoobenthos of the Severnaya Dvina River delta // *Theoretical and Applied Ecology.* 2021. No. 2. P. 60–65 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-2-060-065

6. Determinant of fauna and flora of the northern seas of the USSR / Ed. N.S. Gaevskaya. Moskva: Sovetskaya nauka, 1948. 740 p. (in Russian).

7. Determinant of freshwater invertebrates of the European part of the USSR / Ed. L.A. Kutikova, Ya.I. Starobogatov. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1977. 510 p. (in Russian).

8. Studenova M.A., Sherstkov V.S. Zoobenthos of freshwater water bodies of the North of Russia // Certificate of state registration of the database No. RU 2017620660. Application: 2017620346, 21.04.2017. Date of publication: 20.06.2017 [Internet resource] <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=39366178> (Accessed: 17.04.2023) (in Russian).

9. Goodnight C.J., Whitley L.S. Oligochaetes as indicators of pollution // *Proc. 15th Int. Waste Conf.* 1961. V. 106. P. 139–142.

10. Shannon C.E., Weaver W. The mathematical theory of communication. Urbana: Univ. Illinois Press, 1949. 117 p.

Комплексная оценка экологического состояния участка трансграничной реки Нарвы

© 2024. Т. В. Кузнецова, к. б. н., с. н. с.,

А. Б. Манвелова, н. с., Ю. М. Поляк, к. т. н., с. н. с.,

Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук, 199178, Россия, г. Санкт-Петербург, 14-я линия В.О., д. 39, e-mail: kuznetsova_tv@bk.ru

Проведено комплексное исследование экологического состояния участка трансграничной реки Нарвы (граница Россия – Эстония) ниже по течению от г. Ивангорода Кингисеппского района Ленинградской области. Оно включало анализ данных химических показателей загрязнения природной воды реки, с акцентом на содержании некоторых тяжёлых металлов в воде, седиментах и в мягких тканях местных моллюсков-фильтраторов, которых в данном исследовании использовали в качестве биоиндикаторов загрязнения реки в данной локации. В максимальных концентрациях в донных осадках определялся Zn, затем Cu, в меньшей степени Pb, Cd и Ni. Коэффициент биоконцентрации металлов, рассчитанный в мягких тканях мидий, показал максимум для Zn и Cu, в меньшей степени для Pb, Cd и минимальный – для Ni. Выявленные концентрации не оказывают отрицательного влияния на представителей местной биоты, что было показано при физиологическом тестировании двустворчатых моллюсков с участка исследований. Оценка функционального состояния представителей местной биоты – двустворчатых моллюсков – методом неинвазивной регистрации кардиоритма и применение тестовой нагрузки позволили характеризовать функциональный статус моллюсков и их адаптивные возможности как хорошие. Определена относительная численность углеводородокисляющих бактерий в пищеварительном тракте моллюсков из р. Нарвы как показатель загрязнённости среды обитания нефтепродуктами. Отмечено, что численность углеводородокисляющих бактерий не превышает величин, характерных для референтных акваторий Финского залива Балтийского моря. По совокупности проведённых исследований сделан вывод, что воды реки в исследуемой локации можно характеризовать как умеренно загрязнённые, а экологическое состояние изучаемой локации как удовлетворительное.

Ключевые слова: комплексная оценка экологического состояния, химические показатели качества воды, тяжёлые металлы в седиментах и тканях моллюсков, углеводородокисляющие бактерии, функциональное состояние двустворчатых моллюсков.

Comprehensive assessment of the ecological state of the transboundary Narva River

© 2024. T. V. Kuznetsova ORCID: 0000-0002-4848-1806*

A. B. Manvelova ORCID: 0000-0003-0628-7033*, Y. M. Polyak ORCID: 0000-0002-9490-2392*
St. Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences,
39, 14 line V.I., St. Petersburg, Russia, 199178,
e-mail: kuznetsova_tv@bk.ru

A comprehensive study of the ecological state on the transboundary Narva River (Russia – Estonia border) downstream of Ivangorod, Kingisepp District, Leningrad Region, was carried out. It included the determination of chemical indicators of pollution of the natural river water, with an emphasis on some heavy metals content in water, sediments and soft tissues of local filter-feeding mollusks; the latter were used as bioindicators of river pollution in this location. Zn was determined in maximum concentrations in bottom sediments, then Cu, to a lesser extent Pb, Cd and Ni. The coefficient of metal bioconcentration calculated in soft tissues of mollusks showed maximum for Zn and Cu, to a lesser extent for Pb, Cd and minimum for Ni. However, such values have no negative effect on local biota as shown by physiological testing of bivalves from study site. The functional assessment of bivalves by non-invasive cardiac rhythm recording made it possible to characterize their functional status and adaptive capabilities as good. The relative abundance of hydrocarbon-oxidizing bacteria in the digestive tract of mollusks from the Narva River has been determined as an indicator of environmental pollution by oil products. It was noted that the number of hydrocarbon-oxidizing bacteria does not exceed the values characteristic of the reference waters of the Eastern Gulf of Finland. Based on the totality of the studies, it was concluded that the river waters in the studied location can be characterized as slightly polluted and its ecological status as of a good quality.

Keywords: comprehensive assessment of the ecological status, chemical indicators of water quality, heavy metals in sediments and tissues of mollusks, hydrocarbon-oxidizing bacteria, functional status of bivalves.

Комплексная оценка природных вод в связи с вопросом о количестве воды и требованиям к её качеству – приоритетная государственная задача [1]. Особое внимание представляют трансграничные реки, например, река Нарва, что обусловлено международными требованиями. Река впадает в Балтийское море, являющееся внутренним для семи европейских государств. Мониторинг качества вод р. Нарвы в конкретных створах проводится Северо-Западным управлением по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды в рамках работы Совместной Эстонско-Российской комиссии по охране и рациональному использованию трансграничных водоёмов на протяжении уже 25 лет.

С экологической точки зрения, качество окружающей среды определяется как стабильное состояние и функционирование всех составляющих экосистемы [2]. Критерием хорошего качества вод природного водоёма может служить способность биоценоза поддерживать характеристики среды обитания, быстро восстанавливать любые повреждения своей целостности, адаптироваться к внешним воздействиям.

Биологические индикаторы здоровья рек можно выбрать из ряда таксономических групп (например, рыбы, водоросли, птицы, беспозвоночные животные). Пробоотбор водных беспозвоночных может использоваться для мониторинга непрерывных или прерывистых нарушений, а также воздействия одиночных или множественных стрессоров и загрязнителей воды, которую они населяют, поскольку их реакции являются комплексной мерой воздействия на окружающую среду [3–5]. Таким образом, оценка качества природных вод, кроме традиционного физико-химического мониторинга, может быть основана на изучении функционального состояния (здоровья) основных представителей биоты изучаемой экосистемы, например, моллюсков [6, 7].

Целью работы являлось проведение комплексной оценки экологического состояния участка трансграничной реки Нарвы ниже г. Ивангорода с использованием разных методических подходов и оценочных критериев.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлась р. Нарва в районе стационарного пункта наблюдений за загрязнённостью поверхностных вод – г. Ивангород, створ 3 (11,2 км выше устья

р. Нарвы, 5,0 км ниже Нарвской ГЭС). Протяжённость р. Нарвы 77 км. Река относительно полноводная (средний годовой сток 12,5 км³), по величине стока является второй после Невы рекой, впадающей в Финский залив Балтийского моря. Кроме того р. Нарва является источником водоснабжения г. Нарвы (Эстония) и г. Ивангорода (Россия), что также обуславливает необходимость развития комплексных методов оценки качества вод и здоровья её водных экосистем.

Определение экологического состояния в изучаемой локации (ниже г. Ивангорода) осуществлялось комплексно и в нескольких направлениях исследований. В первую очередь, проводили анализ мониторинговых данных по химическому составу воды и оценке уровня загрязнения в створе реки (данные ФГБУ «Северо-Западное Управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (УГМС)» за 2018–2020 гг.), что позволило оценить состояние качества вод в изучаемом участке р. Нарвы выше спуска вод Муниципальных очистных сооружений ООО «Ивангородский водоканал» г. Ивангорода.

Во-вторых, определяли загрязнение седиментов в локации исследования, с акцентом на наличие и концентрацию тяжёлых металлов (ТМ), имеющих преимущественное значение для биоты, а именно Cu, Cd, Ni, Zn, Pb. Исследуемый материал представлял собой пробы верхнего слоя донных отложений (0–5 см), отобранные вручную. Пробы были собраны примерно в 10 м от берега на глубине 0,7–0,8 м. Анализ проб проводили в лаборатории ЗАО «Региональный аналитический центр Механобр инжиниринг аналит» (г. Санкт-Петербург). Применённые методы анализа соответствовали ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98, п. 5.2.1 – атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой. Измерения проводили на атомно-эмиссионном спектрометре ICA7200duo (США) в двух повторностях. Погрешность измерения составляла не более 10%.

В-третьих, определяли аккумуляцию Cu, Cd, Ni, Zn, Pb в мягких тканях моллюсков семейства Unionidae (а именно, *Unio pictorum*) в той же лаборатории методами, обозначенными выше. Концентрации металлов определяли тотально (без выделения специальных органов и тканей), в каждой пробе были мягкие ткани шести моллюсков. Вычисляли коэффициент (фактор) биоконцентрации ТМ (BCF) согласно общепринятой формуле [8]:

$$BCF = \frac{C_{mollusk}}{C_{sediment}},$$

где $C_{mollusk}$ – концентрация ТМ в тканях моллюсков (мкг/г), $C_{sediment}$ – концентрация ТМ в седиментах (мкг/г).

В-четвертых, определяли относительную численность углеводород-(УВ)-окисляющих бактерий в пищеварительном тракте *U. pictorum*, что является индикатором загрязнения вод и донных отложений нефтепродуктами [9].

В-пятых, оценивали функциональное состояние массового представителя местной биоты – пресноводного двустворчатого моллюска *U. pictorum*, накапливающего большие количества загрязняющих веществ, как из придонного слоя воды, так и из седиментов. Моллюсков 4–5 лет, близких по длине раковины, собирали на мелководном природном песчаном пляже в конце июля 2020 г. Координаты места сбора седиментов и моллюсков – 59°23'50.2" с. ш., 28°41'51.0" в.д., это ближайшая к створу № 3 локация.

Моллюски были собраны (рис. 1) и доставлены в лабораторию в изотермных полиэтиленовых пакетах вместе с 12 л речной воды, помещены в стеклянные аквариумы с аэрируемой речной водой. После суточной акклимации к лабораторным условиям и установки на раковины миниатюрных держателей датчиков у моллюсков в течение нескольких часов были зарегистрированы фоновые характеристики работы их кардиосистемы – частота сердечных сокращений (ЧСС), вариабельность кардиоритма. Программно рассчитывали среднеквадратичное отклонение (СКО) ЧСС для группы моллюсков. Далее проведён эксперимент с изменениями солёности воды как фактора, вызывающего дополнительную функциональную нагрузку на физиологические системы моллюска.

Ниже приведена блок-схема установки для неинвазивной регистрации активности сердца моллюсков (рис. 2).

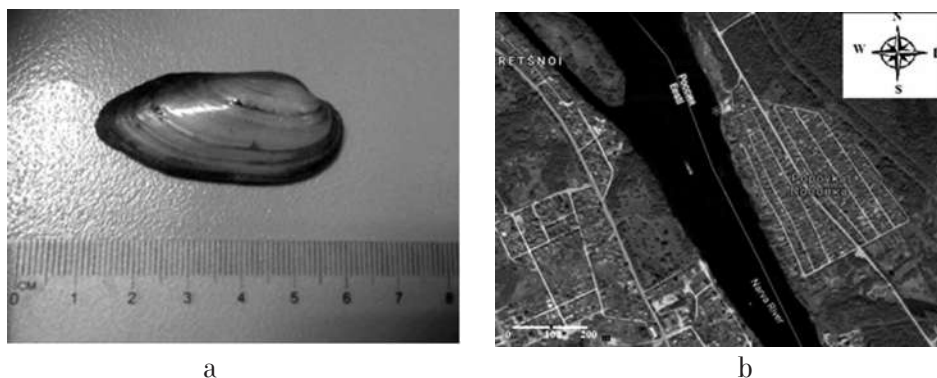


Рис. 1. Изучаемые моллюски *Unio pictorum* (a); карта места сбора моллюсков (b)
 Fig. 1. The studied mollusks *Unio pictorum* (a); mollusk collection site map (b)

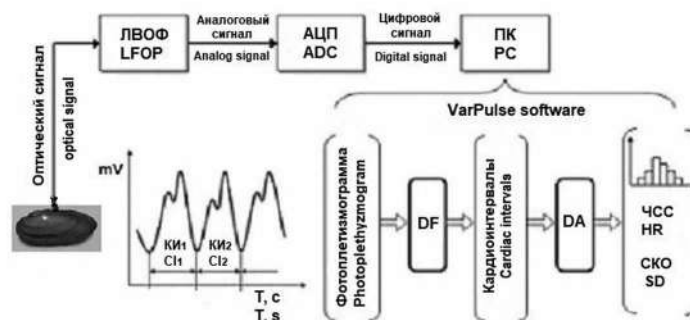


Рис. 2. Блок-схема установки по неинвазивной регистрации кардиоритма с основными этапами обработки данных. Обозначения: ЛВОФ – лазерный волоконно-оптический фотоплетизмограф, АЦП – аналогово-цифровой преобразователь, ПК – персональный компьютер; DF – цифровой фильтр и DA – анализ распределений. Основные этапы математической обработки выборки кардиоинтервалов (обычно не менее 50) для получения характеристик: средняя величина кардиоинтервалов (ЧСС), среднее квадратичное отклонение (СКО) / Fig. 2. Block diagram of the installation for non-invasive cardiac rhythm recording with the main stages of data processing. LFOP – laser optic-fiber photoplethysmograph, ADC – analog-to-digital converter; PC – personal computer; DF – digital filter; DA – distribution analysis. The main stages of processing of a sample of cardiac intervals (usually, at least 50) to obtain: HR – heart rate; SD – standard deviation

В данном разделе работы использовали систему неинвазивной опто-волоконной регистрации кардиоритма беспозвоночных с экзоскелетом и разработанную и апробированную ранее методику тестирования функционального состояния моллюсков [6, 7, 10, 11] по скорости восстановления кардиоритма после применения функциональных нагрузок, что характеризует общие адаптационные возможности организма, то есть меру их здоровья.

Анализ кардиоритма проводили по показателям ЧСС, которые представляли как вычисляемые программно средние значения ($ЧСС_{ср}$) и их стандартные ошибки в выборке из 50 кардиоинтервалов. В предлагаемой процедуре тестирования адаптационных возможностей унионид используется методология, учитывающая такие параметры адаптивности организма, как время восстановления сердечного ритма ($T_{восст}$, мин) и вариабельность ЧСС после нагрузки (изменения солёности воды).

Величина, на которую повышали солёность воды в аквариуме с моллюсками, была выбрана нами в 8 ‰ (добавлением в аквариум 8 г/л NaCl) с часовой экспозицией (гиперосмотическое воздействие) именно из соображений, чтобы не «запустить» необратимые биохимические изменения, но вызвать временное напряжение адаптивных систем организма [11, 12]. Природная солёность воды в 6–8 ‰ является верхней границей солеустойчивости пресноводных беспозвоночных [13].

Результаты и обсуждение

Согласно задачам работы были систематизированы данные ФГБУ «Северо-Западное УГМС» по основным гидрохимическим показателям воды ниже г. Ивангорода за 3 года. Данные представлены в таблице 1.

Кислородный режим за период наблюдений – удовлетворительный. Концентрация хлорорганических пестицидов – ниже порога обнаружения; pH варьирует в зависимости от сезона года – 7,0–8,2. Комплексный показатель степени загрязнённости вод (УКИЗВ) в створе № 3 колеблется в пределах 1,94–2,17. Воды р. Нарвы в 2019 г. в створе № 3 в соответствии с РД 52.24.643-2002 характеризовались как слабо загрязнённые (2 класс качества), в 2020 г. – как загрязнённые (3 класс, разряд «а»). Такое изменение качества природных вод р. Нарвы может быть объяснено реконструкцией причала береговой охраны г. Иванго-

рода и повышением количества взвешенных веществ в воде реки, что носит временный характер.

Результаты атомно-адсорбционного анализа пробы седиментов на ТМ представлены в таблице 2. Было показано, что ТМ в седиментах значительно меньше, чем в аналогичных пробах из восточной части Финского залива Балтийского моря [17], что также подтверждает хороший статус изучаемой акватории.

Содержание ТМ в тканях моллюсков ($n = 6$) представлено в таблице 2. Концентрации ТМ в моллюсках *U. pictorum* составили следующий восходящий ряд: $Cd < Pb < Ni < Cu < Zn$.

Полученные данные показали, что моллюски из р. Нарвы накапливают Zn и Cu. Однако эти металлы являются необходимыми элементами в жизнедеятельности моллюсков, и в наблюдаемых концентрациях они не опасны для биоты [18].

Высокий коэффициент биоаккумуляции для Zn в пресноводных моллюсках был отмечен ранее рядом авторов для акваторий Финского залива Балтийского моря [17]. Все ТМ и в тех концентрациях, которые были получены нами в ходе исследования, не являются для моллюсков губительными (для сравнения см., например, [17, 19]). Это утверждение авторов также доказывает и существование устойчивой популяции этих двустворчатых моллюсков *U. pictorum* на изученном участке р. Нарвы.

В ходе мониторинга кардиоритма моллюсков без воздействия было обнаружено, что средние значения фоновых ЧСС для группы унионид ($n = 16$) составляли $18,6 \pm 3,0$ уд/мин, вариабельность кардиоритма была небольшой и составляла менее 10% в состоянии активной фильтрации моллюсками воды; последнее мы регистрировали визуально.

В ходе процедуры тестирования функционального состояния моллюсков (адаптивности их кардиосистемы к нагрузкам) были получены данные, представленные на рисунке 3, а время восстановления не превышало 60 мин, что характерно для моллюсков из чистых мест обитания [10, 11].

Принимая во внимание результаты тестирования моллюсков, мы можем сделать вывод, что р. Нарву (в исследуемом участке) можно отнести к относительно чистому месту, поскольку обитающие здесь двустворчатые моллюски имели хороший физиологический статус: они быстро восстанавливали свой кардиоритм после снятия нагрузки.

Таблица 1 / Table 1

Основные гидрохимические показатели воды р. Нарвы ниже г. Ивангорода (створ № 3) за 2018–2020 гг. [14–16] / The main hydrochemical indicators below Ivangorod (gate No. 3) for 2018–2020 [14–16]

Показатель Parameter	Единицы измерения Units	Год / Year		
		2018	2019	2020
Взвешенные вещества Suspended substances	мг/дм ³ mg/dm ³	3,75	4,92	7,00
Растворённый кислород Dissolved oxygen	мг/дм ³ mg/dm ³	10,4	10,2	10,6
Окисляемость бихроматная Bichromate oxidation	мгО/дм ³ mgO/dm ³	33,8	31,2	31,3
БПК ₅ / BOD ₅	мгО ₂ /дм ³ mgO ₂ /dm ³	0,842	1,23	1,55
NH ₄ ⁺ (по N)	мг/дм ³ mg/dm ³	0,013	0,018	0,023
NO ₂ ⁻ (по N)	мг/дм ³ mg/dm ³	0	0	0,011
NO ₃ ⁻ (по N)	мг/дм ³ mg/dm ³	0,109	0,115	0,081
Фосфаты (P) Phosphates (P)	мг/дм ³ mg/dm ³	0,007	0,008	0,006
Фосфор общий Total phosphorus	мг/дм ³ mg/dm ³	0,036	0,018	0,016
Азот общий растворённый Total soluble nitrogen	мг/дм ³ mg/dm ³	–	0,670	1,00
Железо общее Total iron	мг/дм ³ mg/dm ³	0,058	0,076	0,036
Медь / Copper	мкг/дм ³ µg/dm ³	3,91	3,56	3,85
Цинк / Zinc	мкг/дм ³ µg/dm ³	31,7	11,6	11,0
Никель / Nickel	мкг/дм ³ µg/dm ³	0,625	1,12	1,12
Хром общий / Total chrome	мкг/дм ³ µg/dm ³	0,083	0	0
Свинец / Lead	мкг/дм ³ µg/dm ³	0	0,317	0,367
Кадмий / Cadmium	мкг/дм ³ µg/dm ³	0,108	0,125	0,475
Марганец / Manganese	мкг/дм ³ µg/dm ³	1,33	5,67	2,65
Нефтепродукты / Oil products	мг/дм ³ mg/dm ³	0,007	0,017	0,001
Анионные синтетические поверхностно-активные вещества Anionic synthetic surfactants	мг/дм ³ mg/dm ³	0,002	0,007	0,029

Примечание: (–) нет данных.
Note: (–) no data available.

Для оценки возможного загрязнения данного участка реки нефтепродуктами и влияния на местную биоту использовали метод микробной индикации, основанный на увеличении численности микроорганизмов-деструкторов углеводов под действием загрязнения.

Микробиологические исследования показали, что средняя численность УВ-окисляющих бактерий в пищеварительном тракте моллюсков, отобранных в Ивангороде вблизи створа № 3 на р. Нарве ($1,25 \cdot 10^4$ КОЕ/г), была сопоставима с численностью этой группы бактерий

Таблица 2 / Table 2

Содержание некоторых тяжёлых металлов (ТМ) в осадках р. Нарвы и в мягких тканях моллюсков *Unio pictorum* / Heavy metal content in the sediments of the Narva River and in soft tissues of mollusk *Unio pictorum*

Металлы Metals	Содержание ТМ в осадках, мкг/г Heavy metal content in sediments, µg/g	Содержание ТМ в мягких тканях моллюсков, мкг/г Heavy metal content in soft tissues of mollusks, µg/g	Фактор биоконцентрации BCF
Hg	0,0088	–	–
Ni	2,6±0,25	3,5±0,2	1,35
Cu	2,8±0,5	7,0±0,7	2,5
Zn	16,3±1,6	162,0±16,0	9,94
Cd	0,03±0,01	0,046±0,01	1,53
Pb	0,32±0,03	0,5±0,05	1,56

Примечание: (–) содержание ртути не определялось.
Note: (–) mercury content was not determined.

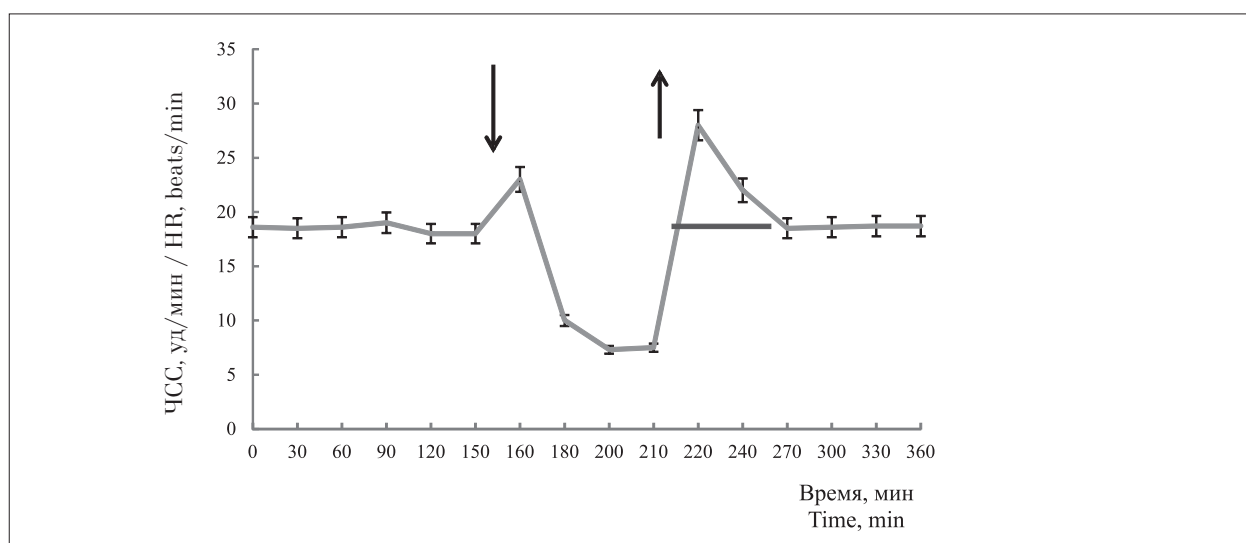


Рис. 3. Фоновая ЧСС моллюсков; её изменения в ходе соленосной нагрузки (начало и конец указаны стрелками) и восстановительного периода (отмечен красным отрезком)
Fig. 3. Background HR of mollusks; its changes under altered salinity (beginning and end indicated by arrows) and in recovery period (marked red)

($1,08 \cdot 10^4$ КОЕ/г) в пищеварительном тракте моллюсков, обитающих в восточной части Финского залива на станции Дубки (рис. 4а). Проведённые ранее исследования прибрежной зоны восточной части Финского залива выявили более низкий уровень антропогенного воздействия на данную часть побережья (Дубки), по сравнению с другими станциями наблюдения [20].

Расчёт относительной численности УВ-окисляющих бактерий в пищеварительном тракте моллюсков *U. pictorum* подтвердил полученные результаты (рис. 4б). Данный показатель колебался в пределах от 0,3 до 1,8% от общего числа гетеротрофных микроорганизмов, что характерно для незагрязнённых нефтепродуктами вод [20].

Заклучение

Применённый комплексный подход к оценке качества воды реки, осадков и состояния представителей местной биоты (двустворчатых моллюсков) позволил охарактеризовать природные воды в данном участке реки как умеренно загрязнённые.

Было установлено, что среди изученных ТМ в максимальных концентрациях донные осадки накапливали Zn, затем Cu, в меньшей степени Pb, Cd и Ni.

Выявлены различия в накоплении анализируемых ТМ бентосными организмами, в частности, двустворчатыми моллюсками *U. pictorum*. По сравнению с осадками мягкие ткани моллюска *U. pictorum* являются

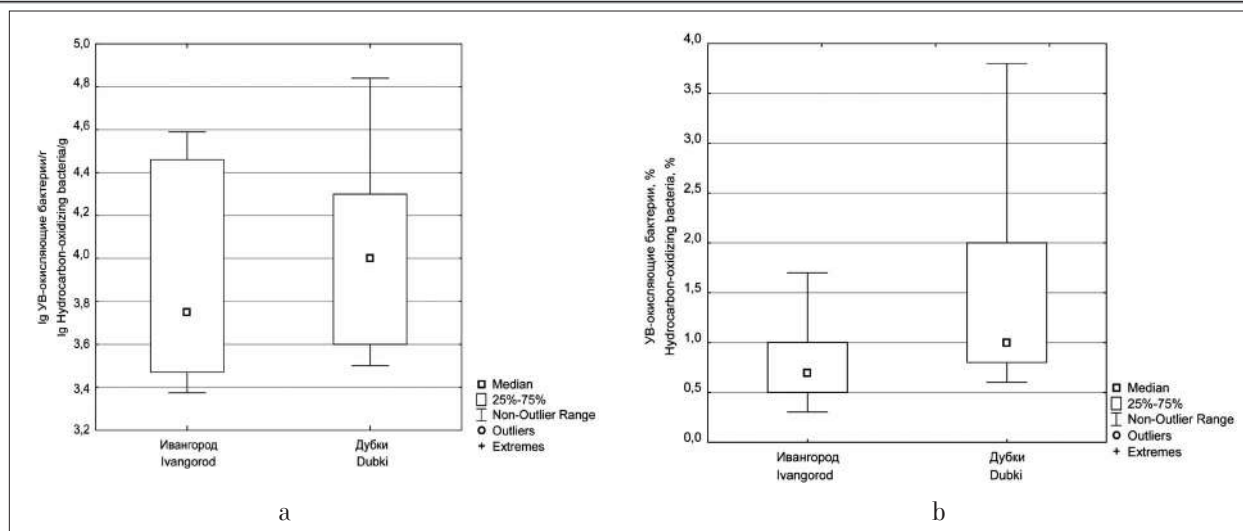


Рис. 4. Численность УВ-окисляющих бактерий (а) и относительная численность УВ-окисляющих бактерий (б) в пищеварительном тракте *Unio pictorum*, обитающих в реке Нарве (Ивангород) и прибрежной зоне восточной части Финского залива (Дубки)

Fig. 4. The number of hydrocarbon-oxidizing bacteria (a) and the relative number of hydrocarbon-oxidizing bacteria (b) in the digestive tract of *Unio pictorum* from the Narva River (Ivangorod) and the coastal zone of the Eastern Gulf of Finland (Dubki)

концентраторами ТМ: Zn (в 10 раз больше), Cu (в 2,5 раза), Ni и Cd (около 1,5 раз).

Выявленные концентрации ТМ в тканях изученного вида моллюсков не оказывают губительного действия на их организм. Функциональное состояние моллюсков *U. pictorum* в проведённых физиологических опытах с регистрацией показателей работы кардиосистемы оказалось хорошим, так как животные быстро восстанавливали кардиоритм после отмены функциональной экспериментальной нагрузки при возвращении их в природную воду.

Данные микробной индикации указывают на низкий уровень загрязнения воды участка р. Нарвы на территории России нефтепродуктами и дополняют результаты, полученные ранее при изучении относительного обилия углеводородокисляющих бактерий в пищеварительном тракте морских животных и донных отложениях восточной части Финского залива [9, 20].

Результаты настоящего исследования могут быть полезны при разработке комплексных методов оценки качества природных вод и функционального состояния (здоровья) водных экосистем, а также для оценки экологических рисков и планирования природоохранных мероприятий.

Литература

1. Водные ресурсы и качество вод: состояние и проблемы управления / Отв. ред. В.И. Данилов-Данильян,

В.Г. Пряжинская М.: Российская академия сельскохозяйственных наук, 2010. 415 с.

2. Моисеенко Т.И. Водная экотоксикология: теоретические и прикладные аспекты. М.: Наука, 2009. 399 с.

3. Reynoldson T.B., Norris R.H., Resh V.H., Day K.E., Rosenberg D.M. The reference condition: a comparison of multimetric and multivariate approaches to assess water-quality impairment using benthic macroinvertebrates // Journal of North American Benthological Society. 1997. V. 16. No. 4. P. 833–852. doi: 10.2307/1468175

4. Depledge M.H., Galloway T.S. Healthy animals, healthy ecosystems // Frontiers in Ecology and the Environment. 2005. V. 3. No. 5. P. 251–257. doi: 10.1890/1540-9295(2005)003[0251:НАНЕ]2.0.CO;2

5. Экосистема эстуария реки Невы: биологическое разнообразие и экологические проблемы / Под ред. А.Ф. Алимова, С.М. Голубкова. М.; СПб.: Товарищество науч. изд. КМК, 2008. 477 с.

6. Холодкевич С.В., Иванов А.В., Трусевич В.В., Кузнецова Т.В. Экотоксикологический биомаркер для биоиндикации состояния водных экосистем на основе оценки адаптационной способности обитающих в них двустворчатых моллюсков // Доклады Национальной академии наук Украины. 2012. № 6. С. 138–142.

7. Камардин Н.Н., Холодкевич С.В., Макеева В.М. Мониторинг парков прибрежной зоны Невской губы с помощью моллюска *Arianta arbustorum* // Теоретическая и прикладная экология. 2022. № 3. С. 75–81. doi: 10.25750/1995-4301-2022-3-075-081

8. Mendoza-Carranza M., Sepúlveda-Lozada A., Dias-Ferreira C., Geissen V. Distribution and bioconcentration of heavy metals in a tropical aquatic food web: A case study of a tropical estuarine lagoon in SE Mexico // Environ-

mental Pollution. 2016. V. 210. P. 155–165. doi: 10.1016/j.envpol.2015.12.014

9. Polyak Y.M., Berezina N.A., Plev D.E., Sharov A.N. The state of the intestinal bacterial community in mollusks for assessing habitat pollution in the Gulf of Finland (Baltic Sea) // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2022. V. 278. Article No. 108095. doi: 10.1016/j.ecss.2022.108095

10. Turja R., Lehtonen K.K., Höher N., Snoeijs P., Baršienė J., Butrimavičiene L., Kuznetsova T., Kholodkevich S.V., Devier M.H., Budzinski H. A multibiomarker approach to the assessment of pollution impacts in two Baltic Sea coastal areas in Sweden using caged mussels (*Mytilus trossulus*) // The Science of the Total Environment. 2014. V. 473–474. P. 398–409. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.038

11. Kuznetsova T., Kholodkevich S. Comparative assessment of surface water quality through evaluation of physiological state of bioindicator species: searching a new biomarkers // Proceedings 4th Mediterranean Conference on Embedded Computing. Budva, Montenegro, 14–18 June, 2015. P. 339–344. doi: 10.1109/MECO.2015.7181938

12. Кузнецова Т.В., Холодкевич С.В., Манвелова А.Б., Фрумин Г.Т. Некоторые проблемы и пути их решения при выборе референтных мест и референтных значений в оценке состояния акваторий восточной части Финского залива // Региональная экология. 2019. № 3 (57). С. 102–114. doi: 10.30694/1026-5600-2019-3-102-114

13. Комендантов А.Ю., Хлебович В.В., Аладин Н.В. Особенности осмотической и ионной регуляции двусторчатых моллюсков в зависимости от факторов среды // Экология. 1985. № 5. С. 39–46.

14. Ежегодник качества поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям на территории деятельности ФГБУ «Северо-Западное УГМС» (Санкт-Петербург, Ленинградская, Новгородская, Псковская области и республика Карелия) 2018 год. Санкт-Петербург: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Северо-Западное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды», 2019. 504 с.

15. Ежегодник качества поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям на территории деятельности ФГБУ «Северо-Западное УГМС» (Санкт-Петербург, Ленинградская, Новгородская, Псковская области и республика Карелия) 2019 год. Санкт-Петербург: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Северо-Западное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды», 2020. 569 с.

16. Ежегодник качества поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям на территории деятельности ФГБУ «Северо-Западное УГМС» (Санкт-Петербург, Ленинградская, Новгородская, Псковская области и республика Карелия) 2020 год. Санкт-Петербург: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Северо-Западное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды», 2021. 746 с.

17. Levit R.L., Shigaeva T.D., Kudryavtseva V.A. Heavy metals in macrozoobenthos and sediments of the coastal zone of the eastern Gulf of Finland // Russian Journal of General Chemistry. 2020. V. 90. No. 13. P. 2700–2707. doi: 10.1134/S1070363220130265

18. Моисеенко Т.И. Биодоступность и экотоксичность металлов в водных системах: критические уровни загрязнения // Геохимия. 2019. Т. 64. № 7. С. 675–688. doi: 10.31857/S0016-7525647675-688

19. Zarykhta V.V., Zhang Z., Kholodkevich S.V., Kuznetsova T.V., Sharov A.N., Zhang Y., Sun K., Lv M., Feng Y. Comprehensive assessments of ecological states of Songhua River using chemical analysis and bivalves as bioindicators // Environmental Science and Pollution Research. 2019. V. 26. No. 32. P. 33341–33350. doi: 10.1007/s11356-019-06349-7

20. Polyak Yu.M., Demchuk A.S., Sharov A.N., Gubelit Yu.I., Berezina N.A. Hydrocarbon-oxidizing bacteria in the digestive system of fish as an indicator of coastal pollution // Doklady Biological Sciences. 2020. V. 491. No. 1. P. 71–74. doi: 10.1134/S001249662002009X

References

1. Water resources and water quality. Management status and problems / Eds. V.I. Danilov-Danilyan, V.G. Priazhinskaya. Moskva: Rossiyskaya akademiya selskokhozyaystvennykh nauk, 2010. 415 p. (in Russian).

2. Moiseenko T.I. Aquatic ecotoxicology: theoretical and applied aspects. Moskva: Nauka, 2009. 399 p. (in Russian).

3. Reynoldson T.B., Norris R.H., Resh V.H., Day K.E., Rosenberg D.M. The reference condition: a comparison of multimetric and multivariate approaches to assess water-quality impairment using benthic macroinvertebrates // Journal of North American Benthological Society. 1997. V. 16. No. 4. P. 833–852. doi: 10.2307/1468175

4. Depledge M.H., Galloway T.S. Healthy animals, healthy ecosystems // Frontiers in Ecology and the Environment. 2005. V. 3. No. 5. P. 251–257. doi: 10.1890/1540-9295(2005)003[0251:HAHE]2.0.CO;2

5. Ecosystem of the Neva River Estuary: Biological diversity and environmental problems / Eds. A.F. Alimov, S.M. Golubkov. Moskva, Sankt-Peterburg: KMK Publ., 2008. 477 p. (in Russian).

6. Kholodkevich S., Ivanov A.V., Trusevich V.V., Kuznetsova T.V. Ecotoxicological biomarker for bioindication of the state of aquatic ecosystems based on the assessment of the adaptive capacity of bivalve mollusks living in them // Doklady Natsional'noi akademii nauk Ukrainy. 2012. No. 6. P. 138–142 (in Russian).

7. Kamardin N.N., Kholodkevich S.V., Makeeva V.M. Monitoring of parks in the coastal zone of the Neva Bay with the snail *Arianta arbustorum* // Theoretical and Applied Ecology. 2022. No. 3. P. 75–81 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-3-075-081

8. Mendoza-Carranza M., Sepúlveda-Lozada A., Dias-Ferreira C., Geissen V. Distribution and bioconcentration of heavy metals in a tropical aquatic food web: A case study of a tropical estuarine lagoon in SE Mexico // *Environmental Pollution*. 2016. V. 210. P. 155–165. doi: 10.1016/j.envpol.2015.12.014
9. Polyak Y.M., Berezina N.A., Polev D.E., Sharov A.N. The state of the intestinal bacterial community in mollusks for assessing habitat pollution in the Gulf of Finland (Baltic Sea) // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2022. V. 278. Article No. 108095. doi: 10.1016/j.eess.2022.108095
10. Turja R., Lehtonen K.K., Höher N., Snoeijs P., Baršienė J., Butrimavičiūtė L., Kuznetsova T., Kholodkevich S.V., Devier M.H., Budzinski H. A multibiomarker approach to the assessment of pollution impacts in two Baltic Sea coastal areas in Sweden using caged mussels (*Mytilus trossulus*) // *The Science of the Total Environment*. 2014. V. 473-474. P. 398–409. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.038
11. Kuznetsova T., Kholodkevich S. Comparative assessment of surface water quality through evaluation of physiological state of bioindicator species: searching a new biomarkers // *Proceedings 4th Mediterranean Conference on Embedded Computing*. Budva, Montenegro, 14–18 June, 2015. P. 339–344. doi: 10.1109/MECO.2015.7181938
12. Kuznetsova T.V., Kholodkevich S.V., Manvelova A.B., Frumin G.T. Some problems and approaches for their solution in searching reference sites and reference values in assessing the ecological state of aquatoria in the Eastern Gulf of Finland // *Regional'naya ekologiya*. 2019. No. 3 (57). P. 102–114 (in Russian). doi: 10.30694/1026-5600-2019-3-102-114
13. Komendantov A.Yu., Khlebovich V.V., Aladin N.V. Features of osmotic and ionic regulation of bivalve mollusks depending on environmental factors // *Ecology*. 1985. No. 5. P. 39–46 (in Russian).
14. Yearbook of surface water quality by hydrochemical indicators in the territory of the activity of the North-Western UGMS Federal State Budgetary Institution (St. Petersburg, Leningrad, Novgorod, Pskov Regions and the Republic of Karelia) 2018. Sankt-Peterburg: Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethnoe uchrezhdenie "Severo-Zapadnoe upravlenie po gidrometeorologii i monitoringu okruzhayushchei sredy", 2019. 504 p. (in Russian).
15. Yearbook of surface water quality by hydrochemical indicators in the territory of the activity of the North-Western UGMS Federal State Budgetary Institution (St. Petersburg, Leningrad, Novgorod, Pskov Regions and the Republic of Karelia) 2019. Sankt-Peterburg: Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethnoe uchrezhdenie "Severo-Zapadnoe upravlenie po gidrometeorologii i monitoringu okruzhayushchei sredy", 2020. 569 p. (in Russian).
16. Yearbook of surface water quality by hydrochemical indicators in the territory of the activity of the North-Western UGMS Federal State Budgetary Institution (St. Petersburg, Leningrad, Novgorod, Pskov Regions and the Republic of Karelia) 2020. Sankt-Peterburg: Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethnoe uchrezhdenie "Severo-Zapadnoe upravlenie po gidrometeorologii i monitoringu okruzhayushchei sredy", 2021. 746 p. (in Russian).
17. Levit R.L., Shigaeva T.D., Kudryavtseva V.A. Heavy metals in macrozoobenthos and sediments of the coastal zone of the Eastern Gulf of Finland // *Russian Journal of General Chemistry*. 2020. V. 90. No. 13. P. 2700–2707. doi: 10.1134/S1070363220130265
18. Moiseenko T.I. Bioavailability and ecotoxicity of metals in aquatic systems: critical levels of pollution // *Geohimia*. 2019. V. 64. No. 7. P. 675–688 (in Russian). doi: 10.31857/S0016-7525647675-688
19. Zarykhta V.V., Zhang Z., Kholodkevich S.V., Kuznetsova T.V., Sharov A.N., Zhang Yu., Sun K., Lv M., Feng Y. Comprehensive assessments of ecological states of Songhua River using chemical analysis and bivalves as bioindicators // *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. V. 26. No. 32. P. 33341–33350. doi: 10.1007/s11356-019-06349-7
20. Polyak Yu.M., Demchuk A.S., Sharov A.N., Gubelit Yu.I., Berezina N.A. Hydrocarbon-oxidizing bacteria in the digestive system of fish as an indicator of coastal pollution // *Doklady Biological Sciences*. 2020. V. 491. No. 1. P. 71–74. doi: 10.1134/S001249662002009X

Оценка состояния почвенно-растительного покрова бассейна реки на основе данных дистанционного зондирования

© 2024. П. С. Шутов¹, эколог,

Т. А. Трифонова^{1,2}, д. б. н., зав. кафедрой, профессор,

Н. В. Мищенко¹, д. б. н., профессор,

¹Владимирский государственный университет

имени А. Г. и Н. Г. Столетовых,

600000, Россия, г. Владимир, ул. Горького, д. 87,

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12,

e-mail: pav.shutov59@mail.ru, natmich3@mail.ru, tatrifon@mail.ru

Целью данной работы явилось обобщение исследований, посвящённых оценке почвенно-растительного покрова речного бассейна на примере водосбора реки Клязьма с использованием дистанционных данных за 17-летний период. В работе применяли космические снимки с различным пространственным разрешением: данные аппаратуры MODIS/Terra+Aqua Land Cover Land Cover, «Landsat» ЕТМ+ и «Метеор». Оценка динамики структуры землепользования бассейна р. Клязьмы в целом, а также по отдельным ландшафтам за исследуемый период по данным MODIS показала, что тенденция к увеличению площади лесной растительности (прирост около 9%) и сокращению пахотных угодий и пастбищ является общей для большей части бассейна. Исключение составляет междуречье р. Лух, где отмечается уменьшение лесных земель и переход их в заболоченные территории. Показано, что различные ландшафты бассейна р. Клязьмы отличаются как скоростью, так и интенсивностью накопления органического вещества в виде выработки валовой и чистой первичной продукции и по-разному реагируют на климатические изменения и смену землепользования. Однако единая экосистема целого речного бассейна демонстрирует большую стабильность по сравнению с составляющими его ландшафтами. Дистанционные данные позволили установить, что глубокая долина р. Рпень (приток Клязьмы) формирует воздушный поток, выносящий атмосферное загрязнение из промышленной зоны г. Владимира.

Ключевые слова: бассейновый подход, дистанционное зондирование, структура землепользования, фитопродуктивность, экологический мониторинг.

Assessment of the soil and vegetation cover condition of the river basin based on remote sensing data

© 2024. P. S. Shutov¹ ORCID: 0000-0003-1835-2939²

T. A. Trifonova^{1,2} ORCID: 0000-0002-1628-9430² N. V. Mishchenko¹ ORCID: 0000-0002-3643-3129²

¹Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletov,

87, Gorkogo St., Vladimir, Russia, 600000,

²Lomonosov Moscow State University,

1, Leninskiye gory, Moscow, Russia, 119991,

e-mail: pav.shutov59@mail.ru, natmich3@mail.ru, tatrifon@mail.ru

The aim of this work was to summarize the studies devoted to the soil and vegetation cover assessment of the river basin on the example of the Klyazma River catchment using remote data for a 17-year period. The remote data from the MODIS/Terra+Aqua Land Cover Land Cover, Landsat ЕТМ+ and Meteor with different spatial resolutions were used in the work. The assessment of land use structure dynamics was carried out for the Klyazma River basin as a whole, as well as for individual landscapes. According to MODIS data there is a common trend towards an increase (about 9%) in the area of forest vegetation and a decrease in arable land and pastures for most of the basin. The exception is the interfluvium of the Luch River, where there is a decrease in forest lands and their transition to wetlands. Different landscapes of the Klyazma Rivers basin vary in both the rate and intensity of organic matter accumulation in the form of gross and net primary production as well as respond differently to climatic changes and land use change. However, the unified ecosystem of an entire river basin is more stable compared to its constituent landscapes. The remote sensing data allowed us to establish that the deep valley of the Rpen River (a tributary of the Klyazma River) forms an air flow that carries atmospheric pollution out of the Vladimir industrial zone.

Keywords: basin approach, remote sensing, land use structure, phytproductivity, ecological monitoring.

Важным аспектом оценки экологического состояния природно-антропогенных объектов всегда является вопрос определения территориальных единиц для проведения исследований. Основными типами геопространства в биосфере являются речные бассейны и природные зоны. Природные зоны могут по-разному трактоваться исследователями и не иметь чётких границ в связи с наличием переходных зон [4]. Водосборы имеют полужамкнутый способ организации с чётко выраженными границами. Ведущую системообразующую роль здесь играет речной сток, он формирует экосистему речного бассейна через распределение водных ресурсов, особенности рельефа и микроклимата, тем самым влияя на почвенный покров и растительность [2, 3].

Следовательно, речные бассейны можно принять за основные территориальные единицы, в границах которых целесообразно изучать продукционные процессы, а также их взаимосвязи с различными факторами. Фитопродуктивность принято считать важнейшей характеристикой устойчивости экосистем, играющей незаменимую роль в сохранении биоразнообразия. Материалы многозонального дистанционного зондирования Земли (ДЗЗ) получают всё большее применение для исследования почвенно-растительного покрова. Они дают возможность оперативно и объективно проводить экологический мониторинг и экстраполировать результаты полевых работ [4, 5].

Большую популярность приобретают модели, позволяющие оценить продуктивность экосистем по ряду индексов, рассчитываемых по дистанционным данным. К наиболее распространённым относятся NDVI – нормализованный разностный вегетационный индекс, EVI – усовершенствованный вегетационный индекс, LAI – индекс листовой поверхности, FPAR – индекс поглощённой фотосинтетической активной радиации. В настоящее время для изучения углеродного цикла, связанного с наземными экосистемами, всё чаще используются открытые глобальные данные MODIS о валовой первичной продуктивности – GPP [6–10].

Однако, несмотря на многочисленный ряд исследований, отсутствуют общепринятые подходы для оценки, анализа и прогноза биологической продуктивности экосистем. Хотя создана и активно используется обширная база данных биопродукционных характеристик экосистем, полученных наземными методами, их использование не всегда даёт сопоставимые результаты при проведении

сравнительных оценок различных ландшафтов на протяжении длительного времени [11, 12]. Кроме того, получение динамичных рядов данных наземными методами является очень трудоёмким. Использование дистанционных данных в этих случаях является предпочтительным и имеет много преимуществ [13, 14].

Обработка космических снимков позволяет проследить долговременные временные ряды различных характеристик почвенно-растительного покрова. В настоящее время набор дистанционных продуктов, предназначенных для этого, очень разнообразен и постоянно обновляется, он предоставляет исследователям обширную информацию [9], но возникает необходимость разработки подходов к их эколого-ландшафтной интерпретации и использованию. Следовательно, исследования характеристик почвенно-растительного компонента ландшафтов должны идти параллельно с разработкой методов использования данных ДЗЗ и выбором наиболее объективных и информативных дистанционных продуктов.

Целью данной работы явилось обобщение исследований, посвящённых оценке почвенно-растительного покрова речного бассейна на примере водосбора реки Клязьмы с использованием дистанционных данных за 17-летний период.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования явился крупный бассейн р. Клязьмы, занимающий площадь 42,5 тыс. км² и включающий в разных пропорциях территории 5 областей. Его описание дано в Экологическом атласе, в котором на основе бассейновой концепции собрана и проанализирована географическая, картографическая, экологическая и историко-ландшафтная информация для бассейна р. Клязьмы [15].

Для оценки состояния почвенно-растительного покрова были использованы следующие материалы и методы:

Векторизация речной сети и определение границ водоразделов проведены на основе цифровой модели рельефа (ЦМР).

Для оценки структуры землепользования бассейна р. Клязьмы использовали дистанционные материалы с различным пространственным разрешением.

Данные аппаратуры MODIS/Terra+ Aqua Land Cover Land Cover (HDF растры, пространственное разрешение 500 м), которые содержат классификацию типов земной поверх-

ности согласно Международной Геосферно-биосферной программы (10 классов), обработка осуществлялась в программе ARC GIS, модуль Spatial Analyst [16].

Система деградации земель «Trend.Earth» (модуль «Наземный покров», European Space Agency 2015, пространственное разрешение данных 300 м), реализованная по средствам свободной ГИС с открытым кодом – Quantum GIS [17].

«Landsat» ETM+, использованы 4 спектральных канала, пространственное разрешение 30 м (синий (0,45–0,52 мкм), зелёный (0,52–0,60 мкм), красный (0,63–0,69 мкм), ближний ИК (0,76–0,90 мкм)); «Метеор», аппаратура МСУ-Э, пространственное разрешение 45 м, 3 спектральных канала (зелёный (0,5–0,6 мкм), красный (0,6–0,7 мкм), ближний ИК – (0,8–0,9 мкм)). Обработка их осуществлялась в программе Erdas Imagine с использованием различных методов (например, на основе спектрально-отражательных характеристик объектов).

Вегетационные индексы рассчитывали с использованием следующих дистанционных данных: «Landsat» ETM+ (каналы: красный (0,63–0,69 мкм), ближний ИК (0,76–0,90 мкм)) и «Метеор», аппаратура МСУ-Э – применяли для определения NDVI; продукты MODIS/Terra+Aqua применяли для определения индексов LAI, FPAR и NDVI [19].

Фитопродуктивность экосистем оценивали в углеродных единицах с использованием продуктов Modis GPP/NPP.

Математическая обработка данных, двухфакторный дисперсионный анализ ANOVA произведены с использованием Microsoft Excel и STATISTICA 10.

Результаты и обсуждение

Анализ структуры землепользования.

Структуру землепользования малых речных бассейнов р. Клязьмы анализировали за различные временные периоды с использованием дистанционных данных «Landsat» ETM+. Для идентификации природно-антропогенных объектов применяли анализ спектральных кривых отражений, проводили анализ преобразований спектральных яркостей.

Оценка динамики структуры землепользования бассейна р. Клязьмы в целом, а также по отдельным ландшафтам за период с 2001 по 2017 гг. по данным MODIS выявила тенденцию к росту площадей, занятых лесной растительностью (прирост около 9%), и уменьшению

доли пахотных угодий и пастбищ (рис. 1). Указанные тренды характерны для основной части бассейна. Исключение составляет междуречье р. Лух, здесь происходит рост заболоченных территорий и сокращаются площади лесов. Наиболее устойчивой является структура земельных угодий в Мещерской провинции, где почти 90% территории занято лесами, и их площади изменились незначительно. Динамика зарастания пахотных угодий, расположенных на серых лесных и дерново-слабо- и среднеподзолистых почвах различается.

Применение вегетационных индексов.

Различные вегетационные индексы, которые определяются по дистанционным данным (NDVI, LAI, FPAR) были применены для комплексного анализа почвенно-растительного покрова [18, 19]. Вегетационные индексы являются как самостоятельными характеристиками свойств природно-антропогенных объектов, так и могут входить в состав комплексных параметров, определяющих почвенно-продукционный потенциал экосистемы [18].

Расчёт NDVI для каждого пиксела изображения бассейна р. Клязьмы, полученного со спутника «Метеор», дал возможность выполнить анализ состояния почвенно-растительного покрова, косвенно оценить фитопродуктивность и выделить участки с растительностью в угнетённом состоянии или лишённые растительного покрова. Анализ NDVI отдельных малых речных бассейнов и их угодий (данные «Landsat» ETM+) даёт возможность проводить сравнительные оценки, анализировать годовую и сезонную динамику состояния растительности. Например, были сопоставлены значения NDVI разных типов растительности на экстраординарных серых лесных почвах бассейна р. Колоши, находящихся в зоне дерново-подзолистых почв со значениями NDVI для растительности зоны серых лесных почв, расположенной южнее.

Показатели NDVI в бассейне р. Колоши оказались выше как по сравнению с соседними бассейнами с типичными для территории дерново-подзолистыми почвами, так и по сравнению с зоной серых лесных почв, где их продукционный потенциал ограничен недостатком влаги. В результате можно сделать заключение, что состояние растительности и её продуктивность в ареале одной почвенно-экологической зоны со сходными климатическими характеристиками определяется в основном почвенным плодородием. В разных почвенно-экологических зонах решающее влияние на фитопродуктивность оказывают

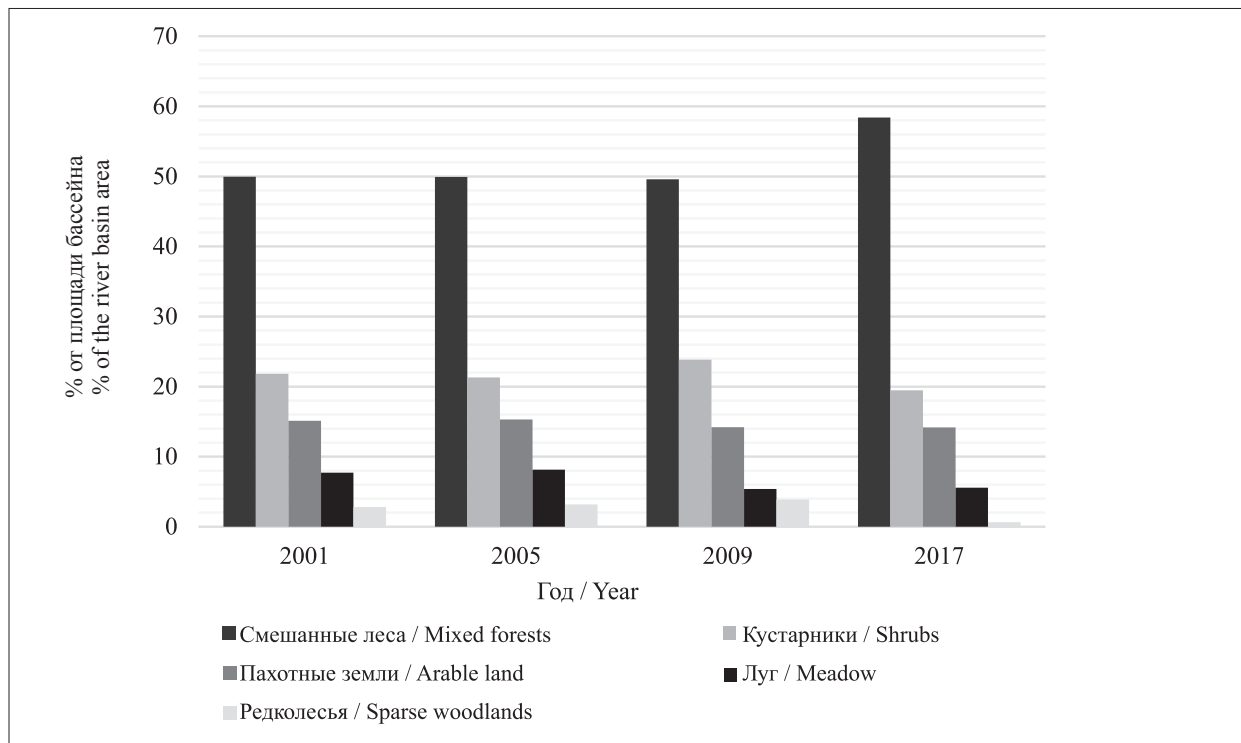


Рис. 1. Динамика землепользования в бассейне р. Клязьмы по материалам MODIS, в %
 Fig. 1. Land use dynamics in the Klyazma River basin according to MODIS data, in %

климатические параметры. В связи с этим, продукционный потенциал плодородных серых лесных почв может быть снижен, например, по причине недостаточного увлажнения.

Оценка динамики листового индекса LAI в бассейне р. Клязьмы (2005–2017 гг.) показала, что в 2006 и 2014 гг. в Окско-Цнинской и Мещерской провинциях были самые высокие его значения, что соответствует максимальному продукционному потенциалу. В 2013 г. состояние растительности ухудшилось по всему водосбору. Сравнение климатических характеристик с индексами LAI и FPAR показало, что высокие значения индексов, характеризующих состояние растительности, наблюдаются в годы со средним и невысоким количеством осадков весной и летом, а сумма биологически активных температур не оказала существенного воздействия на их динамику.

По результатам измерений вегетационных индексов для ландшафтных провинций бассейна р. Клязьмы были разработаны рекомендации по использованию ключевых участков, апробация которых подтвердила их репрезентативность.

Для мониторинга состояния растительности внутри ландшафтных провинций рекомендовано использовать ключевые участки. Апробация участков с использованием веге-

тационных индексов показала их репрезентативность.

Оценка почвенно-продукционного потенциала. Почвенно-продукционный потенциал – это способность природных и природно-антропогенных объектов воспроизводить фитомассу в определённых почвенных и биоклиматических условиях. Разработаны методики его оценки, как по наземным данным, так и с применением дистанционных материалов. Материалы космической съёмки дают ряд преимуществ в его оценке, поскольку позволяют проводить анализ данного показателя для любых территориальных единиц, в том числе и для речных бассейнов, они обеспечивают высокую оперативность, актуальность и достоверность. В настоящее время идёт совершенствование подходов к использованию материалов ДЗЗ для оценки почвенно-продукционного потенциала.

В качестве дистанционно определяемого показателя, который можно использовать для мониторинга почвенно-продукционного потенциала, применён NDVI. Данный вегетационный индекс позволил оценить проективное покрытие растительностью и активность фитопродукционных процессов на территориях, отличающихся особенностями почвенного покрова. Однако, при анализе NDVI необходимо учитывать, что в ареалах

с разреженной растительностью на него оказывает влияние и подстилающая поверхность, в частности, цвет почвы [20, 21]. Почвенный покров также влияет на NDVI опосредовано, через состояние растений. Следовательно, вегетационный индекс NDVI, реагирующий на изменение состояния растительности и почв, можно использовать для мониторинга динамики почвенно-продукционного потенциала и его пространственной изменчивости.

По дистанционным данным были определены показатели NDVI земельных угодий малых речных бассейнов рек Колоши, Шерны, Киржача, Пекши, относящихся к водосбору р. Клязьмы. Значения NDVI всех угодий выше в бассейне р. Колоши, что соответствует наиболее плодородным серым лесным почвам. Оценка почвенно-продукционного потенциала наземными методами также показала его максимальную величину в бассейне р. Колоши. Значительно ниже по всем показателям почвенно-продукционный потенциал бассейна р. Шерны, где основу почвенного покрова составляют дерново-подзолистые почвы.

Дистанционно определяемый индекс поглощённой растительностью при фотосинтезе радиации (FPAR) был использован как один из параметров интегрального показателя почвенно-продукционного потенциала, включающий также следующие характеристики: сумму биологически активных температур, количество осадков и запас гумуса. С применением таким образом рассчитанного почвенно-продукционного потенциала было проведено сравнение бассейна р. Клязьмы с несколькими речными бассейнами, расположенными в различных природно-климатических зонах (реки Мезень, Онега, Сал, Самара, Воронеж). В результате был сделан вывод о том, что самые благоприятные условия для накопления фитомассы сложились на территории водосбора р. Клязьмы. Величина индекса LAI здесь повышалась с 2005 по 2015 гг., индекс динамики был больше единицы, что соответствует росту фитопродуктивности [18].

Исследование фитопропродуктивности. Изучены продукционные процессы в бассейне р. Клязьмы за период с 2000 по 2015 гг. по данным Modis GPP/NPP (в углеродных единицах – г С/м²): валовая первичная продукция (Gross Primary Productivity, GPP), чистая первичная продукция (Net Primary Productivity, NPP) (рис. 2).

Математическая обработка данных, реализованная методом двухфакторного

дисперсионного анализа ANOVA, позволила установить, что динамика фитопродуктивности ландшафтов не зависит от исходных значений параметров их продуктивности и от структуры земельных угодий, а определяется только временным фактором. В результате ход кривых, отражающих изменение валовой и чистой продуктивности по годам на различных участках, совпадают, хотя их абсолютные значения отличаются.

Показано, что различные ландшафты бассейна р. Клязьмы отличаются как скоростью, так и интенсивностью накопления органического вещества в виде выработки валовой и чистой первичной продукции и по-разному реагируют на климатические изменения и смену землепользования. Однако единая экосистема целого речного бассейна демонстрирует большую стабильность по сравнению с составляющими его ландшафтами.

Выявление ареалов распространения загрязняющих веществ. Дистанционные данные позволили установить, что глубокая долина р. Рпень (приток Клязьмы) формирует воздушный поток, выносящий атмосферное загрязнение из промышленной зоны г. Владимира. Также с использованием индекса NDVI выделены зоны угнетённого состояния растений в городе.

С целью изучения антропогенного загрязнения р. Клязьмы вблизи г. Коврова Владимирской области выявлены предполагаемые ареалы распространения загрязняющих веществ методом дистанционного зондирования с использованием автоматизированного дешифрирования с обучением по эталонам. Наличие в данных ареалах загрязнений было подтверждено анализом донных отложений на содержание Fe, Cr, Zn, Mn, Cu, Ni, Pb и изучено накопление этих элементов в рыбах и двусторчатых моллюсках [23].

Заключение

В работе представлено обобщение исследований, посвящённых оценке почвенно-растительного покрова речного бассейна на примере водосбора р. Клязьмы с использованием данных ДЗЗ за 17-летний период. Оценка динамики структуры землепользования бассейна р. Клязьмы в целом, а также по отдельным ландшафтам показала, что тенденция к увеличению площади лесной растительности (прирост около 9%) и сокращение пахотных угодий и пастбищ является общей закономерностью для основной части

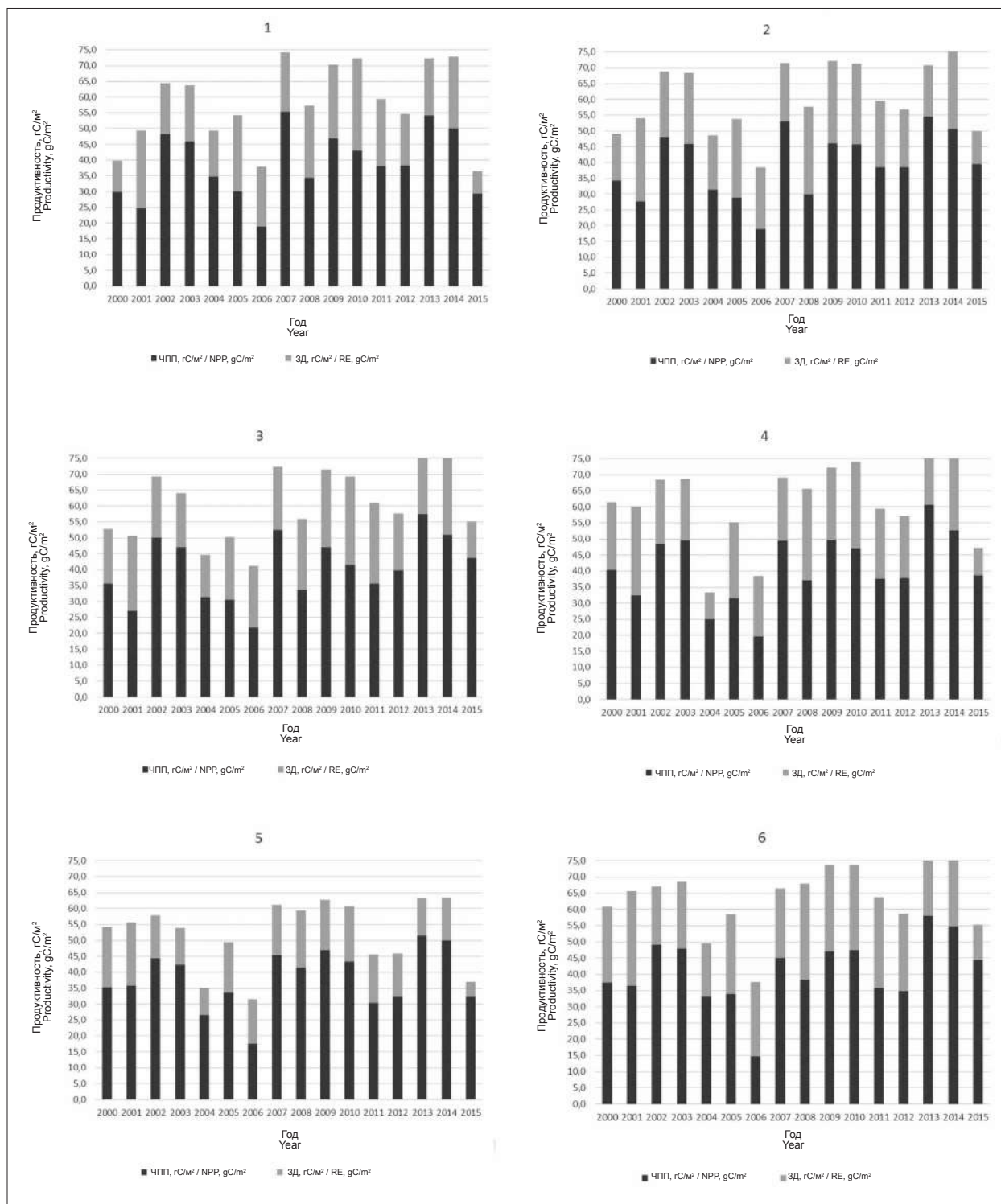


Рис. 2. Графическое распределение чистой первичной продуктивности (ЧПП) и затрат на дыхание (ЗД) в динамике за 15 лет в ландшафтах бассейна р. Клязьмы: Клинско-Дмитровская гряда (1), Владимирское ополие (2), Мещера (3), Нерльско-Клязьминская низина (4), Нижне-Лухский участок (5), Гороховецкий отрог (6)

Fig. 2. Graphical distribution of gross net productivity (NPP) and respiration costs (RE) in dynamics over 15 years in the landscapes of the Klyazma River basin: Klintsko-Dmitrovskaya Ridge (1), Vladimirskoe Opolje (2), Meshchera (3), Nerlsko-Klyazminskaya Lowlands (4), Nizhne-Lukhsky site (5), Gorokhovetsky Spur (6)

бассейна. Исключение составляет междуречье р. Лух, где отмечается уменьшение площадей лесных земель и переход их в заболоченные территории. Установлено, что различные ландшафты бассейна р. Клязьмы отличаются как скоростью, так и интенсивностью накопления органического вещества в виде выработки валовой и чистой первичной продукции и по-разному реагируют на климатические изменения и смену землепользования. Однако единая экосистема целого речного бассейна демонстрирует большую стабильность по сравнению с составляющими его ландшафтами. Дистанционные данные позволили установить, что глубокая долина р. Рпень (приток Клязьмы) формирует воздушный поток, выносящий атмосферное загрязнение из промышленной зоны г. Владимира. Также с использованием индекса NDVI выделены зоны угнетённого состояния растений в городе.

Таким образом, данные ДЗЗ, которые были использованы как самостоятельно, так и в комплексе с другими методами (полевыми, химическими, методами математического моделирования) позволили оперативно и достоверно провести мониторинг состояния почвенно-растительного покрова бассейна р. Клязьмы. В дальнейших исследованиях необходимо актуализировать имеющуюся информацию, а также совершенствовать методологию дистанционных исследований состояния объектов окружающей среды.

Исследование выполнено за счёт регионального гранта Российского научного фонда № 22-27-20127, <https://rscf.ru/project/22-27-20127/> и Владимирской области.

Литература

1. Трифонова Т.А. Развитие бассейнового подхода в почвенных и экологических исследованиях // Почвоведение. 2005. № 9. С. 1054–1061.
2. Корытный Л.М. Бассейновая концепция в природопользовании. Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2001. 163 с.
3. Добровольский Г.В. Почвы речных пойм центра Русской равнины. М.: МГУ, 2005. 293 с.
4. Тишков А.А., Белоновская Е.А., Кренке А.Н., Титова С.В., Царевская Н.Г. Изменения биологической продуктивности наземных экосистем российской Арктики в XXI в. // Арктика: экология и экономика. 2021. Т. 11. № 1. С. 30–41. doi: 10.25283/2223-4594-2021-1-30-41
5. Золотокрылин А.Н., Титкова Т.Б., Уланова С.С., Федорова Н.Л. Наземные и спутниковые исследования продуктивности пастбищ республики Калмыкии с различной степенью деградации растительных сообществ // Аридные экосистемы. 2013. Т. 19. № 4 (57). С. 31–39.
6. Hashimoto H., Wang W., Milesi C., White M.A., Ganguly S., Gamo M., Hirata R., Myneni R.B., Nemani R.R. Exploring simple algorithms for estimating gross primary production in forested areas from satellite data // Remote Sens. 2012. No. 4. P. 303–326. doi: 10.3390/rs4010303
7. Chen Y., Shen W., Gao S., Zhang K., Wang J., Huang N. Estimating deciduous broadleaf forest gross primary productivity by remote sensing data using a random forest regression model // Journal of Applied Remote Sensing. 2019. V. 13. No. 3. Article No. 038502. doi: 10.1117/1.JRS.13.038502
8. Zhang M., Zeng Y. Net primary production estimation by using fusion remote sensing data with high spatial and temporal resolution // National Remote Sensing Bulletin. 2018. V. 22. No. 1. P. 143–152. doi: 10.11834/jrs.20186499
9. Robinson N.P., Allred B.W., Smith W.K., Jones M.O., Moreno A., Erickson T.A., Naugle D.E., Running S.W. Terrestrial primary production for the conterminous United States derived from Landsat 30 m and MODIS 250 m // Remote Sensing in Ecology and Conservation. 2018. V. 4. No. 3. P. 264–280. doi: 10.1002/rse2.74
10. Varghese R., Behera M.D. Annual and seasonal variations in gross primary productivity across the agroclimatic regions in India // Environmental Monitoring and Assessment. 2019. V. 191. Article No. 631. doi: 10.1007/s10661-019-7796-2
11. Dedeoğlu M., Başayığıt L., Yüksel M., Kaya F. Assessment of the vegetation indices on Sentinel-2A images for predicting the soil productivity potential in Bursa, Turkey // Environmental Monitoring and Assessment. 2020. V. 192. Article No. 16. doi: 10.1007/s10661-019-7989-8
12. Prince S.D. Challenges for remote sensing of the Sustainable Development Goal SDG 15.3.1 productivity indicator // Remote Sensing of Environment. 2019. V. 234. Article No. 111428. doi: 10.1016/j.rse.2019.111428
13. Sun B., Li Z., Gao W., Zhang Y., Gao Z., Song Z., Qin P., Tian X. Identification and assessment of the factors driving vegetation degradation/regeneration in drylands using synthetic high spatiotemporal remote sensing Data – a case study in Zhenglanqi, Inner Mongolia, China // Ecological Indicators. 2019. V. 107. Article No. 105614. doi: 10.1016/j.ecolind.2019.105614
14. Wang M.M., He G.J., Ishwaran N., Hong T.H., Bell A., Zhang Z.M., Wang G.Z., Wang M. Monitoring vegetation dynamics in East Rennell Island World Heritage Site using multi-sensor and multi-temporal remote sensing data // International Journal of Digital Earth. 2020. V. 13. No. 3. P. 393–409. doi: 10.1080/17538947.2018.1523955
15. Экологический атлас бассейна реки Клязьмы: Человек в окружающей среде / Под ред. Т.А. Трифоновой. Владимир: Изд-во ВлГУ, 2018. 312 с.

16. Friedl M., Sulla-Menashe D. MCD12C1 MODIS/Terra+ Aqua Land Cover Type Yearly L3 Global 0.05Deg CMG V006. 2015, distributed by NASA EOSDIS Land Processes DAAC [Электронный ресурс] <https://lpdaac.usgs.gov/products/mcd12c1v006/> (Дата обращения: 10.05.2023). doi: 10.5067/MODIS/MCD12C1.006

17. Trends. Earth. Conservation International [Электронный ресурс] <http://trends.earth>. 2018. (Дата обращения: 01.12.2021).

18. Mishchenko N.V., Trifonova T.A., Kareva M.M. Assessment of the state of vegetation and soils on the basis of remote sensing data // Moscow University Soil Science Bulletin. 2008. V. 63. P. 109–114. doi: 10.3103/S0147687408030034

19. Trifonova T.A., Mishchenko N.V., Petrosyan J.D. Dynamics of soil-productive potential of river basin ecosystems functioning in different climatic conditions assessed basing on remote sensing data // Eurasian Soil Science. 2020. V. 53. P. 155–165. doi: 10.1134/S1064229320020131

20. Дистанционное зондирование: количественный подход / Под ред. Ф.Х. Свейна, Ш.М. Дейвиса. М.: Недра, 1983. 416 с.

21. Коношкова М.В., Вышивкин А.А. Связь изображения на космических снимках Quickbird с растительностью, почвами и их засоленностью (Северный Прикаспий, район Джаныбекского стационара РАН) // Поволжский экологический журнал. 2009. № 1. С. 35–46.

22. Trifonova T.A., Mishchenko N.V. Assessment the soil-productive potential within river basins by remotely sensed data // Geography and Natural Resources. 2016. V. 37. No. 3. P. 192–199. doi: 10.1134/S1875372816030021

23. Трифонова Т.А., Амелин В.Г., Гришина Е.П., Тихомиров А.Л., Мищенко Н.В. Биомониторинг реки Клязьма с использованием космической фотоинформации // Мониторинг. Безопасность жизнедеятельности. 1997. № 1. С. 22–24.

References

1. Trifonova T.A. Development of a basin approach in pedological and ecological studies // Pochvovedenie. 2005. No. 9. P. 1054–1061 (in Russian).

2. Korytny L.M. Basin concept in nature management. Irkutsk: Publishing house of the Institute of Geography SB RAS, 2001. 163 p. (in Russian).

3. Dobrovolsky G.V. Soils of river floodplains of the center of the Russian plain. Moskva: MSU, 2005. 293 p. (in Russian).

4. Tishkov A.A., Belonovskaya E.A., Krenke A.N., Titova S.V., Tsarevskaya N.G. Changes in biological productivity of the Russian Arctic land ecosystems of in the 21st century // Arctic: ecology and economics. 2021. V. 11. No. 1. P. 30–41 (in Russian). doi: 10.25283/2223-4594-2021-1-30-41

5. Zolotokrylin A.N., Titkova T.B., Ulanova S.S., Fedorova N.L. Terrestrial and satellite investigations of pasture productivity of Kalmykia with different degree

of vegetation degradation // Aridnye ekosistemy. 2013. V. 19. No. 4 (57). P. 31–39 (in Russian).

6. Hashimoto H., Wang W., Milesi C., White M.A., Ganguly S., Gamo M., Hirata R., Myneni R.B., Nemani R.R. Exploring simple algorithms for estimating gross primary production in forested areas from satellite data // Remote Sens. 2012. No. 4. P. 303–326. doi: 10.3390/rs4010303

7. Chen Y., Shen W., Gao S., Zhang K., Wang J., Huang N. Estimating deciduous broadleaf forest gross primary productivity by remote sensing data using a random forest regression model // Journal of Applied Remote Sensing. 2019. V. 13. No. 3. Article No. 038502. doi: 10.1117/1.JRS.13.038502

8. Zhang M., Zeng Y. Net primary production estimation by using fusion remote sensing data with high spatial and temporal resolution // National Remote Sensing Bulletin. 2018. V. 22. No. 1. P. 143–152. doi: 10.11834/jrs.20186499

9. Robinson N.P., Allred B.W., Smith W.K., Jones M.O., Moreno A., Erickson T.A., Naugle D.E., Running S.W. Terrestrial primary production for the conterminous United States derived from Landsat 30 m and MODIS 250 m // Remote Sensing in Ecology and Conservation. 2018. V. 4. No. 3. P. 264–280. doi: 10.1002/rse.274

10. Varghese R., Behera M.D. Annual and seasonal variations in gross primary productivity across the agroclimatic regions in India // Environmental Monitoring and Assessment. 2019. V. 191. No. 4. P. 1–19. doi: 10.1007/s10661-019-7796-2

11. Dedeoğlu M., Başayığit L., Yüksel M., Kaya F. Assessment of the vegetation indices on Sentinel-2A images for predicting the soil productivity potential in Bursa, Turkey // Environmental Monitoring and Assessment. 2020. V. 192. Article No. 16. doi: 10.1007/s10661-019-7989-8

12. Prince S.D. Challenges for remote sensing of the Sustainable Development Goal SDG 15.3.1 productivity indicator // Remote Sensing of Environment. 2019. V. 234. Article No. 111428 doi: 10.1016/j.rse.2019.111428

13. Sun B., Li Z., Gao W., Zhang Y., Gao Z., Song Z., Qin P., Tian X. Identification and assessment of the factors driving vegetation degradation/regeneration in drylands using synthetic high spatiotemporal remote sensing Data – a case study in Zhenglanqi, Inner Mongolia, China // Ecological Indicators. 2019. V. 107. Article No. 105614. doi: 10.1016/j.ecolind.2019.105614

14. Wang M.M., He G.J., Ishwaran N., Hong T.H., Bell A., Zhang Z.M., Wang G.Z., Wang M. Monitoring vegetation dynamics in East Rennell Island World Heritage Site using multi-sensor and multi-temporal remote sensing data // International Journal of Digital Earth. 2020. V. 13. No. 3. P. 393–409. doi: 10.1080/17538947.2018.1523955

15. Ecological atlas of the Klyazma River basin: Man in the environment / Ed. T.A. Trifonova. Vladimir: Volga Publishing House, 2018. 312 p. (in Russian).

16. Friedl M., Sulla-Menashe D. MCD12C1 MODIS/Terra+Aqua Land Cover Type Yearly L3 Global 0.05Deg CMG V006. 2015, distributed by NASA EOSDIS Land Processes DAAC [Internet resource] <https://lpdaac.usgs.gov/products/mcd12c1v006/> (Accessed: 10.05.2023). doi: 10.5067/MODIS/MCD12C1.006
17. Trends. Earth. Conservation International [Internet resource] <http://trends.earth>. 2018. (Accessed: 01.12.2021).
18. Mishchenko N.V., Trifonova T.A., Kareva M.M. Assessment of the state of vegetation and soils on the basis of remote sensing data // Moscow University Soil Science Bulletin. 2008. V. 63. P. 109–114. doi: 10.3103/S0147687408030034
19. Trifonova T.A., Mishchenko N.V., Petrosyan J.D. Dynamics of soil-productive potential of river basin ecosystems functioning in different climatic conditions assessed basing on remote sensing data // Eurasian Soil Science. 2020. V. 53. P. 155–165. doi: 10.1134/S1064229320020131
20. Remote sensing: the quantitative approach / Eds. F.H. Svein, S.M. Davis. Moskva: Nedra, 1983. 416 p. (in Russian).
21. Konyushkova M.V., Vyshivkin A.A. The connection of images on Quickbird satellite images with vegetation, soils and their salinity (Northern Caspian, the area of the Janybek hospital of the Russian Academy of Sciences) // Povolzhskiy Journal of Ecology. 2009. No. 1. P. 35–46 (in Russian).
22. Trifonova T.A., Mishchenko N.V. Assessment the soil-productive potential within river basins by remotely sensed data // Geography and Natural Resources. 2016. V. 37. No. 3. P. 192–199. doi: 10.1134/S1875372816030021
23. Trifonova T.A., Amelin V.G., Grishina E.P., Tikhomirov A.L., Mishchenko N.V. Biomonitoring of the Klyazma River using space photo information // Monitoring. Bezopasnost zhiznedeyatelnosti. 1997. No. 1. P. 22–24 (in Russian).

**Мониторинг почв в районе предприятий по утилизации
опасных промышленных отходов**

© 2024. Е. В. Дабах¹, к. б. н., с. н. с.,
Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., профессор, зав. лабораторией, г. н. с.,
Г. Я. Кантор^{1,2}, к. т. н., с. н. с., А. С. Тимонов^{1,2}, ведущий инженер,
Е. А. Домнина^{1,2}, к. б. н., с. н. с., доцент,
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

В статье даны предложения по организации и проведению мониторинга почв в окрестностях создаваемого в Кировской области предприятия по утилизации отходов I и II классов опасности (Экотехнопарк «Мирный») на базе бывшего объекта уничтожения химического оружия. Предложен перечень контролируемых в почвах показателей, составленный на основе сведений о составе выбросов, требований нормативных документов, результатов проведения инженерно-экологических изысканий и оценки воздействия на окружающую среду. Рекомендована сеть мониторинга почв, включающая 14 площадок, заложенных в разных биоценозах в соответствии с розой ветров и особенностями рельефа местности, которая согласована с сетью мониторинга воздуха и растительности. Разработанный регламент мониторинга предусматривает разную частоту отбора и анализа почвенных образцов на различные показатели в зависимости от технологического процесса, состава выбросов на каждой его стадии, и, кроме того, предусматривает обследование почв непосредственно перед началом работы объекта. Это обследование позволит оценить природно-антропогенный фон и в последующем оценить уровень воздействия на окружающую среду по аккумулятивной тенденции в содержании загрязняющих веществ. Такой подход представляется актуальным при высокой сложности почвенного покрова, удалённости заповедных территорий, строительстве объекта на ранее освоенных территориях, противоречивых и неполных сведениях о региональном фоне.

Ключевые слова: мониторинг почв, загрязнение, показатели свойств почв, сеть мониторинга.

**Soil monitoring in the area of hazardous
industrial waste disposal facilities**

© 2024. 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,
E. A. Domnina^{1,2} ORCID: 0000-0002-5063-8606

¹Institute of Biology of the Komi Scientific Center
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

The article provides proposals for organizing and conducting soil monitoring in the vicinity of the enterprise for recycling waste of I and II hazard class. Ecotechnopark "Mirny" is organized in the Kirov region on the basis of the former chemical weapons destruction facility. We propose a list of indicators, controlled in soils, based on information on the composition of emissions, requirements of regulatory documents, results of engineering and environmental surveys and environmental impact assessments. A soil monitoring network was recommended, including 14 sites located in different biocenoses in accordance with the wind rose and terrain features, which is coordinated with the air and vegetation monitoring network. The developed monitoring regulations provide for different frequency of soil sampling

and analysis for various indicators depending on the technological process, composition of emissions at each stage, and provides for soil survey immediately before the start of operation of the facility. This survey will allow us to assess the natural-anthropogenic background and subsequently assess the level of environmental impact by accumulative trend in the content of pollutants. This approach seems relevant in a high soil cover complexity, remoteness of protected areas, construction of the object on previously developed territories, and contradictory and incomplete information about the regional background. Annually soil sampling from the upper layers of soil seems advisable. If contamination of the upper horizon is detected, soil samples from the underlying layers should be analyzed to determine the depth of contamination. It is especially important when groundwater is close to the ground.

Keywords: soil monitoring, pollution, indicators of soil properties, monitoring network.

Мониторинг почв является неотъемлемой частью экологического мониторинга. Мониторинг – это система наблюдений, оценки и прогноза состояния природной среды, не включающая управление качеством окружающей среды [1]. Почвенный мониторинг направлен на выявление антропогенных изменений почв, которые могут в конечном итоге нанести вред здоровью человека или состоянию экосистемы [2].

В Кировской области, согласно Постановлению Правительства РФ от 30 апреля 2019 г. «Об осуществлении бюджетных инвестиций за счет средств федерального бюджета в объекты федерального строительства в рамках федерального проекта «Инфраструктура для обращения с отходами I-II классов опасности», планируется разместить производственно-технический комплекс (Экотехнопарк «Мирный») по переработке отходов на территории бывшего объекта хранения и уничтожения химического оружия (ОХУХО) «Марадыковский» в пос. Мирный Оричевского района [3]. Многолетнее существование опасного химического объекта с развитой инфраструктурой оказало воздействие на природный комплекс в целом, почвенный покров и почвы в частности. В связи с этим при организации системы мониторинга в районе деятельности производственно-технического комплекса (ПТК) необходимо учитывать как природные особенности территории, так и её состояние до начала функционирования объекта.

Мониторинг почв должен базироваться на информации об источниках загрязнения – выбросах и стоках. На предприятии планируется создать замкнутую систему оборотного водоснабжения, соответственно, загрязнение почв возможно в основном лишь за счёт оседания выбросов загрязняющих веществ от различных источников (стационарных, подвижных) на поверхности почвы. Нарушение почвенного покрова возможно вследствие создания инфраструктуры (дорог, коммуникаций), строительства новых зданий и сооружений. Подходы, методы мониторинга атмосферного

воздуха на территории Экотехнопарка «Мирный» представлены в работе [4].

Цель настоящей работы – разработка системы мониторинга почв как составной части комплексного экологического мониторинга ПТК, включающей обоснование показателей мониторинга почв, пунктов наблюдательной сети, согласованной с системой мониторинга атмосферного воздуха, регламента отбора проб и критериев оценки состояния почв в районе создаваемого Экотехнопарка «Мирный».

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются почвы в районе ПТК (Экотехнопарк «Мирный»), который планируется создать в центральной части Кировской области к западу-юго-западу от г. Кирова в Оричевском районе. Здесь простирается Средневятская низменность с преобладающими высотами ниже 150 м над уровнем моря, в пределах которой верхнепермские глины, алевролиты, песчаники, мергели, известняки перекрыты мощным слоем флювиогляциальных, древнеаллювиальных и аллювиальных четвертичных отложений [5]. Климат – континентального умеренного типа со среднегодовыми температурами 3,1 °С. Территория расположена в подзоне южной тайги, представленной ельниками-зеленомошниками и сосновыми борами. На основании анализа имеющихся фондовых материалов и по результатам полевого почвенного обследования, проведённого в рамках инженерно-экологических изысканий (ИЭИ) Экотехнопарка «Мирный», на территории в радиусе 2 км от проектируемого предприятия были выделены следующие типы почв: подзолы (в основном под хвойными лесами), дерново-подзолистые (на заброшенных пахотных землях), фрагментами дерново-карбонатные, дерново-глеевые (на выходах карбонатных пород), а также аллювиальные дерновые и болотные почвы (рис., см. цв. вкладку I). Такое многообразие почв обусловлено расположением объекта и его

Е. В. Дабах, Т. Я. Ашихмина, Г. Я. Кантор, А. С. Тимонов, Е. А. Домнина
«Мониторинг почв в районе предприятий по утилизации
опасных промышленных отходов». С. 82.

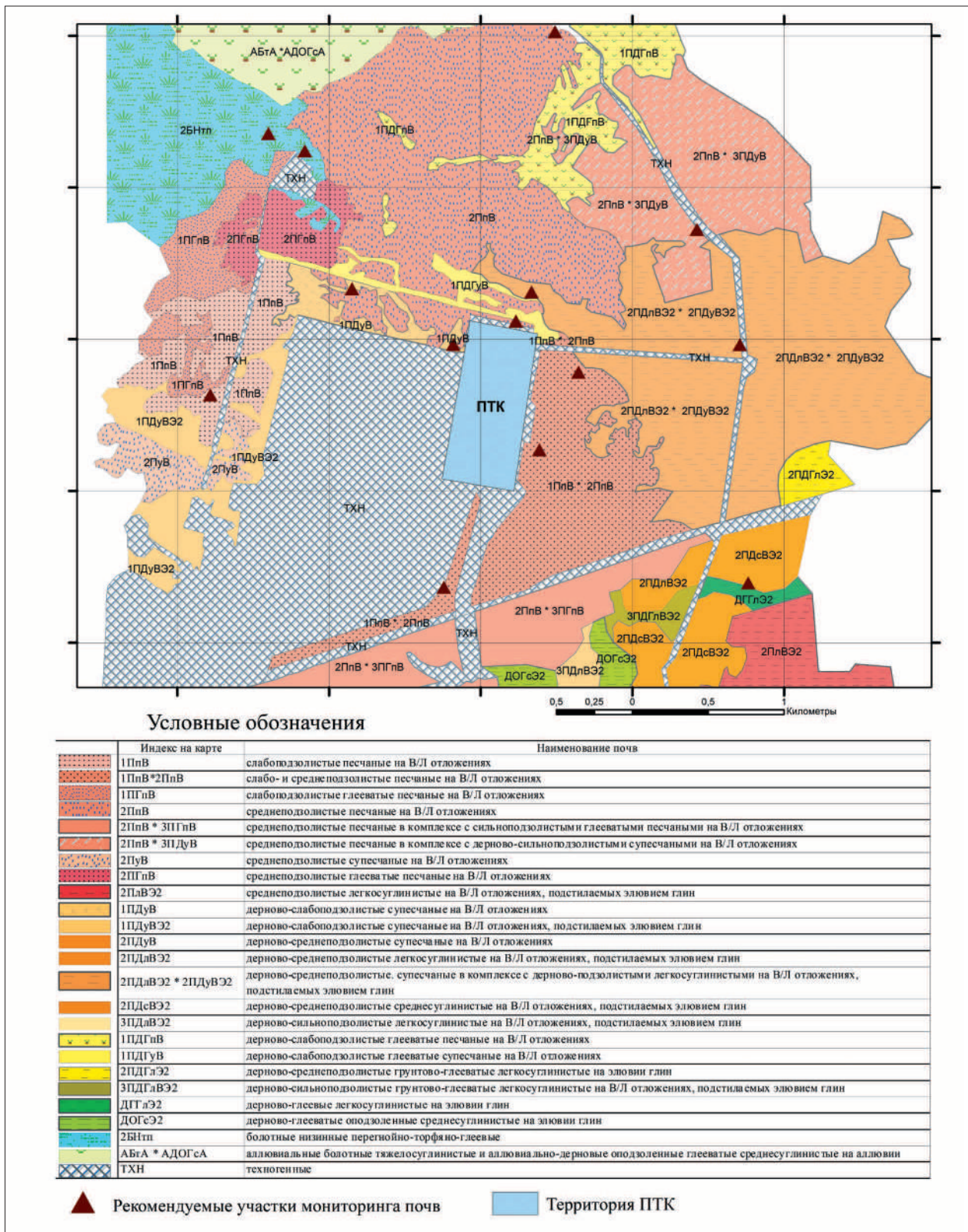


Рис. Почвенная карта-схема в районе размещения Экотехнопарка «Мирный»
Fig. Soil map-scheme in the area of the Mirny Ecotechnopark

санитарно-защитной зоны (СЗЗ) в пределах трёх типов ландшафтов: в восточной части – это пологоволнистая аккумулятивная водноледниковая равнина, в западной – долина р. Вятки с гривистыми и выровненными поймами, болотными массивами, нечётко выраженными террасами, и собственно техногенный ландшафт. Последний включает территорию, которая находится на 2-й надпойменной террасе и представляет собой приподнятые над естественным рельефом на 1,5–2,5 м за счёт насыпных грунтов (в основном песка) выровненные площади с многочисленными строениями и коммуникациями.

Результаты и обсуждение

Программа мониторинга почв Экотехнопарка «Мирный» должна включать перечень контролируемых веществ, сеть мониторинга и регламент отбора проб.

Перечень контролируемых в почвах показателей устанавливался на основе нормативных документов, информации о составе выбросов [6]. Он учитывает особенности технологического процесса на ПТК, а также состояние почв на данной территории после прекращения деятельности ОХУХО. Согласно ГОСТ 17.4.4.02-2017, «показатели, подлежащие контролю, выбирают из указанных в ГОСТ 17.4.2.01 и ГОСТ 17.4.2.02. В перечень определяемых в почвах химических элементов и соединений входят: тяжёлые металлы, мышьяк, фтор, бром, сера, аммоний, цианиды, фосфаты, ароматические соединения (бензол, толуол, ксилол, фенолы), полициклические углеводороды (бенз(а)пирен), хлорированные углеводороды (алифатические, полихлорбифенилы, полиароматические), хлорорганические и фосфорорганические соединения (пестициды), нефть и нефтепродукты, минеральные масла».

В перечень показателей химического загрязнения почв вокруг объекта должны быть включены показатели, выбранные из списка обязательных к определению в СЗЗ, а также связанные с характером выбросов предприятия. Таким образом, перечень включает химические элементы и вещества, характеризующие объект как источник загрязнения, и, кроме того, ряд показателей, указанных в ГОСТ 17.4.4.02-2017: ароматические углеводороды, цианиды, полихлорированные бифенилы (ПХБ) и диоксины (табл.). Такие показатели свойств почв, как рН (относится к обязательным для определения, учитывается при сравнении с ОДК элемента в почве по

СанПиН 1.2.3685-21), гранулометрический состав (определяется органолептически при отборе проб почвы и учитывается при сравнении с ОДК элемента в почве по СанПиН 1.2.3685-21), содержание органического вещества влияют на подвижность загрязняющих веществ и правильную оценку полученных данных. Если гранулометрический состав и содержание органического вещества – относительно стабильные показатели, то рН – более динамичный показатель, его изменение может быть результатом сезонной динамики, а также воздействия кислот или щелочей, содержащихся в выбросах от источников загрязнения.

Ртуть, медь, хром и другие тяжёлые металлы (ТМ) могут быть в составе выбросов при аварийных ситуациях или отступлениях от технологии. Металлы I–III классов опасности определяют для расчёта суммарного показателя химического загрязнения (Zc) по СанПиН 1.2.3685-21. В перечень включены подвижные соединения ТМ, нормируемые в почвах.

Диоксины образуются в результате неполного сгорания хлорсодержащих веществ, накапливаются в почве, и также периодически должны отслеживаться. Диоксины часто фиксируются в почвах вокруг горящих полигонов твёрдых бытовых отходов (ТБО), а изучение профилей распределения конгенов дибензофурана (ПХДД/Ф) позволяет вычленивать источники загрязнения (автотранспорт, ПХБ-содержащие технические жидкости и др.) [7].

Повышенное содержание мышьяка, фтора, серы, фосфора в почвах, связанное с бывшей деятельностью ОХУХО, отмечено в материалах ИЭИ и оценки воздействия на окружающую среду (ОВОС).

Цианиды, фенолы – это вещества, участвующие в технологическом цикле строящегося объекта. По этой же причине в перечень показателей включены нитратный и аммонийный азот, хлориды, сульфаты. Накопление хлорид- и сульфат-ионов в почвах с промывным водным режимом маловероятно. В работе [8] показано, что даже при очень большом количестве выбросов SO₂ (300 тыс. т/год по сравнению с 490 т/год на создаваемом объекте) не выявлено накопления серы в подстилке подзолов, а отмечено лишь небольшое увеличение её содержания в иллювиально-железисто-гумусовом горизонте (ВНГ). Однако возможно, что в условиях застоя влаги (в полугидроморфных и гидроморфных почвах), они будут присутствовать в значимых количествах.

В перечень включены неспецифические показатели – острая токсичность в не менее чем 2-х биотестах для «экотоксикологической оценки почвы как компонента окружающей среды, способного накапливать значительные количества загрязняющих веществ и оказывать как непосредственное влияние на состояние здоровья населения, так и опосредованное – через потребляемую сельскохозяйственную продукцию» (п. 4.18 СП 11-102-97).

Сеть мониторинга. Мониторинг почв проводится на постоянных площадках, согласованных с сетью мониторинга атмосферного воздуха и растительности. В соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-2017, «для контроля санитарного состояния почвы в зоне влияния промышленного источника загрязнения пробные площадки закладывают на площади, равной 3-кратной величине санитарно-защитной зоны», «при контроле загрязнения почв предприятиями промышленности пробные площадки намечают вдоль векторов розы ветров, причём при неоднородном рельефе местности их располагают по элементам рельефа». Такой подход, учитывающий особенности ландшафта, предполагает «нерегулярный» способ размещения площадок мониторинга, и, как отмечено в работе [9], может быть реализован при активном использовании всей ранее накопленной информации о почвенном покрове. Кроме того, подчёркивается, что «сформировать нерегулярную сеть мониторинга могут местные специалисты, которые обладают соответствующей атрибутивно-картографической информацией в детальном масштабе». Именно этими принципами руководствовались при заложении площадок мониторинга во время проведения ИЭИ для проекта строительства объекта. Часть площадок мониторинга почв Экотехнопарка «Мирный» целесообразно разместить в СЗЗ создаваемого объекта (в радиусе 1 км), а также на участках за её пределами (в соответствии с розой ветров и особенностями рельефа местности). Сеть включает 14 площадок мониторинга, расположенных на разном удалении и в разных направлениях от объекта, заложенных в различных биогеоценозах (рис., см. цв. вкладку I). Согласно п. 4.2 ГОСТ 17.4.4.02-2017 на территории, подлежащей контролю, при необходимости в зависимости от целей исследования проводят рекогносцировочные выезды. По данным рекогносцировочного выезда и на основании имеющейся документации заполняют паспорт обследуемого участка.

При организации мониторинга объекта следует использовать материалы ИЭИ и ОВОС,

в которых представлены экологические паспорта всех обследованных участков, во время рекогносцировочного выезда в них вносится дополнительная информация о современном состоянии природного комплекса на выбранных участках сети мониторинга. Отбор индивидуальных проб почвы и составление смешанного почвенного образца на каждой площадке осуществляется по ГОСТ 17.4.4.02, в котором указано, что «для контроля загрязнения поверхностно распределяющимися веществами (нефть, нефтепродукты, тяжёлые металлы и др.) точечные пробы отбирают полойкой с глубины 0–5 и 5–20 см массой не более 200 г каждая. Для контроля загрязнения легко мигрирующими веществами точечные пробы отбирают по генетическим горизонтам на всю глубину почвенного профиля». В то же время, в ГОСТ 17.4.3.01 отмечается необходимость учитывать «вертикальную структуру, неоднородности покрова почвы, рельефа и климата местности, а также ... особенности загрязняющих веществ или организмов». И далее «пробы отбирают по профилю из почвенных горизонтов или слоёв с таким расчётом, чтобы в каждом случае проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов или слоёв данного типа почвы».

Если принимать во внимание генетические особенности почв вокруг строящегося технопарка, то следует учитывать, что в наиболее распространённых подзолистых песчаных и супесчаных почвах верхние 20 см профиля охватывают подстилку, маломощный подзолистый горизонт и часть иллювиальной толщи – слои, совершенно разные по природе, составу и свойствам. В понижениях, где мощность подстилки и осветлённого горизонта значительно больше, иллювиальный горизонт залегает гораздо глубже. По нашему мнению, в лесах таёжной зоны следует руководствоваться принципами генетической однородности горизонтов профиля и отбирать пробы из подстилки, середины (или на всю мощность) подзолистого и из иллювиального горизонтов, независимо от глубины их залегания. Подобные рекомендации для подзолов даны в работе [6]. В старопахотных почвах, распространённых к востоку от объекта, за время пребывания в стадии заброшенной пашни в пределах 25–30 см толщи прежде однородный пахотный горизонт разделится на современный гумусовый и остаточный старопахотный (нередко с признаками оподзоливания). В этом случае также есть смысл отбирать пробы с разных

Таблица / Table

Показатели, рекомендуемые для оценки состояния почв Экотехнопарка «Мирный»
 Indicators recommended for assessing the soil condition at the Mirny Ecotechnopark

Показатели, определяемые при анализе проб почв и грунтов Indicators determined by analyzing soil and ground samples	Метод исследования Research method
рН водной вытяжки pH of aqueous extract	МИ № 88-17641-004-2018, ГОСТ 26423 MI No. 88-17641-004-2018, GOST 26423
рН солевой вытяжки pH of salt extract	МИ № 88-17641-005-2018, ГОСТ 26483 MI No. 88-17641-005-2018, GOST 26483
Органическое вещество Organic matter	МИ № 88-17641-004-2016, ГОСТ 26219 MI No. 88-17641-004-2016, GOST 26219
Нитраты (азот нитратов) Nitrates (nitrate nitrogen)	МИ № 88-17641-002-2018, ПНД Ф 16.1:2:2:2:3.67-10, ПНД Ф 16.1:2:2:2:3.51-08 MI No. 88-17641-002-2018, PND F 16.1:2:2:2:3.67-10, PND F 16.1:2:2:2:3.51-08
Азот аммонийный Ammonia nitrogen	МИ 88-17641-003-2018 (ФР.1.31.2018.20608) MI 88-17641-003-2018 (FR.1.31.2018.20608)
Цианиды / Cyanide	ФР.1.31.2017.27246 (М 4-17) FR.1.31.2017.27246 (M 4-17)
Диоксины / Dioxins	РД 52.18.578 / RD 52.18.578
Фенолы / Phenols	МИ № 88-17641-003-2016 MI No. 88-17641-003-2016
ПАУ (бенз(а)пирен) РАН (benz(a)pyrene)	ПНД Ф 16.1:2:2:2:2.3:3.39-2003 PND F 16.1:2:2:2:2.3:3.39-2003
ПХБ / Polychlorinated biphenyls	ПНД Ф 16.1:2:2:2.3.61-09 PND F 16.1:2:2:2.3.61-09
Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол) / Aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylene)	ПНД Ф 16.1:2:2:2.3:3.79-13 PND F 16.1:2:2:2.3:3.79-13
Нефтепродукты / Petroleum products	ПНД Ф 16.1:2.21, ПНД Ф 16.1:2:2:2:2.3:3.64-10 PND F 16.1:2.21, PND F 16.1:2:2:2:2.3:3.64-10
Свинец подвижный / Lead mobile	ПНД Ф 16.1:2.3:3.50, ФР.1.31.2018.31189 PND F 16.1:2.3:3.50, FR.1.31.2018.31189
Никель подвижный / Nickel mobile	
Цинк подвижный / Zink mobile	
Медь подвижная / Copper mobile	
Кадмий подвижный / Cadmium mobile	
Фосфор подвижный Phosphorus mobile	ГОСТ Р 54650 / GOST R 54650
Фториды (фтор подвижный) Fluorides (fluorine mobile)	МУ по определению содержания подвижного фтора в почвах ионметрическим методом. М.: Минсельхоз России, 1993. 8 с. / Guidelines for determining the content of mobile fluorine in soils using the ionometric method. Moscow: Ministry of Agriculture of Russia, 1993. 8 p.
Хлориды / Chlorides	МИ №88-17641-005-2016 (ФР.1.31.2016.23500) MI No. 88-17641-005-2016 (FR.1.31.2016.23500)

Показатели, определяемые при анализе проб почв и грунтов Indicators determined by analyzing soil and ground samples	Метод исследования Research method
Сульфаты / Sulfates	МИ №88-17641-001-2018 (ФР.1.31.2018.30612) MI No. 88-17641-001-2018 (FR.1.31.2018.30612)
Элементный состав почв (в том числе тяжёлые металлы, сера), массовая доля (железо, кадмий, марганец, медь, мышьяк, никель, свинец, сера, фосфор, хром, цинк, ванадий, кобальт, олово, вольфрам, молибден, сурьма, стронций, барий) Elemental composition of soils (including heavy metals, sulfur), mass fraction (iron, cadmium, manganese, copper, arsenic, nickel, lead, sulfur, phosphorus, chromium, zinc, vanadium, cobalt, tin, tungsten, molybdenum, antimony, strontium, barium)	ПНД Ф 16.1:2.3:3.11, Химические испытания, физико-химические испытания, атомно-эмиссионный спектрометрический PND F 16.1:2.3:3.11, Chemical tests, physical and chemical tests, atomic emission spectrometry
Ртуть / Mercury	Массовая доля ртути (Hg) ПНД Ф 16.1:2.23 Mercury mass fraction (Hg) PND F 16.1:2.23
Токсичность почв и донных отложений Toxicity of soils and sediments	ФР.1.39.2007.03222.2007 биотестирование (дафнии) FR.1.39.2007.03222.2007 bioassay (daphnia)
	ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.11-04.2010 биотестирование (тест-система Эколюм) / PND F T 14.1:2:3:4.11-04.2010 bioassay (Ecolum test system)

глубин (например, 0–10 и 15–25 см). Перед отбором проб рекомендуется обратиться к ИЭИ, в материалах которых, согласно п. 4.29 СП 11-102-97, представлены результаты анализа проб, отобранных на разную глубину (интервалы глубин 0–0,2; 0,2–0,5; 0,5–1,0 м и далее не реже, чем через 1,0 м). Отбирать пробы в глубоких слоях почвы целесообразно при наличии загрязнения в верхней части профиля. Но при выявленном загрязнении грунтовых вод в гидроморфных и полугидроморфных почвах следует отобрать пробы из оглеенных горизонтов нижней части профиля.

При оценке состояния почв руководствуются информацией о фоновых значениях показателей мониторинга и ПДК (ОДК) загрязняющих веществ. Вопросы установления фоновых концентраций, связанные с этой проблемой и противоречия широко обсуждаются в литературе [10, 11]. Эти вопросы актуальны и для почв Кировской области [12], в песчаных и супесчаных разновидностях которых, например, фоновые концентрации **Zn** и особенно **Ni** [13] **выше ОДК. По рекомендациям**, изложенным в работе [6], фоновые участки должны находиться вне зоны воздействия источника загрязнения на расстоянии не менее 10–15 км. Все участки должны обладать сходными характеристиками состава и свойств

почв, природных вод и растительного покрова. Учитывая разнообразие почв и растительности в окрестностях Экотехнопарка «Мирный», выбрать фоновые площадки для каждого биогеоценоза, представленного на участках мониторинга, практически невозможно. Поэтому обследование почв и растительности на участках сети мониторинга до начала работы создаваемого объекта предлагается рассматривать как фоновое. Такой подход оправдан и тем обстоятельством, что на территории остались следы деятельности (нарушенный почвенный покров, повышенное содержание загрязняющих веществ в почвах) ОХУХО. Таким образом, предлагается провести не рекогносцировочное, а фоновое обследование, рассматривая как «фоновое» первоначальное состояние экосистем до начала воздействия создаваемого объекта. Подобным образом, т. е. по результатам первого тура обследования («мониторинга»), оценивают фоновое состояние территории в ряде стран, где не проводятся регулярные наблюдения в заповедниках, а об антропогенном воздействии на почвы судят по аккумулятивной тенденции в содержании загрязняющих веществ [9]. По сути, по результатам обследования почв до начала функционирования Экотехнопарка «Мирный» оценивается природно-антропогенный

фон (ПАФ) [10], учитывающий региональные природные условия и уровень антропогенного воздействия, связанный с конкретным видом хозяйственного использования земель. В принципе, это состояние оценивалось при проведении ИЭИ, и сведения, которые представлены в них, могут стать основой для проведения мониторинга воздействия создаваемого объекта на окружающую среду. Необходимость фонового обследования непосредственно перед началом работы объекта обусловлена длительностью периода репрофилирования (ИЭИ выполнены в 2019 г.) и, в связи с этим, неактуальностью некоторых данных по состоянию почв и водных объектов. Согласно СП 47-13330-2016, возможность использования результатов ИЭИ по почвам ограничивается 5 годами на незастроенных территориях и 2 – на освоенных, для подземных и поверхностных вод – 3 и 2 годами соответственно.

Перечень показателей мониторинга почв и регламент контроля могут корректироваться в связи с изменением номенклатуры утилизируемых отходов и технологии их переработки. На начальном этапе мониторинга (условно фоновое обследование) рекомендуется использовать полный перечень показателей, причём они должны быть определены на всех участках сети. В последующем должны контролироваться вещества, содержащиеся в выбросах на данном этапе работ, а также загрязняющие вещества, выявленные по результатам прошлой деятельности объекта. Если выбрасываемые вещества будут обнаружены в значимых количествах в верхних слоях почв, то необходимо увеличить количество проб за счёт нижних горизонтов, чтобы определить глубину распространения загрязнения. Частота отбора проб на участках мониторинга также может варьировать в зависимости от розы ветров и функциональности территории. На селитебной территории она должна быть выше. Таким образом, рекомендуется ежегодное обследование верхних горизонтов профиля (мощностью примерно 0–20 см: подстилка и подзолистый горизонт в подзолах и подзолистых почвах, гумусовый горизонт в дерново-подзолистых старопашотных) на содержание специфических загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу за прошедший период времени согласно технологии переработки отходов, и на pH; раз в десять лет – на содержание веществ, унаследованных после деятельности бывшего ОХУХО, и на содержание органического вещества.

Заключение

Система мониторинга почв вокруг Эко-технопарка «Мирный», создаваемого на базе ОХУХО «Марадыковский» в Кировской области, должна основываться на имеющихся материалах о состоянии почвенного покрова и почв (ИЭИ, ОВОС). Перечень показателей мониторинга почв рекомендован с учётом списка приоритетных загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферный воздух в процессе утилизации и обезвреживания отходов, и должен корректироваться согласно изменению технологического процесса и состава выбросов, а также в соответствии с результатами исследования снежного покрова. Сеть мониторинга включает 14 участков в разных биоценозах, заложенных в рамках единой сети экологического мониторинга Эко-технопарка «Мирный» с учётом розы ветров и особенностей рельефа.

Для оценки современного состояния почв целесообразно перед началом работы ПТК провести обследование почв с определением всех показателей, отражающих их исходное состояние, рассматривая значения этих показателей как фоновые для почв вокруг создаваемого предприятия по утилизации и обезвреживанию отходов. Глубина отбора почвенных образцов при ежегодном обследовании может ограничиваться верхними горизонтами почв, но при выявлении загрязнения необходимо определять мощность загрязнённого слоя, увеличивая количество проб за счёт нижележащих горизонтов.

Предложенные подходы и методы к организации экологического мониторинга почв могут быть использованы при разработке программы экологического мониторинга объектов по утилизации, обезвреживанию и переработке отходов I и II классов опасности, создаваемых в ряде регионов России.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Структура и состояние компонентов техногенных экосистем подзоны южной тайги», номер государственной регистрации в ЕГИСУ № 122040100032-5.

Литература

1. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометеоиздат, 1984. 560 с.
2. Мотузова Г.В., Безуглова О.С. Экологический мониторинг почв. М.: Академический проект, 2007. 237 с.

3. Корольков М.В., Мажуга Ф.Г. Основы государственной политики Российской Федерации по созданию новой отрасли переработки промышленных отходов // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 6–12. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-006-012

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. География Кировской области: атлас-книга / под ред. Е.А. Колеватых. Киров: Кир. обл. тип., 2015. 80 с.

6. Гришина Л.А., Копцик Г.Н., Моргун Л.В. Организация и проведение почвенных исследований для экологического мониторинга. М.: Изд-во МГУ, 1991. 82 с.

7. Кудрявцева Г.А., Мир-Кадырова Е.Я., Калинин Г.А., Бродский Е.С. Характер загрязнения диоксинами почвы вблизи мест захоронения твёрдых бытовых отходов // Почвоведение. 2021. № 8. С. 957–968. doi: 10.31857/S0032180X21080128

8. Kashulina G., Reimann C. Sulphur in the arctic environment (1): results of a catchment-based multi-medium study // Environmental Pollution. 2001. V. 114. No. 1. P. 3–19. doi: 10.1016/S0269-7491(00)00206-2

9. Медведев В.В., Лактионова Т.Н. Анализ опыта Европейских стран в проведении мониторинга (обзор) // Почвоведение. 2012. № 1. С. 106–114.

10. Яковлев А.С. Вопросы экологического нормирования и установления фоновых значений свойств почв природных и природно-антропогенных объектов // Почвоведение. 2022. № 2. С. 252–260. doi: 10.31857/S0032180X22020149

11. Иванов Д.В. Фоновое содержание загрязняющих веществ как мера нормирования качества природных сред (обзор) // Российский журнал прикладной экологии. 2021. № 4. С. 55–66. doi: 10.24852/2411-7374.2021.4.55.66

12. Дабах Е.В. О выборе фоновых почв при организации мониторинга экологически опасных объектов // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: материалы XXI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Киров: Вятский государственный университет, 2023. С. 150–153.

13. Эколого-геохимическая карта почв Кировской области. СПб: ВСЕГЕИ, 1996.

References

1. Izrael Yu.A. Ecology and environmental monitoring. Moskva: Gidrometeoizdat, 1984. 560 p. (in Russian).

2. Motuzova G.V., Bezuglova O.S. Environmental monitoring of soils. Moskva: Akademicheskii proyekt, 2007. 237 p. (in Russian).

3. Korolkov M.V., Mazhuga A.G. Fundamentals of the state policy of the Russian Federation to create of a new industry for industrial waste processing // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 6–12 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-006-012

4. Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya., Timonov A.S., Domnina E.A., Dabakh E.V., Syrchina N.V., Kondakova L.V., Kutyavina T.I., Skugoreva S.G., Ogorodnikova S.Yu., Rutman V.V., Kuznetsov D.A. Atmospheric air monitoring in the area of enterprises for 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. Geography of the Kirov region. Atlas book / Ed. E.A. Kolevatykh. Kirov: Kirovskaya oblastnaya tipografiya, 2015. 80 p. (in Russian).

6. Grishina L.A., Koptsik G.N., Morgun L.V. Organization and conduct of soil research for environmental monitoring. Moskva: Izd-vo MGU, 1991. 82 p. (in Russian).

7. Kudryavtseva G.A., Mir-Kadyrova E.Ya., Kalinkevich G.A., Brodskii E.S. The nature of soil dioxin contamination near former landfills // Pochvovedenie. 2021. No. 8. P. 957–968 (in Russian). doi: 10.31857/S0032180X21080128

8. Kashulina G., Reimann C. Sulphur in the arctic environment (1): results of a catchment-based multi-medium study // Environmental Pollution. 2001. V. 114. No. 1. P. 3–19. doi: 10.1016/S0269-7491(00)00206-2

9. Medvedev V.V., Laktionova T.N. Analysis of the experience of European countries in soil monitoring (review) // Pochvovedenie. 2012. No. 1. P. 106–114 (in Russian).

10. Yakovlev A.S. Issues of ecological regulation and establishment of background values of soils of natural and natural anthropogenic objects // Pochvovedenie. 2022. No. 2. P. 252–260 (in Russian). doi: 10.31857/S0032180X22020149

11. Ivanov D.V. Background concentrations as a measure for regulating the environment quality (review) // Rossiyskiy zhurnal prikladnoy ekologii. 2021. No. 4. P. 55–66 (in Russian). doi: 10.24852/2411-7374.2021.4.55.66

12. Dabakh E.V. On the selection of background soils when organizing monitoring of environmentally hazardous objects // Biodiagnosics of the state of natural and natural-technogenic systems: materialy XXI Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov: Vyatskiy gosudarstvennyy universitet, 2023. P. 150–153 (in Russian).

13. Ecological-geochemical map of soils in the Kirov region. Sankt-Peterburg: VSEGEI, 1996. (in Russian).

Горимость липовых лесов в Еврейской автономной области

© 2024. А. М. Зубарева, к. г. н., с. н. с.,
Т. А. Рубцова, к. б. н., в. н. с.,
В. А. Зубарев, к. б. н., с. н. с.,

Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН,
679016, Россия, г. Биробиджан, ул. Шолом-Алейхема, д. 4,
e-mail: anna-doroshenko@yandex.ru, ecolicarp@mail.ru, zubarev_1986@mail.ru

На основании экспедиционных работ в период 2003–2018 гг. составлена картосхема местонахождений лесов с произрастанием липы в Еврейской автономной области (ЕАО). С использованием сведений по учёту лесных пожаров Департамента управления лесами правительства ЕАО за 2017–2020 гг. создана инвентаризационная карта лесных пожаров. Путём наложения этих карт установлены количество, площадь, конфигурации выгоревших территорий. Анализ количества горельников показывает, что распространение пожаров было выявлено во всех формациях лесов с участием липы на территории ЕАО в исследуемый период, их общее количество составляет 174. Наибольшее количество возгораний (33%) за исследуемый период отмечалось в 2018 г. Наименьшее количество горельников, составлявшее 15%, зафиксировано в 2017 г. В среднем в период с 2017 по 2020 гг. возникало 44 пожара в год. Наибольшая площадь, подверженная пирогенному фактору, отмечалась в 2018 г., что соответствует 64% от общей подверженной воздействию огня территории в исследуемых растительных формациях. Меньше всего (7,5%) липовых лесов трансформировалось под действием пожаров в 2020 г. Средняя площадь одного возгорания соответствует 653 га. Проведён анализ пространственного распространения горельников и установлены его основные закономерности. Определены участки многократного возгорания.

Ключевые слова: лесные пожары, горимость лесов, леса с липой, Дальний Восток России.

Fire frequency index of linden forests in the Jewish Autonomous Region

© 2024. А. М. Zubareva ORCID: 0000-0001-7254-198X,
Т. А. Rubtsova ORCID: 0000-0001-7275-1864,
V. A. Zubarev ORCID: 0000-0002-6245-5401

Institute for complex analysis of regional problems
of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences,
4, Sholem Aleichem St., Birobidzhan, Russia, 679016,
e-mail: anna-doroshenko@yandex.ru, ecolicarp@mail.ru, zubarev_1986@mail.ru

Based on expeditionary work in the period 2003–2018 we compile a map of linden forests locations in the Jewish Autonomous Region (JAR). An inventory map of forest fires was created using data on forest fire registration of the Forest Management Department of the JAR Government for 2017–2020. The number, area, and configuration of the burned areas were determined by superimposing of these maps. The analysis of fire-damaged forests shows that during the study period fires were observed in all forest formation with linden. Their total number was 174. The most of fires (33%) noted in 2018 and the fewest (15%) – in 2017. The average annual number of fires in 2017–2020 was 44. The largest area affected by the pyrogenic factor was observed in 2018. The smallest area (7.5%) of linden forests were fire-transformed in 2020. The average area of one fire is 653 hectares. This corresponds to 64% of the total fire-affected area in the studied vegetation formations. The black birch and oak park-type forests, sometimes with linden, larch, with silverspike-and-forbs cover and forbs-and-pinegrass meadows were most affected by fire. We analyzed the spatial distribution of the fire-damaged forests and established its main patterns as well as identified the areas of repeated burnout. In the most of the JAR linden forests fires have a one-time character. Local areas are subject to multiple burnout; the causes of their high multiple ignition require further study. In this regard, forest fires is a factor that significantly contributes to the reduction of the honey-bearing lands of the JAR.

Keywords: forest fires, fire frequency index, linden forests, Russian Far East.

Проблемы лесных пожаров очень актуальны для территорий с высокой площадью леса. Характеристики пожара изучались в различных временных и пространственных масштабах на локальном [1–4] и глобальном уровнях [5]. В последнее время исследования характеристик лесных пожаров на региональном уровне привлекли большое внимание, поскольку они имеют значение для управления пирологической ситуацией и исследований экосистем [6–9].

На Дальнем Востоке России пожары растительности [10] являются одним из ведущих факторов трансформации природных экосистем. Дальневосточный регион России наиболее подвержен пирогенному воздействию, на долю пожаров приходится примерно 30% от общероссийского числа возгораний и 73% от общей выгоревшей площади в России [11]. Сходные проблемы актуальны и для территории Еврейской автономной области (ЕАО). Среди многочисленных природных и антропогенных факторов, формирующих состояние и динамику растительности, лесным пожарам отводится главенствующее и доминирующее значение. Анализ статистических данных Федеральной службы государственной статистики показал, что ЕАО занимает одну из лидирующих позиций в Дальневосточном федеральном округе по количеству и площади пожаров при пересчёте на единицу площади [11].

Дальневосточный регион на 39% покрыт лесами [12]. Леса Дальнего Востока уникальны и имеют свой природно-ресурсный потенциал, который предполагает разное их использование. Одним из традиционных направлений природопользования является пчеловодство [13]. Юг Дальнего Востока России, особенно зона кедрово-широколиственных лесов, имеет хорошие природные условия для его развития, в первую очередь, это связано с произрастанием здесь лесных формаций с липой амурской. Еврейская автономная область – один из самых медоносных районов Дальнего Востока [14]. В настоящее время во многих регионах Дальнего Востока наиболее опасным фактором для урожая дикоросов и существенного сокращения площади их произрастания, а также для развития пчеловодства являются лесные пожары [6, 7].

Интенсивное пирогенное воздействие с высокой повторяемостью катастрофически воздействует на фитоценозы с участием липы, оказывает угнетающее действие и препятствует их естественному восстановлению,

что в итоге приводит к коренным изменениям в структуре природных сообществ, снижает их биоразнообразие и продуктивность. Популяционный мониторинг лесообразующих видов, вследствие воздействия пожаров, важен с точки зрения стратегии сохранения общего биоразнообразия в регионе [15, 16]. Влияние пирогенного фактора во многом зависит от его периодичности. Учитывая важность лесов с произрастанием липы как ресурса для пчеловодства в ЕАО и тяжесть пирогенного воздействия, целью исследования было выявить и изучить современное влияние пожаров на леса с участием липы на территории ЕАО и оценить их горимость, период повторяемости возгораний, как одной из экологических угроз.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являются пожары в лесах с участием липы в ЕАО. Для выявления местонахождения лесов с произрастанием липы проведены полевые экспедиционные геоботанические работы в период 2003–2018 гг. Выполнен анализ 287 пробных площадей (ПП) размером 20 м × 20 м, в которых отмечены виды рода липа – липа амурская (*Tilia amurensis* Rupr.) и липа маньчжурская (*Tilia mandshurica* Rupr.). Для данного исследования определяющим показателем выбрано проективное покрытие древостоя (%).

На основе Карты растительности ЕАО (масштаб 1 : 500000), выполненной авторами, определены местонахождения лесов с участием липы и составлена отдельная картосхема с указанием названий растительных формаций с липой.

В медоносных угодьях исследована их горимость, под которой понимается количество лесных пожаров и площадь, пройденная огнём за пожароопасный сезон [17].

Для исследования воздействия пожаров на растительность использовали сведения по учёту лесных пожаров Департамента управления лесами правительства ЕАО за период 2017–2020 гг., включающие количество и площади пожаров. По данным о пространственном распространении огня составлена карта горельников. Под горельниками понимаются повреждённые пожаром лесные участки, находящиеся в одном типе условий местопроизрастания, характеризующиеся примерно одинаковой степенью повреждения и состояния насаждений или других растительных группировок, требующих одинаковых лесохозяйственных мероприятий [17].

Площади, пройденные пожарами, определяли с использованием авторской геоинформационной системы «Пожары», созданной авторами в программе MapInfo Professional 6.0, в структуру которой входят цифровые базы данных горельников и их инвентаризационная карта [9]. Путём наложения инвентаризационной карты лесных пожаров и фрагмента карты растительности ЕАО, имеющими в составе лесов липу, установлены количество, площади и конфигурация выгоревших территорий, а также выявлен период повторяемости пожаров непосредственно в изучаемых выделах растительности за исследуемый период – кратность возгорания [6].

Результаты и обсуждение

Для того, чтобы понять особенности распространения пожаров в лесах с произрастанием липы, необходимо выявить факторы, способствующие появлению возгораний в лесу. На основании данных департамента управления лесами правительства ЕАО их влияние прослеживается в следующем ряду: 1) неосторожное обращение населения с огнём; 2) сельскохозяйственные палы; 3) возгорания от предприятий и организаций, непосредственно контактирующих с различными природными сообществами. Например, это железнодорожные, лесазготовительные организации или военные полигоны, в результате деятельности которых (стрельбы или искры с горючесмазочными материалами) может возгореться трава. С учётом выше изложенного можно сделать вывод, что основной причиной возникновения лесных пожаров является воздействие населения, на долю этого фактора приходится в некоторые годы более 90% всех возгораний.

В ЕАО липа входит в состав древостоя в кедрово-широколиственных, широколиственных, долинных лесах как на равнинных территориях, так и в предгорьях и нижнем поясе гор (рис. 1, см. цв. вкладку II). Их площадь составляет около 10–15% лесопокрытой площади, она занимает более 100 тыс. га, большая часть из которых является труднодоступной [14, 18, 19]. В этих лесах преобладает липа амурская, а липа маньчжурская произрастает преимущественно в южной приамурской части региона [20], в низкогорьях Помпеевского и Хинганского хребтов, на горах-изолятах Среднеамурской низменности – Чурки, Ульдуры, Даур и др.

Анализ местонахождений и количества горельников показывает, что распространение пожаров было выявлено во всех формациях лесов с участием липы на территории ЕАО в исследуемый период, их общее число составляет 174 (табл. 1). Наименьшее количество возгораний (33%) отмечалось в 2018 г. Наименьшее число горельников, составлявшее 15%, зафиксировано в 2017 г. В среднем в год с 2017 по 2020 гг. возникало 44 пожара.

В результате пожаров выгорели или деградировали значительные территории липовых лесов (113644,09 га). Наибольшая площадь, подверженная пирогенному фактору, наблюдалась в 2018 г., что соответствует 64% от общей подверженной воздействию огня территории в исследуемых растительных формациях. Наименьшая зона, трансформированная под действием пожаров, отмечалась в 2020 г., и составила 7,5% (табл. 1). Средняя площадь одного возгорания соответствует 653 га.

Таким образом, в период с 2017 по 2020 гг. в четырёх выделах растительности с участием липы на территории ЕАО произошло значительное количество пожаров (174 шт.), в результате которых полностью или частично выгорели 111091,51 га ценных лесов, представляющих медоносную базу в регионе. Анализируя число и площадь возгораний в формациях с произрастанием липы, можно заключить, что наиболее подвержены возгораниям были черноперегородково-дубовые леса паркового типа, расположенные преимущественно на равнинной части области, более доступные для развития пчеловодства. В этой формации как число пожаров (в 16 раз), так и площадь выгоревших территорий (в 57 раз) превышают показатели формации с наименьшим количеством пожаров (смешанные широколиственные производные леса).

Для более объективной оценки пирологической ситуации в липовых лесах кроме численных характеристик пожаров изучено и пространственное распределение возгораний (рис. 2, см. цв. вкладку II).

При изучении пространственного распределения выгоревших территорий по каждой формации выявлены участки, которые многократно подвергались возгоранию, и определена кратность их возгорания за исследуемый период (табл. 2, рис. 3, см. цв. вкладку III).

Наибольшая кратность возгораний растительности характерна для формации

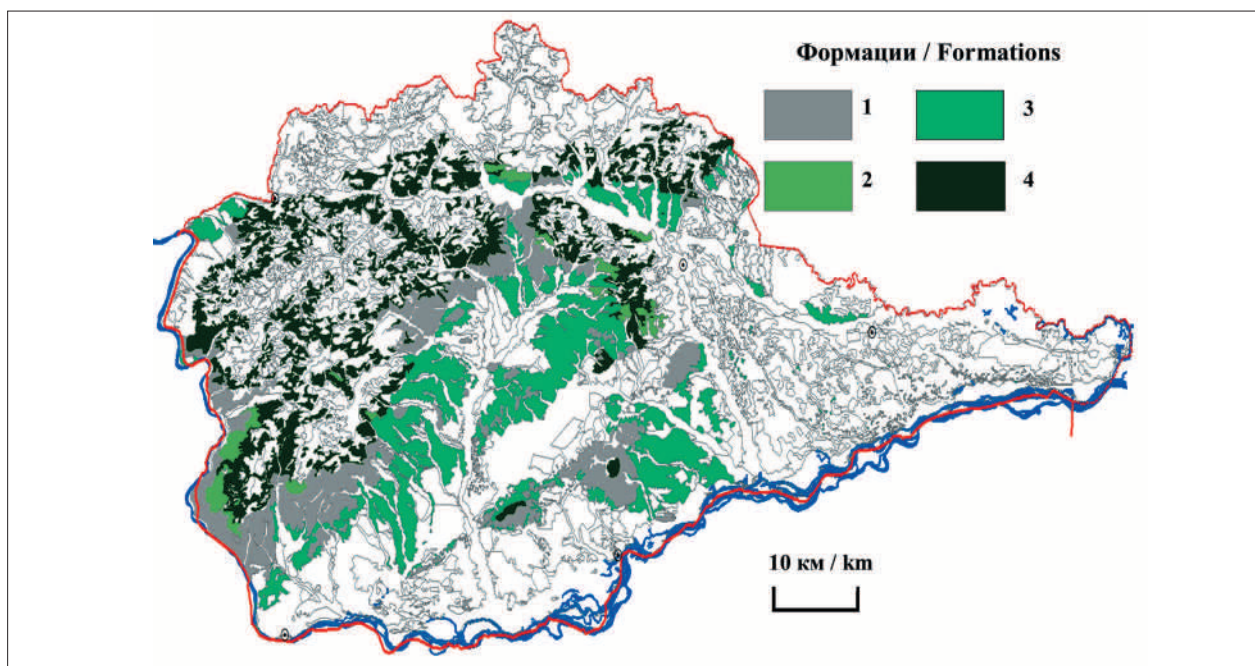


Рис. 1. Местонахождения лесов с липой амурской (*Tilia amurensis* Rupr.) и липой маньчжурской (*Tilia mandshurica* Rupr.) в Еврейской автономной области. Условные обозначения:
 1. Многопородные широколиственные леса. 2. Смешанные лиственные леса и редколесья.
 3. Чернопере́зово-дубовые паркового типа леса. 4. Смешанные широколиственные производные леса
 Fig. 1. Locations of forests with *Tilia amurensis* Rupr. and *Tilia mandshurica* Rupr. in the Jewish Autonomous Region. Legend: 1. Multi-species broad-leaved forests. 2. Mixed deciduous forests and woodlands. 3. Black birch and oak park-type forests. 4. Mixed broad-leaved derived forests

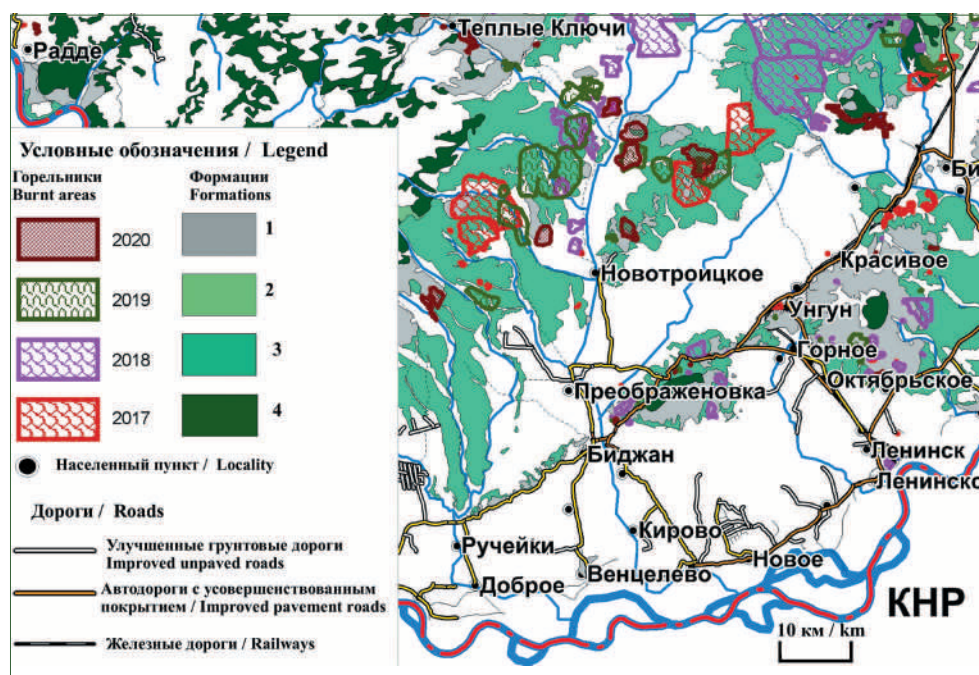


Рис. 2. Пространственное распределение горельников 2017–2020 гг. в липовых лесах Еврейской автономной области (цифры 1, 2, 3, 4 в легенде соответствуют легенде формаций на рисунке 1)
 Fig. 2. Spatial distribution of fire-damaged forests in 2017–2020 in linden forests of the Jewish Autonomous Region (numbers 1, 2, 3, 4 in the legend correspond to the formation in Figure 1)

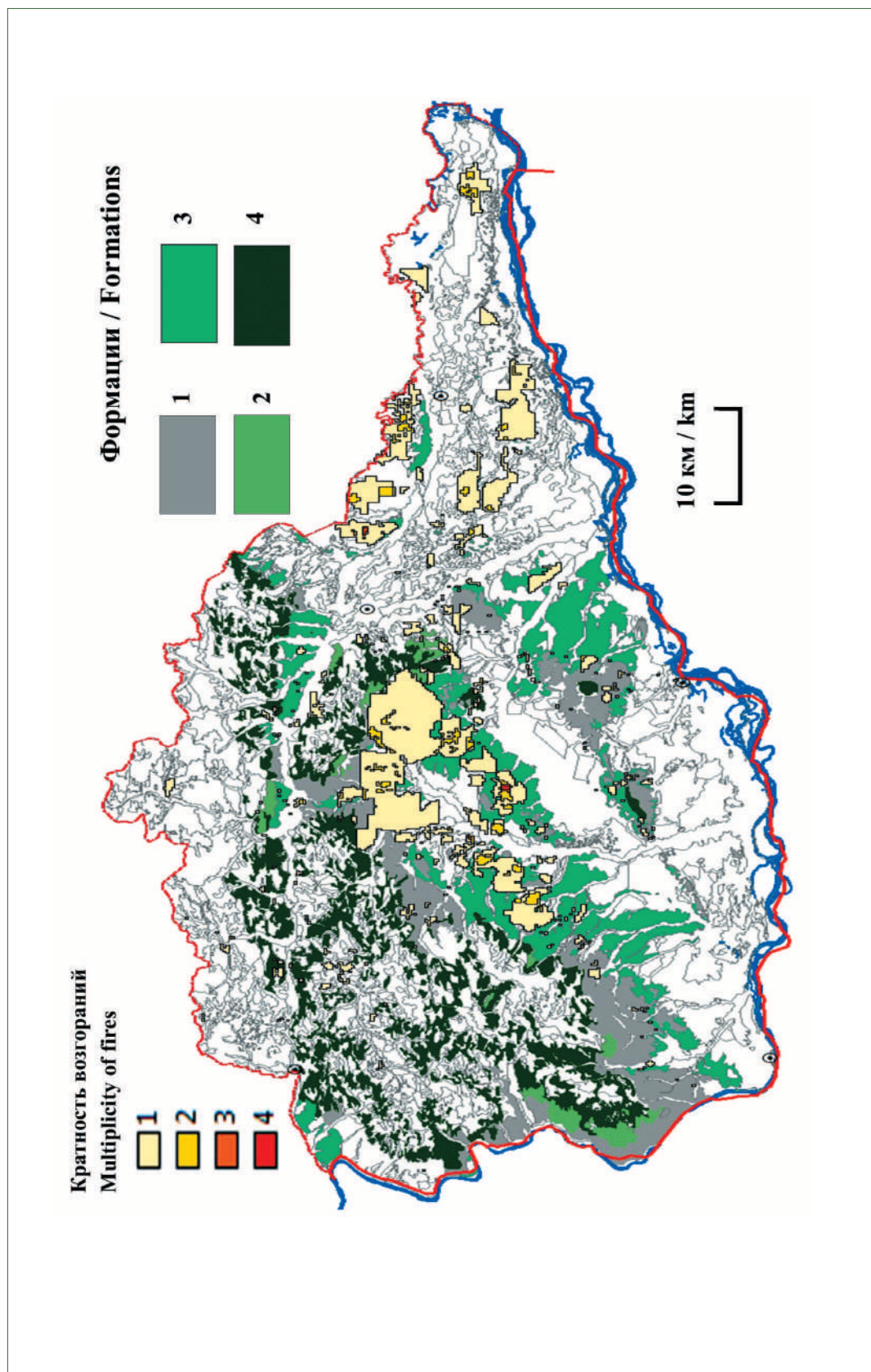


Рис. 3. Кратность возгорания липовых лесов в период 2017–2020 гг. в Еврейской автономной области (условные обозначения см. на рисунке 1)
Fig. 3. The burnout rate of linden forests in the Jewish Autonomous Region in 2017–2020 (symbols see figure 1)

Таблица 1 / Table 1

Количество и площадь лесных пожаров в липовых лесах в 2017–2020 гг.
Number and area of forest fires in linden forests from 2017–2020

Год / Year	2017				2018				2019				2020			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Формации Formations	8	0	21	0	27	4	23	4	17	2	28	2	14	2	22	0
Количество, шт. Quantity, pcs.	673,7	0	12460	0	15328,34	2760,3	50269,94	1481,4	2090,4	2760,3	17247,8	37	1603,1	39,3	6892,51	0
Площадь, га Area, ha																

Примечание: цифры 1, 2, 3, 4 соответствуют формации на рисунке 1.
Note: numbers 1, 2, 3, 4 correspond to the formation in Figure 1.

Таблица 2 / Table 2

Кратность возгораний растительных формаций с произрастанием липы в Еврейской автономной области / The burnout rate of plant formations with linden in the Jewish Autonomous Region

Кратность возгорания Burnout rate	Номера формаций / Formation							
	1		2		3		4	
	S	%	S	%	S	%	S	%
0	228039	91	37986,8	93	298927	78,7	310582	98
1	21281,96	8	2800,15	6,8	72791,93	19	6379,17	2
2	865,72	0,3	91,066	0,22	7567,57	2	16,3	0,005
3	88,11	0,035	0	0	382,18	0,1	0	0
4	92,99	0,037	0	0	217,85	0,07	0	0

Примечание: S – площадь прогорания, га; % – процент от общей площади лесов этой формации.
Note: S – burnout area, ha; % – percentage of the total area forests of this formation.

черноберёзово-дубовых лесов паркового типа (табл. 2, рис. 3).

На большей части лесов с произрастанием липы в ЕАО наблюдается однократное возгорание растительности, а более 80% площади не подвергалось возгоранию за период с 2017 по 2020 гг.

Заключение

В ходе проведённого исследования установлено, что в ЕАО пожары растительности являются фактором, который существенным образом способствует сокращению медоносных угодий региона. В результате пожаров за 2017–2020 гг. выгорели и подверглись вторичной сукцессии очень большие площади липовых лесов (111091,51 га). Анализ изучения горимости исследуемых формаций показывает, что в наибольшей степени воздействию огня были подвержены черноберёзово-дубовые леса паркового типа иногда с липой, лиственницей, с серобородниково-разнотравным покровом и разнотравно-вейниковыми лугами, расположенные преимущественно на равнинной части области. Установлено, что на большей части липовых лесов возгорания имеют однократный характер. Многократному возгоранию подвержены, в основном, локальные участки, причины высокой кратности их воспламенения требуют дополнительного изучения. Отмечается тенденция к снижению площади лесов с участием липы вследствие воздействия пожаров и, следовательно, к деградации медоносной базы региона, что влечёт за собой ухудшение природно-ресурсного потенциала исследуемого региона. Установленный факт свидетельствует о необходимости проведения мероприятий, направленных на своевременное обнаружение и ликвидацию лесных пожаров.

Литература

1. Taylor A.H. Fire regimes and forest changes in mid and upper montane forests of the southern Cascades, Lassen Volcanic National Park, California, USA // Journal of Biogeography. 2000. V. 27. No. 1. P. 87–104. doi: 10.1046/j.1365-2699.2000.00353.x
2. Beaty R.M., Taylor A.H. Spatial and temporal variation of fire regimes in a mixed conifer forest landscape, Southern Cascades, California, USA // Journal of Biogeography. 2001. V. 28. No. 8. P. 955–966. doi: 10.1046/j.1365-2699.2001.00591.x
3. Taylor A.H., Beaty R.M. Climatic influences on fire regimes in the northern Sierra Nevada mountains, Lake Tahoe Basin, Nevada, USA // Journal of Biogeography. 2005. V. 32. No. 3. P. 425–438. doi: 10.1111/j.1365-2699.2004.01208.x
4. Scholl A.E., Taylor A.H. Fire regimes, forest change, and self-organization in an old-growth mixed-conifer forest, Yosemite National Park, USA // Ecological Applications. 2010. V. 20. No. 2. P. 362–380. doi: 10.1890/08-2324.1
5. Chuvieco E., Opazo S., Sione W., Del Valle H., Anaya J., Di Bella C., Cruz I., Manzo L., López G., Mari N., González-Alonso F., Morelli F., Setzer A., Csiszar I., Karpandegi J.A., Bastarrika A., Libonati R. Global burned-land estimation in Latin America using MODIS composite data // Ecological Applications. 2008. V. 18. No. 1. P. 64–79. doi: 10.1890/06-2148.1
6. Остроухов А.В. Состояние природной среды территории и масштабы природных пожаров // Лесные и лесоболотные экосистемы Приамурья и их роль в социально-экономическом развитии региона. Хабаровск: Хабаровская краевая типография, 2020. С. 251–257.
7. Купцова В.А. Последствия лесных и природных пожаров для окружающей среды // Лесные и лесоболотные экосистемы Приамурья и их роль в социально-экономическом развитии региона. Хабаровск: Хабаровская краевая типография, 2020. С. 257–269.

8. Крюкова М.В., Шлотгаэр С.Д., Добровольная С.В., Антонова Л.А. Национальный парк «Анюйский». Растительный покров. Хабаровск: Хабаровская краевая типография, 2017. 208 с.

9. Zubareva A.M., Glagolev V.A., Grigorieva E.A. Characteristics of the spatial and temporal distribution of fire regime in one of the most fire prone Region of the Russian Far East // *Geography, Environment, Sustainability*. 2021. V. 14. No. 2. P. 74–82. doi: 10.24057/2071-9388-2020-159

10. Софронов М.А., Волокитина А.В. Пирологическое районирование в таёжной зоне. Новосибирск: Наука, 1990. 205 с.

11. Федеральная служба государственной статистики [Электронный ресурс] <https://rosstat.gov.ru/> (Дата обращения: 07.10.2020).

12. Белозеров И.Л., Белозерова С.И., Кибякова Д.П. Лесные ресурсы Дальневосточного федерального округа // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2014. Т. 2. № 1 (6). С. 45–49.

13. Henry M., Rodet G. The apiary influence range: A new paradigm for managing the cohabitation of honey bees and wild bee communities // *Acta Oecologica*. 2020. V. 105. Article No. 103555. doi: 10.1016/j.actao.2020.103555

14. Рубцова Т.А. Флора Еврейской автономной области. Хабаровск: Антар, 2017. 241 с.

15. Браславская Т.Ю. Состояние популяций липы (*Tilia cordata* Mill.) и вяза (*Ulmus laevis* Pall.) в старовозрастных пойменных лесах заповедника «Большая Кокшага» // *Лесотехнический журнал*. 2014. Т. 4. № 2. С. 17–30. doi: 10.12737/4503

16. Добровольский А.А., Богданова Л.С., Нешатаев В.Ю. Особенности липняков на территории Лисинского участкового лесничества Учебно-опытного лесничества // *Лесной журнал*. 2017. № 5. С. 21–34. doi: 10.17238/issn0536-1036.2017.5.21

17. Острошенко В.В. Краткий словарь основных лесоводственно-экономических терминов. Уссурийск: РИО Приморской ГСХА, 2005. 161 с.

18. Рубцова Т.А. Деревья, кустарники, лианы Еврейской автономной области и их использование в озеленении [Электронный ресурс] <http://xn--80apgv.xn--p1ai/laboratorii/ecologi/index.php> (Дата обращения: 07.10.2020).

19. Рубцова Т.А. Недревесные растительные ресурсы // *Природные ресурсы Еврейской автономной области* / В.И. Журнист, Р.М. Коган, Т.Е. Кодажкова, В.Н. Бурик, Е.Я. Синяков, В.А. Ахмадулин, Л.Д. Мельникова, А.В. Аношкин, Л.Н. Залевская, Н.И. Дмитриев, Т.А. Рубцова, Д.М. Фетисов. Биробиджан: ИКАРП ДВО РАН, 2004. 112 с.

20. Парилова Т.А., Кочетков Д.Н. Липа Маньчжурская – *Tilia mandshurica* Rupr. // *Красная книга Амурской области: Редкие и находящиеся под угрозой исчезновения виды животных, растений и грибов*. Благо-

вещенск: Дальневосточный государственный аграрный университет, 2020. С. 393–394.

References

1. Taylor A.H. Fire regimes and forest changes in mid and upper montane forests of the southern Cascades, Lassen Volcanic National Park, California, USA // *Journal of Biogeography*. 2000. V. 27. No. 1. P. 87–104. doi: 10.1046/j.1365-2699.2000.00353.x

2. Beaty R.M., Taylor A.H. Spatial and temporal variation of fire regimes in a mixed conifer forest landscape, Southern Cascades, California, USA // *Journal of Biogeography*. 2001. V. 28. No. 8. P. 955–966. doi: 10.1046/j.1365-2699.2001.00591.x

3. Taylor A.H., Beaty R.M. Climatic influences on fire regimes in the northern Sierra Nevada mountains, Lake Tahoe Basin, Nevada, USA // *Journal of Biogeography*. 2005. V. 32. No. 3. P. 425–438. doi: 10.1111/j.1365-2699.2004.01208.x

4. Scholl A.E., Taylor A.H. Fire regimes, forest change, and self-organization in an old-growth mixed-conifer forest, Yosemite National Park, USA // *Ecological Applications*. 2010. V. 20. No. 2. P. 362–380. doi: 10.1890/08-2324.1

5. Chuvieco E., Opazo S., Sione W., Del Valle H., Anaya J., Di Bella C., Cruz I., Manzo L., López G., Mari N., González-Alonso F., Morelli F., Setzer A., Csiszar I., Karpandegi J.A., Bastarrika A., Libonati R. Global burned-land estimation in Latin America using MODIS composite data // *Ecological Applications*. 2008. V. 18. No. 1. P. 64–79. doi: 10.1890/06-2148.1

6. Ostroukhov A.V. The state of the natural environment of the territory and the scale of wildfires // *Forest and forest-mire ecosystems of the middle Amur region and their role in socio-economic development of the region*. Khabarovsk: Khabarovskaya kraevaya tipografiya, 2020. P. 251–257 (in Russian).

7. Kuptsova V.A. Environmental impacts of forest fires and wildfires // *Forest and forest-mire ecosystems of the middle Amur region and their role in socio-economic development of the region*. Khabarovsk: Khabarovskaya kraevaya tipografiya, 2020. P. 257–269 (in Russian).

8. Kryukova M.V., Schlotgauer S.D., Dobrovolnaya S.V., Antonova L.A. National park “Anyuisky”. Vegetation cover. Khabarovsk: Khabarovskaya kraevaya tipografiya, 2017. 208 p. (in Russian).

9. Zubareva A.M., Glagolev V.A., Grigorieva E.A. Characteristics of the spatial and temporal distribution of fire regime in ONE OF the most fire prone Region of the Russian Far East // *Geography, Environment, Sustainability*. 2021. V. 14. No.2. P. 74–82. doi: 10.24057/2071-9388-2020-159

10. Sofronov M.A., Volokitina A.V. Pyrological zoning in the taiga zone. Novosibirsk: Nauka, 1990. 205 p.

11. Federal State Statistics Service [Internet resource] <https://rosstat.gov.ru/> (Accessed: 07.10.2020) (in Russian).
12. Belozerov I.L., Belozerova S.I., Kibyakova D.P. Forest resources of the Far Eastern Federal District // Aktual'nye napravleniya nauchnyh issledovaniy XXI veka: teoriya i praktika. 2014. V. 2. No. 1 (6). P. 45–49 (in Russian).
13. Henry M., Rodet G. The apiary influence range: A new paradigm for managing the cohabitation of honey bees and wild bee communities // Acta Oecologica. 2020. V. 105. Article No. 103555. doi: 10.1016/j.actao.2020.103555
14. Rubtsova T.A. Flora of the Jewish Autonomous Region. Khabarovsk: Antar, 2017. 241 p. (in Russian).
15. Braslavskaya T.Yu. Condition of linden (*Tilia cordata* Mill.) and elm (*Ulmus laevis* Pall.) populations in old-growth floodplain forests of the “Bolshaya Kokshaga” reserve // Lesotekhnicheskii Zhurnal. 2014. V. 4. No. 2. P. 17–30 (in Russian). doi: 10.12737/4503
16. Dobrovol'skiy A.A., Bogdanova L.S., Neshataev V.Yu. Peculiarities of Lime Woods in the Lisino Forestry of the Training Forest District // Lesnoy Zhurnal (Russian Forestry Journal) 2017. No. 5. P. 24–34 (in Russian). doi: 10.17238/issn0536-1036.2017.5.24
17. Ostroshenko V.V. Brief dictionary of basic forestry and economic terms. Ussuriysk: RIO Primorskoy GSHA, 2005. 161 p. (in Russian).
18. Rubtsova T.A. Trees, shrubs, lianas of the Jewish Autonomous Region and their use in landscaping [Internet resource] <http://xn--80apgv.xn--p1ai/laboratorii/ecologi/index.php> (Accessed: 07.10.2020) (in Russian).
19. Rubtsova T.A. Non-wood plant resources // Natural resources of the Jewish Autonomous Region / V.I. Zhurnist, R.M. Kogan, T.E. Kodyakova, V.N. Burik, E.Ya. Sinyakov, V.A. Akhmadulin, L.D. Melnikova, A.V. Anoshkin, L.N. Zalevskaya, N.I. Dmitriev, T.A. Rubtsova, D.M. Fetisov. Birobidzhan: IKARP DVO RAN, 2004. 112 p. (in Russian).
20. Parilova T.A., Kochetkov D.N. Linden Manchurian – *Tilia mandshurica* Rupr. // Red Book of the Amur Region: Rare and endangered species of animals, plants and fungi. Blagoveshchensk: Dalnevostochnyy gosudarstvennyy agrarnyy universitet, 2020. P. 393–394 (in Russian).

Применение комплекса биологически активных веществ из *Aronia melanocarpa* в парафармацевтических фитоплёнках

© 2024. В. А. Козвонин^{1,2}, к. м. н., с. н. с., доцент,
Е. В. Товстик¹, к. б. н., с. н. с., доцент,

В. К. Тупицын², студент, С. А. Вотинцева¹, студент,

¹Вятский государственный университет,

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

²Кировский государственный медицинский университет,

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

e-mail: va_kozvonin@vyatsu.ru

В статье приведены результаты использования нефармакопейного растительного сырья – высушенных листьев многолетнего культивируемого кустарника аронии черноплодной – *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliott. в качестве источника веществ с противовоспалительным и ранозаживляющим действием. Описана разработка парафармацевтической фитоплёнки на основе комплекса биологически активных веществ из *A. melanocarpa*. Приведены результаты доклинической оценки разрабатываемой фитоплёнки в экспериментальной модели кожной раны на белых беспородных крысах. Отмечена экологическая значимость разработки по сравнению с синтетическими аналогами, производство которых может сопровождаться негативным воздействием на окружающую среду. Обоснованность включения листьев аронии черноплодной в качестве лекарственной основы фитоплёнки доказана путём установления в составе её водных извлечений веществ с антиоксидантными свойствами: полифенолы – $7,4 \pm 0,7$ и дубильные вещества – $4,6 \pm 0,5$ мг/см³. Безопасность использования листьев *A. melanocarpa* в качестве сырья для фитоплёнки подтверждена в испытаниях на тяжёлые металлы. Установлен состав и доказана плёнообразующая способность водного экстракта из листьев аронии черноплодной, включающего поливиниловый спирт (098-15(G)) (6%), пищевой желатин марки П-11 (0,5%), глицерин (ГОСТ 6259-75) (0,4%), раствор коллоидного серебра 200 мг/дм³ (1%). Введение в состав плёнообразующего раствора экстракта из листьев *A. melanocarpa* повышает конечную паропроницаемость на 48% и растворимость на 14%. В модельном эксперименте показана эффективность применения фитоплёнки в репарации линейных ран, проявляющаяся в виде достоверного уменьшения их длины к пятым суткам на 30%, к седьмым суткам – на 25% в сравнении с контролем, а также нормализации гистологического строения кожи к десятым суткам.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, желатин, глицерин, коллоидное серебро, полифенолы, дубильные вещества, антиоксидантные свойства, модель линейной раны, гистологические методы.

Application of a complex of biologically active substances of *Aronia melanocarpa* in parapharmaceutical phytofilms

© 2024. V. A. Kozvonin^{1,2} ORCID: 0000-0002-2447-6949, E. V. Tovstik¹ ORCID: 0000-0003-1861-6076,
V. K. Tupitsyn² ORCID: 0009-0008-1727-3220, S. A. Votintseva¹ ORCID: 0009-0008-3401-938X

¹Vyatka State University,

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

²Kirov State Medical University,

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

e-mail: va_kozvonin@vyatsu.ru

The article presents the results of using non-pharmacopoeial plant raw material – dried leaves of the perennial cultivated chokeberry shrub *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliott. as a source of substances with anti-inflammatory and wound-healing effect. The development of a parapharmaceutical phytofilm based on a complex of biologically active substances from *A. melanocarpa* is described. The results of preclinical evaluation of the developed phytofilm in an experimental model of skin wound on outbred white rats are presented. The developed phytofilm is environmentally safe compared to synthetic analogues which production is accompanied by a negative environmental impact. Substances with antioxidant properties which can play the role of a medicinal base were found in the composition of aqueous extracts

from chokeberry leaves: polyphenols – 7.4 ± 0.7 , tannins – 4.6 ± 0.5 mg/cm³. The safety of using *A. melanocarpa* leaves as raw material for phytofilm has been confirmed in heavy metal tests. The composition and film-forming ability of chokeberry leaves aqueous extract, including polyvinyl alcohol (098-15(G)) (6%), food grade gelatin P-11 (0.5%), glycerin (GOST 6259-75) (0.4%), colloidal silver solution 200 mg/dm³ (1%) has been established. *A. melanocarpa* leaves extract application to the film-forming solution increases the final vapor permeability by 48% and solubility by 14%. The model experiment shows the effect of using the created phytofilm in the reparation of linear wounds, manifested as significant decrease in their length by 30% by the fifth day, by 25% by the seventh day compared with the control, as well as normalization of the skin histological structure by the tenth day.

Keywords: polyvinyl alcohol, gelatin, glycerin, colloidal silver, polyphenols, tannins, antioxidant properties, linear wound model, histological methods.

Значимым источником биологически активных веществ (БАВ), в том числе с антиоксидантной активностью, является растительное сырьё [1]. Мягкое терапевтическое действие, низкая токсичность, отсутствие тяжёлых побочных эффектов и осложнений при использовании БАВ природного происхождения обуславливают растущую тенденцию к их использованию в производстве лекарственных форм (ЛФ) [1–3].

Одним из примеров перспективного для фармации растительного сырья выступает *Aronia melanocarpa* (черноплодная рябина). В составе её листьев содержится комплекс веществ полифенольной природы: флавоноиды, в том числе антоцианы в лейко-формах, дубильные вещества, аскорбиновая кислота и сапонины. Эти соединения обеспечивают противовоспалительный фармакологический эффект и могут использоваться в составе лекарственных препаратов [4–6]. Потенциал ранозаживляющего действия аронии черноплодной также обусловлен кровоостанавливающими свойствами за счёт входящих в её состав дубильных веществ [4].

В настоящее время в России растительные препараты составляют 20–30% от аптечного ассортимента [2]. Относительно новым сегментом среди них выступают аппликационные ЛФ, в частности фитоплёнки (ФП) [7]. Неотъемлемым компонентом ФП, наряду с веществами растительного происхождения, выступают полимеры синтетического и/или природного происхождения. Они обеспечивают формирование барьерной структуры, отграничивающей рану от окружающей среды, и предотвращают вторичное инфицирование. Важным свойством ФП является адекватный газо- и парообмен, позволяющий ране «дышать». С экологической точки зрения главным преимуществом фитопрепаратов является возможность избежать масштабного производства синтетических лекарственных средств, сопровождающихся негативным воздействием на окружающую среду [8], а также способность

к биодеградации до нетоксичных для организма и окружающей среды веществ [9].

Целью работы являлась разработка парафармацевтической фитоплёнки на основе комплекса БАВ из *Aronia melanocarpa* и доклиническая оценка *in vivo* её регенераторного потенциала в экспериментальной модели кожной раны, воспроизводимой на лабораторных животных (белые беспородные крысы).

Материалы и методы

В качестве источника БАВ рассматривали нефармакопейное растительное сырьё – высушенные листья многолетнего культивируемого кустарника аронии черноплодной – *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliott., сем. розоцветных – Rosaceae. Сырьё было заготовлено на территории г. Кирова (Кировская область, Россия) в раннеосенний период. Отбирали зрелые листья, с ненарушенной структурой. Доставленные в лабораторию образцы промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре (20 ± 2 °C) без доступа света.

Испытание растительного сырья включало определение содержания тяжёлых металлов (Pb, Cd, Fe, Mn, Cu, Zn) методом атомно-абсорбционной спектроскопии и общей золы гравиметрическим методом (ГОСТ 30178-96 и ОФС.1.2.2.2.0013 ГФ РФ XV издание). Пробоподготовка сырья к анализу включала деструкцию органической основы пробы методом сухой минерализации с последующим растворением остатка в растворе азотной кислоты (1%). Для проведения испытаний листья измельчали в лабораторной мельнице до размера частиц 1 мм (ситовый анализ).

Из листьев готовили водные извлечения по следующей методике: точную навеску измельчённого растительного сырья массой 10,00 г помещали в колбу со шлифом вместимостью 100 см³ и добавляли 50 см³ дистиллированной воды. Колбу присоединяли к обратному холодильнику и нагревали на

водяной бане при температуре 50 °С в течение 90 мин. По истечении времени водное извлечение охлаждали до комнатной температуры (20±2 °С) и центрифугировали (5000 об./мин, 20 мин). Надосадочную жидкость переносили в мерную колбу вместимостью 250 см³ и довели дистиллированной водой до метки.

Определение содержания полифенолов в водном извлечении проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометре марки ПЭ 5300ВИ (ООО «Экротхим», Россия) в стеклянных кюветках с толщиной оптического слоя 1 см. Согласно ГОСТ 55488-2013 в качестве стандарта использовали галловую кислоту. Определение содержания дубильных веществ в пересчёте на танин проводили методом перманганатометрии. Стандартизацию раствора перманганата калия осуществляли по кварцетину.

Водное извлечение из листьев использовали для приготовления плёнообразующих растворов, в состав которых входила полимерная матрица – поливиниловый спирт (ПВС) (PVA 098-15(G)) (6%) и пищевой желатин марки П-11 (0,5%); пластификатор – глицерин (ГОСТ 6259-75) (0,4%), антисептик – раствор коллоидного серебра 200 мг/дм³ (1%).

Выбор ПВС в качестве полимерной основы был связан с его биологической инертностью, растворимостью в водной фазе, биодеградируемостью [10]. Включение желатина в состав плёнообразующих растворов было обусловлено его адгезией [11] и гелеобразующей способностью [12], гемостатическим и репаративным действием [13]. Выбор коллоидного серебра в качестве антисептика был обусловлен его антибактериальным действием, в том числе в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, возбудителей грибковых инфекций [14–16].

Точные навески ПВС, желатина, глицерина диспергировали при перемешивании с дистиллированной водой (контроль) или водным извлечением из листьев аронии черноплодной (опыт) на водяной бане (45 °С). После полного растворения ПВС и желатина в раствор вводили коллоидное серебро.

Для исследования плёнообразующей способности вязкие растворы гомогенизировали на водяной бане (45 °С) до удаления пузырьков воздуха. Полученные растворы отливали в формы размером 4,0×4,0 см по 3,5 г. Высохшие при комнатной температуре ФП кондиционировали в эксикаторе в течение 72 ч перед испытанием паропроницаемости (ГОСТ 7730-89, ГОСТ 21472-81), водопо-

глощения (ГОСТ 20869-75) и растворимости в воде [11, 17]. Для анализа использовали образцы ФП с ненарушенной структурой.

Исследование регенераторного потенциала ФП проводили на экспериментальной модели кожной раны, воспроизводимой на лабораторных животных (белые беспородные крысы).

Все манипуляции, производимые над лабораторными животными, выполнены с разрешения этического комитета [18]. Крысы в течение эксперимента содержались в стандартных условиях вивария со свободным доступом к пище и воде.

Раневую модель производили под эфирным наркозом после предварительной депиляции и обработки антисептиком (70%-ый раствор этилового спирта) межлопаточной области крыс. Моделирование линейной раны длиной 10±2 мм осуществляли путём рассечения кожных покровов по паравертебральной линии лезвием скальпеля.

Животных делили на 3 группы: К – контрольная (без лечения); ЭП – с лечением экспериментальной ФП; СП – с лечением препаратом сравнения «Спецпласт». Количество животных в каждой группе составляло 5 особей, при этом группы выводились из эксперимента по графику на 5, 7, 10 сут. Выбор «Спецпласта» в качестве образца сравнения был обусловлен принципиальной схожестью механизма образования плёнки, а также наличием в составе фитокомпонентов регенераторного и антисептического действия [19].

На операционную рану наносили экспериментальный препарат, имеющий в исходном состоянии гелеобразную форму, при дальнейшем испарении растворителя отмечалось формирование тонкого слоя ФП в результате полимеризации. Препараты наносили на всю площадь повреждения кожи тонким слоем без укрытия раны перевязочным материалом. Длительность обработки ран препаратами составила 10 сут.

Репарацию линейных ран оценивали визуально (наличие воспалительных изменений, нагноения, расчёсов) с фотофиксацией по суткам. Для объективной оценки заживления ран измеряли их длину линейкой в динамике. На первые (контроль патологии, фоновые показатели), пятые, седьмые и десятые сутки осуществляли вывод животных из эксперимента путём передозировки эфирного наркоза. При этом производили аутопсию материала для дальнейшей гистологической оценки.

Статистическую обработку результатов измерений проводили согласно ГОСТ Р 8.736-2011. Данные выражали как среднее значение \pm стандартное отклонение.

Результаты и обсуждение

Исследование лекарственного потенциала нефармакопейного растительного сырья актуально в рамках разработки натуральных препаратов. Многие растения содержат в своём составе БАВ. Однако для обеспечения эффективности и безопасности их использования необходимо учитывать возможное содержание тяжёлых металлов.

Согласно ОФС.1.5.3.0009 содержание свинца и кадмия в лекарственном растительном сырье не должно превышать ПДК (6,0 и 1,0 мг/кг соответственно). Содержание железа, марганца, меди и цинка не нормируется.

Анализ содержания свинца и кадмия в листьях аронии черноплодной не выявил превышения ПДК. Содержание железа составило $64,4 \pm 3,2$; марганца – 158 ± 8 ; меди – $4,00 \pm 0,20$; цинка – $53,0 \pm 3,2$ мг/кг.

Общая зола, наряду с тяжёлыми металлами, также является важным показателем качества растительного сырья. Она определяется содержанием неорганических веществ в его составе. Для фармакопейного растительного сырья содержание общей золы варьируется в широком диапазоне. При этом нежелательна как высокая (указывает на загрязнение), так и низкая его зольность (приводит к снижению эффективности). Согласно полученным данным содержание общей золы, полученной при озолении листьев аронии черноплодной, составило $9,2 \pm 0,4\%$, что сопоставимо с показателями для листьев травянистых растений [20].

Особый интерес для потенциала включения листьев аронии черноплодной в состав ФП представляли БАВ, обладающие потенциалом антиоксидантного действия. Среди них полифенолы, включающие широкий спектр биоактивных соединений. Благодаря особой молекулярной структуре полифенолы могут сочетаться с белками, ионами металлов, полимерами и нуклеиновыми кислотами, обеспечивая более эффективные стратегии доставки лекарств [21]. Наиболее целесообразным способом извлечения БАВ из растительного сырья является экстракция [4]. В качестве экстрагентов используют воду, спирты, водно-спиртовые смеси, масла. Экстрагирование полифенолов водой является одним из наиболее

распространённых методов их извлечения из растительного сырья [22]. Это связано с хорошей растворимостью полифенолов в воде [23]. Кроме того, по сравнению с органическими растворителями, вода не оказывает токсического воздействия на живые организмы [24], а водные экстракты наиболее дерматологически приемлемы [3].

При исследовании водной вытяжки из листьев аронии черноплодной была установлена концентрация полифенолов – $7,4 \pm 0,7$ и дубильных веществ – $4,6 \pm 0,5$ мг/см³. Наличие в составе водного извлечения из листьев аронии черноплодной веществ с антиоксидантными свойствами позволило рассматривать его в качестве лекарственной основы ФП [25, 26].

Определение паропроницаемости ФП является важным параметром оценки её качества при разработке. От паропроницаемости зависит газообмен раневой поверхности с окружающей средой, что важно для оптимизации регенеративных процессов в тканях и предотвращения мацерации прираневой зоны [27, 28]. Высокая паропроницаемость может способствовать высыханию плёнки, окислению входящих в её состав биоактивных компонентов; низкая паропроницаемость – способствовать накоплению раневого отделяемого и бактериальному обсеменению, препятствовать высвобождению лекарственных веществ из плёнки [29]. Согласно полученным данным паропроницаемость ФП составила 734 ± 70 г/м², что на 47% выше, чем у контрольного образца плёнки (499 ± 38 г/м²).

Исследование водопоглотительной способности ФП проводили с целью характеристики её диффузионных возможностей и способности впитывать раневое отделяемое. Набухаемость (выше 400%) свидетельствует о гидрофильности и способности плёнок при нанесении на очаг поражения сохранять структурную целостность, обеспечивая влажность раневой поверхности [10, 30, 31].

Согласно полученным данным, водопоглощение ФП было выше, чем у контрольного образца и к концу срока наблюдений (60 мин) составляло 404% (рис. 1).

Растворимость ФП исследовали с целью определения возможности высвобождения из неё БАВ. Было установлено, что в течение 24 ч происходит растворение ФП на 78%. У контрольного образца растворимость была ниже на 14%.

Следующий этап исследований, связанный с оценкой регенераторного потенциала,

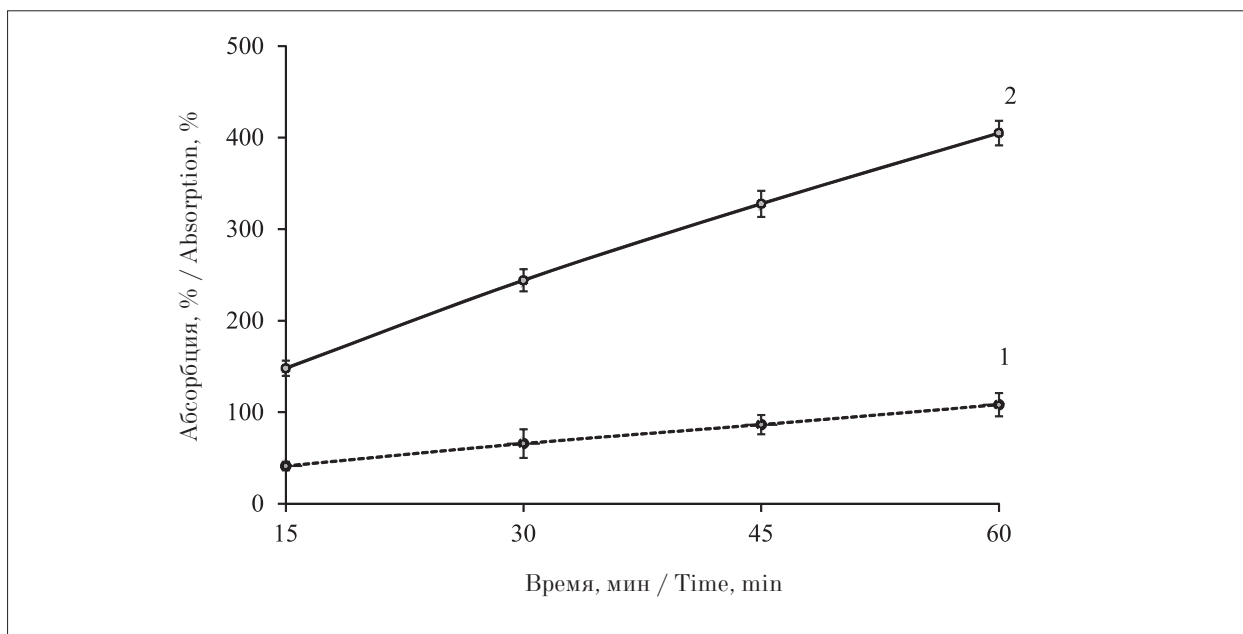


Рис. 1. Динамика водопоглотительной способности контрольной плёнки (1) и фитоплёнки (2)
Fig. 1. Water absorption dynamics of the control film (1) and phytofilm (2)

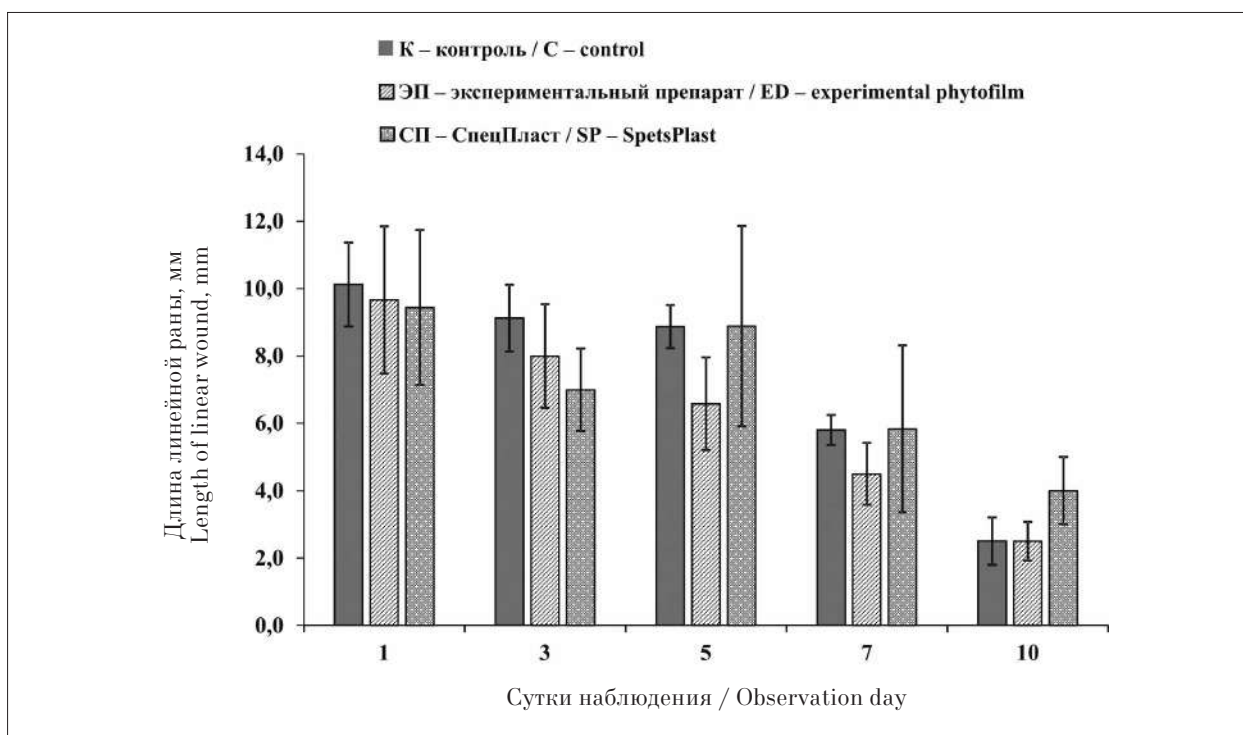


Рис. 2. Динамика уменьшения длины раны в группах экспериментальных животных
Fig. 2. Dynamics of wound length reduction in groups of experimental animals

проводили на экспериментальной модели кожной раны. После проведённого наркоза и выполнения раневой модели все животные вернулись к обычному состоянию, случаев гибели не было. Поведенческие реакции были характерны для данного вида, без отклонений.

На первые сутки эксперимента у всех групп отмечалась сходная клиническая картина: постепенное развитие отёка ткани в области раны и гиперемия. К третьим суткам у крыс группы ЭП и СП наблюдалась более выраженная динамика уменьшения длины раны, чем в контроле. К пятым суткам данная тенденция сохранялась

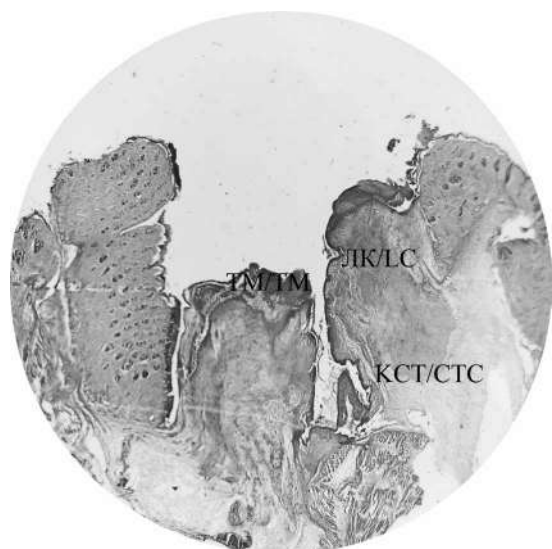


Рис. 3. Поперечный срез линейной раны у животных группы контроля на 1 сут (ТМ – тромботические массы, КСТ – клетки соединительной ткани, ЛК – лейкоцитарные клетки). Окраска гематоксилин-эозином, $\times 20$
Fig. 3. A cross-section of the linear wound in animals of the control group at 1st day (ТМ – thrombotic masses, СТС – connective tissue cells, LC – leukocytes). Hematoxylin-eosin staining, $\times 20$

только в группе ЭП (на 30%) с достоверной разницей с группой К. В группе СП на данном сроке наблюдений у особей отмечали отрицательную динамику, вследствие выраженных расчёсов ран, что может указывать на местно-раздражающее действие препарата сравнения в случае применения более четырёх суток. На седьмые сутки у крыс с экспериментальной ФП сохранялась положительная динамика (сокращение длины раны идёт на 25% быстрее, чем в контроле), в группе СП явления расчёсов уменьшились. К десятым суткам достоверных различий между группами экспериментальных животных не отмечалось (рис. 2).

Гистологическая картина препаратов, взятых на ранних сроках, у животных группы контроля показывает выраженный дефект эпидермиса с захватом базального слоя и базальной мембраны, явления массивной инфильтрации области раны лейкоцитарными и соединительнотканными элементами. На поверхности раны наблюдаются тромботические массы (рис. 3).

К пятым и седьмым суткам в контроле (рис. 4а, см. цв. вкладку IV) и экспериментальной группе ЭП (рис. 4б, см. цв. вкладку IV) количество лейкоцитарных клеток, элементов соединительной ткани и отёк уменьшились, наблюдается формирование эпителия; в груп-

пе животных СП фиксируемые гистологические изменения без существенной динамики (рис. 4с, см. цв. вкладку IV).

К десятым суткам в группе сравнения с применением препарата «Спецпласт» у ряда животных отмечаются процессы избыточного формирования соединительнотканых структур (рис. 4д, см. цв. вкладку IV), предположительно вследствие нанесения самоповреждения ран (расчёсы); гистологическая картина у животных контрольной группы (рис. 4е, см. цв. вкладку IV) и с использованием экспериментальной ФП (рис. 4ф, см. цв. вкладку IV) близка к нормальному строению кожи, соединительнотканые изменения минимальны, чётко выражена закладка придатков кожи (волосяные фолликулы).

Заключение

На основе количественного анализа БАВ доказано, что высушенные листья *A. melanocarpa* могут выступать в качестве потенциального сырья для применения в парафармацевтических ФП, разработка может стать вариантом выбора при лечении поверхностных ран и альтернативой имеющихся на рынке препаратов. Научно-исследовательская работа имеет экологическую значимость, поскольку промышленное производство синтетических аналогов может оказывать негативное воздействие на окружающую среду. Регенераторный потенциал парафармацевтической ФП на основе комплекса биологически активных веществ из *A. melanocarpa* доказан в экспериментальной модели кожной раны на беспородных белых крысах. Несмотря на то, что разработанная ФП относится к категории БАДов, при введении в рецептуру компонентов из фармреестра, имеющих регистрационное удостоверение, она может перейти в категорию лекарственных средств, после прохождения доклинических и клинических испытаний.

Таким образом, использование в качестве источника веществ с противовоспалительным и ранозаживляющим действием нефармакопейного растительного сырья – листьев *A. melanocarpa* может стать перспективным направлением в развитии экологически безопасных лекарственных средств, не обладающих побочными эффектами.

Работа выполнена в рамках финансирования по программе «Университетский научный грант» ФГБОУ ВО Кировский ГМУ Минздрава

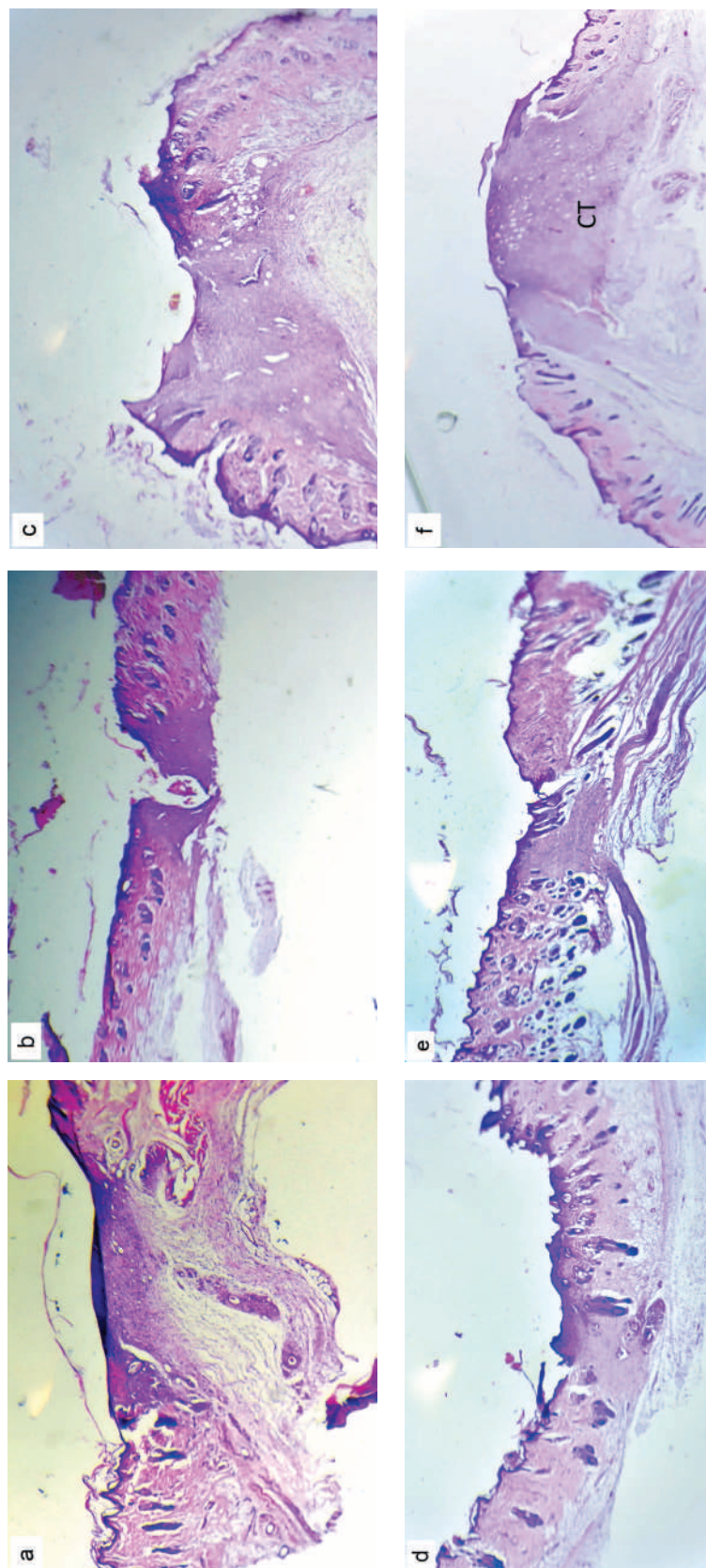


Рис. 4. Поперечный срез линейной раны у животных групп контроля, ЭП, СП на 5 (а, б, с – соответственно) и 10 сут (d, e, f – соответственно).
СТ – соединительная ткань. Окраска гематоксилин-эозином, $\times 20$
Fig. 4. A cross-section of the linear wound in animals of control, experimental (with phytofilm treatment) and comparison (with SpetsPlast treatment) groups at 5 days (a, b, c – respectively) and 10 days (d, e, f – respectively). СТ – connective tissue.
Hematoxylin-eosin staining, $\times 20$

России (утверждена решением Учёного совета, протокол № 11 от 23.12.2022 г.).

Литература

1. Евсева С.Б., Сысуев Б.Б. Экстракты растительного сырья как компоненты косметических и наружных лекарственных средств: ассортимент продукции, особенности получения (обзор) // Фармация и фармакология. 2016. Т. 4. № 3. С. 4–37. doi: 10.19163/2307-9266-2016-4-3-4-37

2. Джатдоева Д.Т. Комплексная оценка применения лекарственных растений в современной медицине в зависимости от биоорганических процессов // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2022. № 9. С. 113–117.

3. Noor F., Tahir U I Qamar M., Ashfaq U.A., Albutti A., Alwashmi A.S.S., Aljasir M.A. Network pharmacology approach for medicinal plants: review and assessment // Pharmaceuticals. 2022. V. 15. No. 5. Article No. 572. doi: 10.3390/ph15050572

4. Пугачева О.В., Свиридова О.Л., Брежнева Т.А., Сливкин А.И. Валидация методики количественного определения дубильных веществ в листьях рябины черноплодной // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. 2022. № 1. С. 98–104.

5. Platonova E.Y., Shaposhnikov M.V., Lee H.Y., Lee J.H., Min K.J., Moskalev A. Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) extracts in terms of geroprotector criteria // Trends in Food Science & Technology. 2021. V. 114. P. 570–584. doi: 10.1016/j.tifs.2021.06.020

6. Jurendić T., Ščetar M. *Aronia melanocarpa* products and by-products for health and nutrition: a review // Antioxidants. 2021. V. 10. No. 7. Article No. 1052. doi: 10.3390/antiox10071052

7. Кищенко В.М., Верниковский В.В., Привалов И.М., Шевченко А.М. Плёнки в Российской косметологии и медицине: история развития, классификация, технология // Фармация и фармакология. 2020. Т. 8. № 2. С. 124–132. doi: 10.19163/2307-9266-2020-8-2-124-132

8. Прожерина Ю. Фармацевтические отходы как новая экологическая проблема // Ремедиум. 2017. № 11. С. 14–19. doi: 10.21518/1564-5936-2017-11-14-19

9. Osi B., Khoder M., Al-Kinani A.A., Alany R.G. Pharmaceutical, biomedical and ophthalmic applications of biodegradable polymers (BDPs): literature and patent review // Pharmaceutical Development and Technology. 2022. V. 27. No. 3. P. 341–344. doi: 10.1080/10837450.2022.2055063

10. Saraiva M.M., Campelo M.D.S., Camara Neto J.F., Lima A.B.N., Silva G.A., Dias A.T.F.F., Ricardo N.M.P.S., Kaplan D.L., Ribeiro M.E.N.P. Alginate/polyvinyl alcohol films for wound healing: Advantages and challenges // Journal of Biomedical Materials Research Part

B: Applied Biomaterials. 2023. V. 111. No. 1. P. 220–233. doi: 10.1002/jbm.b.35146

11. Antosik A.K., Miądlicki P., Wilpizewska K., Markowska-Szczupak A., Koren Z.C., Wróblewska A. Polysaccharide films modified by compounds of natural origin and silver having potential medical applications // Cellulose. 2021. V. 28. No. 11. P. 7257–7271. doi: 10.1007/s10570-021-04008-0

12. Mushtaq F., Raza Z.A., Batool S.R., Zahid M., Onder O.C., Rafique A., Nazeer M.A. Preparation, properties, and applications of gelatin-based hydrogels (GHs) in the environmental, technological, and biomedical sectors // International Journal of Biological Macromolecules. 2022. V. 218. P. 601–633. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.07.168

13. Derkach S.R., Voron'ko N.G., Kuchina Y.A., Kolutova D.S., Gordeeva A.M., Faizullin D.A., Gusev Y.A., Zuev Y.F., Makshakova O.N. Molecular structure and properties of κ-carrageenan-gelatin gels // Carbohydrate Polymers. 2018. V. 197. P. 66–74. doi: 10.1016/j.carbpol.2018.05.063

14. Люст Е.Н., Ендальцева О.С. Сравнительное изучение стабильности некоторых препаратов коллоидного серебра промышленного производства // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2021. Т. 24. № 3. С. 13–19. doi: 10.29296/25877313-2021-03-02

15. Belyaev A., Kuts E., Shabalin V. Assessing the performance of units for the synthesis of oligodynamic solutions for water treatment // Architecture and Engineering. 2022. V. 7. No. 2. P. 54–65. doi: 10.23968/2500-0055-2022-7-2-54-65

16. Петрицкая Е.Н., Рогаткин Д.А., Русанова Е.В. Сравнительная характеристика антибактериального действия препаратов серебра и наносеребра *in vitro* // Альманах клинической медицины. 2016. Т. 44. № 2. С. 221–226. doi: 10.18786/2072-0505-2016-44-2-221-226

17. Широкова Е.С., Товстик Е.В., Фокина А.И. Плёночные материалы на основе желатина, содержащие растительные экстракты // Теоретическая и прикладная экология. 2023. № 3. С. 129–139. doi: 10.25750/1995-4301-2023-3-129-139

18. Рекомендация Коллегии ЕЭК от 14.11.2023 № 33 «О Руководстве по работе с лабораторными (экспериментальными) животными при проведении Доклинических (неклинических) исследований» [Электронный ресурс] <https://www.alt.ru/> (Дата обращения: 07.02.2024).

19. Гель-плёнка для кожи СПЕЦГЕЛЬ СПЕЦ-ПЛАСТ®, ТРАВМОМАЗ® [Электронный ресурс] <https://spetzma.ru/products/gel-plyonka-dlya-kozhi-speczgel-speczplast-travmomaz/> (Дата обращения: 31.01.2024).

20. Седельникова Л.Л., Цандекова О.Л. К специфике содержания зольности и некоторых биогенных элементов (N, S, P) в листьях травянистых растений в условиях города Искитима Новосибирской облас-

ти // Химия растительного сырья. 2021. № 1. С. 213–218. doi: 10.14258/jcrpm.2021018413

21. Chen Z., Farag M.A., Zhong Z., Zhang C., Yang Y., Wang S., Wang Y. Multifaceted role of phyto-derived polyphenols in nanodrug delivery systems // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2021. V. 176. Article No. 113870. doi: 10.1016/j.addr.2021.113870

22. Hu Y., Yan B., Chen Z.S., Wang L., Tang W., Huang C. Recent technologies for the extraction and separation of polyphenols in different plants: a review // *Journal of Renewable Materials*. 2022. V. 10. No. 6. P. 1471–1490. doi: 10.32604/jrm.2022.018811

23. Gisbert M., Barcala M., Rosell C.M., Sineiro J., Moreira R. Aqueous extracts characteristics obtained by ultrasound-assisted extraction from *Ascophyllum nodosum* seaweeds: effect of operation conditions // *Journal of Applied Phycology*. 2021. V. 33. P. 3297–3308. doi: 10.1007/s10811-021-02546-5

24. Abubakar A.R., Haque M. Preparation of medicinal plants: Basic extraction and fractionation procedures for experimental purposes // *Journal of Pharmacy & BioAllied Sciences*. 2020. V. 12. No. 1. P. 1–10. doi: 10.4103/jpbs.JPBS_175_19

25. Staszowska-Karkut M., Materska M. Phenolic composition, mineral content, and beneficial bioactivities of leaf extracts from black currant (*Ribes nigrum* L.), raspberry (*Rubus idaeus*), and aronia (*Aronia melanocarpa*) // *Nutrients*. 2020. V. 12. No. 2. Article No. 463. doi: 10.3390/nu12020463

26. Negreanu-Pirjol B.S., Oprea O.C., Negreanu-Pirjol T., Roncea F.N., Prelipcean A.M., Craciunescu O., Iosageanu A., Artem V., Ranca A., Motelica L., Lepadatu A.C., Cosma M., Popoviciu D.R. Health benefits of antioxidant bioactive compounds in the fruits and leaves of *Lonicera caerulea* L. and *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliot // *Antioxidants*. 2023. V. 12. No. 4. Article No. 951. doi: 10.3390/antiox12040951

27. Borbolla-Jiménez F.V., Peña-Corona S.I., Farah S.J., Jiménez-Valdés M.T., Pineda-Pérez E., Romero-Montero A., Del Prado-Audelo M.L., Bernal-Chávez S.A., Magaña J.J., Leyva-Gómez G. Films for wound healing fabricated using a solvent casting technique // *Pharmaceutics*. 2023. V. 15. No. 7. Article No. 1914. doi: 10.3390/pharmaceutics15071914

28. Ковязина Н.А. Изучение физико-химических свойств плёнок лекарственных Секстафар® // *Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармацевция*. 2022. № 1. С. 78–84.

29. Chen X., Wang X., Wang S., Zhang X., Yu J., Wang C. Mussel-inspired polydopamine-assisted bromelain immobilization onto electrospun fibrous membrane for potential application as wound dressing // *Materials Science and Engineering: C*. 2020. V. 110. Article No. 110624. doi: 10.1016/j.msec.2019.110624

30. Dutta J., Devi N. Preparation, optimization, and characterization of chitosan-sepiolite nanocomposite films for wound healing // *International Journal of Biological*

Macromolecules. 2021. V. 186. P. 244–254. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.020

31. Голованенко А.Л., Смирнова М.М., Алексеева И.В., Блинова О.А. Основные подходы к стандартизации плёнок лекарственных // *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 2. С. 420.

References

1. Evseeva S.B., Sysuev B.B. Plant raw material extracts as components of cosmetic products and formulations for topical administration: the product range, the production characteristics (review) // *Pharmacy & Pharmacology*. 2016. V. 4. No. 3. P. 4–37 (in Russian). doi: 10.19163/2307-9266-2016-4-3-4-37

2. Dzhatdоеva D.T. Integrated assessment of the use of medicinal plants in modern medicine depending on bio-organical processes // *Vestnik of Kursk State Agricultural Academy*. 2022. No. 9. P. 113–117 (in Russian).

3. Noor F., Tahir Ul Qamar M., Ashfaq U.A., Albutti A., Alwashmi A.S.S., Aljasir M.A. Network pharmacology approach for medicinal plants: review and assessment // *Pharmaceutics*. 2022. V. 15. No. 5. Article No. 572. doi: 10.3390/ph15050572

4. Pugacheva O.V., Sviridova O.L., Brezhneva T.A., Slivkin A.I. Validation of a method for the quantification of tannins in black chokeberry leaves // *Proceedings of VSU. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*. 2022. No. 1. P. 98–104 (in Russian).

5. Platonova E.Y., Shaposhnikov M.V., Lee H.Y., Lee J.H., Min K.J., Moskalev A. Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) extracts in terms of geroprotector criteria // *Trends in Food Science & Technology*. 2021. V. 114. P. 570–584. doi: 10.1016/j.tifs.2021.06.020

6. Jurendić T., Ščetar M. *Aronia melanocarpa* products and by-products for health and nutrition: a review // *Antioxidants*. 2021. V. 10. No. 7. Article No. 1052. doi: 10.3390/antiox10071052

7. Kishchenko V.M., Vernikovskiy V.V., Privalov I.M., Shevchenko A.M. Films in Russian medicine and cosmetology: development history, classification, technology // *Pharmacy & Pharmacology*. V. 8. No. 2. P. 124–132 (in Russian). doi: 10.19163/2307-9266-2020-8-2-124-132

8. Prozherina J. Pharmaceutical waste as a new environmental issue // *Remedium*. 2017. No. 11. P. 14–19 (in Russian). doi: 10.21518/1561-5936-2017-11-14-19

9. Osi B., Khoder M., Al-Kinani A.A., Alany R.G. Pharmaceutical, biomedical and ophthalmic applications of biodegradable polymers (BDPs): literature and patent review // *Pharmaceutical Development and Technology*. 2022. V. 27. No. 3. P. 341–344. doi: 10.1080/10837450.2022.2055063

10. Saraiva M.M., Campelo M.D.S., Camara Neto J.F., Lima A.B.N., Silva G.A., Dias A.T.F.F., Ricardo N.M.P.S., Kaplan D.L., Ribeiro M.E.N.P. Alginate/polyvinyl alcohol

films for wound healing: Advantages and challenges // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. 2023. V. 111. No. 1. P. 220–224. doi: 10.1002/jbm.b.35146

11. Antosik A.K., Miądlicki P., Wilpiszewska K., Markowska-Szczupak A., Koren Z.C., Wróblewska A. Polysaccharide films modified by compounds of natural origin and silver having potential medical applications // Cellulose. 2021. V. 28. No. 11. P. 7257–7271. doi: 10.1007/s10570-021-04008-0

12. Mushtaq F., Raza Z.A., Batool S.R., Zahid M., Onder O.C., Rafique A., Nazeer M.A. Preparation, properties, and applications of gelatin-based hydrogels (GHs) in the environmental, technological, and biomedical sectors // International Journal of Biological Macromolecules. 2022. V. 218. P. 601–633. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.07.168

13. Derkach S.R., Voron'ko N.G., Kuchina Y.A., Kolotova D.S., Gordeeva A.M., Faizullin D.A., Gusev Y.A., Zuev Y.F., Makshakova O.N. Molecular structure and properties of κ-carrageenan-gelatin gels // Carbohydrate Polymers. 2018. V. 197. P. 66–74. doi: 10.1016/j.carbpol.2018.05.063

14. Lust E.N., Endoltseva O.S. Comparative study of the stability of some colloidal silver preparations of industrial production // Problems of biological, medical and pharmaceutical chemistry. 2021. V. 24. No. 3. P. 13–19 (in Russian). doi: 10.29296/25877313-2021-03-02

15. Belyaev A., Kuts E., Shabalin V. Assessing the performance of units for the synthesis of oligodynamic solutions for water treatment // Architecture and Engineering. 2022. V. 7. No. 2. P. 54–65. doi: 10.23968/2500-0055-2022-7-2-54-65

16. Petritskaya E.N., Rogatkin D.A., Rusanova E.V. Comparative characteristics of antibacterial effect of silver and nanosilver *in vitro* // Almanac of Clinical Medicine. 2016. V. 44. No. 2. P. 221–226 (in Russian). doi: 10.18786/2072-0505-2016-44-2-221-226

17. Shirokova E.S., Tovstik E.V., Fokina A.I. Gelatin films containing plant extracts // Theoretical and Applied Ecology. 2023. No. 3. P. 129–139 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-3-129-139

18. Recommendation of the EEC Board dated 11/14/2023 No. 33 “On Guidelines for working with laboratory (experimental) animals during Preclinical (non-clinical) studies” [Internet resource] <https://www.alt.ru/> (Accessed: 02.07.2024) (in Russian).

19. Spetzmaz – Gel-film for skin SPECIAL GEL SPETZPLAST®, TRAVMOMAZ® [Internet resource] <https://spetzmaz.ru/products/gel-plyonka-dlya-kozhispeczgel-speczplast-travmomaz/> (Accessed: 31.01.2024) (in Russian).

20. Sedelnikova L.L., Tsandekova O.L. The specific content and ash content of some biogenic elements (N, S, P) in leaves of herbaceous plants in the city of Iskitim of the Novosibirsk region // Chemistry of Plant Raw Material. 2021. No. 1. P. 213–218 (in Russian). doi: 10.14258/jcprm.2021018413

21. Chen Z., Farag M.A., Zhong Z., Zhang C., Yang Y., Wang S., Wang Y. Multifaceted role of phyto-derived polyphenols in nanodrug delivery systems // Advanced Drug Delivery Reviews. 2021. V. 176. Article No. 113870. doi: 10.1016/j.addr.2021.113870

22. Hu Y., Yan B., Chen Z.S., Wang L., Tang W., Huang C. Recent technologies for the extraction and separation of polyphenols in different plants: a review // Journal of Renewable Materials. 2022. V. 10. No. 6. P. 1471–1490. doi: 10.32604/jrm.2022.018811

23. Gisbert M., Barcala M., Rosell C.M., Sineiro J., Moreira R. Aqueous extracts characteristics obtained by ultrasound-assisted extraction from *Ascophyllum nodosum* seaweeds: effect of operation conditions // Journal of Applied Phycology. 2021. V. 33. P. 3297–3308. doi: 10.1007/s10811-021-02546-5

24. Abubakar A.R., Haque M. Preparation of medicinal plants: Basic extraction and fractionation procedures for experimental purposes // Journal of Pharmacy & BioAllied Sciences. 2020. V. 12. No. 1. P. 1–10. doi: 10.4103/jpbs.JPBS_175_19

25. Staszowska-Karkut M., Materska M. Phenolic composition, mineral content, and beneficial bioactivities of leaf extracts from black currant (*Ribes nigrum* L.), raspberry (*Rubus idaeus*), and aronia (*Aronia melanocarpa*) // Nutrients. 2020. V. 12. No. 2. Article No. 463. doi: 10.3390/nu12020463

26. Negreanu-Pirjol B.S., Oprea O.C., Negreanu-Pirjol T., Roncea F.N., Prelipcean A.M., Craciunescu O., Iosageanu A., Artem V., Ranca A., Motelica L., Lepadatu A.C., Cosma M., Popoviciu D.R. Health benefits of antioxidant bioactive compounds in the fruits and leaves of *Lonicera caerulea* L. and *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliot // Antioxidants. 2023. V. 12. No. 4. Article No. 951. doi: 10.3390/antiox12040951

27. Borbolla-Jiménez F.V., Peña-Corona S.I., Farah S.J., Jiménez-Valdés M.T., Pineda-Pérez E., Romero-Montero A., Del Prado-Audelo M.L., Bernal-Chávez S.A., Magaña J.J., Leyva-Gómez G. Films for wound healing fabricated using a solvent casting technique // Pharmaceutics. 2023. V. 15. No. 7. Article No. 1914. doi: 10.3390/pharmaceutics15071914

28. Kovyazina N.A. Investigation of the physical and chemical properties of the drug Sekstafag® films // Proceedings of VSU. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy. 2022. No. 1. P. 78–84 (in Russian).

29. Chen X., Wang X., Wang S., Zhang X., Yu J., Wang C. Mussel-inspired polydopamine-assisted bromelain immobilization onto electrospun fibrous membrane for potential application as wound dressing // Materials Science and Engineering: C. 2020. V. 110. Article No. 110624. doi: 10.1016/j.msec.2019.110624

30. Dutta J., Devi N. Preparation, optimization, and characterization of chitosan-sepiolite nanocomposite films for wound healing // International Journal of Biological Macromolecules. 2021. V. 186. P. 244–254. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.020

31. Golovanenko A.L., Smirnova M.M., Alexeeva I.V., Blinova O.A. Main approaches to the standardization of medicinal films // Modern Problems of Science and Education. 2012. No. 2. P. 420 (in Russian).

Фотодеструкция полилактида с добавками терпеновых производных фенола и анилина

© 2024. В. А. Белый¹, к. х. н., в. н. с., И. М. Кузиванов¹, к. х. н., н. с.,
И. В. Федорова¹, к. х. н., н. с., О. А. Шумова¹, к. х. н., н. с.,
Е. М. Тропников², ст. инженер-технолог, Е. И. Истомина¹, к. х. н., с. н. с.,
И. Ю. Чукичева¹, д. х. н., г. н. с., А. В. Кучин¹, д. х. н., зав. лабораторией,

¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167000, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48,

²Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 54,
e-mail: skeyling@yandex.ru

Статья посвящена разработке новых фотостабилизаторов полилактида – полимера, являющегося экологичной альтернативой полимерам на основе ископаемого сырья. Новые фотостабилизаторы призваны продлить срок службы изделий под воздействием ультрафиолетового излучения и сохранить эксплуатационные характеристики полимера при вторичном использовании. В данной работе в качестве фотостабилизаторов были использованы 2-изоборнилфенол и *N*-пара-ментенанилин, которые получены в результате алкилирования фенола или анилина доступным природным монотерпеном – камфеном. Облучение образцов полилактида с фотостабилизатором проводилось излучением с длиной волны 253,7 нм в течение 4 ч, эффективность действия фотостабилизатора оценивалась на основании ИК-спектрометрических данных, а также методами сканирующей электронной микроскопии и синхронного термического анализа. Введение каждого из выбранных стабилизаторов в концентрации 0,05 % по массе приводило к защите сложноэфирных связей между мономерными звеньями полимера. Однако более эффективно показал себя 2-изоборнилфенол. Анализ ИК-спектров облучённых образцов выявил снижение интенсивности поглощения полос, характерных для сложноэфирных групп, на 15% в образце с 2-изоборнилфенолом, на 46% – в образце с *N*-пара-ментенанилином и на 50% – в образце без добавки стабилизатора.

Ключевые слова: биопластики, фотодеструкция, полилактид, фотопротекторы.

Photodegradation of polylactide with phenol and aniline terpene derivatives additives

© 2024. V. A. Belyy¹ ORCID: 0000-0001-5410-9587, I. M. Kuzivanov¹ ORCID: 0000-0002-5189-7175,
I. V. Fedorova¹ ORCID: 0000-0002-4423-8235, O. A. Shumova¹ ORCID: 0000-0002-9467-5257,
E. M. Tropnikov² ORCID: 0000-0002-2365-8118, E. I. Istomina¹ ORCID: 0000-0002-6729-247X,
I. Yu. Chukicheva¹ ORCID: 0000-0002-7346-0812, A. V. Kuchin¹ ORCID: 0000-0003-4322-7961,

¹Institute of Chemistry of FRC Komi SC UB RAS,
48, Pervomaiskaya St., Syktyvkar, Russia, 167000,

²Institute of Geology of FRC Komi SC UB RAS,
54, Pervomaiskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: skeyling@yandex.ru

The article is devoted to the development of new photostabilizers of polylactide, a polymer that is an environmentally friendly alternative to fossil-based polymers. The new photostabilizers are designed to extend the life of products when exposed to ultraviolet radiation and maintain the performance of the polymer when recycled. Photostabilizers 2-isobornylphenol and *N*-para-mentenaniline were obtained while the available natural monoterpene camphene alkylation of phenol or aniline. Irradiation of polylactide samples with a photostabilizer was carried out by radiation with 253,7 nm wavelength for 4 h. The effectiveness of the photostabilizer was evaluated on the basis of IR spectrometric data, as well as by scanning electron microscopy and simultaneous thermal analysis. The introduction of each of the selected stabilizers at the concentration of 0.05% by weight resulted in the protection of ester bonds between the monomer units of the polymer. However, 2-isobornylphenol was more effective. The IR spectra analysis of the irradiated samples revealed a 15% decrease in the absorption intensity of the characteristic bands of the ester groups in the sample with 2-isobornyl-

phenol, 46% in the sample with *N*-para-mentenaniline, and 50% in the sample without stabilizer addition. Thus, the use of 2-isobornylphenol as a photoprotective additive will extend the service life of polylactide plastic products under exposure to aggressive UV-C radiation. The protection of polylactide from UV radiation opens up prospects for expanding the areas of application of polylactide, a polymer synthesized from renewable raw materials.

Keywords: bioplastics, photodegradation, polylactide, photoprotectors.

Проблема полимерных отходов приобрела глобальный характер в течение двух последних десятилетий. Исследования в этой области направлены на пути вторичной переработки полимеров, отказ от ископаемого сырья и переход на возобновляемые альтернативы, а также потенциальный вред микропластика для жизни и здоровья людей и морской фауны [1].

Полимеры достаточно часто подвергаются фото- и термоокислительной деструкции как в процессе эксплуатации, так и при формовании и вторичной переработке. Чтобы замедлить процесс окислительной деструкции, в полимерную композицию добавляют небольшие количества антиоксидантов (АОА), обычно 0,05–0,50 масс. %. В качестве АОА могут использоваться пространственно затруднённые фенолы, амины или органофосфорные соединения. Однако, учитывая многообразие сфер применения полимеров и повышение требований к безопасности и качеству материалов, возникает потребность к разработке и исследованию новых АОА, изучению их поведения в новых полимерных матрицах, а также в специфических условиях эксплуатации. К проблемам используемых АОА, требующим решения, относятся: повышение температурной стабильности АОА, повышение совместимости полимера и стабилизатора, а также снижение токсичности, что особенно значимо при использовании для упаковки продуктов питания и медицинских применений. Поэтому не снижается научный интерес к разработке новых термо- и фотостабилизаторов полимеров, способных продлить срок службы изделий и сохранить эксплуатационные характеристики полимеров при вторичном использовании [2, 3].

Среди синтетических полимеров наибольшим потенциалом к расширению масштабов и областей применения обладает полилактид (ПЛА) – алифатический полиэфир молочной кислоты, благодаря своей биосовместимости и обширной растительной сырьевой базе [4, 5]. Однако определённые свойства ПЛА требуют улучшения, в частности низкая термоокислительная стабильность и устойчивость к фотодegradации. Улучшить свойства ПЛА можно с помощью модифицирующих добавок.

Новые тестируемые классы модифицирующих добавок для полимеров несут в своей основе объединение в одной химической структуре терпенового фрагмента и фенольного или анилинового фрагмента, в роли акцептора свободных радикалов [6–9]. Имеет теоретический и прикладной интерес сравнение реакционной способности *орто*-алкилированных фенолов с изоборнилным заместителем и *N*-пара-ментеновых производных анилина.

Цель данной работы – выяснить роль реакционного центра потенциальных фотопротекторов полилактида – *N*-пара-ментенанилина и 2-изоборнилфенола в реакциях, происходящих в полимерной матрице под действием УФ-С излучения с длиной волны 253,7 нм.

Объекты и методы исследования

Проведено исследование влияния особенностей структуры *N*-пара-ментенанилина и 2-изоборнилфенола на активность и сравнение действия новых стабилизаторов (рис. 1) методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и синхронного термического анализа.

В исследовании был использован ПЛА Ingeo™ Biopolymer 4043D производства Naturalworks (США). В качестве фотостабилизаторов были исследованы вещества 1 и 2 (см. рис. 1), синтезированные по методам, описанным в [10–12]. Приготовление плёнок ПЛА с определённой концентрацией фотостабилизатора проводилось следующим образом: навеска полимера массой 1,3 г совместно с рассчитанной навеской фотостабилизатора растворялась в 15 мл дихлорметана, по 1 мл полученного раствора наносилось на стеклянную пластинку размерами 25,4 × 76,2 мм. Далее

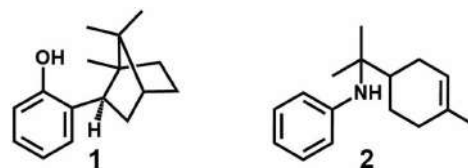


Рис. 1. Фотостабилизаторы полилактида: 1 – 2-изоборнилфенол; 2 – *N*-пара-ментенанилин
Fig. 1. Polylactide photostabilizers: 1 – 2-isobornylphenol; 2 – *N*-para-mentenaniline

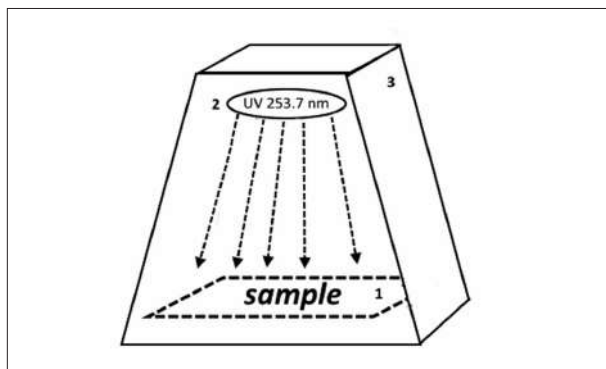


Рис. 2. Схема установки для УФ-облучения пластика, где: 1 – пластинка с образцом; 2 – источник УФ-излучения (ртутная лампа с длиной волны 253,7 нм), 3 – корпус установки
Fig. 2. Device for UV irradiation of plastic: 1 – a plate with a sample; 2 – a source of UV radiation (a mercury lamp with 253.7 nm wavelength), 3 – a case of the device

образец подвергался сушке при 60 °С в течение 2 ч. Методика апробирована при массовой концентрации 0,05% фотостабилизаторов (1 и 2) в ПЛА.

Экспериментальная установка для облучения (рис. 2) представляла собой металлическую камеру с источником излучения внутри – кварцевой лампой 253,7 нм мощностью 25 Вт, температура в камере 29 °С. Расстояние между облучаемым образцом и источником излучения составляло 40 мм. Пластины с образцами ПЛА помещали в экспериментальную установку облучения на соответствующее время – 4 ч.

Инфракрасную Фурье-спектроскопию исходных и облучённых образцов ПЛА проводили на ИК-Фурье-спектрометре IR Prestige-21 (Shimadzu), оснащённом детектором DLATGS, чтобы анализировать изменения функциональных групп и связей, вызванными УФ-С облучением. Спектры пропускания получены в режиме диффузного отражения. Спектры регистрировали в диапазоне 4000–700 см⁻¹ при разрешении 4 см⁻¹, количество сканирований устанавливали равным 20. Данные обрабатывали с помощью программного обеспечения Shimadzu. Спектры были интегрированы количественно в Origin 6.1.

ЯМР ¹H спектры образцов до и после облучения регистрировали на ЯМР спектрометре Spinsolve 60 HF Ultra (Magritek) при 25 °С в 5-мм пробирках. Растворитель – дейтерированный хлороформ. Обработка спектров проводилась в программе Spinsolve 1.19.2.

Для изучения морфологии облучённых образцов полимера использовали метод сканирующей электронной микроскопии

на микроскопе Vega3 SBU (TESCAN). Использовались следующие условия: режим упругого рассеяния электронов, ускоряющее напряжение 10 кВ.

Изучение термических свойств образцов полимера проведено методом синхронного термического анализа (ТГ-ДСК) на приборе METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+. Измерения осуществлены в динамическом режиме в интервале температур 25–600 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин в платиновых тиглях на воздухе. Ошибка измерений составила ±1%.

Результаты и обсуждение

Полилактид является полимером, чрезвычайно чувствительным к действию УФ-излучения, которое значительно снижает механические свойства упаковочных и медицинских материалов из ПЛА [13]. Воздействие излучения в УФ-С диапазоне спектра на исследуемые плёнки ПЛА без добавок и с добавками стабилизаторов в течение четырёх часов приводило к существенному повышению хрупкости материала. На рисунке 3 изображены микрофотографии плёнок. Плёнка до облучения обладает эластичностью, прочностью и гладкой поверхностью. Однако после облучения рассыпается на фрагменты даже при лёгком механическом воздействии (рис. 3а). По своему характеру трещины линейные, с ровными краями, что свидетельствует о потере эластичности полимером. Плёнка с добавкой 2-изоборнилфенола сохраняла эластичность, края исследуемого фрагмента плёнки были неровные, что проявляет совершенно иной характер разрушений при механическом воздействии. Аналогичный характер разрушения наблюдается на плёнке ПЛА с добавкой 0,05 % масс. *N*-пара-ментенанилина (рис. 3с) после 4-х часового облучения.

Химическая структура полимера также претерпела существенные изменения. На рисунке 4 представлены ЯМР ¹H спектры исходного (рис. 4а) и облучённого (рис. 4б) ПЛА. Можно отметить, что помимо основных сигналов полимерной структуры, на спектре облучённого ПЛА (рис. 4б) **отчётливо проявились** сигналы концевых метильных групп ПЛА в областях химических сдвигов 1,3 м. д. и 2,5 м. д. Сигналы, указывающие на появление новых концевых карбоксильных и альдегидных групп, находятся при 4,2–4,3 м. д. и 8,2 м. д., соответственно. Появление этих сигналов на ЯМР ¹H спектре вызвано разрывом сложноэфирных связей в полимерной цепи и

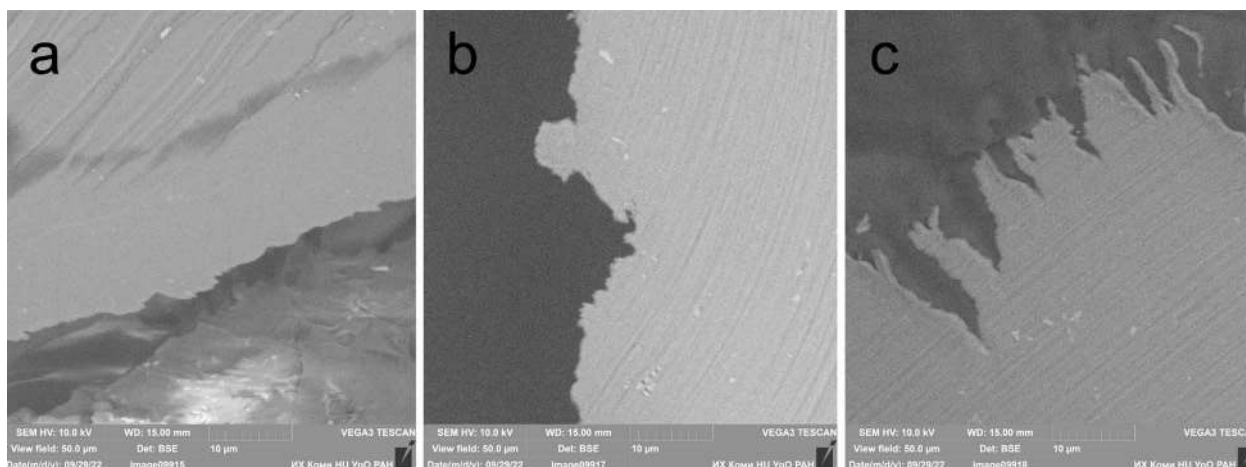


Рис. 3. Микрофотографии поверхности плёнок из ПЛА после 4 ч облучения ультрафиолетом: а – без добавки АОА; б – с добавкой 0,05% масс. 2-изоборнилфенола; с – с добавкой 0,05% масс. *N*-пара-ментенанилина / **Fig. 3.** Microphotographs of polylactide films surface after 4 h of UV irradiation: a – without additives; b – with 0.05% wt. 2-isobornylphenol addition; c – with 0.05% wt. *N*-para-mentenaniline addition

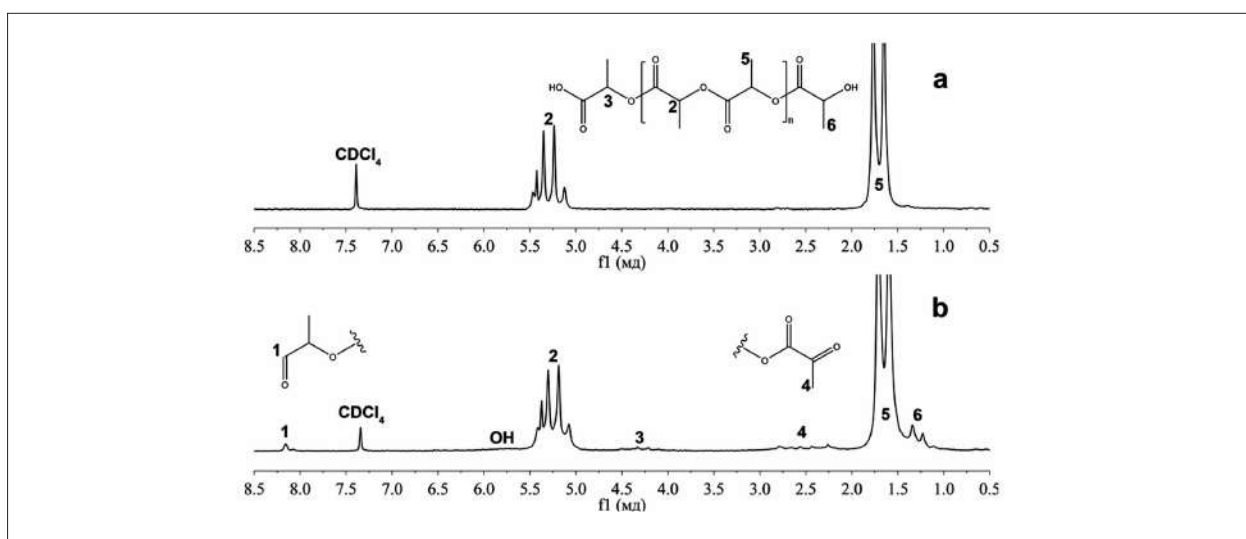


Рис. 4. ЯМР ¹H спектры исходного (а) и облучённого (б) ПЛА / **Fig. 4.** ¹H NMR spectra of original (a) and irradiated (b) polylactide

косвенно свидетельствует о снижении молекулярной массы полимера после облучения.

Введение в структуру полимера 0,05% масс. добавок, защищающих от фотодеструкции, прежде всего защищало сложноэфирные связи между мономерными звеньями. Диапазон поглощения эфирных связей на ИК-спектрах ПЛА (рис. 5), 1200–1000 см⁻¹, после четырёх часов облучения демонстрировал снижение относительной интенсивности поглощения с 0,27 до 0,12, то есть более чем на 50%. Но в образце с добавкой 0,05 масс. % 2-изоборнилфенола относительная интенсивность поглощения в этой области снизилась лишь на 15% (до 0,23). При использовании *N*-пара-ментенанилина в такой же концентрации относительная интенсивность поглощения в этой области снизилась на 46% (до 0,12).

Концевые гидроксильные группы исходного полимера до начала облучения демонстрировали сравнительно небольшой пик поглощения при 3500 см⁻¹. На всех спектрах облучённых образцов отмечен прирост этого пика поглощения. При этом прирост поглощения в области ИК-спектра 3600–3100 см⁻¹ при применении в качестве фотопротектора 0,05 масс. % 2-изоборнилфенола заметно меньше.

С прикладной точки зрения, 2-изоборнилфенол относится к УФ-стабилизаторам полимеров класса стерически затруднённых фенолов, а *N*-пара-ментенанилин – это светостабилизатор на основе сложнозамещённых аминов. Известно, что на первой стадии стабилизации атом водорода фенольной группы стерически затруднённых фенолов переходит к радикальным частицам, возникающим

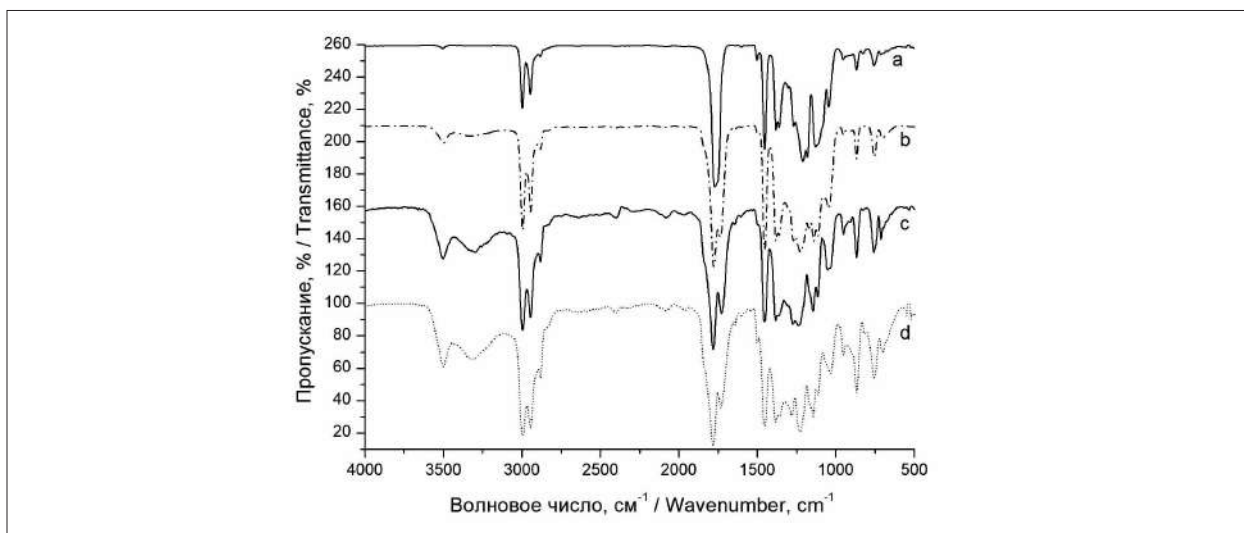


Рис. 5. ИК-спектры образцов ПЛА: а – исходный ПЛА без АОО; б – ПЛА с 0,05 масс. % 2-изоборнилфенола после 4 ч облучения; с – ПЛА с 0,05 масс. % *N*-пара-ментенанилина после 4 ч облучения; д – ПЛА без АОО после 4 ч облучения
Fig. 5. FTIR spectra of poly lactide samples: a – original poly lactide; b – poly lactide with 0.05% wt. 2-isobornylphenol after 4 h of irradiation; c – poly lactide with 0.05% wt. *N*-para-mentenaniline after 4 h of irradiation; d – poly lactide without additives after 4 h of irradiation

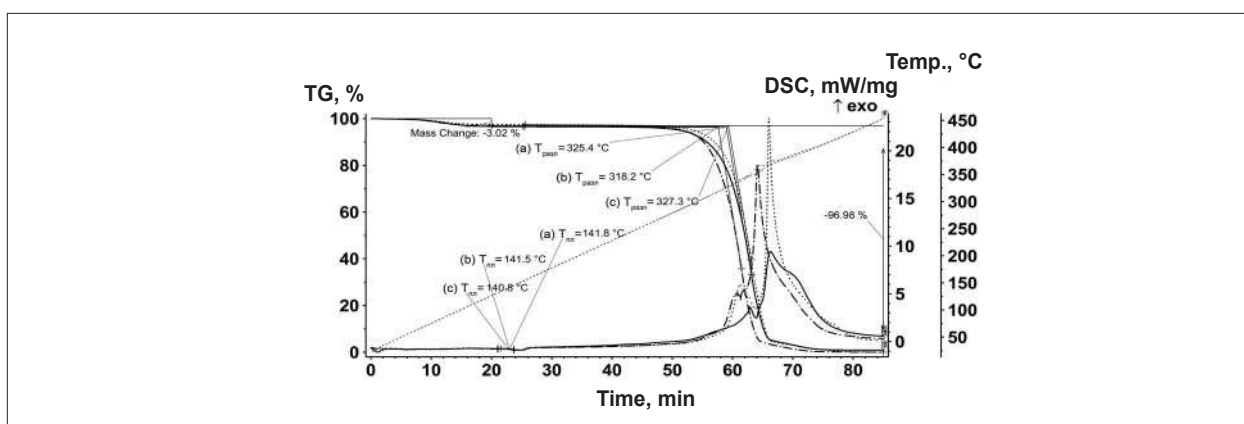


Рис. 6. Термограммы образцов ПЛА: а – исходный ПЛА без АОО; б – ПЛА с 0,05 масс. % 2-изоборнилфенола; с – ПЛА с 0,05 масс. % *N*-пара-ментенанилина
Fig. 6. Thermograms of poly lactide samples: a – original poly lactide; b – poly lactide with 0.05% wt. 2-isobornylphenol; c – poly lactide with 0.05% wt. *N*-para-mentenaniline

в полимере. На втором этапе происходит отдача атома водорода в α -положении, что приводит к образованию хиноидной структуры [6]. Фотостабилизирующая способность сложнозамещённых аминов основана на образовании нитроксильных радикалов под действием излучения, которые способны рекомбинировать с полимерным радикалом и тем самым прерывать деструкцию полимерной цепи [2]. Однако, как можно видеть из полученных данных о сохранности эфирных связей в макромолекулах методом ИК-спектроскопии, *N*-пара-ментенанилин сильно проигрывает по фотопротекторной способности 2-изоборнилфенолу.

Ещё одним аспектом, приоткрывающим влияние структуры на реакционную способность изучаемых соединений в матрице ПЛА,

является их термическое поведение (рис. 6). Синхронный термический анализ использовали для изучения термодеструкции ПЛА с добавками *N*-пара-ментенанилина и 2-изоборнилфенола, а также для образца ПЛА без добавок.

Температуры плавления образца без АОО (141,8 °C) и образца с 0,05% 2-изоборнилфенола (141,5 °C) практически совпадают. Добавка 0,05% *N*-пара-ментенанилина приводила к снижению температуры плавления на 1 °C до 140,8 °C. Снижение температуры плавления указывает на сильное взаимодействие низкомолекулярной добавки с макромолекулами, нарушающее сетку межмолекулярных водородных связей полимера. При температуре 325,4 °C начинается интенсивная термоокислительная деструкция ПЛА, сопро-

вождающаяся потерей массы и экзотермическим эффектом. Неожиданным результатом стал эффект добавки 0,05% 2-изоборнилфенола – температура начала термоокислительной деструкции ПЛА с 2-изоборнилфенолом снизилась до 318,2 °С. Использование в качестве добавки *N*-пара-ментенанилина, напротив, приводило к повышению термоокислительной стабильности полимера, с температурой начала потери массы, равной 327,3 °С.

Одним из предположений, объясняющих факт хорошей фотопротекторной активности 2-изоборнилфенола в совокупности с ослаблением термоокислительной защиты полимера, может быть преобладание механизма УФ-абсорбции при защите от ультрафиолета над механизмом нейтрализации свободных радикалов, описанным выше. Механизм абсорбции УФ-излучения реализуется путём преобразования энергии поглощённых фотонов посредством переноса протона между группами, вовлечёнными во внутри- и межмолекулярные водородные связи =O...НО- или =O...HN<. Обратная реакция является экзотермической, и тепло рассеивается внутри полимерной матрицы. Вопрос о влиянии данного механизма на взаимодействия *N*-пара-ментенанилина либо 2-изоборнилфенола и полимерной матрицы ПЛА требует отдельного изучения.

Заключение

Полилактид является одним из наиболее перспективных с экологической точки зрения полимерных материалов для замены полимеров на основе ископаемого сырья. Улучшение устойчивости ПЛА к воздействию ультрафиолетового излучения было достигнуто в данной работе при введении в структуру полимера добавки 2-изоборнилфенола в концентрации 0,05% по массе. 2-изоборнилфенол и *N*-пара-ментенанилин получены путём алкилирования фенола или анилина камфеном – монотерпеном природного происхождения. Нами изучено влияние природы реакционного центра при фотопротекторном действии новых классов соединений – терпенофенолов и терпеноанилинов, содержащих изоборнильный фрагмент.

Возрастающая хрупкость полимерного материала под действием ультрафиолетового излучения – это наиболее важная проблема с прикладной точки зрения. Было выявлено, что добавка 2-изоборнилфенола предотвращает растрескивание полимерной плёнки. Анализ ИК-спектров облучённого ПЛА с добавкой 2-изоборнилфенола показал, что исследуемый

фенол противостоит деполимеризации – сохраняет эфирные связи полимера. Методом ТГ-ДСК было показано, что добавка *N*-пара-ментенанилина приводила к снижению температуры плавления, но повышению устойчивости к температурному разложению. 2-изоборнилфенол, напротив, снижал термоустойчивость ПЛА.

Проявление хорошей фотопротекторной активности 2-изоборнилфенола в совокупности с ослаблением термоокислительной защиты полимера может быть объяснено преобладанием механизма УФ-абсорбции при защите полимера от ультрафиолета над механизмом нейтрализации свободных радикалов. Таким образом, использование 2-изоборнилфенола в качестве фотопротекторной добавки позволит продлить срок службы пластиковых изделий из полилактида в условиях воздействия агрессивного УФ-С излучения.

Исследование выполнено за счёт гранта Российской государственной академии наук № 22-23-00466, <https://rsf.ru/project/22-23-00466/>.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Геонаука» при Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. Кочуров Б.И., Блинова Э.А. Оценка экологических последствий использования полимерных изделий // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 210–215. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-210-215
2. Sabaa M.W., Sanad M.A., El-Ghaffar M.A.A., Abdelwahab N.A., Sayed S.M.A., Soliman S.M.A. Synthesis, characterization, and application of polyanisidines as efficient photostabilizers for poly(vinyl chloride) films // Journal of Elastomers & Plastics. 2020. V. 52. No. 6. P. 537–547. doi: 10.1177/0095244319877668
3. El-Hiti G.A., Ahmed D.S., Yousif E., Al-Kharajy O.S.A., Abdallah M., Alanazi S.A. Modifications of polymers through the addition of ultraviolet absorbers to reduce the aging effect of accelerated and natural irradiation // Polymers. 2021. V. 14. No. 1. Article No. 20. doi: 10.3390/polym14010020
4. Zaaba N.F., Jaafar M. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation // Polymer Engineering and Science. 2020. V. 60. No. 9. P. 2061–2075. doi: 10.1002/pen.255
5. Бозарова Г.К., Хачатуров А.Е. Место биодеградируемых полимеров в общем объёме производства и использования пластиков // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 93–99. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-093-099

6. Polovinkina M.A., Kolyada M.N., Osipova V.P., Berberova N.T., Chukicheva I.Yu., Shumova O.A., Kutchin A.V. The redox properties and antiradical activity of terpenophenols // *Doklady Chemistry*. 2019. V. 484. No. 2. P. 48–51. doi: 10.1134/S001250081902006X

7. Belyaev V.N., Shchukina O.V., Yashin A.Ya., Yashin Ya.I., Fedorova I.V., Chukicheva I.Yu., Kutchin A.V. Amperometric method for the determination of relative antioxidant activity of isobornylphenol // *Russian Chemical Bulletin*. 2019. V. 68. P. 2325–2330. doi: 10.1007/s11172-019-2706-x

8. Shishkina L.N., Babkin A.Yu., Klimovich M.A., Kozlov M.V., Mazaletskaia L.I., Sheludchenko N.I., Chukicheva I.Yu., Fedorova I.V., Kutchin A.V. A Study of the antioxidative and radioprotective properties of isobornylphenols during X-Ray irradiation at a low dose // *Biophysics*. 2019. V. 64. P. 984–990. doi: 10.1134/S0006350919060198

9. Buravlev E.V., Shchukina O.V., Shevchenko O.G., Chukicheva I.Yu., Kutchin A.V. Synthesis and radical scavenging activity of dimethylaminomethyl derivatives of 2-isobornyl-6(4)-(1-phenylethyl)phenol and 2-isobornyl-6(4)-(1-phenylpropyl)phenol // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2017. V. 53. No. 11. P. 1756–1759. doi: 10.1134/S1070428017110276

10. Чукичева И.Ю., Кучин А.В., Спирихин Л.В., Борбулевич О.Я., Чураков А.В., Белоконов А.И. Алкилирование фенола камфеном в присутствии фенолята алюминия // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. 2003. № 1. С. 9–13.

11. Кучин А.В., Чукичева И.Ю. Способ получения орто-терпенофенолов // Патент RU 2233262. Дата публикации: 27.07.2004. Бюл. 21.

12. Шумова О.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. Эффективность алюминийсодержащих катализаторов в реакции анилина с камфеном // *Техническая химия. От теории к практике: сб. тезисов VII Всероссийской конференции с международным участием посвященной 50-летию академической науки на Урале*. Пермь: Институт технической химии УрО РАН – филиал ПФИЦ УрО РАН, 2022. С. 218.

13. Xie Z., Zhang Y., Liu L., Weng H., Mason R.P., Tang L., Nguyen K.T., Hsieh J.T., Yang J. Development of intrinsically photoluminescent and photostable polylactones // *Advanced Materials*. 2014. V. 26. No. 26. P. 4491–4496. doi: 10.1002/adma.201306070

References

1. Kochurov B.I., Blinova E.A. Assessment of ecological impacts of using polymer products // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 210–215 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-210-215

2. Sabaa M.W., Sanad M.A., El-Ghaffar M.A.A., Abdelwahab N.A., Sayed S.M.A., Soliman S.M.A. Synthesis, characterization, and application of polyanisidines as efficient photostabilizers for poly(vinyl chloride) films // *Journal of Elastomers & Plastics*. 2020. V. 52. No. 6. P. 537–547. doi: 10.1177/0095244319877668

3. El-Hiti G.A., Ahmed D.S., Yousif E., Al-Khazraji O.S.A., Abdallah M., Alanazi S.A. Modifications of polymers through the addition of ultraviolet absorbers to reduce the aging effect of accelerated and natural irradiation // *Polymers*. 2021. V. 14. No. 1. Article No. 20. doi: 10.3390/polym14010020

4. Zaaba N.F., Jaafar M. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation // *Polymer Engineering and Science*. 2020. V. 60. No. 9. P. 2061–2075. doi: 10.1002/pen.25511

5. Bozarova G.K., Khachaturov A.E. The place of biodegradable polymers in the total volume of plastics production // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 93–99 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-093-099

6. Polovinkina M.A., Kolyada M.N., Osipova V.P., Berberova N.T., Chukicheva I.Yu., Shumova O.A., Kutchin A.V. The redox properties and antiradical activity of terpenophenols // *Doklady Chemistry*. 2019. V. 484. No. 2. P. 48–51. doi: 10.1134/S001250081902006X

7. Belyaev V.N., Shchukina O.V., Yashin A.Ya., Yashin Ya.I., Fedorova I.V., Chukicheva I.Yu., Kutchin A.V. Amperometric method for the determination of relative antioxidant activity of isobornylphenol // *Russian Chemical Bulletin*. 2019. V. 68. P. 2325–2330. doi: 10.1007/s11172-019-2706-x

8. Shishkina L.N., Babkin A.Yu., Klimovich M.A., Kozlov M.V., Mazaletskaia L.I., Sheludchenko N.I., Chukicheva I.Yu., Fedorova I.V., Kutchin A.V. A Study of the antioxidative and radioprotective properties of isobornylphenols during X-Ray irradiation at a low dose // *Biophysics*. 2019. V. 64. P. 984–990. doi: 10.1134/S0006350919060198

9. Buravlev E.V., Shchukina O.V., Shevchenko O.G., Chukicheva I.Yu., Kutchin A.V. Synthesis and radical scavenging activity of dimethylaminomethyl derivatives of 2-isobornyl-6(4)-(1-phenylethyl)phenol and 2-isobornyl-6(4)-(1-phenylpropyl)phenol // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2017. V. 53. No. 11. P. 1756–1759. doi: 10.1134/S1070428017110276

10. Chukicheva I.Yu., Kuchin A.V., Spirikhin L.V., Borbulevich O.Ya., Churakov A.V., Belokon A.I. Alkylation of phenol with camphene in the presence of aluminum phenolate // *Khimiya i kompyuternoe modelirovanie. Butlerovskie soobshcheniya*. 2003. No. 1. P. 9–13 (in Russian).

11. Kuchin A.V., Chukicheva I.Yu. Method for obtaining ortho-terpenophenols // Патент RU 2233262. Date of publication: 27.07.2004. Bull. 21 (in Russian).

12. Shumova O.A., Chukicheva I.Yu., Kuchin A.V. Efficiency of aluminum-containing catalysts in the reaction of aniline with camphene // *Technical Chemistry. From theory to practice: abstracts of the VII All-Russian Conference with international participation dedicated to the 50th anniversary of academic science in the Urals*. Perm: Institut tekhnicheskoy khimii UrO RAN – filial PFITs UrO RAN, 2022. P. 218 (in Russian).

13. Xie Z., Zhang Y., Liu L., Weng H., Mason R.P., Tang L., Nguyen K.T., Hsieh J.T., Yang J. Development of intrinsically photoluminescent and photostable polylactones // *Advanced Materials*. 2014. V. 26. No. 26. P. 4491–4496. doi: 10.1002/adma.201306070

Влияние микробиологических препаратов и внесения азота на процессы, связанные с секвестрацией органического углерода в чернозёме типичном слабоэродированном

© 2024. Н. П. Масютенко, д. с.-х. н., г. н. с., А. В. Кузнецов, к. с.-х. н., с. н. с., М. Н. Масютенко, к. с.-х. н., с. н. с., Н. А. Чуян, д. с.-х. н., в. н. с., Г. М. Брескина, к. с.-х. н., с. н. с., Курский федеральный аграрный научный центр, 305021, Россия, г. Курск, ул. Карла Маркса, д. 70б, e-mail: vninp@mail.ru

Проведено изучение влияния обработки биопрепаратом на основе *Trichoderma viride* и биопрепаратом на основе *Pseudomonas aureofaciens*, N_{10} кг д. в. на 1 т измельчённой побочной продукции сельскохозяйственных культур (N) перед заделкой в почву на процессы, связанные с секвестрацией в ней органического углерода. Исследования проводили в 2018–2020 гг. в стационарном полевом опыте с биопрепаратами ФГБНУ «Курский ФАНЦ» (Курская обл., Медвенский р-н, с. Панино) на чернозёме типичном слабоэродированном в звене зернового севооборота (яровой ячмень – гречиха – кормовые бобы). Установлено, что применение биопрепаратов отдельно или совместно с N способствовало связыванию углерода в пахотном слое почвы, значимое накопление запасов углерода гумуса в 2,2 и 2,4 раза превышало таковое на контроле, а внесение только N_{10} кг д. в. с 1 т растительных остатков обеспечило сохранение запасов углерода гумуса. Запасы углерода в побочной продукции, пожнивных и корневых остатках возделываемых культур в пахотном слое при применении биопрепаратов были выше, чем в контроле. Выявлена прямая тесная связь между средним количеством выделяемого из почвы углекислого газа в процессе вегетации кормовых бобов и количеством поступающего в слой почвы 0–10 и 0–20 см углерода их побочной продукции, пожнивных и корневых остатков, коэффициенты корреляции – 0,87 и 0,80. Эффективность связывания органического углерода в пахотном слое почвы при применении биопрепаратов отдельно или совместно с N превышало таковую на контроле, соответственно, в 2,0 и 2,1 раза, а внесение измельчённой побочной продукции с N_{10} д. в. на 1 т – только в 1,5 раза.

Ключевые слова: органический углерод, эффективность связывания, микробиологические препараты, побочная продукция, пожнивные и корневые остатки, чернозём типичный слабоэродированный, эмиссия CO_2 .

Effect of microbiological preparations and nitrogen application on the processes associated with sequestration of organic carbon in typical slightly eroded chernozem soil

© 2024. N. P. Masyutenko ORCID: 0000-0001-8348-0609
 A. V. Kuznetsov ORCID: 0000-0002-0230-7503, M. N. Masyutenko ORCID: 0000-0001-8844-2433
 N. A. Chuyan ORCID: 0000-0002-4212-3143, G. M. Breskina ORCID: 0000-0003-2381-312X
 Federal Agricultural Kursk Research Center,
 70b, Karla Marksa St., Kursk, Russia, 305021,
 e-mail: vninp@mail.ru

Organic carbon sequestration is a present-day topical issue. The effect of a biological preparation based on *Trichoderma viride* and a biological preparation based on *Pseudomonas aureofaciens*, used to treat shredded by-products of crops before embedding them in the soil, and applied N_{10} kg PPN per 1 ton of by-products (N) was studied. The research was carried out in 2018–2020 in FSBSI “Kursk FARC” in a stationary field experiment with biopreparations (Kursk Region, Medvensky District, village of Panino) in a typical slightly eroded chernozem soil in a grain crop rotation link (spring barley – buckwheat – fodder beans). It was found that the use of biological preparations separately or together with N contributed to the soil sequestration of carbon in the topsoil, significant accumulation of humus carbon reserves was 2.2 and 2.4 times higher than that in the control, and the application of only N_{10} kg PPN with 1 ton of plant residues ensured the preservation of humus carbon reserves. Carbon reserves in the by-products, crop and root residues of the cultivated crops in the topsoil when using biological preparations were higher than those in the control. A direct high relationship was revealed between the average amount of carbon dioxide released from the soil during the vegetation of

fodder beans and the amount of carbon from their by-products, crop and root residues entering the soil layers of 0–10 cm and 0–20 cm, correlation coefficients were 0.87 and 0.80. The efficiency of soil carbon sequestration in the topsoil when using biological preparations separately or together with nitrogen exceeded that of the control, respectively 2.0 and 2.1 times, and of shredded by-products with N₁₀ PPN per 1 ton only 1.5 times.

Keywords: organic carbon, binding efficiency, microbiological preparations, by-products, crop and root residues, typical slightly eroded chernozem soil, CO₂ emission.

В настоящее время остро встаёт экологическая проблема превышения «углеродного бюджета человечества», связанная с разбалансированием биогеохимического цикла углерода и, как следствие, глобального изменения климата [1–3]. Известно, что значительное влияние на цикл углерода в природе, на климатические флуктуации оказывает почвенное органическое вещество, при минерализации которого увеличивается поступление углекислого газа в атмосферу [4]. Оно выполняет энергетическую, биологическую, физическую, химическую, фитосанитарную, экологическую и биосферную функции в почве и биосфере, играет важную роль в сохранении и повышении плодородия и качества почв. Сельскохозяйственное освоение земель и эрозия почв привели к деградации почв, снижению в них содержания органического углерода и ухудшению качества почвенного органического вещества [5–9].

Перевод атмосферного углерода в биомассу растений, перемещение его в состав почвенного органического вещества посредством заделки растительной биомассы в почву и долговременное сохранение в резервуаре органического вещества почвы с минимальным риском немедленного возврата в атмосферу называют почвенной секвестрацией углерода [10–13]. Почвенную секвестрацию углерода, наряду с ограничением эмиссии, считают равноправным направлением контроля за содержанием парниковых газов в атмосфере, а также наиболее рентабельной природоохранной стратегией первой половины XXI века. При этом она будет препятствовать росту концентрации атмосферного углерода, способствовать сохранению и накоплению почвенного органического вещества – важнейшего условия оптимизации почвенного плодородия и предотвращения деградации почв. Поэтому в настоящее время возрастает актуальность изучения процессов, связанных с почвенной секвестрацией углерода, и приёмов управления ею.

В условиях недостаточного поступления в пахотные почвы органического вещества и снижения в них содержания органического

углерода важнейшим источником его пополнения служат побочная продукция и пожнивно-корневые остатки сельскохозяйственных культур [14, 15]. Для усиления разложения и гумификации растительных остатков в почве используют их инокуляцию перед заделкой в почву микробиологическими препаратами-деструкторами [16–18]. В то же время исследований по влиянию биопрепаратов на секвестрацию органического углерода в чернозёмных почвах недостаточно [19].

Целью исследований является изучение влияния обработки микробиологическими препаратами отдельно или совместно с азотом побочной продукции сельскохозяйственных культур на процессы, связанные с секвестрацией органического углерода в чернозёме типичном слабоэродированном: связывание углерода в гумусе, поступление органического углерода в почву с побочной продукцией, пожнивными и корневыми остатками, выделение CO₂ из почвы.

Объекты и методы исследования

Объектом исследований был чернозём типичный слабоэродированный тяжелосуглинистый на лессовидном карбонатном суглинке. В пахотном слое почвы 0–20 см содержится гумуса по Тюрину 5,29±0,07%; подвижного фосфора по Чирикову – 145±13 мг/кг почвы; обменного калия по Чирикову – 120±13 мг/кг почвы; обменного кальция – 22,1±0,3 мг-экв./100 г почвы, реакция среды нейтральная или близкая к нейтральной, рН_{водн.} 6,4±0,1.

Исследования проводили на опытном поле ФГБНУ «Курский ФАНЦ» (Курская обл., Медвенский р-н, с. Панино) в стационарном полевом опыте с биопрепаратами на северном склоне в звене зернового севооборота. В 2018 г. в опыте возделывали яровой ячмень сорта Суздалец, в 2019 г. – гречиху сорта Деметра, в 2020 г. – кормовые бобы сорта Стрелецкие.

В качестве биопрепаратов использовали биологический препарат Грибофит, содержащий споры и мицелий гриба *Trichoderma viride*, а также продуцируемые грибом в процессе производственного культивирования

биологически активные вещества (антибиотики, ферменты, витамины, фитогормоны), экологически безопасный, обладающий биофунгицидными, ростостимулирующими и фосфатмобилизирующими свойствами. Вторым являлся биологический препарат Имуназот, содержащий ризосферные бактерии *Pseudomonas aureofaciens*, – биофунгицид, ростостимулятор, фосфатмобилизатор контактного и системного действия [20].

Схема опыта включала в себя следующие варианты: 1. Контроль. Фон: измельчённая побочная продукция сельскохозяйственной культуры. Количество побочной продукции зависело от культуры и её урожайности, его определяли и учитывали в расчётах, в среднем: ячмень – 2,2, гречиха – 2,8, бобы – 1,9 т/га. 2. Измельчённая побочная продукция сельскохозяйственной культуры + N_{10} кг д. в. в виде аммиачной селитры на 1 т побочной продукции (N). 3. Измельчённая побочная продукция сельскохозяйственной культуры + обработка биопрепаратами (БП) Грибофит на основе *Trichoderma viride* (5 л/га, 106 КОЕ/мл) и БП Имуназот на основе *Pseudomonas aureofaciens* (3 л/га, 106 КОЕ/мл). 4. Измельчённая побочная продукция сельскохозяйственной культуры + обработка Грибофитом 5 л/га и Имуназотом 3 л/га + (N).

Учётная площадь делянок составляла 600 м² (12 × 50 м). Повторность – 3. Размещение делянок – систематическое. Обработку измельчённых растительных остатков биопрепаратами проводили опрыскивателем ОП-2000/24, внесение аммиачной селитры – навесным разбрасывателем РН-0,8, заделку измельчённых растительных остатков в почву – дисковыми боронами на глубину 10–12 см. Технология возделывания сельскохозяйственных культур – общепринятая в лесостепной зоне.

Отбор образцов почвы проводили по диагонали делянки из 5 точек буром в слоях 0–10, 10–20 см после уборки сельскохозяйственных культур, содержание углерода гумуса определяли по методу Тюрина (ГОСТ 26213-91). Эмиссию CO₂ из почвы определяли во время всходов, колошения, бутонизации и перед уборкой урожая культур в трёхкратной повторности в полевых условиях по методу Л.О. Карпачевского [21].

После уборки урожая определяли количество поступающей в почву измельчённой побочной продукции на площадках 1 × 1 м² в трёхкратной повторности, пожнивных и корневых остатков – бурами объёмом 500 см³ в трёхкратной повторности в слоях 0–10 и

10–20 см методом монолитов с последующим отмыванием на ситах. При расчёте количества органического углерода, поступившего в пахотный слой почвы с побочной продукцией и пожнивными и корневыми остатками возделываемых культур, допускали, что содержание С в них составляет примерно 40%. Влажность почвы определяли термостатно-весовым методом, плотность почвы – по методу Н.А. Качинского [22].

Эффективность почвенного связывания органического углерода в гумусе (ЭПСУ, %) за три года определяли по предложенной нами формуле:

$$ЭПСУ = (C_{2n} - C_{21}) \cdot 100 / \sum (C_{пнк_1} + \dots + C_{пнк_n}),$$

где C_{2n} – запасы углерода гумуса в почве через n лет, т/га, C_{21} – запасы углерода гумуса в почве в первый год исследований, т/га; $C_{пнк_1}$ – количество органического углерода, поступившего в пахотный слой почвы с побочной продукцией, пожнивными и корневыми остатками возделываемых культур в первый год, т/га, $C_{пнк_n}$ – количество органического углерода, поступившего в пахотный слой почвы с побочной продукцией, пожнивными и корневыми остатками возделываемых культур в n год; 100 – коэффициент перевода в % [23]. Расчёты проводили на основе полученных нами в опыте экспериментальных данных. Экспериментальные данные обработаны методами математической статистики с использованием программных средств Microsoft Office Excel, STATISTIKA, STATGRAF.

Результаты и обсуждение

Изучение изменения запасов углерода гумуса (C_2) в почве с 2018 по 2020 гг. в звене зернового севооборота (ячмень – гречиха – кормовые бобы) показало, что его накопление в пахотном слое почвы происходит в основном за счёт его изменений в слое 0–10 см, в который поступает основная масса измельчённой побочной продукции возделываемых культур (табл. 1). Причём отмечено значимое увеличение C_2 в слое 0–10 см во всех вариантах опыта, а в слое 10–20 см – только при применении биопрепаратов отдельно или совместно с азотными минеральными удобрениями.

В 2018 г. запасы углерода гумуса в слое почвы 0–20 см во всех вариантах опыта изменялись незначительно от 59,39 до 60,13 т/га. В 2019 г. отмечали увеличение запасов C_2 в

слое 0–20 см во всех вариантах по сравнению с предыдущим годом: в контроле незначимое – на 0,47 т/га, при внесении измельчённых растительных остатков с азотными минеральными удобрениями – на 0,81 т/га, с биопрепаратами – на 1,08 т/га, а при их сочетании с азотом – на 1,10 т/га – значимое ($HSP_{05} = 0,71$ т/га).

Значимое увеличение запасов углерода гумуса в слое почвы 0–20 см в период с 2018 по 2020 гг. выявлено при применении биопрепаратов отдельно или совместно с азотными удобрениями, и составляло оно, соответственно, 1,11 и 1,21 т/га ($HSP_{05} = 0,71$ т/га), то есть можно констатировать почвенную секвестрацию углерода. Это согласуется с нашими данными о том, что процессы разложения и гумификации растительных остатков в черно-

зёме типичном слабоэродированном выше при обработке их биопрепаратами [24].

Незначимое увеличение запасов C_2 в период с 2018 к 2020 г. в слое почвы 0–20 см выявлено в контроле при внесении измельчённой побочной продукции сельскохозяйственных культур – на 0,50 т/га ($HSP_{05} = 0,71$ т/га), что соответственно, в 2,2 и 2,4 раза меньше, чем при применении биопрепаратов отдельно или совместно с азотными минеральными удобрениями. Однако внесение измельчённых растительных остатков сельскохозяйственных культур с азотом способствует невысокому, но значимому (на 0,78 т/га) повышению запасов C_2 в почве.

Источником накопления запасов углерода гумуса в почве является органический углерод, поступивший в почву в 2018–2020 гг. с побоч-

Таблица 1 / Table 1

Изменение запасов углерода гумуса в пахотном слое чернозёма типичного слабоэродированного в звене зернового севооборота в зависимости от внесения биопрепаратов и азотных минеральных удобрений, т/га / Changes in humus carbon reserves in the topsoil of typical slightly eroded chernozem soil in a grain crop rotation link depending on the application of biopreparations and nitrogen fertilizers, t/ha

Вариант (фактор А) / Variant (factor A)	Глубина, см Depth, cm	Годы исследований (фактор В) / Years of research (factor B)			ΔC_2 ΔCh
		2018*	2019	2020	
1. Контроль – Фон: измельчённая побочная продукция сельскохозяйственной культуры Control – Background: shredded crop by-product	0–10	29,82	30,06	30,20	+0,38
	10–20	29,57	29,80	29,69	+0,12
	0–20	59,39	59,86	59,89	+0,50
2. Фон + N_{10} кг д. в. на 1 т побочной продукции Background + N_{10} kg PPN per 1 t of by-product	0–10	29,60	30,16	30,08	+0,48
	10–20	30,52	30,77	30,82	+0,30
	0–20	60,12	60,93	60,90	+0,78
3. Фон + обработка биопрепаратом (БП) на основе <i>Trichoderma viride</i> 5 л/га и БП на основе <i>Pseudomonas aureofaciens</i> 3 л/га Background + treatment with a biopreparation based on <i>Trichoderma viride</i> 5 L/ha and a biopreparation based on <i>Pseudomonas aureofaciens</i> 3 L/ha	0–10	28,99	29,70	29,72	+0,73
	10–20	30,82	31,19	31,20	+0,38
	0–20	59,81	60,89	60,92	+1,11
4. Фон + обработка БП на основе <i>T. viride</i> 5 л/га и БП на основе <i>P. aureofaciens</i> 3 л/га + N_{10} кг д. в. на 1 т побочной продукции Background + treatment with a biopreparation based on <i>T. viride</i> 5 L/ha and a biopreparation based on <i>P. aureofaciens</i> 3 L/ha + N_{10} kg PPN per 1 t of by-product	0–10	28,99	29,90	29,84	+0,85
	10–20	30,82	31,01	31,18	+0,36
	0–20	59,81	60,91	61,02	+1,21
HSP_{05} для фактора А LSD ₀₅ for factor A	0–10	0,31	0,24	0,49	**
	10–20	0,31	0,25	0,37	
	0–20	0,57	0,52	0,66	
HSP_{05} для фактора В LSD ₀₅ for factor B	0–10	0,36			
	10–20	0,34			
	0–20	0,71			

Примечание: ΔC_2 – изменение углерода гумуса в почве за три года, т/га; * 2018 г. – ячмень; 2019 г. – гречиха; 2020 г. – кормовые бобы; ** оценку значимости ΔC_2 проводили по HSP_{05} для фактора В.

Note: ΔCh – changes in humus carbon in the soil for three years, t/ha; * 2018 – barley; 2019 – buckwheat; 2020 – fodder beans; ** significance of ΔCh was evaluated according to LSD_{05} for factor B.

Таблица 2 / Table 2

Количество органического углерода (*С_{орг}*), поступившего в пахотный слой чернозёма типичного слабоэродированного с побочной продукцией, пожнивными и корневыми остатками возделываемых культур (т/га) и эффективность почвенного связывания углерода (ЭПСУ) за 2018–2020 гг.
Amount of organic carbon (*С_{org}*) entering the topsoil of typical slightly eroded chernozem soil with the by-product, crop and root residues of the cultivated crops (t/ha) and Efficiency of soil carbon sequestration (ESCS) for 2018–2020

Вариант Variant	Глубина, см Depth, cm	<i>С_{орг}</i> , т/га <i>С_{org}</i> , t/ha			ЭПСУ, % ESCS, %
		2018*	2019	2020	
1. Контроль – Фон: измельчённая побочная продукция сельскохозяйственной культуры Control – Background: shredded crop by-product	0–10	1,32±0,08	2,40±0,08	2,20±0,08	6,4
	10–20	0,46±0,06	1,11±0,04	1,53±0,05	3,9
	0–20	1,78±0,13	3,52±0,10	3,72±0,11	5,5
2. Фон + N ₁₀ кг д. в. на 1 т побочной продукции Background + N ₁₀ kg PPN per 1 t of by-product	0–10	1,24±0,09	2,69±0,13	2,40±0,10	7,6
	10–20	0,81±0,05	1,02±0,07	1,39±0,08	9,3
	0–20	2,05±0,14	3,71±0,19	3,79±0,16	8,2
3. Фон + обработка биопрепаратом (БП) на основе <i>Trichoderma viride</i> 5 л/га и БП на основе <i>Pseudomonas aureofaciens</i> 3 л/га Background + treatment with a biopreparation based on <i>Trichoderma viride</i> 5 L/ha and a biopreparation based on <i>Pseudomonas aureofaciens</i> 3 L/ha	0–10	1,09±0,09	2,81±0,08	2,39±0,09	11,6
	10–20	0,98±0,03	1,24±0,10	1,56±0,08	10,1
	0–20	2,07±0,12	4,05±0,14	3,95±0,16	11,0
4. Фон + обработка БП на основе <i>T. viride</i> 5 л/га и БП на основе <i>P. aureofaciens</i> 3 л/га + N ₁₀ кг д. в. на 1 т побочной продукции Background + treatment with a biopreparation based on <i>T. viride</i> 5 L/ha and a biopreparation based on <i>P. aureofaciens</i> 3 L/ha + N ₁₀ kg PPN per 1 t of by-product	0–10	1,11±0,06	2,84±0,09	2,34±0,07	13,5
	10–20	0,98±0,07	1,33±0,05	1,66±0,06	9,1
	0–20	2,09±0,13	4,17±0,12	4,00±0,12	11,8

Примечание: * 2018 г. – ячмень; 2019 г. – гречиха; 2020 г. – кормовые бобы.
Note: * 2018 – barley; 2019 – buckwheat; 2020 – fodder beans.

ной продукцией, пожнивными и корневыми остатками возделываемых культур (табл. 2). Следует отметить неравномерное распределение запасов углерода побочной продукции, пожнивных и корневых остатков возделываемых культур (*С_{орг}*) по слоям 0–10 и 10–20 см. Во всех вариантах их основное накопление (53–74%) отмечено в верхнем слое 0–10 см, но распределение по слоям различалось по годам, очевидно в зависимости от вида культуры. Запасы *С_{орг}* в слое почвы 0–20 см в вариантах с биопрепаратами в 2018–2019 гг. были выше, чем в контроле, но незначимо отличались от такового в варианте с внесением азота (N), а в 2020 г. они были выше как по сравнению с контролем, так и по сравнению с вариантом N (табл. 2). Запасы *С_{орг}* в слое почвы 0–20 см

в 2020 г. по сравнению с 2018 г. увеличилось в 1,8–2,1 раза.

Количество углерода побочной продукции, пожнивных и корневых остатков связано с урожайностью и продуктивностью возделываемых культур, а также зависит от перевода углекислого газа атмосферы в живое органическое вещество растений (фотосинтез). Рассмотрим выделение CO₂ из почвы на третий год исследований во время вегетации кормовых бобов (2020 г.) в фазы всходов, бутонизации и в период уборки урожая (рис.).

Установлено, что эмиссия углекислого газа из почвы во все сроки наблюдений значимо ниже в контроле по сравнению с другими вариантами. Наибольшее выделение CO₂ из почвы отмечено в фазу бутонизации и в период

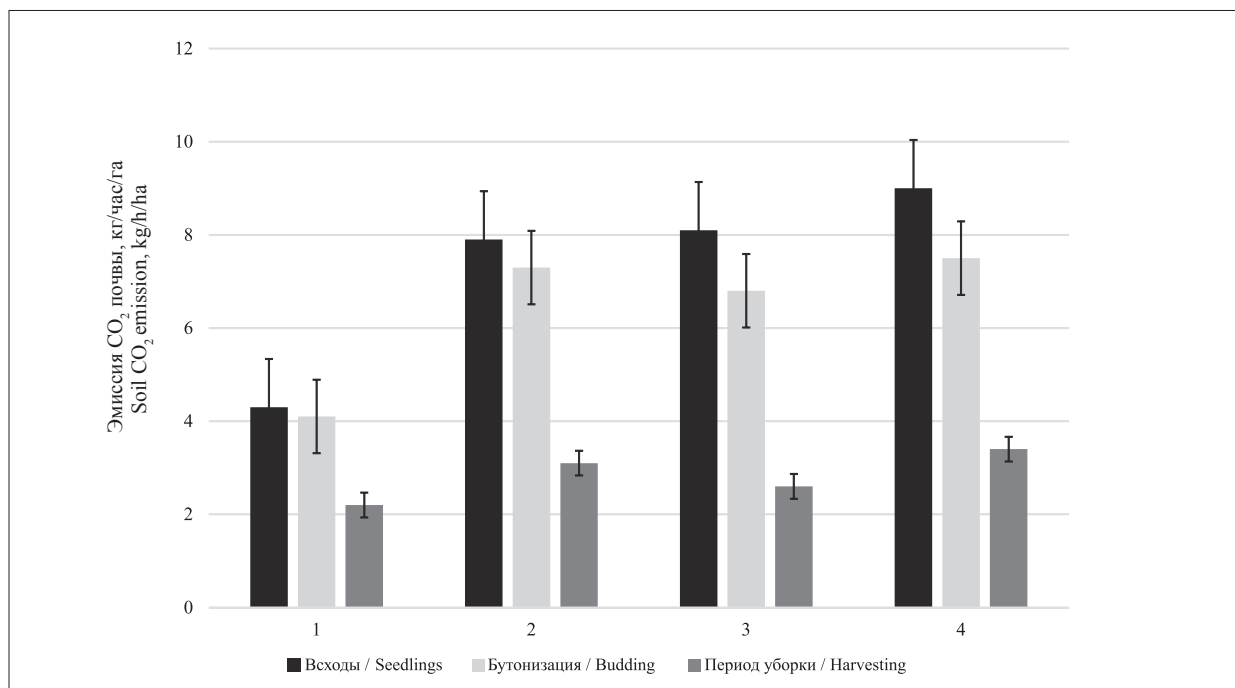


Рис. Эмиссия CO₂ (дыхание) почвы в посевах кормовых бобов в фазы развития: 1, 2, 3, 4 – варианты опыта те же, что в таблице 1; НСР₀₅: всходы – 0,56 кг/час/га, бутонизация – 0,61 кг/час/га, уборка урожая – 0,28 кг/час/га

Fig. Soil CO₂ emission (respiration) in fodder beans in the development stages: 1, 2, 3, 4 – variants are similar to those in Table 1, LSD₀₅: seedlings – 0.56 kg/h./ha, budding – 0.61 kg/h./ha, harvesting – 0.28 kg/h./ha

уборки урожая на вариантах с биопрепаратами + N и с азотом, несколько ниже по сравнению с ними – при применении биопрепаратов в период уборки урожая.

Выделяемый из почвы углекислый газ в процессе вегетации сельскохозяйственных растений усваивается в процессе фотосинтеза. На основе корреляционного анализа установлена прямая тесная связь эмиссии углекислого газа из почвы с количеством поступающего в почву углерода побочной продукции, пожнивных и корневых остатков. Коэффициент корреляции между средним значением эмиссии CO₂ из почвы во время вегетации кормовых бобов в фазы всходов, бутонизации, период уборки урожая и количеством углерода побочной продукции и пожнивных и корневых остатков, находящегося в слое 0–10 см почвы, составляет 0,87, а в слое 0–20 см – 0,80 при $p = 0,05$.

На основе полученных экспериментальных данных была рассчитана эффективность почвенной секвестрации углерода в пахотном слое чернозёма типичного слабоэродированного в зависимости от внесения биопрепаратов и азотных минеральных удобрений (табл. 2). Эффективность связывания углерода в почве (ЭПСУ) характеризует долю (%) трансформи-

рующегося в гумус почвы углерода от количества органического углерода, поступившего в почву, в данном случае, с побочной продукцией и пожнивными и корневыми остатками возделываемых культур, за 2018–2020 гг.

Установлена наименьшая эффективность почвенного связывания углерода в пахотном слое почвы в контроле. Применение биопрепаратов отдельно или совместно с азотом способствует увеличению ЭПСУ, соответственно, в 2,0 в 2,1 раза, а внесение измельчённой побочной продукции с N₁₀ д.в. на 1 т повышало в 1,5 раза по сравнению с контролем. Очевидно, процессы гумификации, способствующие почвенному связыванию углерода, были выше при применении биопрепаратов отдельно или совместно с азотом.

Эффективность почвенного связывания органического углерода различалась в слоях почвы 0–10 и 10–20 см. Причём, в контроле и при внесении биопрепаратов отдельно или совместно с азотом большая ЭПСУ отмечена в верхнем (0–10 см) слое почвы, а при применении N₁₀ д. в. на 1 т побочной продукции в слое 10–20 см.

Снижение эффективности почвенного связывания органического углерода при заделке в почву измельчённой побочной про-

дукции от слоя 0–10 к 10–20 см различалось в зависимости от применения биопрепаратов и азота. На контроле снижение ЭПСУ составляло 64%, при применении биопрепаратов – 15%, биопрепаратов с азотом – 48%.

Заключение

Таким образом, применение биопрепаратов на основе *Trichoderma viride* (5 л/га) и биопрепаратов на основе *Pseudomonas aureofaciens* (3 л/га) для обработки измельчённой побочной продукции сельскохозяйственных культур отдельно или совместно с N_{10} кг д. в. на 1 т перед заделкой в почву в звене зернового севооборота способствовало связыванию углерода в пахотном слое чернозёма типичного слабоэродированного в 2018–2020 гг., причём значимое накопление запасов углерода гумуса превышало таковое на контроле в 2,2 и 2,4 раза. Внесение N_{10} кг д. в. с 1 т измельчённых растительных остатков сельскохозяйственных культур обеспечило в звене зернового севооборота сохранение запасов углерода гумуса в пахотном слое почвы в эти годы.

При применении биопрепаратов отдельно или совместно с азотом запасы углерода в побочной продукции, пожнивных и корневых остатках возделываемых культур в пахотном слое превышали таковые в контроле в среднем на 12 и 14%. Между средним количеством выделяемого из почвы углекислого газа в процессе вегетации кормовых бобов, участвующего в фотосинтезе, выявлена прямая тесная связь с количеством поступающего в почву углерода побочной продукции, пожнивных и корневых остатков, причём связь выше в слое 0–10 см, чем в слое 0–20 см, коэффициенты корреляции, соответственно, составляют 0,87 и 0,80 при $p = 0,05$.

Эффективность почвенного связывания органического углерода, характеризующая долю трансформирующегося в гумус почвы углерода от количества органического углерода, поступившего в почву, в пахотном слое почвы за 2018–2020 гг. при применении биопрепаратов отдельно или совместно с азотом была выше, соответственно, в 2,0 в 2,1 раза, а при внесении измельчённой побочной продукции с N_{10} д. в. на 1 т – только в 1,5 раза по сравнению с контролем. Очевидно, что процессы гумификации были активнее при применении биопрепаратов отдельно или совместно с азотом, а при использовании N_{10} д. в. на 1 т побочной продукции эффектив-

ность почвенного связывания органического углерода снижалась.

Работа выполнена по теме государственного задания № FGZU-2022-0001.

Литература

1. Когут Б.М., Семёнов В.М., Артемьева З.С., Данченко Н.Н. Дегумусирование и почвенная секвестрация углерода // *Агрохимия*. 2021. № 5. С. 3–13. doi: 10.31857/S0002188421050070
2. Семёнов В.М., Когут Б.М. Почвенное органическое вещество. М.: ГЕОС, 2015. 233 с.
3. Семёнов В.М., Иванникова Л.А., Кузнецова Т.В., Семёнова Н.А., Тулина А.С. Минерализуемость органического вещества и углеродсеквестрирующая ёмкость почв зонального ряда // *Почвоведение*. 2008. № 7. С. 819–832.
4. Sarzhanov D.A., Vasenev V.I., Vasenev I.I., Sotnikova Y.L., Ryzhkov O.V., Morin T. Carbon stocks and CO₂ emissions of urban and natural soils in Central Chernozemic region of Russia // *Catena*. 2017. V. 158. P. 131–140. doi: 10.1016/j.catena.2017.06.021
5. Illiger P., Schmidt G., Walde I., Hese S., Kudrjavzev A.E., Kurepina N., Mizgirev A., Stephan E., Bondarovich A., Frühauf M. Estimation of regional soil organic carbon stocks merging classified land-use information with detailed soil data // *Science of the Total Environment*. 2019. V. 695. Article No. 133755. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133755
6. Масютенко Н.П. Трансформация органического вещества в чернозёмных почвах и системы его воспроизводства. М.: Россельхозакадемия, 2012. 150 с.
7. Lehmann J., Kleber M. The contentious nature of soil organic matter // *Nature*. 2015. V. 528. P. 60–68. doi: 10.1038/nature16069
8. Castellano M.J., Mueller K.E., Olk D.C., Sawyer J.E., Six J. Integrating plant litter quality, soil organic matter stabilization, and the carbon saturation concept // *Global Change Biology*. 2015. V. 21. No. 9. P. 3200–3209. doi: 10.1111/gcb.12982
9. Завьялова Н.Е., Широких И.Г., Косолапова А.И., Широких А.А. Микробная трансформация органического вещества дерново-подзолистой почвы Предуралья при различном использовании и внесении минеральных удобрений // *Теоретическая и прикладная экология*. 2019. № 1. С. 102–110. doi: 10.25750/1995-4304-2019-1-102-110
10. Семёнов В.М., Тулина А.С., Семёнова Н.А., Иванникова Л.А. Гумификационные и негумификационные пути стабилизации органического вещества в почве (обзор) // *Почвоведение*. 2013. № 4. С. 393–407.
11. Stockmann U., Adams M.A., Crawford J.W., Field D.J., Henakaarchi N., Jenkins M., Minasny B., McBratney A.B., de Courcelles V.R., Singh K., Wheeler I.,

Abbott L., Angers D.A., Baldock J., Bird M., Brookes P.C., Chenu C., Jastrow J.D., Lal R., Lehmann J., O'Donnell A.G., Parton W.J., Whitehead D., Zimmermann M. The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon // *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 2013. V. 164. P. 80–99. doi: 10.1016/j.agee.2012.10.001

12. Aertsens J., De Nocker L., Gobin A. Valuing the carbon sequestration potential for European agriculture // *Land Use Policy*. 2013. No. 31. P. 584–594. doi: 10.1016/j.landusepol.2012.09.003

13. Amundson R., Biardeau L. Soil carbon sequestration is an exclusive climate mitigation tool // *PNAS*. 2018. V. 115. No. 46. P. 11652–11656.

14. Semenov V.M., Pautova N.B., Lebedeva T.N., Khromyckina D.P., Semenova N.A., Lopes de Gerenyu V.O. Plant residues decomposition and formation of active organic matter in the soil of the incubation experiments // *Eurasian Soil Science*. 2019. V. 52. No. 10. P. 1183–1194. doi: 10.1134/S1064229319100119

15. Maarastawi S.A., Frindte K., Bodelier P.L.E., Knief C. Rice straw serves as additional carbon source for rhizosphere microorganisms and reduces root exudate consumption // *Soil Biology and Biochemistry*. 2019. V. 135. P. 235–238. doi: 10.1016/j.soilbio.2019.05.007

16. Русакова И.В. Влияние микробных препаратов и минерального азота на разложение соломы // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2016. № 3. С. 107–111.

17. Goyal S., Sindhu S.S. Composting of rice straw using different inocula and analysis of compost quality // *Microbiol.* 2011. V. 4. P. 126–138. doi: 10.3923/mj.2011.126.138

18. Петров В.Б., Чеботарь А.К. Управление деструкцией и гумификацией пожнивных остатков зерновых культур и использованием микробиологического препарата Экстрасол // *Сельскохозяйственная биология*. 2012. № 3. С. 103–108.

19. Jurys A., Feizienė D. The effect of specific soil microorganisms on soil quality parameters and organic matter content for cereal production // *Plants*. 2021. V. 10 (10). Article No. 2000. doi: 10.3390/plants10102000

20. Брескина Г.М., Чуян Н.А. Влияние приёмов биологизации на урожайность сельскохозяйственных культур // *Земледелие*. 2020. № 3. С. 30–33.

21. Карпачевский Л.О. Пестрота почвенного покрова в лесном биогеоценозе. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. 312 с.

22. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почвы. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.

23. Масютенко Н.П., Кузнецов А.В., Масютенко М.Н., Панкова Т.И., Брескина Г.М. Эффективность связывания органического углерода в черноземе типичном слабоэродированном при применении биопрепаратов // *Российская сельскохозяйственная наука*. 2023. № 2. С. 63–67. doi: 10.31857/S2500262723020138

24. Масютенко Н.П., Панкова Т.И., Кузнецов А.В., Масютенко М.Н., Брескина Г.М., Чуян Н.А. Влияние биопрепаратов на разложение растительных остатков сельскохозяйственных культур в черноземе типичном // *Юг России: экология, развитие*. 2021. Т. 16. № 2 (59). С. 108–118. doi: 10.18470/1992-1098-2021-2-108-118

References

1. Kogut B.M., Semenov V.M., Artemyeva Z.S., Danchenko N.N. Dehumification and soil carbon sequestration // *Agrochemistry*. 2021. No. 5. P. 3–13 (in Russian). doi: 10.31857/S0002188421050070

2. Semenov V.M., Kogut B.M. Soil organic matter. Moskva: GEOS Publ., 2015. 233 p. (in Russian).

3. Semenov V.M., Ivannikova L.A., Kuznetsova T.V., Semenova N.A., Tulina A.S. Mineralizability of organic matter and carbon sequestering capacity of the soils of zonal sequence // *Pochvovedenie*. 2008. No. 7. P. 819–832 (in Russian).

4. Sarzhanov D.A., Vasenev V.I., Vasenev I.I., Sotnikova Y.L., Ryzhkov O.V., Morin T. Carbon stocks and CO₂ emissions of urban and natural soils in Central Chernozemic region of Russia // *Catena*. 2017. V. 158. P. 131–140. doi: 10.1016/j.catena.2017.06.024

5. Illiger P., Schmidt G., Walde I., Hese S., Kudrjavzev A.E., Kurepina N., Mizgirev A., Stephan E., Bondarovich A., Frühauf M. Estimation of regional soil organic carbon stocks merging classified land-use information with detailed soil data // *Science of the Total Environment*. 2019. V. 695. Article No. 133755. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133755

6. Masyutenko N.P. Organic matter transformation in chernozemic soils and systems of its reproduction. Moskva: Rosselkhozakademia, 2012. 150 p. (in Russian).

7. Lehmann J., Kleber M. The contentious nature of soil organic matter // *Nature*. 2015. V. 528. P. 60–68. doi: 10.1038/nature16069

8. Castellano M.J., Mueller K.E., Olk D.C., Sawyer J.E., Six J. Integrating plant litter quality, soil organic matter stabilization, and the carbon saturation concept // *Global Change Biology*. 2015. V. 21. No. 9. P. 3200–3209. doi: 10.1111/gcb.12982

9. Zavyalova N.E., Shirokikh I.G., Kosolapova A.I., Shirokikh A.A. Microbial transformation of organic matter of sod-podzolic soils in the Pre-Urals under conditions of different use and application of mineral fertilizers // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 1. P. 102–110 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-1-102-110

10. Semenov V.M., Tulina A.S., Semenova N.A., Ivannikova L.A. Humification and non-humification ways of organic matter stabilization in the soil (review) // *Pochvovedenie*. 2013. No. 4. P. 393–407 (in Russian).

11. Stockmann U., Adams M.A., Crawford J.W., Field D.J., Henakaarchchi N., Jenkins M., Minasny B., McBratney A.B., de Courcelles V.R., Singh K., Wheeler I., Abbott L.,

- Angers D.A., Baldock J., Bird M., Brookes P.C., Chenu C., Jastrow J.D., Lal R., Lehmann J., O'Donnell A.G., Parton W.J., Whitehead D., Zimmermann M. The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon // *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 2013. V. 164. P. 80–99. doi: 10.1016/j.agee.2012.10.001
12. Aertsens J., De Nocker L., Gobin A. Valuing the carbon sequestration potential for European agriculture // *Land Use Policy*. 2013. No. 31. P. 584–594. doi: 10.1016/j.landusepol.2012.09.003
13. Amundson R., Biardeau L. Soil carbon sequestration is an exclusive climate mitigation tool // *PNAS*. 2018. V. 115. No. 46. P. 11652–11656.
14. Semenov V.M., Pautova N.B., Lebedeva T.N., Khromyckina D.P., Semenova N.A., Lopes de Gerenyu V.O. Plant residues decomposition and formation of active organic matter in the soil of the incubation experiments // *Eurasian Soil Science*. 2019. V. 52. No. 10. P. 1183–1194. doi: 10.1134/S1064229319100119
15. Maarastawi S.A., Frindte K., Bodelier P.L.E., Knief C. Rice straw serves as additional carbon source for rhizosphere microorganisms and reduces root exudate consumption // *Soil Biology and Biochemistry*. 2019. V. 135. P. 235–238. doi: 10.1016/j.soilbio.2019.05.007
16. Rusakova I.V. Effect of microbial preparations and mineral nitrogen on straw decomposition // *International Journal of Applied and Fundamental Research*. 2016. No. 3. P. 107–111 (in Russian).
17. Goyal S., Sindhu S.S. Composting of rice straw using different inocula and analysis of compost quality // *Microbiol*. 2011. V. 4. P. 126–138. doi: 10.3923/mj.2011.126.138
18. Petrov V.B., Chebotar A.K. Management of the destruction and humification of afterharvesting residues of grain crops and application of microbiological preparation Extrasol // *Selskokhozaistvennaya Biologiya*. 2012. No. 3. P. 103–108 (in Russian).
19. Jurys A., Feizienė D. The effect of specific soil microorganisms on soil quality parameters and organic matter content for cereal production // *Plants*. 2021. V. 10 (10). Article No. 2000. doi: 10.3390/plants10102000
20. Breskina G.M., Chuyan N.A. Influence of biologization techniques on crop yields // *Zemledelie*. 2020. No. 3. P. 30–33 (in Russian).
21. Karpachevskiy L.O. Heterogeneity of soil cover in forest biogeocenosis. Moskva: Publishing House of Moscow State University, 1977. 312 p. (in Russian).
22. Vadyunina A.F., Korchagina Z.A. Methods of investigation of physical properties of soil. Moskva: Agropromizdat, 1986. 416 p. (in Russian).
23. Masyutenko N.P., Kuznetsov A.V., Masyutenko M.N., Pankova T.I., Breskina G.M. Efficiency of organic carbon sequestration in typical slightly eroded chernozem when biopreparations are applied // *Russian agricultural Sciences*. 2023. No. 2. P. 63–67 (in Russian). doi: 10.31857/S2500262723020138
24. Masyutenko N.P., Pankova T.I., Kuznetsov A.V., Masyutenko M.N., Breskina G.M., Chuyan N.A. Effect of biopreparations on the decomposition of plant residues of crops in typical chernozem // *South of Russia: Ecology, Development*. 2021. V. 16. No. 2 (59). P. 108–118 (in Russian). doi: 10.18470/1992-1098-2021-2-108-118

Первичное почвообразование на субстратах разного гранулометрического состава в посттехногенных экосистемах таёжной зоны

© 2024. И. А. Лиханова, к. б. н., н. с., Е. Г. Кузнецова, к. б. н., н. с.,
Ю. В. Холопов, к. б. н., н. с., С. В. Денева, к. б. н., н. с.,
Е. М. Лаптева, к. б. н., зав. отд. почвоведения,
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: likhanova@ib.komisc.ru

Изучена специфика начального почвообразования в автоморфных условиях средней тайги европейского северо-востока России (Республика Коми) на посттехногенных территориях (карьеры по добыче полезных ископаемых – строительного песка) с разным составом субстрата (древнеаллювиальные пески; флювиогляциальные пески и супеси, моренные суглинки). Показано, что процессы почвообразования и развития растительного покрова на карьерах взаимосвязаны и определяются свойствами почвообразующих пород. В ряду изменения свойств субстрата от песчаного к суглинистому карьеру увеличиваются биометрические показатели основных древостоев; в напочвенном покрове доминирование от лишайников переходит к мхам, а затем к травам. Темпы биогенной аккумуляции органического вещества ускоряются с утяжелением гранулометрического состава субстратов. В автоморфных условиях скорость накопления $C_{орг.}$ в почве песчаного карьера под разреженным формирующимся сосняком лишайниковым достигала 0,1, песчано-супесчаного под молодым сосняком разнотравно-моховым – 0,3, суглинистого под молодым сосняком злаково-разнотравным – 0,6 т/га/год. Во всех почвах уже в первые десятилетия сукцессии отмечены слабовыраженные процессы элювиирования и иллювиирования (начало подзолообразования), о чём свидетельствуют морфологические признаки (появление отбеленных кварцевых зёрен и белесоватости под органоминеральным горизонтом и в его нижней части), перераспределение соединений кремния, железа и алюминия, а также доли илстых частиц.

Ключевые слова: средняя тайга, карьеры, первичное почвообразование, почвенный углерод, подзолообразование.

Primary pedogenesis on different texture substrates in post-technogenic ecosystems of the taiga zone

© 2024. I. A. Likhanova ORCID: 0000-0001-8781-4768*
E. G. Kuznetsova ORCID: 0000-0002-9212-4056*, Yu. V. Kholopov ORCID: 0000-0002-5725-746X*
S. V. Deneva ORCID: 0000-0002-1813-7799*, E. M. Lapteva ORCID: 0000-0002-9396-7979*
Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28 Kommunisticheskaya st., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: likhanova@ib.komisc.ru

The paper focuses on the primary soil formation under automorphic conditions in the middle taiga sub-zone of the European North-East of Russia (Komi Republic) on the post-technogenic territories (quarries for the extraction of minerals (construction sand)) with different soil materials (ancient alluvial sands; fluvio-glacial sands and sandy loams, moraine loams). In the quarries, the processes of soil formation and vegetation cover development are interdependent and are affected by the properties of soil-forming rocks. Along with the improvement of soil properties (from sandy loam to loam), the biometric parameters of pine stands increase; in the ground cover, dominating lichens are replaced by mosses, and then by grasses. The biogenic accumulation rates of organic matter increase along with the transition of soil material to fine-textured. In automorphic conditions, the accumulation rate of $C_{org.}$ in soil of sandy quarry under sparse young lichen pine forest reaches 0.1, in sandy loam under young forb-moss pine forest – 0.3, in loam under young grass-forb pine forest – 0.6 t/ha/year. Already in the first succession decades, every study soil demonstrates weakly expressed processes of eluviation and illuviation (the beginning of podzolization). These processes are evidenced by morphological signs (the appearance of bleached quartz grains and whitish patches under organic horizon and in its lower part), redistribution of silicon, iron, and aluminum compounds, as well as of silty particles proportion.

Keywords: middle taiga, quarries, primary soil formation, soil carbon, podzol formation.

Разработка месторождений полезных ископаемых карьерным способом приводит к значительным негативным воздействиям на природные экосистемы, прежде всего уничтожению почвенно-растительного покрова. Формирующиеся на территории карьеров в процессе восстановления посттехногенных экосистем почвы как при самозарастании, так и после проведения рекультивации представляют собой одну из наиболее распространённых групп антропогенных почв. Они привлекают внимание многих исследователей, так как позволяют изучать развитие почв в первые десятилетия сукцессии [1]. Установлено, что основные процессы, определяющие формирование профиля «молодых» почв, – это биогенная аккумуляция и трансформация органического вещества [1–4]. Специфика почвенного органического вещества на разных стадиях сукцессии во многом определяется видовым составом и структурой растительного сообщества [4–7]. Существенное влияние на почвообразование оказывают особенности состава материнских пород [8]. В процессе лесовосстановления изменения химических и морфологических свойств почв, свидетельствующие о развитии подзолообразования, могут наблюдаться, по одним данным – через несколько десятков [9], по другим – через несколько сотен лет [10]. Исследования формирования почв на карьерах разного типа позволяют получать фактический материал о скорости и направленности почвообразования в различных условиях.

Цель работы – выявить особенности почвообразования на карьерах после добычи полезных ископаемых (строительного песка) в процессе восстановления лесных экосистем в зависимости от свойств почвообразующих пород в биоклиматических условиях средней тайги европейского северо-востока России.

Объекты и методы исследования

Исследования проводили в подзоне средней тайги на карьерах, расположенных в окрестностях г. Сыктывкара. Район характеризуется умеренно холодным климатом со среднегодовой температурой воздуха $+0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$; сумма температур выше $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $1454\text{ }^{\circ}\text{C}$ при продолжительности периода активной вегетации 100 дней. Количество осадков за год 560 мм. Согласно почвенно-географическому районированию [11], участок исследований относится к Луза-Сысольскому округу подзолистых и болотно-

подзолистых почв подзоны средней тайги. По ботанико-географическому районированию [12], территория приурочена к полосе среднетаёжных лесов Кольско-Печорской подпровинции Североевропейской таёжной провинции Евразийской таёжной (хвойно-лесной) области.

Объектами исследования послужили карьеры с разными по гранулометрическому составу субстратами: древнеаллювиальные пески (карьер «Язель»); флювиогляциальные пески и супеси (карьер «Даса»), моренные суглинки (карьер «Важелью»). В качестве фоновых выбраны участки с ненарушенным почвенно-растительным покровом в окрестностях карьеров. Почвы на фоновых участках: вблизи карьера «Язель» под сосняком лишайниковым – подзол иллювиально-железистый, карьера «Даса» под сосняком бруснично-зеленомошным – подзол иллювиально-железистый, карьера «Важелью» под еловым травяно-чернично-зеленомошным лесом – подзолистая грубогумусовая потёчногумусовая. На карьере «Язель» ($61^{\circ}57'37''$ с.ш., $50^{\circ}36'20''$ в.д.) за период около 50 лет в процессе самозарастания в дренированных условиях сформировался молодой сосняк лишайниковый. Площадь карьера 8 га. На территории карьеров «Даса» ($61^{\circ}43'55''$ с.ш., $50^{\circ}38'31''$ в.д.) и «Важелью» ($61^{\circ}38'43''$ с.ш., $50^{\circ}40'40''$ в.д.) около 20 лет назад была проведена биологическая рекультивация с использованием 2-летних сеянцев сосны (*Pinus sylvestris*). Посадка лесных культур проводилась без внесения удобрений и посева трав. Площадь карьера «Даса» – 5,8 га, «Важелью» – 5 га. Густота посадки на карьере «Даса» – 4 тыс. шт./га, на карьере «Важелью» – 5 тыс. шт./га. Ширина междурядий составила 2,5–3 м.

В период 2018–2021 гг. были выполнены геоботанические описания, проведено морфологическое описание почвенных разрезов. Гранулометрический состав определяли по Качинскому [13], pH водной суспензии потенциметрически (ГОСТ 26423-85); содержание карбонатов – объёмно-метрическим методом (ISO 10693). Содержание общего азота оценивали методом газовой хроматографии на элементном CHNS-O анализаторе EA 1110 (Carlo Erba, Италия). Для определения элементного (валового) состава использовали приближённо-количественный метод на рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 (Shimadzu, Япония). Содержание органического углерода определяли по Тюрину с фотометрическим окончанием [14].

Расчёт запасов элементов (Q) в отдельных горизонтах (слоях) почв проводили с учётом их плотности (г/см^3), мощности и содержания в них соответствующего элемента (углерода, азота). Общие запасы элемента вычисляли простым суммированием $Q_{\Sigma} = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n$, где n – количество горизонтов (слоёв). Для диагностики и идентификации почв использовали «Полевой определитель почв России» [15].

Результаты и обсуждение

Техногенно-поверхностные образования (абралиты) днищ карьера «Язель» имеют песчаный состав с преобладанием фракции мелкого ($\sim 80\%$) и крупного ($\sim 15\%$) песка, карьера «Даса» – песчано-супесчаный (доля фракции мелкого песка $\sim 80\%$); карьера «Важелью» – суглинистый (фракции мелкого песка составляют 28–38%, ила – 19–28% и крупной пыли – 14–25%) (рис. 1).

Абралиты карьера «Язель» характеризуются кислой реакцией среды (рН около 6). Реакция среды пород карьеров «Даса» и «Важелью» – слабощелочная (рН около 8) из-за присутствия карбонатов (2–3%). Для абралитов карьеров «Язель», «Даса», «Важелью» характерно низкое содержание органического углерода (0,1; 0,2; 0,3% соответственно) и азота (0,001; 0,02; 0,03%). Распределение кислотности и элементов равномерное по профилю.

Посадка сосны на территории карьеров «Даса» и «Важелью» обусловила ускоренное формирование древостоя. К концу наблю-

дений в ряду от песчаного к супесчаному и суглинистому карьерам увеличиваются биометрические показатели деревьев, формирующих древостой. В мелком подросте песчаного и песчано-супесчаного карьера преобладает сосна, суглинистого – берёза и ель. В нижних ярусах растительных сообществ песчаного карьера преобладают раннесукцессионные лишайники, супесчаного – пионерные мхи, суглинистого – луговые и опушечные травы (табл. 1).

На песчаном субстрате карьера «Язель» в ходе сукцессии изменение субстрата в основном наблюдается в верхних 10–12 см в связи с постепенным обособлением горизонта лесной подстилки и гумусово-слаборазвитого слоя. Подстилку мощностью до нескольких миллиметров образует опад из хвои, листьев, отмерших остатков лишайников. Под подстилкой выделяется органо-минеральный горизонт: в верхней части тёмно-серый за счёт окрашивания гумусом, в нижней – белесоватый. Минеральная часть профиля дифференцирована слабо. На глубине 43–70 см субстрат более увлажнён по сравнению с верхней частью и здесь чётко выражены редкие ржавые пятна и стяжения. Строение профиля: $W1(0-0,2) - W2(0,2-2) - We(2-10) - C^{\cdot\cdot}(10-40) - C^{\cdot}g(40-70 \text{ см})$. Почва: псаммозём гумусовый оподзоленный глееватый (Arenosols (Nechic, Stagnic)).

На территории песчано-супесчаного карьера «Даса» на 18-й год сукцессии около 80% поверхности покрыто сосновой хвоей. В профиле почвы под подстилкой образуется подгоризонт We с признаками оподзоливания

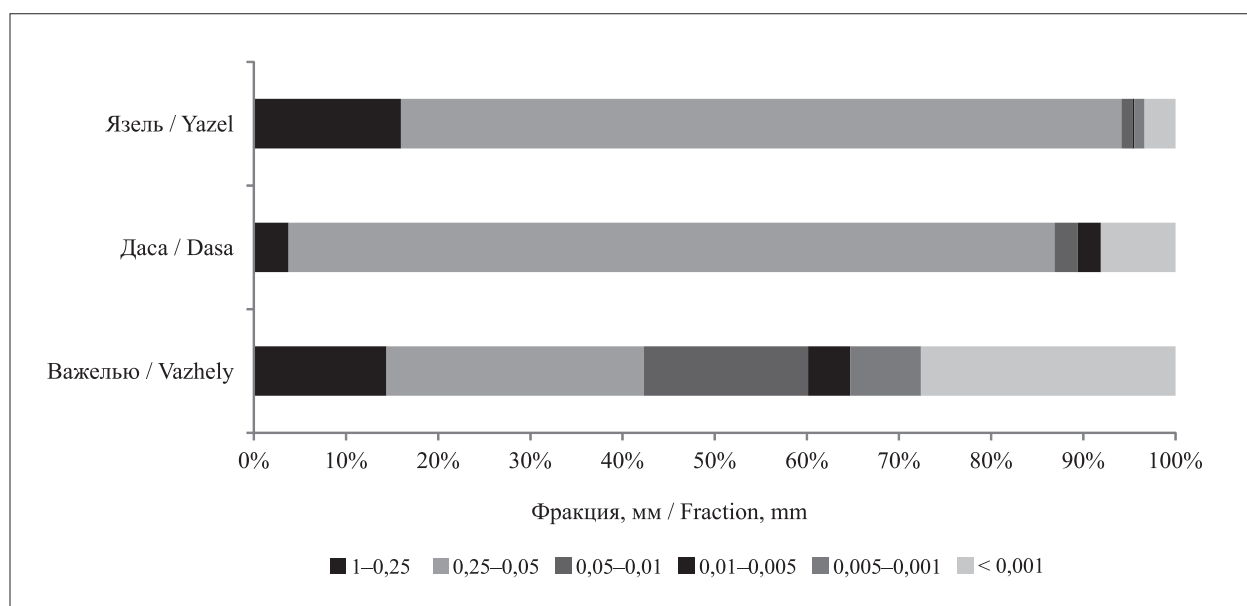


Рис. 1. Гранулометрический состав техногенно-поверхностных образований на территории карьеров
Fig. 1. Soil texture of the technogenic surface formations of quarries

Таблица 1 / Table 1

Некоторые характеристики растительных сообществ карьеров и фоновых участков
Some characteristics of plant communities of quarries and background plots

Участок Plot	Характеристика древостоя Stand characteristics					Проективное покрытие яруса, % / преобладающие виды Projective cover of layer, % / dominant species	
	Состав Compo- sition	Сомкну- тость крон Canopy density	Густота, тыс. шт./га Density, thousand pieces/ha	Высота, м Height, m	Диаметр, см Diameter, cm	Травяно- кустарнич- ковый Herb-shrub	Мохово- лишай- никовый Moss- lichen
Фоновые участки в окрестностях карьеров / Background plots in the vicinity of quarries							
«Язель» (фон) Yazel (back- ground)	10С	0,5	1,4	12	12	5 / <i>Vaccinium vitis-idaea</i> , <i>Festuca ovina</i> , <i>Antennaria dioica</i>	70 / <i>Cladonia arbuscula</i> , <i>C. rangiferina</i> , <i>C. stellaris</i>
«Даса» (фон) Dasa (back- ground)	10С	0,6	0,9	22	20	40 / <i>Vaccinium myrtillus</i> , <i>Vaccinium vitis-idaea</i>	95 / <i>Pleurozium schreberi</i> , <i>Hylocomium splendens</i> , <i>Dicranum sp.</i>
«Важелью» (фон) Vazhely (back- ground)	6ЕЗП10с	0,6	0,8	22	22	60 / <i>Vaccinium myrtillus</i> , <i>Aegopodium podagraria</i> , <i>Rubus saxatilis</i> , <i>Calamagrostis arundinacea</i>	30 / <i>Rhytidiadelphus triquetrus</i> , <i>Pleurozium schreberi</i> , <i>Hylocomium splendens</i>
Участки на территории карьеров / Plots on the territory of quarries							
«Язель» (песчаный) Yazel (sand)	10С	<0,1	0,55	2,7	4,9	1 / <i>Festuca ovina</i>	80 / <i>Cladonia mitis</i>
«Даса» (песчано- супесчаный) Dasa (sand- and-sandy loam)	10С	0,4	2,9	5	6	20 / <i>Agrostis tenuis</i> , <i>Calamagrostis epigejos</i> , <i>Chamaenerion angustifolium</i> , <i>Hieracium umbellatum</i>	40 / <i>Ceratodon purpureus</i> , <i>Pohlia nutans</i> , <i>Polytrichum juniperinum</i> , <i>P. piliferum</i>
«Важелью» (сугли- нистый) Vazhely (loam)	10С	0,5	2,3	7	8	85 / <i>Chamaenerion angustifolium</i> , <i>Equisetum sylvaticum</i> , <i>Calamagrostis arundinacea</i>	10 / <i>Rhytidiadelphus triquetrus</i> , <i>Pleurozium schreberi</i> , <i>Hylocomium splendens</i>

(присутствуют белесоватые пятна на общем тёмно-сером фоне). На глубине 10 см и ниже в профиле почвы появляются сизовато-серые и охристые пятна, свидетельствующие о протекании здесь глеевых процессов. Строение профиля: W_{а0}(0–2)–W_{1e}(2–3)–W_{2e}(3–5)–

С₁са(5–10)–С₂са,g(10–55 см). Почва: псаммозём гумусовый грубогумусированный оподзоленный остаточно-карбонатный глееватый (Calcaric Arenosol (Nechic, Stagnic)).

На суглинистом карьере «Важелью» на 18-й год сукцессии в междурыдье подстилка

представлена остатками трав, в меньшей мере мхов и хвоей разной степени разложения. Под кроной сосны травостой изрежен, поверхность покрыта хвоей сосны, что обусловило появление грубогумусированного горизонта Wao. Под подстилкой формируется подгоризонт Wel с признаками элювирования (наличие осветлённых минеральных зёрен). В минеральной толще профиля (20–50 см) имеются ржаво-охристые и сизые пятна, что свидетельствует о неустойчивом характере окислительно-восстановительных условий. В междурядье выражен сильнее дерновый процесс, под сосной – признаки элювирования. Строение профиля: Wao(0–1,5)–W1el(1,5–2)–W2el(2–4)–C=ca, g(4–10)–C=ca, g(10–40 см). Почва: пелозём гумусовый грубогумусированный элювированный остаточно-карбонатный глееватый (Calcaric Regosol (Relocatic, Stagnic)).

Во втором десятилетии значения pH водных вытяжек значимо уменьшаются в верхней части профиля почв карьеров. Максимальные величины кислотности приурочены к горизонту W. На 18-й год сукцессии на карьере «Даса» pH_{H_2O} в данном горизонте снижается до 6,3, на карьере «Важелью» – до 6,7 при pH_{H_2O} в почвообразующих породах 7,8–8,1. На карьере «Язель» исходный субстрат характеризовался слабокислой реакцией водного раствора (pH_{H_2O} – 6,1–6,3). В пятом десятилетии сукцессии в горизонте W pH_{H_2O}

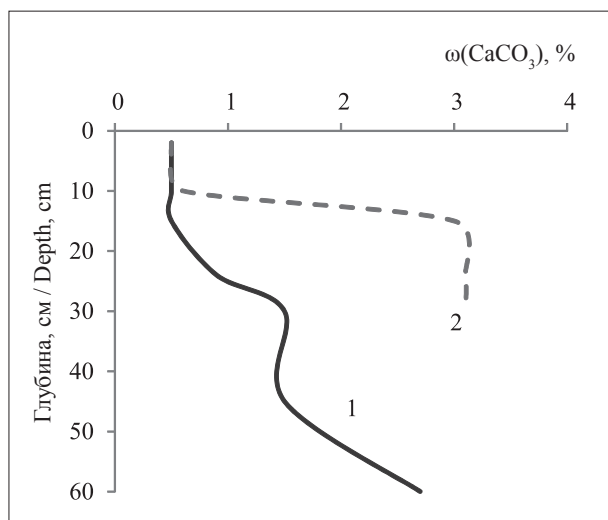


Рис. 2. Распределение карбоната кальция ($CaCO_3$) в верхней части профиля почв, формирующихся на песчано-супесчаном субстрате (1, «Даса») и суглинистом

Fig. 2. Calcium carbonate ($CaCO_3$) distribution of in the upper part of soil profile formed on sand-and-sandy loam (1, “Dasa”) and loam (2, “Vazhely”) at the 18th observation year

снизился до 4,8. Процесс подкисления почв связан с формированием органических кислот в результате разложения растительной мортмассы, а также, в случае карьеров «Даса» и «Важелью», с выщелачиванием карбонатов из верхних горизонтов молодых почв (рис. 2). Карбонатность почв снижает темпы подкисления почвенного профиля, что отмечено и в работе [2]. Почвы фоновых участков вблизи всех трёх карьеров характеризуются кислой реакцией (pH_{H_2O} – 4,0–5,7).

В почвах фоновых участков выражен элювиально-иллювиальный характер распределения илестых частиц и валовых форм соединений алюминия и железа. В молодых почвах в верхней части профиля отмечено некоторое уменьшение валового содержания Al и Fe на фоне увеличения содержания Si. Подтверждает начало подзолообразования в почвах карьеров характер распределения илестых частиц по профилю (рис. 3). Причём на карьере «Язель» мощность подгоризонта с выраженными признаками оподзоливания выше, чем на карьерах «Даса» и «Важелью», что, по-видимому, связано с большей длительностью процесса формирования почв. Таким образом, наши исследования подтверждают выводы Е.В. Абакумова и др. [9] о формировании подзолистого горизонта уже в первые десятилетия сукцессионного процесса.

В почвах карьеров в соответствии с дифференциацией горизонтов W на грубогумусовую и гумусо-аккумулятивную части количества $C_{орг.}$ и $N_{общ.}$ в них приближаются к таковым в органических горизонтах фоновых почв, но ещё не достигают их значений. Вниз по профилю отношение C/N во всех почвах закономерно уменьшается.

В ходе сукцессии идёт накопление $C_{орг.}$ в почвах карьеров. Запасы $C_{орг.}$ в формирующихся почвах в 2–4 раза меньше по сравнению с фоновыми подзолистыми почвами (рис. 4). В автоморфных условиях скорость накопления $C_{орг.}$ в почве песчаного карьера составляла 0,1, песчано-супесчаного – 0,3, суглинистого – до 0,6 т/га/год. Более быстрые темпы накопления органического углерода в почвах, формирующихся на суглинистых породах, по сравнению с песчано-супесчаными и песчаными связаны с лучшим развитием растительного покрова, обусловленным, в свою очередь, более высоким содержанием в почвообразующей породе глинистых частиц. Близки к полученным характеристикам данные по скорости накопления $C_{орг.}$ (0,2–0,3 т/га/год) в почвах начальных этапов развития

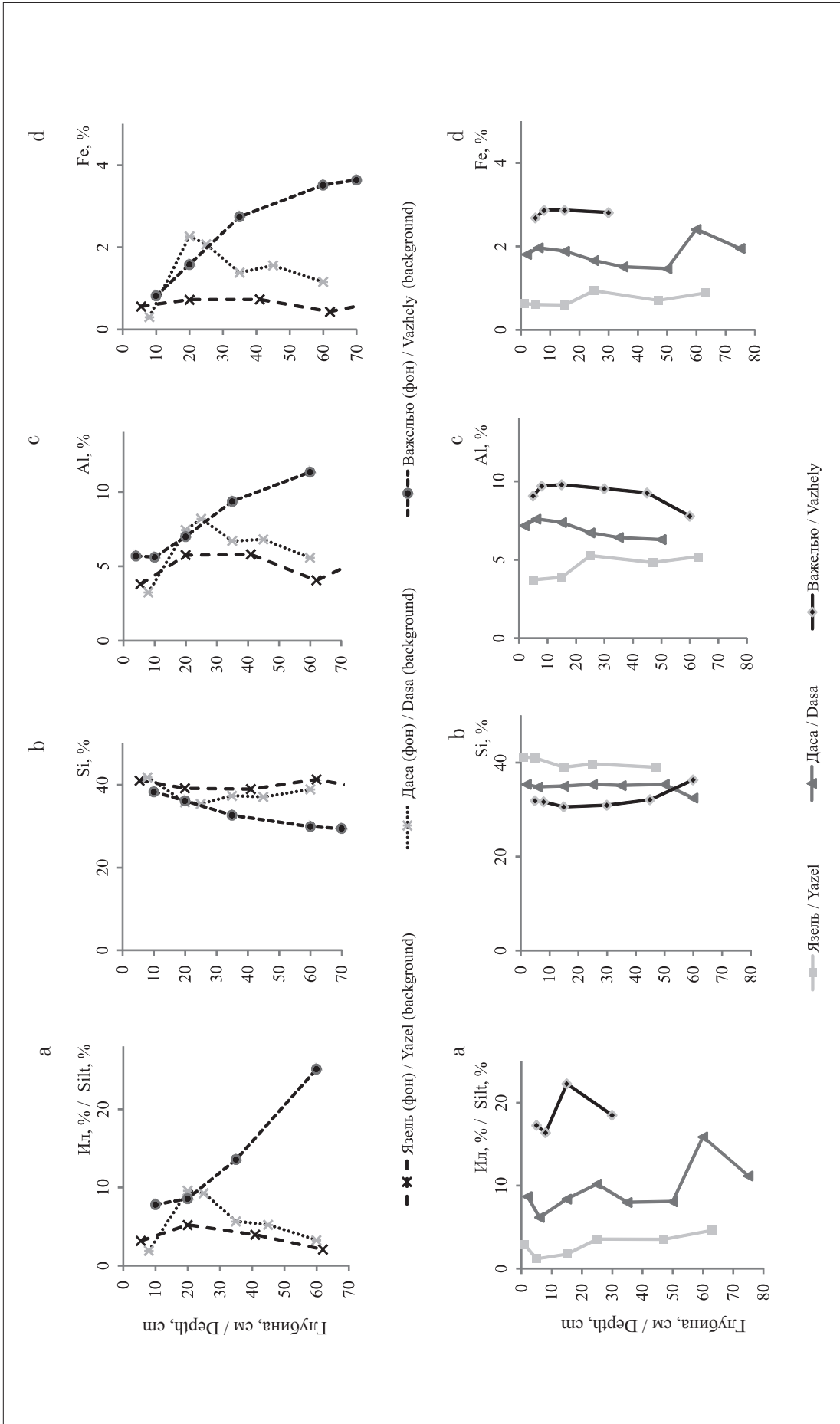


Рис. 3. Профильное распределение илстых частиц (а), валового содержания Si (b), Al (с) и Fe (d) в почвах фоновых участков (верхний ряд) и карьеров (нижний ряд)
Fig. 3. The distribution of silt particles (a) and Si (b), Al (c), and Fe (d) total content in soil profile of the background plots (upper row) and quarries (lower row)

Таблица 2 / Table 2

Содержание углерода и азота и отношение C/N в профилях фоновых и молодых почв
Carbon and nitrogen content and C/N ratio in the background and young soil profiles

Горизонт, глубина, см Horizon, depth, cm	C, %	N, %	C/N	Горизонт, глубина, см Horizon, depth, cm	C, %	N, %	C/N	Горизонт, глубина, см Horizon, depth, cm	C, %	N, %	C/N
Фоновый сосняк лишайниковый Lichen pine forest Подзол иллювиально-железистый Iron-illuvial podzol				Фоновый сосняк бруснично-зеленомошный / Background redberry green-moss pine forest Подзол иллювиально-железистый Iron-illuvial podzol				Фоновый еловый травяно-чернично-зеленомошный лес Background herb-bilberry green-moss pine-spruce forest Почва подзолистая грубогумусовая потёчногумусовая Coarse-humus humic-infiltrated podzolic soil			
O 0–2	36,6	0,864	42,4	O 0–5	42,6	1,100	38,7	Oao 0–8	35,7	1,630	21,9
E 2–11	0,73	0,024	30,4	Eh 5–6	17,0	0,380	44,7	ELh 8–10	0,75	0,051	14,7
BF 11–30	0,42	0,023	18,0	E 6–10(18)	0,25	0,022	11,4	EL 10–17	0,43	0,043	10,0
Bg 30–52	0,06	0,006	10,0	BHF 10–23	0,42	0,036	11,7	BEL 17–25	0,30	0,031	9,7
BC 52–100	0,03	0,003	10,0	BHF 23–31	0,26	0,023	11,3	BT 25–40	0,22	0,033	6,7
Карьер «Язель» (песчаный) Yazel quarry (sand) Псаммозём гумусовый Podzolized gleyic humus psammozem				Карьер «Даса» (песчано-супесчаный) / Dasa quarry (sand-and-sandy loam) Псаммозём гумусовый Podzolized gleyic humus psammozem				Карьер «Важелью» (суглинистый) Vazhely quarry (loam) Пелозём гумусовый / Podzolized gleyic humus pelozem			
W1 0–0,2	24,6	0,467	52,7	Wao 0–2	15,2	0,55	27,6	Wao 0–1,5	18,0	0,70	25,7
W2 0,2–2	0,66	0,023	28,6	W1e 2–3	0,67	0,054	12,4	W1el 1,5–2	5,58	0,310	18,0
We 2–10	0,12	0,007	17,1	W2e 3–5	0,18	0,013	13,9	W2el 2–4	1,00	0,076	13,2
C ^h 10–40	0,04	0,002	20,0	C ^h ca 5–10	0,18	0,019	9,5	C ^h ca 4–10	0,49	0,047	10,4
C ^g 40–70	0,03	0,003	10,0	C ^h ca, g 10–20	0,10	0,014	7,1	C ^h ca, g 10–22	0,24	0,029	8,3

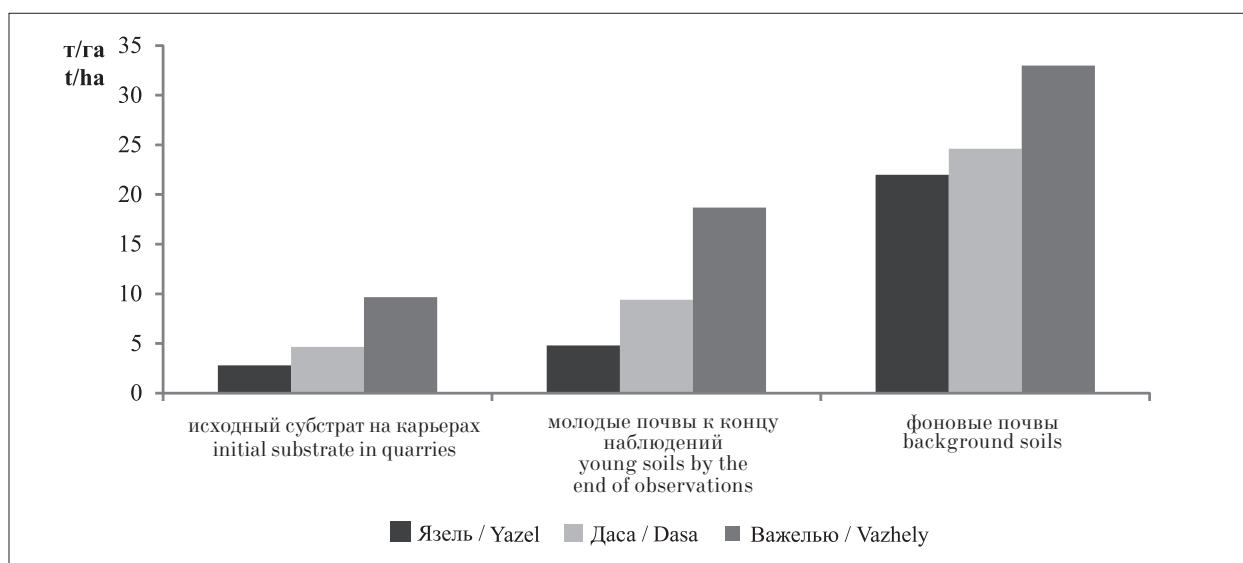


Рис. 4. Динамика запасов органического углерода в верхнем двадцатисантиметровом почвенном слое
Fig. 4. The organic carbon reserve dynamics in the upper 20-cm soil layer

на песчаных карьерах северо-запада России [1] и на промышленных отвалах в таёжной зоне Урала [2]. В более благоприятных биоклиматических условиях Польши скорость накопления углерода на отвалах и карьерах в районах добычи полезных ископаемых колеблется в пределах от 0,7 до 5,3 т/га/год [16].

Заключение

Процессы начального почвообразования и развития растительного покрова взаимосвязаны и взаимообусловлены и в значительной степени определяются свойствами почвообразующих пород. В ряду улучшения свойств субстрата (от песчаного к суглинистому карьере) увеличиваются биометрические показатели сосновых древостоев; в напочвенном покрове доминирование от лишайников переходит к мхам, а затем к травам.

Скорости накопления органического углерода возрастают в ряду увеличения содержания илстой фракции в почвообразующих породах. Скорость накопления $C_{\text{орг}}$ в почве песчаного карьера составила (т/га/год): 0,1, песчано-супесчаного – 0,3, суглинистого – 0,6.

В почвах, формирующихся в дренированных условиях на различных по гранулометрическому составу субстратах, уже в первые десятилетия сукцессии выражены процессы элювиирования и иллювиирования (начало подзолообразования), о чём свидетельствуют морфологические признаки, перераспределение соединений кремния, железа и алюминия, а также доли илстых частиц. С увеличением длительности сукцессии эти признаки выражены заметнее.

Процессы первичного почвообразования идут в соответствии с климатическими условиями таёжной зоны. Основные характеристики молодых почв, формирующихся на карьерах, стремятся к свойствам почв фоновых участков, но за период исследования не достигают их. Как правило, основные параметры молодых почв существенно ниже аналогичных показателей фоновых почв.

Работа выполнена в рамках темы НИР отдела почвоведения на 2022–2024 гг. «Криогенез как фактор формирования и эволюции почв арктических и бореальных экосистем европейского Северо-Востока в условиях современных антропогенных воздействий, глобальных и региональных климатических трендов», регистрационный номер: 122040600023-8.

Литература

1. Абакумов Е.В., Гагарина Э.И. Почвообразование в посттехногенных экосистемах карьеров на Северо-Западе Русской равнины. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского университета, 2006. 208 с.
2. Махонина Г.И. Экологические аспекты почвообразования в техногенных экосистемах Урала. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2003. 356 с.
3. Macdonald S.E., Landhäusser S.M., Skousen J., Franklin J., Frouz J., Hall S., Jacobs D.F., Quideau S. Forest restoration following surface mining disturbance: challenges and solutions // *New Forests*. 2015. No. 46. P. 703–732. doi: 10.1007/s11056-015-9506-4
4. Арчегова И.Б., Кузнецова Е.Г., Лиханова И.А., Панюков А.Н., Хабибуллина Ф.М., Виноградова Ю.А. Формирование лесных экосистем на посттехногенных территориях в таёжной зоне / Под ред. И.Б. Арчеговой. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2015. 140 с.
5. Olson J.S. Rates of succession and soil changes on Southern Lake Michigan sand dunes // *Botanical Gazette*. 1958. V. 119. No. 3. P. 125–130. doi: 10.1086/335973
6. Šourková M., Frouz J., Šantrůčková H. Accumulation of carbon, nitrogen and phosphorus during soil formation on alder spoil heaps after brown-coal mining, near Sokolov (Czech Republic) // *Geoderma*. 2005. V. 124. No. 1–2. P. 203–214. doi: 10.1016/j.geoderma.2004.05.001
7. Арчегова И.Б., Кузнецова Е.Г., Хабибуллина Ф.М., Панюков А.Н. Особенности изменения почв и растительности в процессе самовосстановительной сукцессии в подзоне средней тайги // *Теоретическая и прикладная экология*. 2010. № 4. С. 32–39. doi: 10.25750/1995-4301-2010-4-032-039
8. Середина В.П., Двуреченский В.Г., Пронина И.А., Акинина А.Н. Вещественный состав эмбриозёмов, формирующихся на отвалах железорудных месторождений юга Западной Сибири // *Вестник Томского государственного университета. Биология*. 2017. № 40. С. 25–43. doi: 10.17223/19988591/40/2
9. Abakumov E., Trubetskoj O., Demin D., Celi L., Cerli C., Trubetskaya O. Humic acid characteristics in podzol soil chronosequence // *Chemistry and Ecology*. 2010. V. 26. No. 2. P. 59–66. doi: 10.1080/02757540.2010.497758
10. Mokma D.L., Yli-Halla M., Lindqvist K. Podzol formation in sandy soils of Finland // *Geoderma*. 2004. V. 120. No. 3–4. P. 259–272. doi: 10.1016/j.geoderma.2003.09.008
11. Руднева Е.Н., Забоева И.В., Урусевская И.С. Почвенно-географическое районирование центральной и восточной частей европейской территории СССР // *Подзолистые почвы центральной и восточной частей европейской территории СССР (на песчаных почвообразующих породах)*. Л.: Наука, 1981. С. 118–152.
12. Растительность Европейской части СССР / под ред. С.А. Грибовой, Т.И. Исаченко, Е.М. Лавренко. Л.: Наука. Ленинградское отделение, 1980. 429 с.

13. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.

14. Теория и практика химического анализа почв / под ред. Л.А. Воробьевой. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.

15. Полевой определитель почв России / Зав. ред.-изд. группой К.Т. Острикова. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.

16. Pietrzykowski M., Krzaklewski W. Potential for carbon sequestration in reclaimed mine soil on reforested surface mining areas in Poland // *Natural Science*. 2010. V. 2. No. 9. P. 1015–1021. doi: 10.4236/ns.2010.29124

References

1. Abakumov E.V., Gagarina E.I. Soil formation in post-mining ecosystems on the North-West of the Russian Plain. Sankt-Peterburg: Izd-vo Sankt-Peterburgskogo universiteta, 2006. 208 p. (in Russian).

2. Mahonina G.I. Ecological aspects of soil formation in technogenic ecosystems of the Urals. Ekaterinburg: Izdatelstvo Uralskogo universiteta, 2003. 356 p. (in Russian).

3. Macdonald S.E., Landh usser S.M., Skousen J., Franklin J., Frouz J., Hall S., Jacobs D.F., Quideau S. Forest restoration following surface mining disturbance: challenges and solutions // *New Forests*. 2015. No. 46. P. 703–732. doi: 10.1007/s11056-015-9506-4

4. Archegova I.B., Kuznecova E.G., Likhanova I.A., Panyukov A.N., Habibullina F.M., Vinogradova Yu.A. Formation of forest ecosystems in post-technological territories in the taiga zone / Ed. I.B. Archegova. Syktyvkar: Komi SC UB RAS, 2015. 140 p. (in Russian).

5. Olson J.S. Rates of succession and soil changes on Southern Lake Michigan sand dunes // *Botanical Gazette*. 1958. V. 119. No. 3. P. 125–130. doi: 10.1086/335973

6. Šourková M., Frouz J., Šantrůčková H. Accumulation of carbon, nitrogen and phosphorus during soil formation on alder spoil heaps after brown-coal mining, near Sokolov (Czech Republic) // *Geoderma*. 2005. V. 124. No. 1–2. P. 203–214. doi: 10.1016/j.geoderma.2004.05.001

7. Archegova I.B., Kuznecova E.G., Habibullina F.M., Panyukov A.N. Changes of soil and vegetation state in the process of self-remediation succession in middle taiga sub-zone // *Theoretical and Applied Ecology*. 2010. No. 4. P. 32–39 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2010-4-032-039

8. Seredina V.P., Dvurechenskiy V.G., Pronina I.A., Akinina A.N. Material composition of embriozems developing on dumps of iron ore deposits in the south of Western Siberia // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Biologiya = Tomsk State University Journal of Biology*. 2017. No. 40. P. 25–43 (in Russian). doi: 10.17223/19988591/40/2

9. Abakumov E., Trubetskoj O., Demin D., Celi L., Cerli C., Trubetskaya O. Humic acid characteristics in podzol soil chronosequence // *Chemistry and Ecology*. 2010. V. 26. No. 2. P. 59–66. doi: 10.1080/02757540.2010.497758

10. Mokma D.L., Yli-Halla M., Lindqvist K. Podzol formation in sandy soils of Finland // *Geoderma*. 2004. V. 120. No. 3–4. P. 259–272. doi: 10.1016/j.geoderma.2003.09.008

11. Rudneva E.N., Zaboeva I.V., Urusevskaja I.S. Soil-geographical zoning of the central and eastern parts of the European territory of the USSR // *Podzolic soils of the central and eastern parts of the European USSR (on sandy soil-forming rocks)*. Leningrad: Nauka, 1981. P. 118–152 (in Russian).

12. *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).

13. Vadyunina A.F., Korchagina Z.A. Methods for studying the physical soil properties. Moskva: Agropromizdat, 1986. 416 p. (in Russian).

14. *Theory and practice of chemical analysis of soils* / Ed. L.A. Vorobyova. Moskva: GEOS, 2006. 400 p. (in Russian).

15. *Field guide on soils of Russia* / Ed. K.T. Ostriкова. Moskva: Soil Dokuchaev Inst., 2008. 182 p. (in Russian).

16. Pietrzykowski M., Krzaklewski W. Potential for carbon sequestration in reclaimed mine soil on reforested surface mining areas in Poland // *Natural Science*. 2010. V. 2. No. 9. P. 1015–1021. doi: 10.4236/ns.2010.29124

Влияние молотой серы на альгоцианофлору щелочных засоленных почв

© 2024. Л. В. Кондакова^{1,2}, д. б. н., профессор, с. н. с.,
Н. В. Сырчина², к. х. н., доцент, с. н. с.,

И. А. Кондакова², к. фил. н., доцент,

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

Проведено изучение влияния молотой серы (S^0), используемой в качестве химического мелиоранта для щелочных засоленных почв, а также серы с добавками минеральных и органических удобрений на видовое разнообразие и численность почвенных фототрофных микроорганизмов – водорослей и цианобактерий. Исследование проводили в лабораторных условиях на примере солонцевой почвы. Тип солонца – автоморфный, подтип – полупустынный. Внесение молотой серы, а также серы с добавками минеральных и органических удобрений в щелочную засоленную почву привело к существенному изменению её химических и физико-химических свойств: снижению pH, увеличению электропроводности, повышению содержания в почвенной вытяжке таких макроэлементов, как фосфор, калий, кальций, магний. Содержание растворимых карбонатов и гидрокарбонатов уменьшилось. Изменение химического состава и свойств почвы оказало влияние на видовой состав и численность почвенной альгоцианофлоры. В почве контрольного варианта выявлены представители 16 видов, в том числе Cyanobacteria – 10, Bacillariophyta – 4, Chlorophyta – 2. В почве опытных вариантов выявлено 25 видов: Cyanobacteria – 14, Chlorophyta – 4, Bacillariophyta – 7. Видовой состав альгоцианофлоры контрольного и опытных вариантов сохраняет сходство 64%. Внесение в почву минеральной и органической добавки способствовало увеличению видового разнообразия микрофототрофов почв. Добавка серы способствовала росту численности их клеток. Наибольшее видовое разнообразие микрофототрофов было выявлено в варианте с внесением в почву серы на фоне комплекса минеральных и органических удобрений.

Ключевые слова: фототрофные микроорганизмы, водоросли, цианобактерии, засоленные почвы, удобрения.

The ground sulphur effect on algocyanoflora of alkali-saline soil

© 2024. L. V. Kondakova^{1,2} ORCID: 0000-0002-2190-686X *

N. V. Syrchina² ORCID: 0000-0001-8049-6760 *

I. A. Kondakova² ORCID: 0000-0001-9336-8709 *

¹Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Science,

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

²Vyatka State University,

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

e-mail: ecolab2@gmail.com

The paper considers the impact of ground sulphur (S^0) used as a chemical ameliorant for alkali-saline soils, as well as of sulphur with mineral and organic fertilizers, on species diversity and abundance of soil phototrophic microorganisms – algae and cyanobacteria. The research was carried out in laboratory conditions through the example of alkali soil. The alkali type is automorphic, its subtype is brown semiarid. Application of ground sulphur, as well as sulphur with mineral and organic fertilizer additives to alkali-saline soil caused considerable change in its chemical and physical-chemical properties: pH decrease, and increase in conductivity and phosphorus, potassium, magnesium, and calcium content in soil extract. Soluble carbonates and hydrocarbonates content decreased. Changes in soil properties and chemical composition affected species composition and abundance of soil algocyanoflora. 16 species, including Cyanobacteria – 10, Bacillariophyta – 4, Chlorophyta – 2, were found in the control soil. 25 species of soil microphototrophs, such as Cyanobacteria – 14, Chlorophyta – 4, Bacillariophyta – 7, were found in the soil of experiment variants. Algocyanoflora

species composition of control and experiment variants remains mostly the same (64%). Application of mineral and organic additives caused growth of algocyanoflora species diversity in soil. Sulphur application contributed to microphototrophs cells increasing in number. The highest species diversity of microphototrophs found in the variant with sulfur and a complex of mineral and organic fertilizers.

Keywords: phototrophic microorganisms, algae, cyanobacteria, saline soils, fertilizers.

Засолённые почвы (ЗП) – почвы засушливых зон с повышенным (более 0,25%) содержанием легкорастворимых в воде минеральных солей (хлоридов, сульфатов, карбонатов натрия, кальция и магния). Восстановление ЗП входит в число важнейших проблем, стоящих перед современной аграрной наукой. По данным ФАО, общая площадь ЗП на нашей планете превышает 833 млн. га. Большинство ЗП расположено в районах с развитым поливным земледелием. Особую опасность для сельскохозяйственной деятельности представляют щелочные засоленные почвы, для которых характерны неудовлетворительные водные и физические свойства, дефицит питательных элементов (особенно железа, фосфора, марганца, цинка и бора), наличие фитотоксичных соединений алюминия. Для устранения негативных свойств щелочных почв широкое применение находят химические реагенты (мелиоранты), способствующие снижению рН (гипс, хлорид кальция, серная кислота, сера, пирит, сульфаты железа и алюминия и т. п.). Влияние химических мелиорантов на физические и химические свойства почвы в настоящее время хорошо изучено. Меньше сведений о том, какое воздействие они оказывают на почвенную микробиоту, в частности, на почвенные водоросли и цианобактерии (ЦБ). Согласно результатам многочисленных исследований, почвенные микрофототрофы, благодаря своим уникальным свойствам и способности выживать в условиях сильного засоления и экстремальных значений рН, играют исключительно важную роль в восстановлении засоленных почв [1]. Альгоцианобактериальные сообщества ЗП представлены солеустойчивыми ЦБ и одноклеточными зелёными и диатомовыми водорослями. Синтезируемые ЦБ экзо-полисахариды защищают растения от солевого стресса, связывают ионы Na^+ , улучшают структуру почвы и повышают её водоудерживающие свойства [2, 3]. Среди видов, хорошо растущих в ЗП, всегда обнаруживаются азотфиксирующие ЦБ из порядка Nostocales. Образование акинет, характерное для Nostocales, возможно, является одним из приспособлений к сохранению жизни в условиях длительного засо-

ления [4]. Натрий, как химический элемент, необходим для роста и развития ЦБ, при его недостатке падает содержание синего пигмента – фикоцианина [5]. За счёт способности к фотосинтезу, фиксации атмосферного азота и солибилизации фосфатов почвенные ЦБ способствуют улучшению минерального питания растений и накоплению в почве органического вещества [6, 7]. На территориях, лишённых растительности и почвенного покрова, водоросли и ЦБ вносят существенный вклад в формирование примитивных почв, образуя начальную стадию сукцессий. Ассимилируя в процессе жизнедеятельности углекислый газ, водоросли и ЦБ подщелачивают среду, выделяемый при фотосинтезе кислород способствует улучшению дыхания корней высших растений и жизнедеятельности аэробных микроорганизмов. По подсчётам Э. А. Штиной [4], на различных ЗП количество органического вещества колеблется в пределах от 4,67 до 6,25 ц/га. Особенностью органического вещества альгоцианобактериальных корочек является высокое содержание азота.

Засолённые почвы широко распространены в Центральной Азии, а также в Западной Сибири [8]. Отмечено, что характерной чертой глубоко столбчатого солонца и лугового солончака является бурное развитие ЦБ, на их долю приходится 62%.

Изучение альгоцианофлоры почв на территории Казахстана показало ведущую роль в видовом составе микрофототрофов ЦБ, второе место занимали зелёные водоросли, затем жёлтозелёные и диатомовые. Из ЦБ более всего видов было отмечено из пор. Oscillatoriales и Nostocales, из зелёных – пор. Chlorococcales [9].

Хорошо известна способность ЦБ вступать в симбиотические ассоциации с грибами и растениями (мохообразными, птеридофитами, голосеменными, покрытосеменными), а также выделять в окружающую среду разнообразные биологически активные вещества-стимуляторы роста, смягчающие абиотический стресс и защищающие сельскохозяйственные культуры от фитопатогенов [10, 11].

В настоящее время проводятся интенсивные исследования, направленные на

разработку технологий применения ЦБ и водорослей для рекультивации ЗП. Полученные результаты свидетельствуют о высоком биотехнологическом потенциале данных микророботрофов, однако культивирование эффективных штаммов в промышленных масштабах требует значительных материальных затрат [12]. Более доступными могут стать технологии и приёмы, ориентированные на подбор химических мелиорантов, оказывающих комплексное положительное воздействие на ЗП, включая улучшение химического состава и стимулирование развития аборигенных альго-цианобактериальных сообществ. Исследования в данном направлении представляют высокую актуальность и практическую значимость. Одним из перспективных мелиорантов для щелочных ЗП может стать молотая сера (S^0). Сера является одним из необходимых элементов питания водорослей и ЦБ. Большинство водорослей усваивают окисленные соединения серы, восстанавливая их в процессе обмена веществ. Есть сведения о возможности утилизации некоторыми водорослями восстановленных форм серы (сероводорода, сульфида). Некоторые ЦБ накапливают в своих клетках свободную серу [5]. Согласно результатам исследований, совместное внесение S^0 и микроводорослей приводит к выраженному синергическому взаимодополняющему эффекту, что способствует улучшению состояния щелочных ЗП [13]. Цианобактерии и сероокисляющие микроорганизмы могут образовывать между собой устойчивые сообщества, в которых реализуются сложные метаболические связи и отношения [14–16]. Многие ЦБ способны использовать S^0 для анаэробного темного дыхания [17, 18], что повышает их толерантность к воздействию неблагоприятных факторов окружающей среды (недостаток кислорода или света).

Цель работы – изучить влияние молотой серы (S^0), используемой в качестве химического мелиоранта для щелочных засоленных почв, а также серы с добавками удобрений на видовое разнообразие и численность микроводорослей и цианобактерий.

Материалы и методы исследования

Для выполнения исследований использовали отход производства – смесь серы и диабазового грунта (код отхода 31211395204, класс опасности IV). Соответствующий отход образуется при хранении выделенной из природного газа S^0 на открытых площадках

(серных картах). Серо-грунтовая смесь (СГС) отличается низкой стоимостью, высокой мелиорирующей эффективностью, доступностью, а также наличием в составе уникальной сероокисляющей микробиоты, сформировавшейся в период хранения серы на грунте [19].

Перед проведением исследований СГС измельчали в фарфоровой ступке. Неподдающиеся измельчению включения диабаза удаляли. Подготовленный для внесения в почву материал (S^0) представлял собой тонкий порошок светло-серого цвета с содержанием S^0 80–85%. Размер частиц S^0 0,03–0,16 мм.

Изучение влияния выделенной из СГС серы на почвенную альгоцианофлору проводили в лабораторных условиях на примере образцов солонцевой почвы (далее субстрат), которые отбирали из надсолонцевых горизонтов с глубины 0–15 см. Тип солонца – автоморфный, подтип – полупустынный. Данные о свойствах субстрата приведены в таблице 1 (средние значения и стандартные отклонения результатов трёх параллельных определений). Удельную электропроводность, рН, содержание катионов и анионов (кроме CO_3^{2-} и HCO_3^-) определяли в водной вытяжке из почвы 1:5.

Субстрат высушивали в условиях лабораторного помещения, просеивали через сито с размером ячеек 2×2 мм и смешивали с добавками, согласно вариантам эксперимента.

Варианты эксперимента:

1. Субстрат без добавок (контроль);
2. Субстрат + S^0 (1 г/кг) + фосфоритная мука (2 г/кг);
3. Субстрат + комплексная добавка (состав вносимых с комплексной добавкой компонентов на 1 кг почвы: S^0 – 1г; NH_4NO_3 – 0,2 г; фосфоритная мука – 1 г; хелат железа (Fe-ЭДТА) – 0,2 г; навоз крупного рогатого скота воздушно-сухой – 10 г);
4. Субстрат + S^0 (1,5 г/кг);
5. Субстрат + S^0 (4,5 г/кг).

Для проведения исследований использовали фосфоритную муку (ФМ) Чилисайского месторождения (Казахстан), массовая доля P_2O_5 – 17%.

В каждом варианте опытов изучали влияние внесённых добавок на свойства субстрата и проводили микробиологические исследования. Оценку влияния добавок на свойства субстрата проводили по таким показателям, как изменение рН, удельной электропроводности, содержание анионов и катионов в водной вытяжке из почвы 1:5. Сведения о методах исследования приведены в таблице 1. Образцы субстрата с добавками помещали в пластиковые контейнеры, увлажняли дистиллированной водой до влажности 65%

от полной влагоёмкости и оставляли в помещении при $t=22\pm 2$ °С в условиях естественного рассеянного освещения. Отбор проб для анализа проводили из верхних слоёв (0–2 см) методом конверта. Исследования выполняли в июне–августе 2023 г. Продолжительность опыта 2 месяца.

Выявление видового состава микрофототрофов проводили методом постановки водных и чашечных культур со «стёклами обрастания» [4]. Идентификацию водорослей и ЦБ проводили с использованием отечественных и зарубежных определителей. Названия видов приведены в соответствии с международной номенклатурой (www.algaebase.org).

Все исследования проводили в трёхкратной повторности. Статистическую обработку экспериментальных данных выполняли стандартными методами с помощью библиотеки функций Microsoft Excel. Статистическую значимость различий средних величин оценивали по t-критерию Стьюдента.

Результаты и обсуждение

Результаты анализа щелочного засоленного грунта показали, что внесение серосодержащих добавок привело к существенному изменению всех контролируемых показателей (табл. 2).

Согласно приведённым в таблице 2 данным, внесение всех добавок привело к снижению pH, увеличению электропроводности, уменьшению содержания карбонатов и гидрокарбонатов и повышению содержания других ионов в водной вытяжке из почвы. Наиболее значительный результат был достигнут в 3-м варианте. В данном варианте было выявлено самое высокое содержание водорастворимых фосфатов, играющих важную роль в минеральном питании ЦБ [20], а также K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и SO_4^{2-} . В грунт данного варианта вносили комплексную добавку, содержащую не только S^0 , но и комплекс органических, минеральных и микроудобрений (хелат Fe), необходимых

Таблица 1 / Table 1

Свойства субстрата, используемого для проведения исследований
The properties of the substrate used in the research

Показатель Index	Значение / Amount	Метод анализа / Analysis method
CO_3^{2-} , мг-экв/100 г CO_3^{2-} , mg-eq/100 г	0,11±0,02	ГОСТ Р 59540-2021, метод титрования GOST R 59540-2021, titration method
HCO_3^- , мг-экв/100 г HCO_3^- , mg-eq/100 g	0,75±0,11	
pH	8,57±0,21	ГОСТ 26423-85 / GOST 26423-85
УЭП, мкСм/см Electric conductivity, $\mu S/cm$	260±24	
P_2O_5 , мг/дм ³ P_2O_5 , mg/dm ³	0,21±0,04	ПНД Ф 14.1:2:4.248- 07, фотометрический метод. Вытяжки из почвы готовили по ГОСТ 26423-85 PND F 14.1:2:4.248-07, photometric method. Soil extracts were made according to GOST 26423-85
Na^+ , мг/дм ³ Na^+ , mg/dm ³	71,6±7,9	
K^+ , мг/дм ³ K^+ , mg/dm ³	6,4±0,7	Хроматографическим методом на ионном хроматографе «Стайер» (НПК Аквилон, Россия) по ФР.1.31.2005.01724 и ФР.1.31.2008.01738. Пробы для хроматографического анализа предварительно фильтровали через фильтр «синяя лента» и разбавляли деионизированной водой в 20–25 раз / With chromatographic method using the ionic chromatograph “Stayer” (Scientific-Industrial complex Aquilon, Russia) according to FR.31.2005.01724 and FR.1.31.2008.01738. The samples for chromatographic analysis were filtered through the “blue ribbon” and they were 20–25 times diluted with deionized water
Mg^{2+} , мг/дм ³ Mg^{2+} , mg/dm ³	8,2±0,9	
Ca^{2+} , мг/дм ³ Ca^{2+} , mg/dm ³	29,7±3,4	
Cl^- , мг/дм ³ Cl^- , mg/dm ³	50,52±6,2	
NO_3^- , мг/дм ³ NO_3^- , mg/dm ³	4,07±0,52	
SO_4^{2-} , мг/дм ³ SO_4^{2-} , mg/dm ³	35,6±1,3	

Таблица 2 / Table 2

Влияние серосодержащих добавок на свойства щелочного засоленного грунта (через 2 месяца после внесения добавок) / Effect of sulfur-containing additives on the properties of alkali-saline soil (2 months after additive application)

Показатели Indices	Варианты / Variants				
	1	2	3	4	5
	Средние значения и стандартные отклонения показателей* Average indices and standard deviations of indices *				
CO ₃ ²⁻ , мг-экв/100 г CO ₃ ²⁻ , mg-eq/100 g	0,1±0,0	0,1±0,0	ниже предела обнаружения below the detection limit		
HCO ₃ ⁻ , мг-экв/100 г HCO ₃ ⁻ , mg-eq/100 g	0,75±0,05	0,40±0,04	0,27±0,03	0,20±0,02	0,20±0,02
pH	8,8±0,1	8,4±0,3	7,7±0,1	8,0±0,2	7,8±0,2
УЭП, мкСм/см Electric conductivity, μS/cm	262±24	348±42	986±49	596±61	909±44
P ₂ O ₅ , мг/дм ³ P ₂ O ₅ , mg/dm ³	0,21±0,04	0,40±0,08	0,84±0,13	0,32±0,05	0,55±0,08
Na ⁺ , мг/дм ³ Na ⁺ , mg/dm ³	71,6±7,9	70,6±8,8	137,7±15,3	154,5±16,4	170,9±18,8
K ⁺ , мг/дм ³ K ⁺ , mg/dm ³	6,4±0,7	6,2±0,8	23,5±2,6	12,7±1,5	16,5±1,8
Mg ²⁺ , мг/дм ³ Mg ²⁺ , mg/dm ³	8,2±0,9	7,4±1,2	65,4±7,2	38,3±4,5	55,9±6,8
Ca ²⁺ , мг/дм ³ Ca ²⁺ , mg/dm ³	29,7±3,4	34,2±4,4	200,9±22,4	114,9±12,4	166,7±20,5
Cl ⁻ , мг/дм ³ Cl ⁻ , mg/dm ³	50,52±6,2	52,22±6,4	71,1±7,6	231,1±21,8	148,6±13,7
NO ₃ ⁻ , мг/дм ³ NO ₃ ⁻ , mg/dm ³	4,07±0,52	4,87±0,61	5,54±0,61	12,72±1,64	0,56±0,09
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³ SO ₄ ²⁻ , mg/dm ³	35,6±1,3	262,6±32,4	504,8±52,1	272,9±24,6	432,0±38,5

Примечание: * – полужирным шрифтом выделены статистически значимые различия между экспериментальным и контрольным вариантами ($p < 0,05$). Варианты: 1. Субстрат без добавок (контроль); 2. Субстрат + S⁰ (1 г/кг) + фосфоритная мука (2 г/кг); 3. Субстрат + комплексная добавка; 4. Субстрат + S⁰ (1,5 г/кг); 5. Субстрат + S⁰ (4,5 г/кг).

Note: * – statistically significant difference between experimental and control variants are highlighted in bold ($p < 0.05$). Variants: 1. Substrate clear (control); 2. Substrate + S⁰ (1 g/kg) + ground phosphate (2 g/kg); 3. Substrate + complex additive; 4. Substrate + S⁰ (1.5 g/kg); 5. Substrate + S⁰ (4.5 g/kg).

Таблица 3 / Table 3

Таксономический состав водорослей и цианобактерий засоленных почв
Algae and cyanobacteria taxonomic composition in saline soils

Варианты Variants	Сyanobacteria	Chlorophyta	Bacillariophyta	Всего видов Species total number
1. Субстрат без добавок (контроль) Substrate clear (control)	10	2	4	16
2. Субстрат + S ⁰ + фосфоритная мука Substrate + S ⁰ + ground phosphate	12	3	5	20
3. Субстрат + комплексная добавка Substrate + complex additive	12	2	7	21
4. Субстрат + S ⁰ (1,5 г/кг) Substrate + S ⁰ (1.5 g/kg)	8	2	4	14
5. Субстрат + S ⁰ (4,5 г/кг) Substrate + S ⁰ (4.5 g/kg)	5	1	4	10

Видовое разнообразие водорослей и цианобактерий
Algae and cyanobacteria species diversity in experimental variants

Таксоны, виды / Taxons, species		Варианты / Variants				
		1	2	3	4	5
Cyanobacteria						
1	<i>Leptolyngbya angustissima</i> (W. et G.S. West) Anagn. et Kom.	+		+	+	
2	<i>Leptolyngbya foveolarum</i> (Rabenh. et Gom.) Anagn. et Kom.		+	+		
3	<i>Leptolyngbya fragilis</i> (Gom.) Anagn. et Kom.	+				
4	<i>Microcoleus vaginatus</i> (Vauch.) Gom.	+	+	+	+	
5	<i>Microcoleus vaginatus f. monticola</i> (Kütz.) Elenk.			+		
6	<i>Microcoleus chthonoplastes</i> (Fl. Dan.) Thur.	+	+	+	+	
7	<i>Nodularia harveyana</i> (Thwait.) Thur.	+	+	+	+	+
8	<i>Nostoc paludosum</i> Kütz.	+	+	+	+	+
9	<i>Nostoc punctiforme</i> (Kütz.) Hariot	+	+	+	+	
10	<i>Nostoc</i> sp.		+	+		
11	<i>Phormidium autumnale</i> (Ag.) Gom.	+	+	+	+	
12	<i>Phormidium formosum</i> (Bory ex Gom.) Anagn. et Kom.		+		+	
13	<i>Phormidium jadinianum</i> Gom.		+	+		+
14	<i>Phormidium corium</i> (Ag.) Gom.	+	+	+		+
15	<i>Phormidium henningsii</i> Lemm.	+	+	+		+
Всего Cyanobacteria / The total of Cyanobacteria		10	12	12	8	5
Chlorophyta						
16	<i>Chlorella vulgaris</i> Beijer.		+			+
17	<i>Chlorella mirabilis</i> V. Andr.				+	
18	<i>Chlorococcum</i> sp.	+	+	+		
19	<i>Gongrosira debaryana</i> Rabenh.	+	+	+	+	
Всего Chlorophyta / The total of Chlorophyta		2	3	2	2	1
Bacillariophyta						
20	<i>Hantzschia amphioxys</i> (Ehr.) Grun. in Cleve et Grun.	+	+	+	+	+
21	<i>Navicula</i> sp.	+	+	+	+	+
22	<i>Luticola mutica</i> (Kütz.) Mann in Round et al.	+				
23	<i>Navicula atomus</i> (Kütz.) Grun.			+		+
24	<i>Navicula minima</i> Grun. in Van Heurck		+	+		
25	<i>Navicula pelliculosa</i> (Breb.) Hilse	+	+	+	+	+
26	<i>Pinnularia borealis</i> Ehr.			+		
27	<i>Pinnularia</i> sp.		+	+	+	
Всего Bacillariophyta / The total of Bacillariophyta		4	5	7	4	4
Итого / Total		16	20	21	14	10

Примечание: описание вариантов см. в таблице 2.
Note: for descriptions of variants see Table 2.

для нормальной фотосинтетической деятельности микрорототрофов [24].

Изученная нами альгоцианофлора была представлена невысоким видовым разнообразием. В контрольном и опытных вариантах выявлено 27 видов почвенных микрорототрофов: Cyanobacteria – 15, Chlorophyta – 4, Bacillariophyta – 8.

Ведущая роль принадлежала ЦБ и диатомовым водорослям (табл. 3). Обильно развивались мелкоклеточные диатомовые водоросли.

Из ЦБ большее число видов было отмечено из пор. Oscillatoriales.

Наименьшее видовое разнообразие микрорототрофов отмечено в вариантах с внесением серы (4 и 5). В варианте с внесением серы 4,5 г/кг число видов ЦБ, по сравнению с контролем, уменьшилось в 2 раза. Не были встречены *Leptolyngbya fragilis*, *L. angustissima*, *L. foveolarum*, *Microcoleus vaginatus*, *M. chthonoplastes* и др. В варианте 3 видовое разнообразие микрорототрофов, по сравне-

Таблица 5 / Table 5

Доминирующие виды альгоцианофлоры в вариантах опыта / Algoscyanoflora dominating species in experimental variants

Варианты / Variants	Названия видов / Species
1. Субстрат без добавок (контроль) Substrate clear (control)	<i>Phormidium autumnale</i> , <i>Nostoc paludosum</i> , <i>Navicula pelliculosa</i>
2. Субстрат + S ⁰ + фосфоритная мука Substrate + S ⁰ + ground phosphate	<i>Hantzschia amphioxys</i> , <i>Navicula pelliculosa</i> , <i>Nostoc paludosum</i> , <i>Phormidium autumnale</i>
3. Субстрат + комплексная добавка Substrate + complex additive	<i>Hantzschia amphioxys</i> , <i>Navicula pelliculosa</i> , <i>Nostoc paludosum</i> , <i>Nodularia harveyana</i> , <i>Leptolyngbya foveolarum</i>
4. Субстрат + S ⁰ (1,5 г/кг) Substrate + S ⁰ (1.5 g/kg)	<i>Nostoc paludosum</i> , <i>Phormidium autumnale</i> , <i>Navicula pelliculosa</i>
5. Субстрат + S ⁰ (4,5 г/кг) Substrate + S ⁰ (4.5 g/kg)	<i>Nostoc paludosum</i> , <i>Navicula pelliculosa</i> , <i>Hantzschia amphioxys</i>

Таблица 6 / Table 6

Количественные показатели альгоцианофлоры в вариантах опыта (тыс. кл./г почвы)
Algoscyanoflora quantitative indices in experimental variants (thousands of cells per 1 g of soil)

Варианты Variants	Cyanobacteria		Chlorophyta		Bacillariophyta		Всего / Total	
	1	2	1	2	1	2	1	2
1. Субстрат без добавок (контроль) Substrate clear (control)	46,4±9,2	8,02	502,4 ±61,5	86,9	29,3 ±7,1	5,08	577,9±77,7	100
2. Субстрат + S ⁰ + фосфоритная мука Substrate + S ⁰ + ground phosphate	18,9±1,6	7,23	231,7±18,0	88,8	10,4±1,6	3,98	261,1±21,3	100
3. Субстрат + комплексная добавка Substrate + complex additive	21,8±5,9	7,38	258,2±29,6	87,5	15,1±0,9	5,1	295,1±44,6	100
4. Субстрат + S ⁰ (1,5 г/кг) Substrate + S ⁰ (1.5 g/kg)	58,6±3,2	7,05	747,3±14,7	89,9	24,6±13,1	2,96	830,5±80,4	100
5. Субстрат + S ⁰ (4,5 г/кг) Substrate + S ⁰ (4.5 g/kg)	24,6±13,1	12,26	153,2±74,2	76,4	22,7±11,3	11,3	200,5±35,8	100

Примечание: 1 – число клеток; 2 – процент.

Note: 1 – the number of cells; 2 – percentage.

нию с контролем, увеличилось на 23%, что, вероятно, связано с комплексной добавкой удобрений (табл. 4).

Из ЦБ большее число видов было отмечено из пор. Oscillatoriales (11). Во всех вариантах опыта были отмечены ЦБ: *Nodularia harveyana* и *Nostoc paludosum* и диатомовые водоросли: *Hantzschia amphioxys*, *Navicula pelliculosa* (табл. 4). Данные виды достаточно широко распространены в ЗП.

Состав доминирующих видов в вариантах опыта сохраняет сходство (табл. 5). Во

всех случаях отмечены ЦБ *Nostoc paludosum* и диатомовая водоросль *Navicula pelliculosa*. Практически совпадает состав доминирующих видов контрольного варианта и четвертого. Только в варианте 3 в числе доминирующих видов отмечены ЦБ *Nodularia harveyana* и *Leptolyngbya foveolarum*.

Количественные характеристики водорослей и ЦБ (табл. 6) отражают наличие благоприятных абиотических факторов среды, присутствие элементов питания в почве.

Показатели численности микрофототрофов в разных вариантах варьировали: в контроле – $577,9 \pm 77,7$ тыс. кл./г почвы, в варианте с добавкой серы $1,5$ г/кг почвы – $830,5 \pm 80,4$ тыс. кл./г почвы, что в 4 раза выше контроля. В данном варианте высокую численность клеток обеспечили зелёные водоросли – $747,3 \pm 14,7$ тыс. кл./г почвы. Число клеток ЦБ также было наибольшим из сравниваемых вариантов – $58,6 \pm 3,2$ тыс. кл./г почвы. В варианте с добавкой серы в размере $4,5$ г/кг почвы численность клеток была ниже контроля почти в 3 раза – $200,5 \pm 35,8$ тыс. кл./г почвы. В вариантах с субстратом + S^0 + фосфоритная мука (2) и субстратом + S^0 + комплексная добавка (3) показатели численности микрофототрофов оказались близки: $261,1 \pm 21,3$ и $295,1 \pm 44,6$ тыс. кл./г почвы. Отличия между данными вариантами проявились в численности диатомовых водорослей (табл. 6). Наиболее высокий процент численности клеток во всех вариантах составляют зелёные водоросли.

Выводы

Внесение молотой серы, а также серы с добавками минеральных и органических удобрений в щелочную засоленную почву привело к существенному изменению её химических и физико-химических свойств: снижению pH, увеличению электропроводности, повышению содержания в почвенной вытяжке таких питательных элементов, как фосфор, калий, магний, кальций. Содержание растворимых карбонатов и гидрокарбонатов, обуславливающих щелочную среду почвенного раствора, во всех вариантах эксперимента уменьшилось.

Изменение химического состава и свойств почвы оказало существенное влияние на видовой состав и численность почвенной альгоцианофлоры. Видовой состав альгоцианофлоры контрольного и опытных вариантов сохраняет большое сходство (64%). В контрольной почве выявлены представители 16 видов, в том числе Cyanobacteria – 10, Bacillariophyta – 4, Chlorophyta – 2. В почве опытных вариантов выявлено 25 видов почвенных микрофототрофов: Cyanobacteria – 14, Chlorophyta – 4, Bacillariophyta – 7.

Внесение минеральной и органической добавки в субстрат способствовало увеличению видового разнообразия альгоцианофлоры почв.

Добавка серы способствовала росту численности клеток микрофототрофов. По

сравнению с контролем, численность клеток увеличилась в полтора раза. При этом видовое разнообразие понизилось почти в два раза.

Более высокие концентрации серы ($4,5$ г/кг) снижают численность клеток в субстрате (по отношению к контролю и варианту с добавлением $1,5$ г/кг серы) и видовое разнообразие микрофототрофов.

Литература

1. Sommer V., Mikhailyuk T., Glaser K., Karsten U. Uncovering unique green algae and cyanobacteria isolated from biocrusts in highly saline potash tailing pile habitats, using an integrative approach // *Microorganisms*. 2020. V. 8. No. 11. Article No. 1667. doi: 10.3390/microorganisms8111667
2. Rocha F., Esteban Lucas-Borja M., Pereira P., Muñoz-Rojas M. Cyanobacteria as a nature-based biotechnological tool for restoring salt-affected soils // *Agronomy*. 2020. V. 10. Article No. 1321. doi: 10.3390/agronomy10091321
3. El Sheek M.M., Zayed M.A., Elmosseel F.K.A., Hassan R.A. Effect of cyanobacteria isolates on rice seeds germination in saline soil // *Baghdad Science Journal*. 2018. V. 15. No. 1. P. 16–21. doi: 10.21123/bsj.2018.15.1.0016
4. Штина Э.А., Голлербах М.М. Экология почвенных водорослей. М., 1976. 143 с.
5. Горюнова С.В., Ржанова Г.Н., Орлеанский В.К. Синезелёные водоросли (биохимия, физиология, роль в практике). М.: Наука, 1969. 230 с.
6. Aziz M.A., Hashem M.A. Role of cyanobacteria in improving fertility of saline soil // *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2003. V. 6. No. 20. P. 1751–1752. doi: 10.3923/pjbs.2003.1751.1752
7. Кондакова Л.В., Сырчина Н.В., Пилип Л.В., Кондакова И.А. Влияние навозных стоков на почвенные фототрофные микроорганизмы // *Теоретическая и прикладная экология*. 2023. № 2. С. 190–197. doi: 10.25750/1995-4301-2023-2-190-197
8. Исанова Г.Т., Абудувайли Ц., Мамутов Ж.У., Калдыбаев А.А., Сапаров Г.А., Базарбаева Т.А. Засоленные почвы и определение провинции соленакопления на территории Казахстана // *Аридные экосистемы*. 2017. № 4 (73). С. 35–43.
9. Сдобникова Н.В. Почвенно-альгологические исследования в степных, пустынно-степных и пустынных районах Казахстана // *Современное состояние и перспективы изучения почвенных водорослей в СССР: Труды межвузовской конференции*. Киров: Кировский с.-х. ин-т, 1967. Т. 20. Вып. 40. С. 103–108.
10. Gr S., Yadav R.K., Chatrath A., Gerard M., Tripathi K., Govindsamy V., Abraham G. Perspectives on the potential application of cyanobacteria in the alleviation of drought and salinity stress in crop plants // *Journal of Applied Phycology*. 2021. V. 33. P. 3761–3778. doi: 10.1007/s10811-021-02570-5

References

11. Rossi F., Li H., Liu Y., De Philippis R. Cyanobacterial inoculation (cyanobacterisation): Perspectives for the development of a standardized multifunctional technology for soil fertilization and desertification reversal // *Earth-Science Reviews*. 2017. V. 171. P. 28–43. doi: 10.1016/j.earscirev.2017.05.006
12. Li H., Zhao Q., Huang H. Current states and challenges of salt-affected soil remediation by cyanobacteria // *Science of the Total Environment*. 2019. V. 669. P. 258–272. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.104
13. Lai L., Feng J. Synergistic complementary effects of elemental sulfur and micro-algae on Saline-Alkali Soils // *Modern Concepts & Developments in Agronomy*. 2022. V. 11. No. 3. P. 1103–1105. doi: 10.31031/MCDA.2022.11.000762
14. Grim S.L., Voorhies A.A., Biddanda B.A., Jain S., Nold S.C., Green R., Dick G.J. Omics-inferred partitioning and expression of diverse biogeochemical functions in a low-O₂ cyanobacterial mat community // *mSystems*. 2021. V. 6. No. 6. P. e01042-21. doi: 10.1128/mSystems.01042-21
15. Canfora L., Vendramin E., Vittori Antisari L., Lo Papa G., Dazzi C., Benedetti A., Iavazzo P., Adamo P., Jungblut A.D., Pinzari F. Compartmentalization of gypsum and halite associated with cyanobacteria in saline soil crusts // *FEMS Microbiology Ecology*. 2016. V. 92. No. 6. Article No. fiw080. doi: 10.1093/femsec/fiw080
16. de Wit R., van den Ende F.P., van Gemerden H. Mathematical simulation of the interactions among cyanobacteria, purple sulfur bacteria and chemotrophic sulfur bacteria in microbial mat communities // *FEMS Microbiology Ecology*. 1995. V. 17. No. 2. P. 117–135. doi: 10.1016/0168-6496(95)00017-5
17. Stal L.J., Moezelaar R. Fermentation in cyanobacteria // *FEMS Microbiology Reviews*. 1997. V. 21. No. 2. P. 179–211. doi: 10.1111/j.1574-6976.1997.tb00350.x
18. Cohen Y., Gurevitz M. The cyanobacteria – ecology, physiology and molecular genetics / Eds. M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K.H. Schleifer, E. Stackebrandt. *The Prokaryotes*. New York, NY: Springer, 2006. P. 1074–1098. doi: 10.1007/0-387-30744-3_39
19. Сырчина Н.В., Скугорева С.Г., Кутявина Т.И. Рациональная утилизация серосодержащих отходов // *Теоретическая и прикладная экология*. 2023. № 4. С. 151–156. doi: 10.25750/1995-4301-2023-4-151-156
20. Кондакова Л.В., Сырчина Н.В., Ашихмина Т.Я., Кондакова И.А. Трансформация почвенной альгоцианофлоры под влиянием фосфоритов Верхнекамских бедных // *Теоретическая и прикладная экология*. 2023. № 4. С. 184–190. doi: 10.25750/1995-4301-2023-4-184-190
21. Kranzler C., Rudolf M., Keren N., Schleiff E. Iron in cyanobacteria // Eds. F. Chauvat, C. Cassier-Chauvat. *Advances in botanical research. Genomics of cyanobacteria*. Waltham: Academic Press, 2013. V. 65. P. 57–105. doi: 10.1016/B978-0-12-394313-2.00003-2
1. Sommer V., Mikhailyuk T., Glaser K., Karsten U. Uncovering unique green algae and cyanobacteria isolated from biocrusts in highly saline potash tailing pile habitats, using an integrative approach // *Microorganisms*. 2020. V. 8. No 11. Article No. 1667. doi: 10.3390/microorganisms8111667
2. Rocha F., Esteban Lucas-Borja M., Pereira P., Muñoz-Rojas M. Cyanobacteria as a nature-based biotechnological tool for restoring salt-affected soils // *Agronomy*. 2020. V. 10. Article No. 1321. doi: 10.3390/agronomy10091321
3. El Sheek M.M., Zayed M.A., Elmossel F.K.A., Hassan R.A. Effect of cyanobacteria isolates on rice seeds germination in saline soil // *Baghdad Science Journal*. 2018. V. 15. No 1. P. 16–21. doi: 10.214123/bsj.2018.15.1.0016
4. Shtina E.F., Gollerbach M.M. *Soil algae ecology*. Moskva, 1976. 143 p. (in Russian).
5. Goryunova S.V., Rzhanova G.N., Orleanskiy V.K. *Blue-green algae (biochemistry, physiology, practical role)*. Moskva: Nauka, 1969. 230 p. (in Russian).
6. Aziz M.A., Hashem M.A. Role of cyanobacteria in improving fertility of saline soil // *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2003. V. 6. No. 20. P. 1751–1752. doi: 10.3923/pjbs.2003.1751.1752
7. Kondakova L.V., Syrchina N.V., Pilip L.V., Kondakova I.A. Manure runoff impact on soil phototrophic microorganisms // *Theoretical and Applied Ecology*. 2023. No. 2. P. 190–197 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-2-190-197
8. Isanova G.T., Abuduvayli Ts., Mamutov Zh.U., Kaldybaev A.A., Saparov G.A., Bazarbaeva T.A. Saline soils and determination of salt accumulation provinces in Kazakhstan // *Aridnye ekosistemy*. 2017. No. 4 (73). P. 35–43 (in Russian).
9. Sdobnikova N.V. Soil-algological research in steppe, desert-steppe, and desert areas of Kazakhstan // *Current state and prospects for studying soil algae in the USSR: Trudy mezhvuzovskoy konferentsii*. Kirov: Kirovskiy s.-kh. in-t, 1967. V. 20. No. 40. 1967. P. 103–108 (in Russian).
10. Gr S., Yadav R.K., Chatrath A., Gerard M., Tripathi K., Govindsamy V., Abraham G. Perspectives on the potential application of cyanobacteria in the alleviation of drought and salinity stress in crop plants // *Journal of Applied Phycology*. 2021. V. 33. P. 3761–3778. doi: 10.1007/s10811-021-02570-5
11. Rossi F., Li H., Liu Y., De Philippis R. Cyanobacterial inoculation (cyanobacterisation): Perspectives for the development of a standardized multifunctional technology for soil fertilization and desertification reversal // *Earth-Science Reviews*. 2017. V. 171. P. 28–43. doi: 10.1016/j.earscirev.2017.05.006
12. Li H., Zhao Q., Huang H. Current states and challenges of salt-affected soil remediation by cyanobacteria // *Science of the Total Environment*. 2019. V. 669. P. 258–272. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.104

13. Lai L., Feng J. Synergistic complementary effects of elemental sulfur and micro-algae on Saline-Alkali Soils // *Modern Concepts & Developments in Agronomy*. 2022. V. 11. No. 3. P. 1103–1105. doi: 10.31031/MCDA.2022.11.000762
14. Grim S.L., Voorhies A.A., Biddanda B.A., Jain S., Nold S.C., Green R., Dick G.J. Omics-inferred partitioning and expression of diverse biogeochemical functions in a low-O₂ cyanobacterial mat community // *mSystems*. 2021. V. 6. No. 6. P. e01042-21. doi: 10.1128/mSystems.01042-21
15. Canfora L., Vendramin E., Vittori Antisari L., Lo Papa G., Dazzi C., Benedetti A., Iavazzo P., Adamo P., Jungblut A.D., Pinzari F. Compartmentalization of gypsum and halite associated with cyanobacteria in saline soil crusts // *FEMS Microbiology Ecology*. 2016. V. 92. No. 6. Article No. fiw080. doi: 10.1093/femsec/fiw080
16. de Wit R., van den Ende F.P., van Gemerden H. Mathematical simulation of the interactions among cyanobacteria, purple sulfur bacteria and chemotrophic sulfur bacteria in microbial mat communities // *FEMS Microbiology Ecology*. 1995. V. 17. No. 2. P. 117–135. doi: 10.1016/0168-6496(95)00017-5
17. Stal L.J., Moezelaar R. Fermentation in cyanobacteria // *FEMS Microbiology Reviews*. 1997. V. 21. No. 2. P. 179–211. doi: 10.1111/j.1574-6976.1997.tb00350.x
18. Cohen Y., Gurevitz M. The cyanobacteria – ecology, physiology and molecular genetics // Eds. M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K.H. Schleifer, E. Stackebrandt. *The Prokaryotes*. New York, NY: Springer, 2006. P. 1074–1098. doi: 10.1007/0-387-30744-3_39
19. Syrchina N.V., Skugoreva S.G., Kut'yavina T.I. Rational disposal of sulphur containing waste // *Theoretical and Applied Ecology*. 2023. No. 4. P. 151–156 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-4-151-156
20. Kondakova L.V., Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Kondakova I.A. Transformation of soil algaecyanoflora under the influence of Verkhnekamsk lean rock phosphorites // *Theoretical and Applied Ecology*. 2023. No. 4. P. 184–190 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-4-184-190
21. Kranzler C., Rudolf M., Keren N., Schleiff E. Iron in cyanobacteria // Eds. F. Chauvat, C. Cassier-Chauvat. *Advances in botanical research. Genomics of cyanobacteria*. Waltham: Academic Press, 2013. V. 65. P. 57–105. doi: 10.1016/B978-0-12-394313-2.00003-2

Роль окислительных процессов в токсигенизации природной воды после аварии в коммунальной сети

© 2024. Л. Н. Шишкина, д. х. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
А. Ю. Повх, инженер-исследователь,
В. О. Швыдкий, к. х. н., с. н. с.,
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
119334, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4,
e-mail: slavuta58@gmail.com

В настоящее время показано, что состояние процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ), играющих важную роль в регуляции метаболизма в различных биологических объектах, может служить основой экологического мониторинга. Однако изучению состояния процессов ПОЛ в природных водах после попадания в них стоков из канализационных коллекторов посвящены единичные исследования. Целью работы явилось изучение роли параметров физико-химической системы регуляции ПОЛ в формировании токсических свойств воды реки Дубна после аварии в коммунальной сети в рабочем посёлке Вербилки (июнь 2020 г.). Выявлено, что в воде р. Дубны после аварии наблюдается существенный рост гидрофобных соединений (легкоокисляемые фракции фосфолипидов, кетодиены, жирные кислоты) по сравнению с величинами аналогичных показателей в природной воде до аварии. Совокупность полученных результатов и анализ литературы позволяют заключить, что рост гидрофобных соединений, обладающих выраженными токсическими свойствами и оказывающих литическое действие на биологические мембраны, обуславливает токсигенизацию природной воды.

Ключевые слова: фосфолипиды, кетодиены, жирные кислоты, УФ-спектрометрия, тонкослойная хроматография, токсичность.

The role of the oxidation processes in toxigenization of the nature water after the public utility accident

© 2024. L. N. Shishkina ORCID: 0000-0003-0147-2301
A. Yu. Povkh ORCID: 0000-0001-9518-5148
V. O. Shvydkiy ORCID: 0000-0001-7875-218X
Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences,
4, Kosygyn St., Moscow, Russia, 119334,
e-mail: slavuta58@gmail.com

As known, the lipid peroxidation processes play an important role in regulation of the metabolism in the biological system of varying complexity. Besides, it is shown that the state of the physicochemical regulatory system of the lipid peroxidation is a base for the ecological monitoring, and the disruptions in the redox-state of the natural water is due to a development of its toxic properties. However, the status of lipid peroxidation process after the public utility accident is poorly studied. The aim of this work was to study dynamics of the lipid composition and its physicochemical properties in samples of the Dubna River water after the accident with sewer in Verbilki (June 2020) to assess their role in toxigenization of the nature water. The low content of hydrophobic compounds and no phospholipids identified in the natural water before the accident. Five days after the accident, the content of the hydrophobic compound was 8.4 times higher than the initial value. Within 9 days after the accident, the phospholipids in water samples are predominantly in the easily oxidizable fractions. These data are confirmed by UV-spectrophotometry and TLC methods. The data obtained and the literature analysis allow us to conclude that a significant increase in the content of hydrophobic compounds (including ketodienes and fat acids) with pronounced toxic properties and lytic effect on biological membranes causes toxigenization of natural water.

Keywords: phospholipids, ketodienes, fat acids, UV-spectrophotometry, thin-layer chromatography, toxicity.

Баланс окислительно-восстановительных процессов определяет качество природных вод [1]. При различных техногенных авариях и в процессе хозяйственной деятельности в окружающую среду (ОС), в том числе и водную, попадают токсичные соединения разных классов опасности и состава. При этом необходимо иметь в виду, что загрязняющие вещества способны перемещаться на значительные расстояния от источников загрязнения. Поэтому природная вода представляет собой сложную систему, содержащую различного рода компоненты и примеси, способные существенно изменять её свойства, которые сохраняются в течение длительного времени [2]. Вполне закономерно, что изучением проблем загрязнения ОС, разработкой методов мониторинга и контроля за её состоянием занимается большое количество исследователей [3–5]. Среди промежуточных продуктов окислительно-восстановительных процессов в природных водах важную роль играют активные формы кислорода (АФК), которые являются и инициаторами процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ) в биологических объектах любой степени сложности.

Исследование важности окислительных процессов в липидах для функционирования биообъектов были начаты в СССР на кафедре биофизики Биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и в Отделе кинетики химических и биологических процессов в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова АН СССР ещё в 50-х годах XX века. Затем сотрудниками Отдела было установлено существование физико-химической системы регуляции ПОЛ на мембранном уровне, а нарушение в ней взаимосвязей между показателями вызывает развитие патологий [6, 7]. Впоследствии было показано, что данная система регуляции существует в биологических объектах любой степени сложности [8], однотипно функционирует на всех уровнях организации биологических объектов: мембранном, клеточном, органном [9, 10] и может являться основой экологического мониторинга [11].

Очевидно, что соотношение концентраций АФК, среди которых свободные радикалы, неорганические и органические пероксиды, будет зависеть от химического и биологического состава источника загрязнения. Однако изучению состояния процессов ПОЛ в природных водах после аварий в коммунальной сети исследователи пока не уделяют должного внимания, несмотря на то, что актуальность

таких исследований несомненна. По данным Росстата, по состоянию на 2021 г., 45,6% коммунальных сетей требуют замены.

Цель данной работы – изучить роль параметров системы регуляции ПОЛ в формировании токсических свойств воды реки Дубны после аварии в коммунальной сети в рабочем посёлке Вербилки Талдомского района Московской области.

Материалы и методы

Отбор проб воды проводили с 5 июня по 5 июля 2020 г. из р. Дубны в окрестностях г. Дубны около д. Юркино с глубины 10 см. Контролем служили показатели проб воды р. Дубны, взятые до аварии, произошедшей 5 июня, и озера Лебяжье, взятые 27 июня 2020 г. Озеро находится в окрестностях р. Дубны, имеет подземное питание и отделено от канала им. Москвы дамбой. Уровень воды в озере на 1 м выше, чем в канале. Это позволяет предполагать отсутствие водообмена между р. Дубной и озером. Карта-схема с указанием мест аварии и отбора проб представлена на рисунке 1.

Для выделения общих липидов из проб воды после их фильтрования использовали метод Фолча в модификации Кейтса [12]. Качественный и количественный анализ состава фосфолипидов (ФЛ) осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) [13], используя стеклянные пластинки размером 9–12 см, силикагель типа Н (Sigma, США) и смесь хлороформ:метанол:ледяная уксусная кислота:вода в соотношении 50:30:8:4

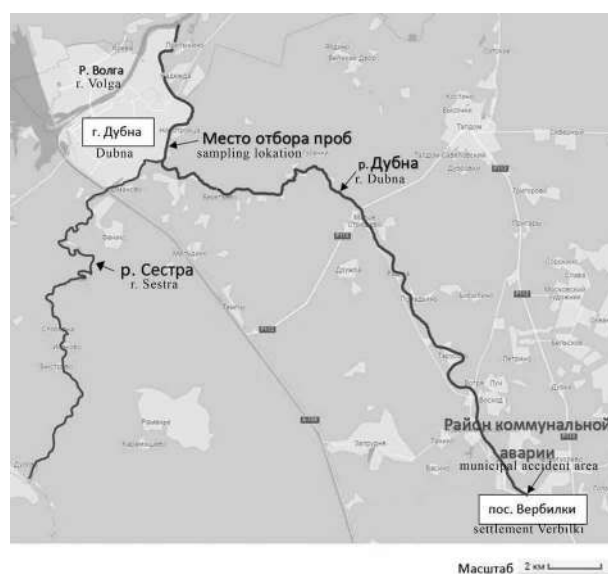


Рис. 1. Карта-схема мест аварии и отбора проб
Fig. 1. The accident and sampling map-scheme

в качестве подвижной фазы. Количественное содержание фракций ФЛ определяли спектрофотометрически по образованию фосфорномолибденового комплекса в присутствии аскорбиновой кислоты при длине волны 815 нм на спектрофотометре ПЭ-5400ВИ (группа компаний «ЭКРОС», Россия). Для калибровки при определении неорганического фосфора (Р) использовали **однозамещённый фосфорнокислый калий ос. ч.** Содержание стерина определяли по методу [14], используя для калибровки холестерин (фирма «Serva», Германия). Рассчитывали также доли ФЛ (%Р) и стерина (%) в составе общих липидов. Подробности методики анализа состава ФЛ представлены в работе [15].

УФ-спектры отобранных проб природной воды после фильтрования и разбавления в 2 раза дистиллированной водой регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV-1700 PharmaSpec» (Япония) относительно дистиллированной воды в кварцевой кювете с толщиной оптического слоя 10 мм. Необходимость разбавления анализируемых проб связана с высокой оптической плотностью ($D > 2$) **исходных растворов, что вызывает нарушение** прямолинейной взаимосвязи между оптической плотностью и концентрацией соединений. Полученные дифференциальные УФ-спектры подвергали математической обработке по методу Гаусса в программе Excel solver путём аппроксимации величины суммы квадратов разности экспериментального и расчётного спектров при соблюдении условий: их разность после аппроксимации составляет $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$.

Экспериментальные данные обрабатывали стандартными статистическими методами, используя программный продукт MS Excel, и с помощью пакета компьютерных программ KINS [16]. Данные представлены в виде средних арифметических значений с указанием их средних квадратичных ошибок ($M \pm m$).

Результаты и обсуждение

Первые признаки неблагополучия водной среды (появление пены и неприятного запаха) отметили жители окрестности посёлка Вербилки ещё 13 – 14 июня 2020 г. Вечером 19 июня 2020 г. образовался провал на окраине посёлка Вербилки и прорыв канализационного коллектора. Информация об аварии представлена в [17, 18]. Авария привела к масштабному загрязнению бассейна р. Дубны, вызвавшему массовую гибель рыбы. Ключья пены, мёртвая

рыба и резкий запах от воды р. Дубны в месте отбора проб сохранялись в течение недели. Необходимо отметить, что от места аварии до места отбора проб расстояние составляет приблизительно 43 км. Кроме того, место отбора проб находится в 1,5 км ниже впадения в р. Дубну р. Сестры, имеющей близкий по значению расход воды, основной водосбор которой происходит в Тверской области, а признаки попадания загрязнённых коммунальными стоками вод в воды р. Сестры отсутствовали.

Необходимо отметить, что именно однотипность функционирования физико-химической системы регуляции на разных уровнях организации биообъектов позволяет использовать различные модельные системы для оценки способности компонентов водной среды участвовать в регуляции окислительных процессов [11]. Среди параметров этой регуляторной системы состав и физико-химические свойства липидов. При этом именно ФЛ, одни из основных компонентов биологических мембран, являются и главным субстратом окисления. Вышеизложенное и определило выбор параметров для изучения состояния окислительных процессов в пробах воды после коммунальной аварии.

Поскольку в процессе выделения липидов вместе с ними экстрагируются и такие гидрофобные соединения, как свободные жирные кислоты, карбонильные, азот- и серосодержащие органические соединения, то, очевидно, при анализе проб природной воды более правомерно использовать термин гидрофобные соединения (ГС), а не общие липиды. Обнаружено, что содержание ГС в пробах воды р. Дубны до аварии и озера Лебяжье от 27.06.2020 г. составляло $0,17 \pm 0,04$ мг/мл хлороформа ($n = 5$). При этом ФЛ в хлороформных растворах из контрольных проб воды отсутствовали. В пробах воды р. Дубны после аварии наблюдался резкий рост содержания ГС и выявлено наличие в них ФЛ, доля которых в составе общих ГС во всех опытных пробах сохранялась на уровне $2,11 \pm 0,03\%$ мг/мл ($n = 32$). К 20 и 21 июня содержание ГС увеличилось более чем в 2 раза, достигнув максимального значения 24 июня, превышающее их содержание в воде до аварии в 8,4 раза. Только спустя 9 дней после начала работ по ликвидации аварии, 28 июня, началось уменьшение содержания ГС, достигнув доаварийных значений 5 июля.

Использование математической обработки УФ-спектров проб воды позволило выявить состав ГС. О наличии сложноэфирной связи

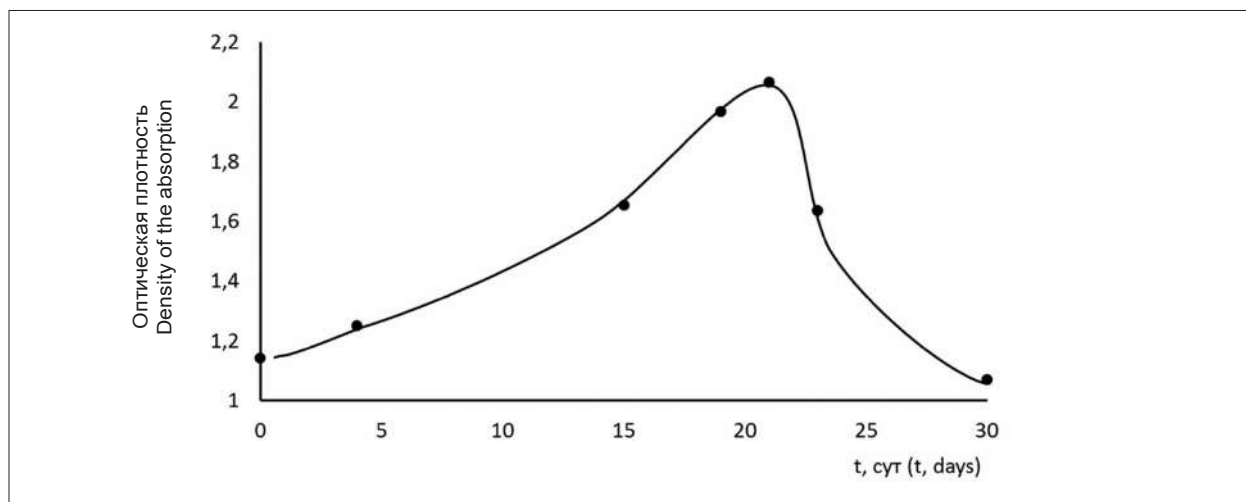


Рис. 2. Оптическая плотность полосы поглощения проб природной воды при $\lambda=201\pm 2$ нм в зависимости от промежутка времени после взятия контрольной пробы 05.06.2020 г.
Fig. 2. Density of the absorption band for natural water samples at $\lambda=201\pm 2$ nm as a function of time after the control sampling of water 05.06.2020

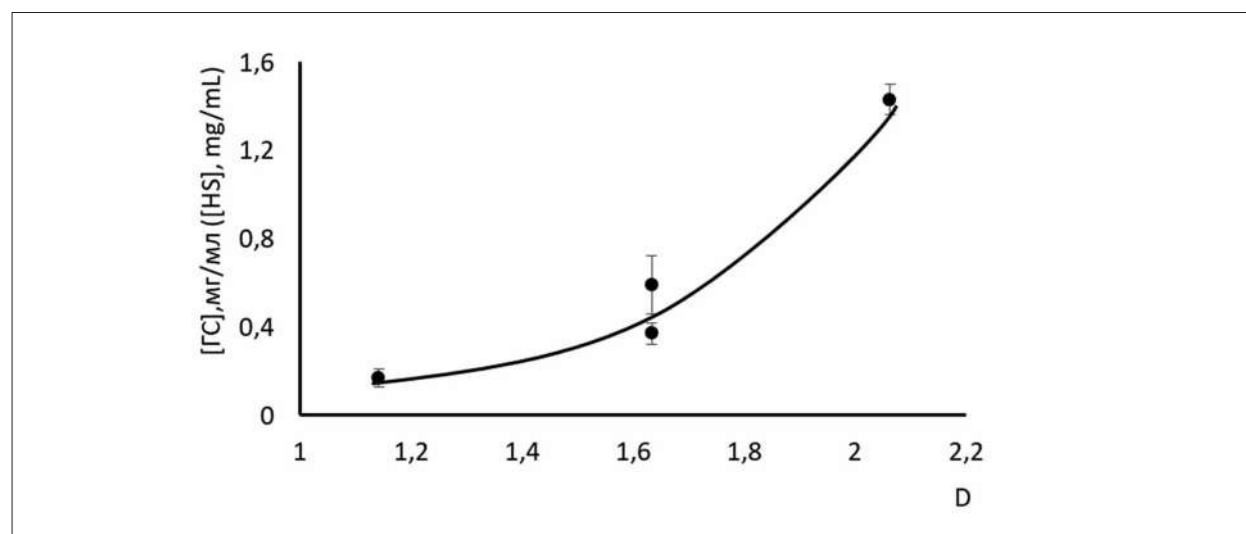


Рис. 3. Взаимосвязь между содержанием гидрофобных соединений [ГС] в контрольных и опытных пробах воды р. Дубны и оптической плотностью полосы поглощения в области $\lambda=201\pm 2$ нм
Fig. 3. Interrelation between the hydrophobic substances [HS] content in the control and test samples of the Dubna River water and the density of the absorption band at $\lambda=201\pm 2$ nm

–O-C(=O)R, характерной для эфиров длинно-цепочечных жирных кислот, свидетельствует наличие максимума полосы поглощения в области 203 нм, обусловленного $n\rightarrow\sigma^*$ переходами электронов [16]. Обычно по величине максимума полосы поглощения в этой области судят о содержании общих липидов в пробе. Динамика изменения оптической плотности проб воды р. Дубны при $\lambda=201\pm 2$ нм в зависимости от времени после взятия контрольной пробы приведена на рисунке 2.

Необходимо отметить, что увеличение содержания ГС в пробах воды сопровождается ростом интенсивности полосы поглощения в

области 201 нм, что иллюстрируют данные, представленные на рисунке 3.

В контрольных пробах воды в незначительных концентрациях присутствуют жирные кислоты, характеризующиеся максимумами полос поглощения в области 220 нм [20], и отсутствуют соединения с сопряжёнными двойными связями, $\pi\rightarrow\pi^*$, максимумы полос поглощения которых лежат в области 230–238 нм и 270 ± 5 нм [19]. Выявлено присутствие в незначительных концентрациях и кетодиенов, о наличии которых судят по полосе поглощения в области 275 ± 5 нм, обусловленной $n\rightarrow\pi^*$ переходами карбонильной связи. Это следует

из величин максимумов полос поглощения и их оптической плотности, приведённых на рисунке 4. Аналогичный график для проб воды р. Дубны, взятых до аварии, опубликован в работе [21].

Существенный рост содержания жирных кислот и наличие кетодиенов в пробах воды р. Дубна был отмечен уже 9 июня. Наличие же соединений с одиночными и сопряжёнными двойными связями и кетодиенов выявлено в пробах воды, отобранных с 20 июня по 5 июля. При этом максимальное содержание соединений с сопряжёнными двойными связями обнаружили 20 июня, а кетодиенов – 24 и 26 июня. Это соответствует последовательности появления максимумов концентрации

промежуточных продуктов при окислении органических соединений в жидкой фазе. Типичный УФ-спектр проб воды р. Дубна после аварии представлен на рисунке 5.

В пробах воды р. Дубны от 20.06.2020 г. и, в существенно меньшем количестве, в воде р. Сестры обнаружено присутствие полифенольных соединений, $n \rightarrow \pi^*$ переходы лежат в области $\lambda > 285$ нм. В следовом количестве эти соединения обнаружены в пробах воды р. Дубны и 5 июля 2020 г. ($D = 0,030$). Это следует из величин максимумов полос поглощения и их оптической плотности (рис. 5). Необходимо отметить также, что в процессе выделения липидов только для контрольных проб воды не потребовалось фильтрование.

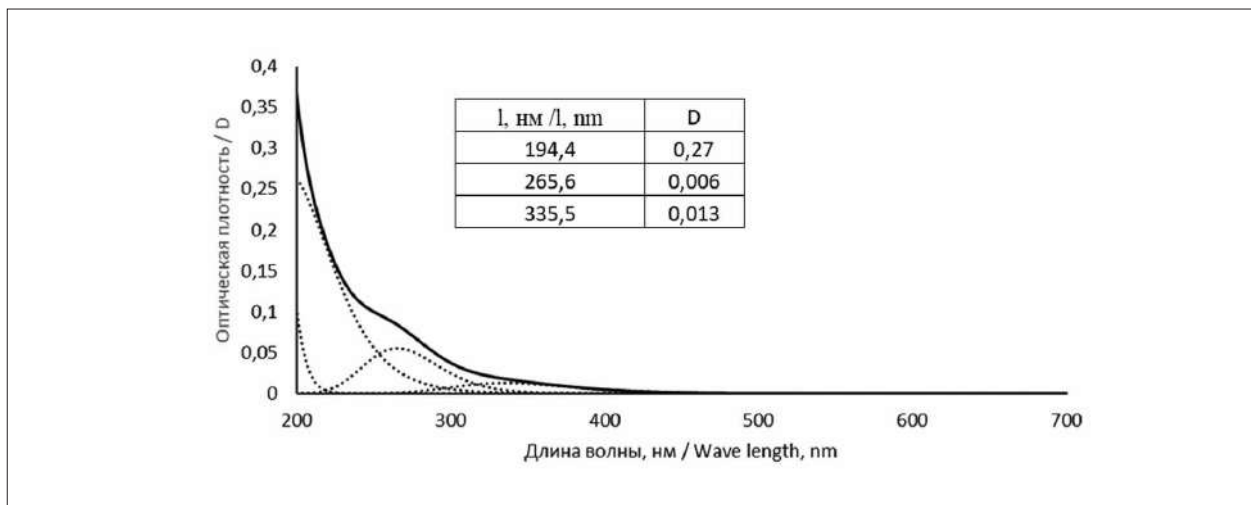


Рис. 4. УФ-спектр и его гауссианы проб воды озера Лебяжье (без разбавления) от 27.06.2020 г. Сплошная линия – исходный и расчётный спектры; прерывистые линии – его гауссианы
Fig. 4. UV-spectra and its Gaussians for the water samples of the Lake Lebyazh'ye (27.06.2020; without dilution). Solid curve is initial and calculated spectra; dashed lines – its Gaussians

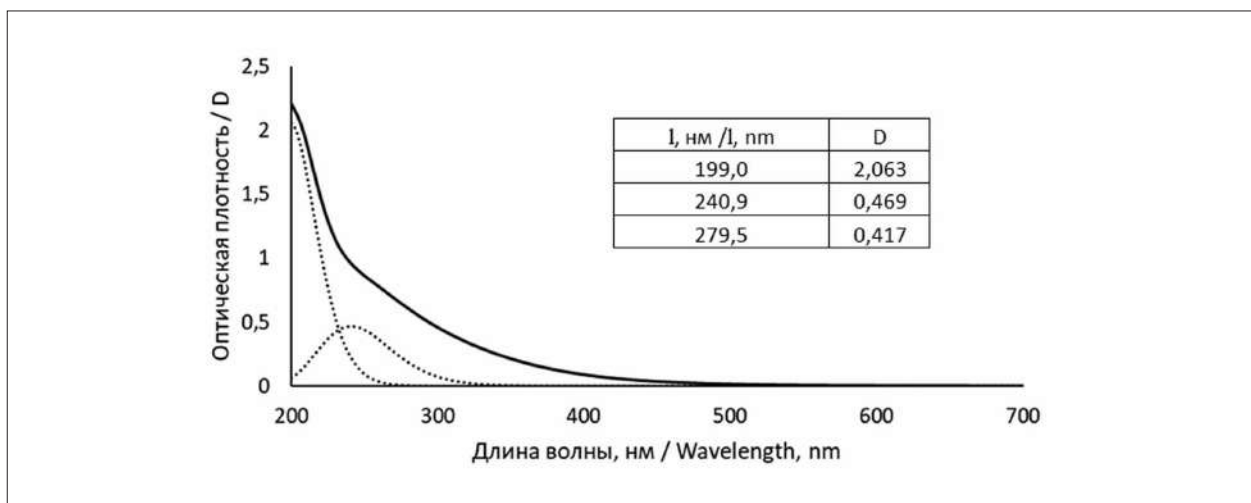


Рис. 5. УФ-спектр и его гауссианы проб воды р. Дубны от 26.06.2020 г. Сплошная линия – исходный и расчётный спектры; прерывистые линии – его гауссианы
Fig. 5. UV-spectra and its Gaussians for the water samples of the Dubna River (26.06.2020). Solid curve is initial and calculated spectra; dashed lines – its Gaussians

Таблица / Table

Динамика количественного соотношения фракций фосфолипидов в пробах воды р. Дубны после аварии в коммунальной сети / Dynamics of the phospholipid fractions quantitative ratio in water samples of the Dubna River after the public utility accident

Фракция ФЛ, %P Phospholipid fractions, %P	Отбор проб 20.06.2020 г. (n = 5) Water sampling 20.06.2020	Отбор проб 21.06.2020 г. (n = 5) Water sampling 21.06.2020	Отбор проб 24.06.2020 г. (n = 5) Water sampling 24.06.2020	Отбор проб 28.06.2020 г. (n = 4) Water sampling 28.06.2020
ФХ / PC	–	18,0 ± 1,6	–	46 ± 7
ФЭ / PE	18,71 ± 0,04	37,6 ± 2,6	30,4 ± 1,3	33 ± 6
КЛ / CL	47,1 ± 0,7	29,6 ± 2,4	32,0 ± 2,4	21,2 ± 1,5
ФК / PA	34,2 ± 0,8	14,8 ± 0,6	37,6 ± 3,7	

Примечание: n – количество хроматографических дорожек; ФХ – фосфатидилхолин, ФЭ – фосфатидилэтаноламин, КЛ – кардиолипин, ФК – фосфатидная кислота; «–» – не обнаружено.

Note: n – chromatographic tracks quantity; PC – phosphatidylcholine, PE – phosphatidylethanolamine, CL – cardiolipin, PA – phosphatidic acid; “–” – not detected.

Во всех опытных пробах присутствовал не-большой осадок светлорычного цвета, что свидетельствует о наличии в воде нелипидных примесей. Возможно, это высокомолекулярные гуминовые вещества, содержащиеся в любых водных экосистемах и имеющие жёлтую окраску [22].

Изучение состава ФЛ проб воды после аварии (табл.) подтвердило результаты, полученные при анализе их УФ-спектров.

При анализе представленных в таблице экспериментальных данных обращает на себя внимание тот факт, что в составе ФЛ в пробах воды в течение 20–28 июня содержатся преимущественно более легкоокисляемые фракции ФЛ: фосфатидилэтаноламин (ФЭ), кардиолипин (КЛ) и фосфатидная кислота (ФК). Основной ФЛ тканей млекопитающих – фосфатидилхолин (ФХ) выявлен только в пробах воды от 21 и 28 июня, при этом его относительное содержание в составе ФЛ из проб воды 28 июня в 2,5 раза выше, чем 24 июня. Поскольку окисляемость липидов определяется именно долей более легкоокисляемых фракций в составе ФЛ [9], то это свидетельствует о снижении способности липидов к окислению спустя 9 дней после аварии, что подтверждает и существенное снижение интенсивности полос поглощения в УФ-спектрах воды в области 237 и 274 нм. Необходимо отметить и присутствие достаточно высокого относительного содержания стероидов в составе ГС проб воды р. Дубна 24 июня (18,5%).

В пробах воды р. Сестры, взятых 25 июня 2020 г., также было обнаружено ГС (0,58 ± 0,10 мг/мл, n = 2), присутствие которых подтверждает наличие интенсивной полосы поглощения при 199,8 нм. Среди ГС обнаружены ФЛ (2,83 ± 0,11%, n = 8), однако количественное

соотношение фракций ФЛ существенно отличается от показателей в пробах р. Дубны после аварии: сфингомиелин (1,3 ± 0,7%), ФХ (61,9 ± 1,1), ФЭ (0,46 ± 0,29), КЛ+ФК (36,3 ± 1,9). В УФ-спектрах воды р. Сестра обнаружены максимумы полос поглощения, характерные для кетодиенов и соединений с сопряжёнными двойными связями. При этом сравнительный анализ результатов определения состава и УФ-спектров липидов проб воды рек Дубны и Сестры позволяет заключить, что состояние процессов ПОЛ воды р. Дубны обусловлено именно аварией в коммунальной сети посёлка Вербилки.

Заключение

Таким образом, существенные количественные изменения состава воды р. Дубны на расстоянии 43 км от аварии в коммунальной сети п. Вербилки соответствуют представлению не только о способности загрязняющих веществ перемещаться на значительные расстояния от источников загрязнения, но и о их присутствии в природной воде в течение длительного периода времени после аварии. Применение математической обработки УФ-спектров проб природной воды позволило заключить, что после попадания стоков канализационного коллектора в природную воду наблюдается существенный рост содержания сложных эфиров и жирных кислот, содержащих одиночные двойные –C=C– связи, а также окисленных соединений с сопряжёнными двойными связями и кетодиеновой группировкой, являющихся продуктами процессов ПОЛ [9, 10, 23]. Методом ТСХ показано появления в пробах воды фосфолипидов, среди которых преобладают легкоокисляемые фракции и

полифенольные соединения. Карбонильные соединения при попадании в организм в количествах, превышающих их физиологическое содержание в метаболических процессах вследствие нарушения регуляции ПОЛ, способны ингибировать экспрессию генов и ускорять клеточную гибель, вызывать мутации [23, 24], а окисленные ФЛ существенно изменяют структуру и функционирование мембран [25].

Совокупность полученных экспериментальных результатов и анализ данных литературы о влиянии химических токсикантов на регуляцию ПОЛ при поступлении их в организм [26] позволяет предположить, что изменение состояния окислительных процессов после аварии в коммунальной сети обуславливает токсичные свойства природной воды после попадания в неё стоков из канализационного коллектора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (№ 44.4, гос. № темы: 0084-2019-0014).

Литература

1. Швыдкий В.О., Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Вичутинская Е.В., Зайцева Н.И., Семеняк Л.В. Интоксикация природной водной среды как следствие разбалансировки внутриводоемных окислительно-восстановительных и свободнорадикальных процессов // *Химическая физика*. 2017. Т. 36. № 8. С. 23–33. doi: 10.7868/S0207401X17080131
2. Гуриков Ю.В., Бондаренко Н.Ф. Природная вода как окислительная среда // *Журнал физической химии*. 2001. Т. 75. № 7. С. 1221–1224.
3. Методы и средства обеспечения химической безопасности: монография / под ред. А.В. Рощина. М.: ИХФ РАН, Буки Веди, 2016. 356 с.
4. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Спасский В.В., Опекунова М.Г., Шейнерман Н.А., Чернышова А.В. Химический состав и токсичность донных отложений малых водотоков Санкт-Петербурга // *Водные ресурсы*. 2020. Т. 47. № 2. С. 196–207. doi: 10.31857/S032105962002011X
5. Руднева И.Н., Омельченко С.О. Нитрозамины в водных экосистемах: источники, образование, токсичность, экологический риск (обзор). 1. Структура, свойства, источники поступления и образование в водоёмах // *Водные ресурсы*. 2021. Т. 48. № 1. С. 80–89. doi: 10.31857/S0321059621010259
6. Аристархова С.А., Архипова Г.В., Бурлакова Е.Б., Гвахария В.О., Глуценко Н.Н., Храпова Н.Г. Регуляторная роль взаимосвязи изменений в концентрации антиоксидантов и составе липидов клеточных мембран // *Доклады АН СССР*. 1976. Т. 228. № 1. С. 215–218.
7. Burlakova Ye.B., Pal'mina N.P., Mal'tseva Ye.L. A physicochemical system regulating lipid peroxidation in biomembrane during tumor growth // *Membrane Lipid Oxidation* / Ed. C. Vigo-Pelfrey. Boston: CRC Press, 1991. V. III. P. 209–237.
8. Chemical and biological kinetics: New aspects. V. II. Biological kinetics / Eds. E.B. Burlakova, S.D. Varfolomeev. Leiden–Boston: VSP, 2005. 562 p.
9. Шишкина Л.Н., Кушнирева Е.В., Смотряева М.А. Новые подходы к оценке биологических последствий воздействия радиации в малых дозах // *Радиационная биология. Радиоэкология*. 2004. Т. 44. № 3. С. 289–295.
10. Shishkina L.N., Klimovich M.A., Kozlov M.V. Functioning similarity of the physicochemical regulatory system of the lipid peroxidation on the membrane and organ levels // *Pharmaceutical and Medical Biotechnology. New Perspectives* / Eds. R. Orlicki, C. Cienciala, L.P. Krylova, J. Pielichowski, G.E. Zaikov. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2013. P. 151–157.
11. Shishkina L.N., Kozlov M.V., Mazaletskaya L.I., Povkh A.Yu., Shvydkiy V.O., Sheludchenko N.I. Regulatory system of lipid peroxidation as a basis for ecological testing // *Russ. J. Phys. Chemistry B: Focus on Physics*. 2020. V. 14. No. 3. P. 498–503. doi: 10.1134/S1990793120030240
12. Кейтс М. Техника липидологии: Выделение, анализ и идентификация липидов. М.: Мир, 1975. 322 с.
13. Биологические мембраны: Методы / Под ред. Дж.Б.С. Финдлея, В.Х. Эванза. М.: Мир, 1990. 423 с.
14. Sperry W.M., Webb M. A revision of the Schoenheimer-Sperry method for cholesterol determination // *J. Biol. Chem.* 1950. V. 187. No. 1. P. 97–106. doi: 10.1016/S0021-9258(19)50934-6
15. Кудяшева А.Г., Загорская Н.Г., Шишкина Л.Н. Ранние и отдалённые эффекты гамма-излучения и уранил-нитрата в липидах печени мышей // *Теоретическая и прикладная экология*. 2020. № 2. С. 157–165. doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-157-165
16. Брин Э.Ф., Травин С.О. Моделирование механизмов химических реакций // *Химическая физика*. 1991. Т. 10. № 6. С. 830–837.
17. Эколог опровергла, что причиной гибели рыбы в реке Дубна стала авария [Электронный ресурс] <https://rossaprimavera.ru/news/7905b320> (Дата обращения: 31.05.2023).
18. Экологи назвали причины неприятного запаха и гибели рыбы в реке Дубна [Электронный ресурс] <https://www.rbc.ru/rbcfreenews/5ef4d2e69a7947e320c2c303> (Дата обращения: 31.05.2023).
19. McHowat J., Jones J.H., Creer M.H. Quantitation of individual phospholipid molecular species by UV absorption measurements // *J. Lipid Research*. 1996. V. 37. No. 11. P. 2450–2460. doi: 10.1016/S0022-2275(20)37493-9
20. Белов С.Г., Наумчик Г.О. Определение глубины деструкции органических соединений методом УФ-

спектрометрии // Вестник Брестского государственного технического университета. Серия: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. 2013. № 2. С. 46–50.

21. Шишкина Л.Н., Повх А.Ю., Швыдкий В.О. Динамика состояния окислительных процессов в природных водах после аварии в коммунальной сети // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2021: сб. статей по материалам международной научно-практической конф. (20–23 сентября 2021 г.) / под ред. Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук. Севастополь: СевГУ, 2021. С. 655–659.

22. Акулова О.Б., Букатый В.И., Попов К.П. Содержание растворённого органического вещества в водоёмах разного трофического уровня // Вестник Алтайского гос. аграрного университета. 2017. № 3 (149). С. 100–106.

23. Ayala A., Muñoz M.F., Argüelles S. Lipid peroxidation: Metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal // Oxidative Medicine and Cellular Longevity. 2014. V. 2014. Article No. 360438. doi: 10.1155/2014/360438

24. Kosmachevskaya O.V., Shumaev K.B., Topunov A.F. Electrophilic signaling: the role of reactive carbonyl compounds // Biochemistry (Moscow). 2019. V. 84. No. 1. P. 206–224. doi: 10.1134/S0006297919140128.

25. Vus K., Giryh M., Trusova V., Gorbenko G., Kinnunen P., Mizuguchi C., Saito H. Fluorescence study of the effect of the oxidized phospholipids on amyloid fibril formation by the apolipoprotein A-1 N-terminal fragment // Chemical Physics Letters. 2017. V. 688. P. 1–6. doi: 10.1016/j.cplett.2017.09.037

26. Shishkina L.N., Kozlov M.V., Povkh A.Yu., Shvydkiy V.O. Role of lipid peroxidation in the assessment of the consequences of exposure to chemical toxicants on bio-objects // Russ. J. Phys. Chemistry B: Focus on Physics. 2021. V. 15. No. 5. P. 861–867. doi: 10.1134/S19907931210500880

References

1. Shvydkiy V.O., Shtamm E.V., Skurlatov Yu.I., Vichutinskaya E.V., Zaitseva N.I., Semenyak L.V. Intoxication of the natural aqueous medium resulting from disbalance of redox and free-radical intrabasin processes // Khimicheskaya fizika. 2017. V. 36. No. 8. P. 23–33 (in Russian). doi: 10.7868/S0207401X17080131

2. Gurikov Yu.V., Bondarenko N.F. Natural water as an oxidative medium // Zhurnal Fizicheskoi Khimii. 2001. V. 75. No. 7. P. 1221–1224 (in Russian).

3. Methods and security tools of chemical safety / Ed. A.V. Roshchin. Moskva: ICP RAS, Buki-Vedi, 2016. 356 p. (in Russian).

4. Opekunov A.Yu., Mitrofanova E.S., Spassky V.V., Opekunova M.G., Sheinerman N.A., Chernyshova A.V. Chemistry and toxicity of bottom sediments in small watercourses of St. Petersburg // Water Resources. 2020.

V. 47. No. 2. P. 282–293 (in Russian). doi: 10.31857/S032105962002011X

5. Rudneva I.N., Omel'chenko S.O. Nitrosamines in aquatic ecosystems: sources, formation, toxicity, environmental risk (review). 1. Structure, properties, ways of entering and formation in waterbodies // Water Resources. 2021. V. 48. No. 1. P. 80–89 (in Russian). doi: 10.31857/S0321059621010259

6. Aristarkhova S.A., Arkhipova G.V., Burlakova E.B., Gvakharia V.O., Glushchenko N.N., Khrapova N.G. Regulatory role of interrelation between the changes in the antioxidant concentration and the cell membrane lipid composition // Doklady AN SSSR. 1976. V. 228. No. 1. P. 215–218 (in Russian).

7. Burlakova Ye.B., Pal'mina N.P., Mal'tseva Ye.L. A physicochemical system regulating lipid peroxidation in biomembrane during tumor growth // Membrane Lipid Oxidation / Ed. C. Vigo-Pelfrey. Boston: CRC Press, 1991. V. III. P. 209–237.

8. Chemical and biological kinetics: New aspects. V. II. Biological kinetics / Eds. E.B. Burlakova, S.D. Varfolomeev. Leiden–Boston: VSP, 2005. 562 p.

9. Shishkina L.N., Kushnireva E.V., Smotryaeva M.A. A new approach to assessment of biological consequences of exposure to low-dose radiation // Radiatsionnaya biologiya. Radioekologiya. 2004. V. 44. No. 3. P. 289–295 (in Russian).

10. Shishkina L.N., Klimovich M.A., Kozlov M.V. Functioning similarity of the physicochemical regulatory system of the lipid peroxidation on the membrane and organ levels // Pharmaceutical and Medical Biotechnology. New Perspectives / Eds. R. Orlicki, C. Cienciala, L.P. Krylova, J. Pielichowski, G.E. Zaikov. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2013. P. 151–157.

11. Shishkina L.N., Kozlov M.V., Mazaletskaya L.I., Povkh A.Yu., Shvydkiy V.O., Sheludchenko N.I. Regulatory system of lipid peroxidation as a basis for ecological testing // Russ. J. Phys. Chemistry B: Focus on Physics. 2020. V. 14. No. 3. P. 498–503. doi: 10.1134/S1990793120030240

12. Kates M. Techniques of lipidology: Isolation, analysis, and identification of lipids. Moskva: Mir, 1975. 322 p. (in Russian).

13. Biological membranes: a practical approach / Eds. J.B.S. Findley, W.H. Evans. Moskva: Mir, 1990. 423 p. (in Russian).

14. Sperry W.M., Webb M. A revision of the Schoenheimer-Sperry method for cholesterol determination // J. Biol. Chem. 1950. V. 187. No. 1. P. 97–106. doi: 10.1016/S0021-9258(19)50934-6

15. Kudyasheva A.G., Zagorskaya N.G., Shishkina L.N. Early and remote effects of gamma-irradiation and uranyl nitrate in the liver lipids of mice // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 157–165 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-157-165

16. Brin E.F., Travin S.O. Modeling of the mechanisms of chemical reactions // Khimicheskaya fizika. 1991. V. 10. No. 6. P. 830–837 (in Russian).

17. An ecologist denied that the cause of fish deaths in the Dubna River was an accident [Internet resource] <https://rossaprimavera.ru/news/7905b320> (Accessed: 31.05.2023).
18. Environmentalists named the reasons for the unpleasant odor and fish deaths in the Dubna River [Internet resource] <https://www.rbc.ru/rbcfreenews/5ef4d2e69a7947e320c2c303> (Accessed: 31.05.2023).
19. McHowat J., Jones J.H., Creer M.H. Quantitation of individual phospholipid molecular species by UV absorption measurements // *J. Lipid Research*. 1996. V. 37. No. 11. P. 2450–2460. doi: 10.1016/S0022-2275(20)37493-9
20. Belov S.G., Naumchik G.O. Finding out the depth of destruction of organic compounds by method of UV-spectrometry // *Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Vodokhozyaystvennoe stroitelstvo, teploenergetika i geoekologiya*. 2013. No. 2. P. 46–50 (in Russian).
21. Shishkina L.N., Povkh A.Yu., Shvydkiy V.O. Dynamics of the oxidation processes state in the natural waters after the accident in the municipal system // *Environmental, Industrial and Energy Security – 2021: a collection of articles on the materials of the international scientific and practical conference (September 20–23, 2021)* / Eds. G.V. Kucherik, Yu.A. Omelchuk. Sevastopol: SevSU, 2021. P. 655–659 (in Russian).
22. Akulova O.B., Bukatiy V.I., Popov K.P. Dissolved organic matter content in water bodies of different trophic status // *Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2017. No. 3 (149). P. 100–106 (in Russian).
23. Ayala A., Muñoz M.F., Argüelles S. Lipid peroxidation: Metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal // *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*. 2014. V. 2014. Article No. 360438. doi: 10.1155/2014/360438
24. Kosmachevskaya O.V., Shumaev K.B., Topunov A.F. Electrophilic signaling: the role of reactive carbonyl compounds // *Biochemistry (Moscow)*. 2019. V. 84. No. 1. P. 206–224. doi: 10.1134/S0006297919140128
25. Vus K., Girysh M., Trusova V., Gorbenko G., Kinnunen P., Mizuguchi C., Saito H. Fluorescence study of the effect of the oxidized phospholipids on amyloid fibril formation by the apolipoprotein A-1 N-terminal fragment // *Chemical Physics Letters*. 2017. V. 688. P. 1–6. doi: 10.1016/j.cplett.2017.09.037
26. Shishkina L.N., Kozlov M.V., Povkh A.Yu., Shvydkiy V.O. Role of lipid peroxidation in the assessment of the consequences of exposure to chemical toxicants on bio-objects // *Russ. J. Phys. Chemistry B: Focus on Physics*. 2021. V. 15. No. 5. P. 861–867. doi: 10.1134/S19907931210500880

Toxic effect of ciprofloxacin on the photosynthesis reactions in microalga *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Bréb.

© 2024. D. N. Matorin¹ ORCID: 0000-0002-6164-5625^{*}N. P. Timofeev¹ ORCID: 0000-0001-6976-0903^{*}, A. D. Batakov¹ ORCID: 0000-0002-2105-0141^{*}D. A. Todorenko¹ ORCID: 0000-0002-7344-0256^{*}, T. K. Antal² ORCID: 0000-0002-9690-8034^{*}¹Lomonosov Moscow State University,
12, GSP-1, Leninskie Gory, Moscow, Russia, 119991,²Pskov State University,
2, Lenina Square, Pskov, Russia, 180000,

e-mail: dnmatorin@mail.ru

Ciprofloxacin (CIP) is widely used broad-spectrum antimicrobial drug of fluoroquinolone family. The widespread use of ciprofloxacin increases its release into the environment. Ciprofloxacin is detected in aquatic ecosystems potentially harming aquatic organisms. The CIP effect on photosynthetic organisms is not fully studied. In this study we examined the CIP effect on green freshwater microalgae *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Bréb. using chlorophyll fluorescence methods (JIP test parameters and rapid light curves). A significant decrease in the cell number was observed at ≥ 10 mg/L of ciprofloxacin in comparison with control. Analysis of chlorophyll fluorescence parameters obtained from OJIP transients revealed the changes in photosynthetic reactions in ciprofloxacin treatment. Ciprofloxacin was found to inhibit electron transport rate in photosystem II (PSII). The decrease in the quantum yield of electron transport in photosystem II (ϕ_{E_0}) was accompanied by the decrease in performance index (PI_{ABS}) and an increase in energy dissipation (DI_0/RC). Ciprofloxacin enhanced the photosensitivity of microalgae but did not inhibit the recovery of photosynthetic activity after the photooxidative stress. In this regard the effect of CIP differs from that of the well-known antibiotic chloramphenicol that inhibits the resynthesis of plastid proteins and, accordingly, the recovery of photosynthetic activity associated with the resynthesis of PSII protein D1. Among the fluorescence parameters, PI_{ABS} was found to be the most stress-specific; therefore it can be proposed to detect an early toxic CIP effect in microalgae.

Keywords: ciprofloxacin, *Scenedesmus quadricauda*, chlorophyll fluorescence, photosynthesis, bioassay.

УДК 577.355

Токсическое действие ципрофлоксацина на реакции фотосинтеза микроводоросли *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Bréb.

© 2024. Д. Н. Маторин¹, д. б. н., профессор, Н. П. Тимофеев¹, аспирант,А. Д. Батаков¹, аспирант, Д. А. Тодоренко¹, к. б. н., н. с.,Т. К. Антал², д. б. н., г. н. с.,¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 12,²Псковский государственный университет,
180000, Россия, г. Псков, площадь Ленина, д. 2,

e-mail: dnmatorin@mail.ru

Ципрофлоксацин (ЦИП) – часто используемый в мире антимикробный препарат широкого спектра действия, относящийся к семейству фторхинолонов. Широкое использование ЦИП привело к увеличению его выброса в окружающую среду. Ципрофлоксацин обнаруживается в водных экосистемах, что потенциально может нанести вред водным организмам. Влияние ЦИП на фотосинтезирующие организмы до конца не изучено. В этой работе мы исследовали влияние ЦИП на зелёные пресноводные микроводоросли *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Bréb. с использованием методов флуоресценции хлорофилла (параметры JIP теста и быстрые световые кривые). Значительное снижение числа клеток наблюдали при ≥ 10 мг/л ЦИП. Анализ параметров флуоресценции хлорофилла, полученных из OJIP кривых, выявил изменения в фотосинтетических реакциях в присутствии ЦИП. Было обнаружено, что ЦИП ингибирует скорость транспорта электронов в фотосистеме II. Снижение квантового

выхода электронного транспорта в фотосистеме II (ϕ_{E_0}) сопровождалось снижением индекса производительности (PI_{ABS}) и увеличением диссипации энергии в тепло (DI_0/RC). Ципрофлоксацин повышал фоточувствительность микроводорослей, но не тормозил восстановление фотосинтетической активности после фотоокислительного стресса. В этом отношении действие ЦИП отличается от действия известного антибиотика хлорамфеникола, ингибирующего ре-синтез пластидных белков и, соответственно, восстановление фотосинтетической активности, связанное с ре-синтезом белка D1 фотосистемы II. Среди параметров флуоресценции PI_{ABS} оказался наиболее стресс-специфичным, поэтому его можно предложить для выявления раннего токсического действия ЦИП на микроводоросли.

Ключевые слова: ципрофлоксацин, *Scenedesmus quadricauda*, флуоресценция хлорофилла, фотосинтез, био-тестирование.

Ciprofloxacin (CIP) is a second-generation fluoroquinolone broad-spectrum antibiotic against aerobic Gram-negative and Gram-positive bacteria. Ciprofloxacin is widely used in human and veterinary medicine as well as in aquaculture [1]. This antibiotic was universally used during the COVID-19 pandemic to suppress the bacterial co-infections [2]. Ciprofloxacin mechanism of action is based on interference with deoxyribonucleic acid (DNA) synthesis by binding to DNA gyrase; this prevents the replication [1]. The widespread use of fluoroquinolones has led to their appearance in the environment, especially in aquatic ecosystems. The consequences of the occurrence of fluoroquinolones in the environment are not fully understood, but these chemicals are known to be toxic to plants and aquatic organisms [3–9].

It is definitely known that bacteria are target organism of antibiotics instead of eukaryotic algae. However, antibiotics may induce adverse effects in algae interfering with chloroplast metabolism such as photosynthesis process and interrelated protein synthesis. These effects are due to chloroplast similarity to bacteria in structures and even evolutionary origin, so they are often targeted by antibiotics. Antibiotics can interrupt chloroplast gene expression and inhibit chlorophyll synthesis [10]. For instance, the antibiotic chloramphenicol interferes with chlorophyll biosynthesis by inhibiting protein synthesis [11].

Photosynthetic microalgae are the base of the food webs in aquatic ecosystems and any alteration in it can lead to alterations in other levels of food web. Therefore, microalgae are suitable indicator for anthropogenic pollution and water quality. Freshwater green microalgae genus *Scenedesmus* and *Chlorella* are widely employed in bioassay in the current practice adopted in the Russian Federation [12, 13]. The effect of tested substances on unicellular algae is assessed in terms of the changes in cell number [14] as well as chlorophyll fluorescence. The above is recommended and used among other certified methods for bioassay of natural and waste waters [13, 15].

Chlorophyll fluorescence methods such as PAM-fluorometry and analysis of OJIP transients with JIP-test actively applied in recent papers to study photosynthetic electron transport within photosystem II (PSII) and between photosystems (PSII and PSI) as well as to assess total photosynthetic activity [15–21] by toxic substances [21].

The aim of the present work is to study the toxic effects and CIP-induced mechanisms on photosynthetic reactions in *Scenedesmus quadricauda* through the measurement of chlorophyll fluorescence parameters.

Objects and methods of research

The unicellular freshwater green microalga *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Bréb. is a test organism. Culture was grown in Uspensky's medium supplied with microelements [22] at 24 °C. It was continuous illumination by luminescent lamps at photosynthetic photon flux density (PPFD) of 40 $\mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ up to 10^6 cells/mL. Exponentially growing cells were inoculated into 100 mL Erlenmeyer flasks with 50 mL of the Uspensky's medium, so that the concentration was $5 \cdot 10^4$ cells/mL for each flask. The ciprofloxacin (CIP) antibiotic (98%; Kelun-Kazpharm, Kazakhstan) was a toxicant. It was added into flasks to achieve 10, 25, and 50 mg/L final concentrations. Samples with CIP and control (non-exposed culture) were incubated for 72 h in the described above conditions.

The microalgae growth rate was determined by cell counting using the Goryaev chamber (haemocytometer).

The light-induced chlorophyll *a* fluorescence (OJIP transients) was recorded with an Aquapen-C 100 fluorometer (Photon System Instruments, Czech Republic). PPFD and duration of the blue actinic flash ($\lambda = 455 \text{ nm}$) were 3000 $\mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ and 2 s, respectively. The samples were adapted to the darkness for 10 min before measurements. OJIP transients were analyzed with JIP-test [17] to obtain the following parameters: F_V/F_M – maximum

quantum yield of primary photochemistry in photosystem II (PSII); V_j – relative variable fluorescence at the J-step (reflects the number of closed reaction centers (RCs) in relation to the total number of PSII RCs); ϕ_{E_0} – quantum yield of electron transport (at $t = 0$); ABS/RC – absorption flux per RC; DI_0/RC – dissipation energy per active reaction center; PI_{ABS} – performance index on absorption basis (indicator of functional activity of PSII) [17].

Rapid light curves (RLCs) were recorded with a Water-PAM fluorometer (Walz, Effeltrich, Germany) using a pre-installed software routine based on 8 actinic increasing light levels (50, 100, 200, 400, 600, 800, 100 and 1200 $\mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$); duration of light steps was 20 s. At each light level the effective PSII quantum efficiency (Yield = $(F_M' - F_t)/F_M'$) (with F_t being the current fluorescence yield in the light measured just before the saturation pulse) was measured by the saturation pulse technique. Whereby a saturating light pulse of 3000 $\mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ was applied for 0.8 s to measure the maximum fluorescence yield, F_M' . The relative electron transport rate (rETR) was calculated as the product of light utilization efficiency (Yield) and PPFD (rETR = Yield · PPFD · 0.5). The several characteristic parameters were calculated from rETR RLCs: the RLC initial slope before the saturation onset (α), the relative maximum electron transport rate ($rETR_{max}$) and saturating irradiance ($E_k = rETR_{max}/\alpha$) [23]. The non-photochemical quenching (NPQ), that reflects light energy dissipation by heat, was calculated as $NPQ = (F_M - F_M')/F_M'$. Designation and description of photosynthetic parameters are presented according to [16].

The delayed fluorescence (DF) induction curves in the millisecond decay interval (2–3 ms) were measured by the phosphorescopy setup described in [15].

The data was analyzed and processed using the OriginPro software package. Means and confidence intervals ($M \pm CI$) ($P = 0.95$) were calculated for each parameter.

Results and discussion

The table shows the decrease in growth rate of *S. quadricauda* after 72 h incubation with CIP. Starting from the 1st incubation day the antibiotic concentration equal to 50 mg/L or higher reduces the number of *S. quadricauda* microalgal cells. The growth inhibition of other microalgal species by CIP was described earlier [3–9]. It is noted that eukaryotic microalgae are generally less sensitive than prokaryotes [3].

It was found that low CIP concentrations (10 mg/L) increased the cultured cells number at early stages of cultivation (1st day) compared to control. This hormesis effect manifested in the facilitated microalgae development at low concentrations of the toxicant was previously noted in [3, 4, 6].

The microalgae fluorescence F_0 excited by low-intensity light correlates with the chlorophyll content [24]. The experimental results shows the correlated increase in the algal cell number (N) determined by direct counting in cultures with ciprofloxacin as well as in the fluorescence index F_0 , with the correlation coefficient of at least 0.90 (Table). This fact confirms the suitability of fluorescence index F_0 for bioassay using microalgae *S. quadricauda* as a test object. The intensity of millisecond delayed chlorophyll fluorescence also correlated with the cell number and F_0 (Table).

Fluorescence induction parameters were measured to evaluate in detail the changes in photosynthetic activity in *S. quadricauda*. Fluorescence parameters derived from OJIP transients are summarized in the Table. The maximum quantum yield of the primary photochemical reactions of PSII (F_v/F_M) in control cells was as high as 0.72 (Table). By contrast, F_v/F_M decreases affected by various concentrations of CIP, indicating the disturbance of photosynthetic processes. Changes in F_v/F_M were mainly due to the decrease intensity of maximum fluorescence F_M . In CIP-treated cells, the quantum yield of electron transport in PSII (ϕ_{E_0}) was also reduced. This indicates one of the primary targets of antibiotic action localized on the PSII acceptor side.

The absorption flux per RC (ABS/RC) in CIP-treated cells was higher than in control samples due to the decreased proportion of active PSII RC in the treated cells.

The performance index on absorption basis (PI_{ABS}) is an indicator of PSII functional activity. PI_{ABS} was higher in control cells than in CIP-treated cells. Low PI_{ABS} values in CIP-treated algae indicate the low PSII functional activity due to the decrease in the proportion of active RCs and the increase in excitation quenching in the antenna. A decrease in the efficiency of excitation energy transfer from the light-harvesting complex to the RCs should be accompanied by an increase in the light energy dissipation. The efficiency of energy dissipation (DI_0/RC) in CIP-treated cells was indeed at a high level.

The rapid light curves (RLCs) were recorded in order to study photosynthetic characteristics in response to sequential increase of irradiance in CIP-treated samples ((data is not shown).

Table

Cell number and chlorophyll fluorescence parameters of microalga *S. quadricauda* under the effect of CIP at 10, 25, and 50 mg/L after 72 hours of incubation

Parameter	Control	10 mg/L	25 mg/L	50 mg/L
Cell number, 10 ³ per mL	180±4.3 (100±2.4)	147±5 (82±2.8)	126±3.9 (70±2.2)	95±2.8 (53±1.6)
F_o , rel. units	2787±94 (100±3.4)	2277±111 (82±4)	1997±98 (72±3.5)	1309±102 (46±3.7)
DF intensity (stationary level) rel. units	200±8 (100±4)	192±3 (86±3)	160±3 (80±3)	84±2 (42±2)
Parameters derived from OJIP transients via JIP-test				
F_v/F_m , rel. units	0.75±0.01 (100±1.3)	0.62±0.01 (83±1.3)	0.56±0.01 (75±1.3)	0.54±0.01 (72±1.3)
V_j	0.5±0.01 (100±2)	0.54±0.01 (108±2)	0.55±0.02 (110±4)	0.56±0.02 (112±4)
Φ_{Eo}	0.37±0.1 (100±2.7)	0.29±0.1 (78±2.7)	0.26±0.1 (70±2.7)	0.25±0.2 (68±5.4)
ABS/RC	3.04±0.02 (100±0.6)	3.04±0.01 (100±0.3)	3.05±0.02 (103±0.6)	3.19±0.01 (105±0.3)
DI _o /RC	0.92±0.01 (100±1)	0.97±0.02 (105±2)	0.93±0.01 (101±1)	0.92±0.01 (100±1)
PI_{ABS}	1.03±0.05 (100±4.5)	0.34±0.04 (33±3.6)	0.22±0.01 (21±0.9)	0.21±0.01 (20±0.9)
Parameters derived from RLCs				
$rETR_{max}$, rel. units	186±11 (100±5.9)	111±12 (60±6.5)	101±9 (54±4.8)	97±13 (52±7)
α , rel. units	0.25±0.01 (100±4)	0.18±0.01 (72±4)	0.18±0.01 (72±4)	0.17±0.01 (68±4)
E_k , $\mu\text{mol photons m}^{-2}\text{s}^{-1}$	733±9 (100±1.2)	614±10 (84±1.4)	569±12 (78±1.6)	560±8 (76±1.1)
NPQ at 600 $\mu\text{mol photons m}^{-2}\text{s}^{-1}$	0.32±0.01 (100±3)	0.43±0.01 (134±3)	0.39±0.01 (121±3)	0.4±0.01 (125±3)

Note: Non-treated culture designated as control. Means values and confidence intervals ($P=0.95$) are presented. Values in parentheses are percentages (%) of control values.

Photosynthetic parameters of relative electron transport ($rETR$) were obtained from RLCs of $rETR$ (Table). The relative maximum transport rate ($rETR_{max}$) and α were decreased in CIP-treated samples which correlated with the changes in fluorescence parameters derived from OJIP transients.

Presented in the Table non-photochemical quenching (NPQ) values were taken from the RLCs of NPQ (data not shown). NPQ is a protective mechanism against over reduction of the photosynthetic electron transport chain by dissipation of excess absorbed light energy in the PSII antenna system as heat [16]. The CIP exposure to *S. quadricauda* microalgae was accompanied by the NPQ increase, which is consistent with DI_o/RC increase (Table).

It is known that elevated irradiance may cause the photoinhibition of photosynthesis and induce the protective nonradiative dissipation of excess

light energy into heat. As shown in [25], photoinhibition of photosynthesis is mainly associated with the protein D1 degradation. This protein is encoded by the chloroplast genome and synthesized on plastid ribosomes. Protein D1 is one of the crucial proteins of PSII RC. Post-photoinhibition recovery of PSII activity is associated with the resynthesis of protein D1 in the chloroplast. The intracellular concentration of active PSII RCs depends on the proportion of the photooxidative destruction and recovery rates that can be monitored by F_v/F_m [26, 27]. Figure shows the change of F_v/F_m when exposed to increased irradiance (3000 $\mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$) for 45 min and the subsequent adaptation of cells to darkness.

The effect of increased irradiance decreases F_v/F_m in control and CIP-treated samples. Significant F_v/F_m decrease (about 0.1) was observed in CIP-treated sample indicating major photoinhibition effects in comparison with con-

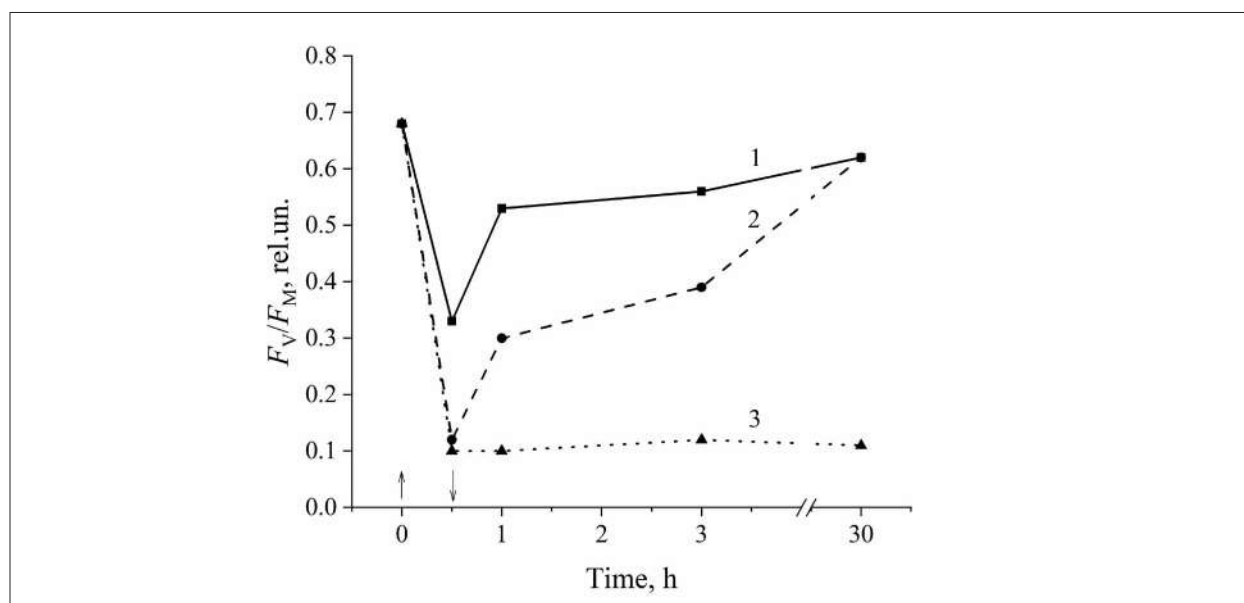


Fig. F_v/F_m changes in 45 min photoinhibition with $3000 \mu\text{mol photons m}^{-2}\text{s}^{-1}$ light and in the darkness. 1 – control culture of green algae *S. quadricauda*, 2 and 3 – samples incubated for 24 hours with CIP and chloramphenicol at 100 and 300 mg/L, respectively. The up and down arrows mark the moments when the light is turned on and off

trol. However, F_v/F_m in CIP-treated sample was completely recovered to initial F_v/F_m (before light stress) after continuous incubation in shaded conditions. This result indicates that the CIP-treated microalgae become photosensitive but retain the ability to recover the photosynthetic activity after photoinhibition. Chloramphenicol inhibited the repair of photodamaged PSII RCs in algal cells; this corresponds to well-known mechanism of its action on protein synthesis in plastids [25–27].

Conclusion

Ciprofloxacin, a derivative of fluoroquinolones is currently one of the most widely used broad-spectrum antibiotics. In our study CIP suppresses the growth rate of green microalgae *S. quadricauda* at 10 mg/L. Analysis of chlorophyll fluorescence demonstrates the changes in photosynthetic characteristics of CIP-treated *S. quadricauda* cells. The fluorescence parameters comprehensive analysis obtained from OJIP transients and RLCs allowed revealing changes in photosynthetic characteristics in CIP-treatment. Thus, CIP reduces the maximum quantum yield of PSII (F_v/F_m), the maximum relative electron transport rate ($rETR_{max}$), the maximum utilization of light energy coefficient (α), the electron transport efficiency (ϕ_{Eo}), and productivity index (PI_{ABS}), while enhancing the energy dissipation (DI_0/RC). Among the above set of parameters, PI_{ABS} is considered as the most sensitive fluorescence parameter and proposed

as indicator of algae physiological state in CIP treatment. We showed that CIP enhances the microalgae photosensitivity. Ciprofloxacin did not eliminate the recovery photosynthetic processes, indicating that this antibiotic does not affect the processes of protein D1 synthesis on plastid ribosomes in contrast to chloramphenicol.

This work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 22-11-00009) and project No. 23-24-00353.

References

1. Nie X., Wang X., Chen J.U., Zitko V., An T. Response of the freshwater alga *Chlorella vulgaris* to trichloroisocyanuric acid and ciprofloxacin // Environmental Toxicology and Chemistry. 2008. V. 27. No. 1. P. 168–173. doi: 10.1897/07-028.1
2. Karampela I., Dalamaga M. Could respiratory fluoroquinolones, levofloxacin and moxifloxacin, prove to be beneficial as an adjunct treatment in COVID-19? // Archives of Medical Research. 2020. V. 51. No. 7. P. 741–742. doi: 10.1016/j.arcmed.2020.06.004
3. Robinson A.A., Belden J.B., Lydy M.J. Toxicity of fluoroquinolone antibiotics to aquatic organisms // Environmental Toxicology and Chemistry. 2005. V. 24. No. 2. P. 423–430. doi: 10.1897/04-210r.1
4. Fu L., Huang T., Wang S., Wang X., Su L., Li C., Zhao Y. Toxicity of 13 different antibiotics towards freshwater green algae *Pseudokirchneriella subcapitata* and their modes of action // Chemosphere. 2017. V. 168. P. 217–222. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.043

5. Gallagher M.T., Reisinger A.J. Effects of ciprofloxacin on metabolic activity and algal biomass of urban stream biofilms // *Science of the Total Environment*. 2020. V. 706. Article No. 135728. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135728
6. Martins N., Pereira R., Abrantes N., Pereira J., Gonçalves F., Marques C.R. Ecotoxicological effects of ciprofloxacin on freshwater species: data integration and derivation of toxicity thresholds for risk assessment // *Ecotoxicology*. 2012. V. 21. No. 4. P. 1167–1176. doi: 10.1007/s10646-012-0871-x
7. Liu B.-Y., Liu W.-Q., Nie X.-P., Guan C., Yang Y., Wang Z., Liao W. Growth response and toxic effects of three antibiotics on *Selenastrum capricornutum* evaluated by photosynthetic rate and chlorophyll biosynthesis // *Journal of Environmental Sciences (China)*. 2011. V. 23. No. 9. P. 1558–1563. doi: 10.1016/S1001-0742(10)60608-0
8. Liu B.-Y., Nie X.-P., Liu W.-Q., Snoeijis P., Guan C., Tsui M.T.K. Toxic effects of erythromycin, ciprofloxacin and sulfamethoxazole on photosynthetic apparatus in *Selenastrum capricornutum* // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2011. V. 74. No. 4. P. 1027–1035. doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.01.022
9. Wan L., Wu Y., Zhang B., Yang W., Ding H., Zhang W. Effects of moxifloxacin and gatifloxacin stress on growth, photosynthesis, antioxidant responses, and microcystin release in *Microcystis aeruginosa* // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. V. 409. Article No. 124518. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124518
10. Koussevitzky S., Nott A., Mockler T.C., Hong F., Sackett-Martins G., Surpin M., Lim J., Mittler R., Chory J. Signals from chloroplasts converge to regulate nuclear gene expression // *Science*. 2007. V. 316. No. 5825. P. 715–719. doi: 10.1126/science.1140516
11. Pogo B.J.T., Pogo A.O. Inhibition by chloramphenicol of chlorophyll and protein synthesis and growth in *Euglena gracilis* // *The Journal of Protozoology*. 1965. V. 12. No. 1. P. 96–100. doi: 10.1111/j.1550-7408.1965.tb01820.x
12. Terekhova V.A., Rudneva I.I., Poromov A.A., Paramonova A.I., Kydraliev K.A. Distribution and biological effects of antibiotics in water ecosystems (review) // *Water: chemistry and ecology*. 2019. No. 3–6. P. 92–112 (in Russian).
13. Methodology for determining the toxicity of water and aqueous extracts from soils, sewage sludge and wastes by changes in chlorophyll fluorescence and the algae cells number / Eds. N.S. Zhmur, T.L. Orlova. Moskva: Akvaros Publ., 2007. 43 p. (in Russian).
14. ISO 8692. Water quality – Freshwater algal growth inhibition test with unicellular green algae. Geneva: International Organization for Standardization, 2012. 21 p.
15. Matorin D.N., Rubin A.B. Chlorophyll fluorescence of higher plants and algae. Moskva, Izhevsk: Institute for Computer Research, 2012. 256 p. (in Russian).
16. Schreiber U. Pulse-Amplitude-Modulation (PAM) fluorometry and saturation pulse method: an overview // *Chlorophyll *a* Fluorescence: A Signature of Photosynthesis*. *Advances in Photosynthesis and Respiration*. V. 11. / Eds. G.C. Papageorgiou, Govindjee. Dordrecht: Springer, 2004. P. 279–319. doi: 10.1007/978-1-4020-3218-9_11
17. Strasser R.J., Tsimilli-Michael M., Srivastava A. Analysis of the chlorophyll *a* fluorescence transient // *Chlorophyll *a* Fluorescence: A Signature of Photosynthesis*. *Advances in Photosynthesis and Respiration*. V. 19. / Eds. G.C. Papageorgiou, Govindjee. Dordrecht: Springer, 2004. P. 321–362. doi: 10.1007/978-1-4020-3218-9_12
18. Chlorophyll *a* fluorescence in aquatic sciences: methods and applications / Eds. D.J. Suggett, O. Prášil, M.A. Borowitzka. Dordrecht: Springer, 2011. 326 p. doi: 10.1007/978-90-481-9268-7
19. Ralph P.J., Gademann R. Rapid light curves: a powerful tool to assess photosynthetic activity // *Aquatic botany*. 2005. V. 82. No. 3. P. 222–237. doi: 10.1016/j.aquabot.2005.02.006
20. Goltsev V.N., Kalaji H.M., Paunov M., Bába W., Horacek T., Mojski J., Kociel H., Allakhverdiev S.I. Variable chlorophyll fluorescence and its use for assessing physiological condition of plant photosynthetic apparatus // *Russian Journal of Plant Physiology*. 2016. V. 63. P. 869–893. doi: 10.1134/S1021443716050058
21. Khrushev S.S., Drozdenko T.V., Plyusnina T.Yu., Timofeev I.V., Todorenko D.A., Tikhomirova E.I., Antal T.K. Heavy metal toxicity detection in phytoplankton by using neural network analysis of chlorophyll fluorescence induction // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 2. P. 134–141 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-2-134-141
22. Terekhova V.A., Wadhia K., Fedoseeva E.V., Uchanov P.V. Bioassay standardization issues in freshwater ecosystem assessment: test cultures and test conditions // *Knowledge & Management of Aquatic Ecosystems*. 2018. V. 419. Article No. 32. doi: 10.1051/kmae/2018015
23. Platt T., Gallegos C.L., Harrison W.G. Photoinhibition of photosynthesis in natural assemblages of marine phytoplankton // *Journal of Marine Research*. 1980. V. 38. No. 4. P. 687–701
24. Matorin D., Antal T., Ostrowska M., Rubin A.B., Ficek D., Majchrowski R. Chlorophyll fluorimetry as a method for studying light absorption by photosynthetic pigments in marine algae // *Oceanologia*. 2004. V. 46. No. 4. P. 519–531.
25. Chow W.S., Aro E.-M. Photoinactivation and mechanisms of recovery / *Photosystem II*. *Advances in Photosynthesis and Respiration*. V. 22. / Eds. T.J. Wydrzynski, K. Satoh, J.A. Freeman. Dordrecht: Springer, 2005. P. 627–648. doi: 10.1007/1-4020-4254-X_28
26. Murata N., Takahashi S., Nishiyama Y., Allakhverdiev S.I. Photoinhibition of photosystem II under environmental stress // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)*. 2007. V. 1767. No. 6. P. 414–421. doi: 10.1016/j.bbabi.2006.11.019
27. Vavilin D.V., Polynov V.A., Matorin D.N., Venediktov P.S. Sublethal concentrations of copper stimulate photosystem II photoinhibition in *Chlorella pyrenoidosa* // *Journal of Plant Physiology*. 1995. V. 146. No. 5–6. P. 609–614. doi: 10.1016/S0176-1617(11)81922-X

Оценка потенциального риска хлоридов и их влияние на всхожесть семян и развитие проростков растений

© 2024. Л. П. Воронина^{1,2}, д. б. н., В. Л. Флерчук¹, аспирант, К. Э. Поногайбо², м. н. с., А. В. Сбитнев², н. с., Мостафа Абделкадер^{1,3}, стажёр, д. с.-х. н.,
¹МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1., стр. 12,
²ФГБУ «ЦСП» ФМБА России, 119121, Россия, г. Москва, ул. Погодинская, д. 10, стр. 1,
³Университет Сохаг, 82524, Египет, г. Тассер,
e-mail: Luydmila.voronina@gmail.com

В статье обсуждается негативный эффект, установленный по результатам фитотестирования противогололёдных материалов (ПГМ) и солей, являющихся их компонентами, на всхожесть и развитие проростков растений. Рассматривается влияние присутствия катионов натрия, калия и аниона хлора на изменение показателя фитотоксичности. Выполнен анализ динамики отклика тест-растений по ряду тест-показателей в зависимости от концентрации основных солей, присутствующих в ПГМ, перспективным методом фитотестирования. Результаты статистического анализа убедительно доказывают высокую фитотоксичность хлорида натрия (NaCl) в отношении таких показателей развития ювенильного тест-растения, как всхожесть, длина первичного корешка и высота coleoptily. Повышение концентрации NaCl в растворе с 0,75 до 1% сопровождается выраженной токсичностью для тест-растений (более 50%). Хлорид калия (KCl) в интервале концентраций 0,1–1,0% не проявлял фитотоксичность. Присутствие KCl в противогололёдном реагенте, представленном NaCl, сопровождается снижением фитотоксичности и позволяет перевести показатель токсичности реагента с уровня «опасно токсичного» до уровня «умеренно токсичного».

Ключевые слова: противогололёдный материал (ПГМ), хлорид натрия, хлорид калия, всхожесть семян, фитотоксичность, засоление.

The assessment of potential risks of chloride salts and their effect on seed germination and plant development

© 2024. L. P. Voronina^{1,2} ORCID: 0000-0003-1917-7490^{*}
V. L. Flerchuk¹ ORCID: 0009-0002-7958-7459^{*} K. E. Ponogaybo² ORCID: 0000-0002-0518-0982^{*}
A. V. Sbitnev² ORCID: 0000-0003-4406-4287^{*} M. Abdelkader^{1,3} ORCID: 0000-0003-2339-5087^{*}
¹Lomonosov Moscow State University, 1-12, Leninskie Gory, Moscow, Russia, 119991,
²Centre for Strategic Planning of FMBA of Russia, 10-1, Pogodinskaya St., Moscow, Russia, 119121,
³Sohag University, Sohag University, Egypt, 82524,
e-mail: Luydmila.voronina@gmail.com

The article discusses the negative effect of de-icing materials (DM) and salts in their composition on plant seedlings germination and development. The influence of sodium and potassium cations and chlorine anion on phytotoxicity index is considered. The dynamics of test-plants (*Avena sativa* L., *Raphanus sativa* L., *Hordeum vulgare* L.) response on a number of test-indicators depending on the concentration of basic salts in DM by a promising method of phytotesting was analyzed. The analyzed DMs in concentrations higher than 1% have an inhibitory effect. The DM at 14–16 g/L suppresses root length of test plants (more than 50%) relative to the control. The low content of heavy metals, such as Cd, Cu, Pb, in the analyzed DM samples indicates the toxicity of sodium chloride as an active de-icing agent. The results of statistical analysis convincingly prove the high phytotoxicity of sodium chloride (NaCl) in relation to such indicators

of the juvenile test-plant development as germination, the primary root length and the coleoptile height. Increasing the NaCl concentration in the solution from 0.75 to 1% was strongly toxic to the test-plants (more than 50%). Potassium chloride (KCl) in the concentration range of 0.1–1.0% showed no phytotoxicity. The KCl presence in the NaCl-included de-icing reagent reduces its phytotoxicity and allows the toxicity level of the agent to be assessed as “moderately toxic”.

Keywords: deicing material (DM), sodium chloride, potassium chloride, seed germination, phytotoxicity, salinity.

Под экологическим стрессом для растений понимается любой внешний фактор, способный оказать негативное влияние на их состояние. Абиотический стресс обоснован присутствием в окружающей среде опасных химических соединений – поллютантов, в том числе тяжёлых металлов и ксенобиотиков [1]. Противогололёдные материалы (ПГМ), являясь важнейшим фактором безопасности дорожного движения в зимний период, способны негативно воздействовать на окружающую среду, особенно в городах [2–5]. ПГМ представляют собой многокомпонентные химические реагенты, состоящие из различных органических и неорганических солей (ОДН 218.2.027-2003). На территории г. Москвы используются жидкие и твёрдые ПГМ, применение которых регламентируется в соответствии с нормативными документами (ОДН 218.2.027-2003, ГОСТ 33387-2015).

В большинстве случаев в состав ПГМ входят хлориды натрия (50–85%), калия (20–25%) и кальция (15–20%). Ионы других солей в составе противогололёдных реагентов содержатся в небольших количествах, в основном это сульфаты или нитраты кальция. Данные виды солей попадают в почву после таяния

льда и снега, способствуя засолению почв [2, 5, 6]. Другая часть химических компонентов ПГМ попадает в поверхностные и подземные водные системы и в конечном итоге сбрасывается в городские водотоки в виде основного стока [7].

В свою очередь изменения свойств почвы под действием насыщенных солями талых вод могут нанести вред росту и развитию растений. Фитотоксическое действие компонентов ПГМ проявляется как в виде морфологических изменений у растений (отмирание корней, скручивание листьев, увядание растения и др.), так и в виде физиологических процессов (изменение структуры хлоропластов, снижение содержания крахмала, ослабление фотосинтеза), способствуя абиотическому стрессу [2, 8–10].

Противогололёдные материалы, используемые в зимний период, в основном, представлены хлоридами натрия, магния, кальция и ацетатами калия, магния. Из всех используемых веществ в последнее время, как в России, так и в других странах, в основном, применяются соли на основе хлоридов [3, 6, 11]. Одним из значимых факторов, обуславливающих последствия от применения ПГМ,

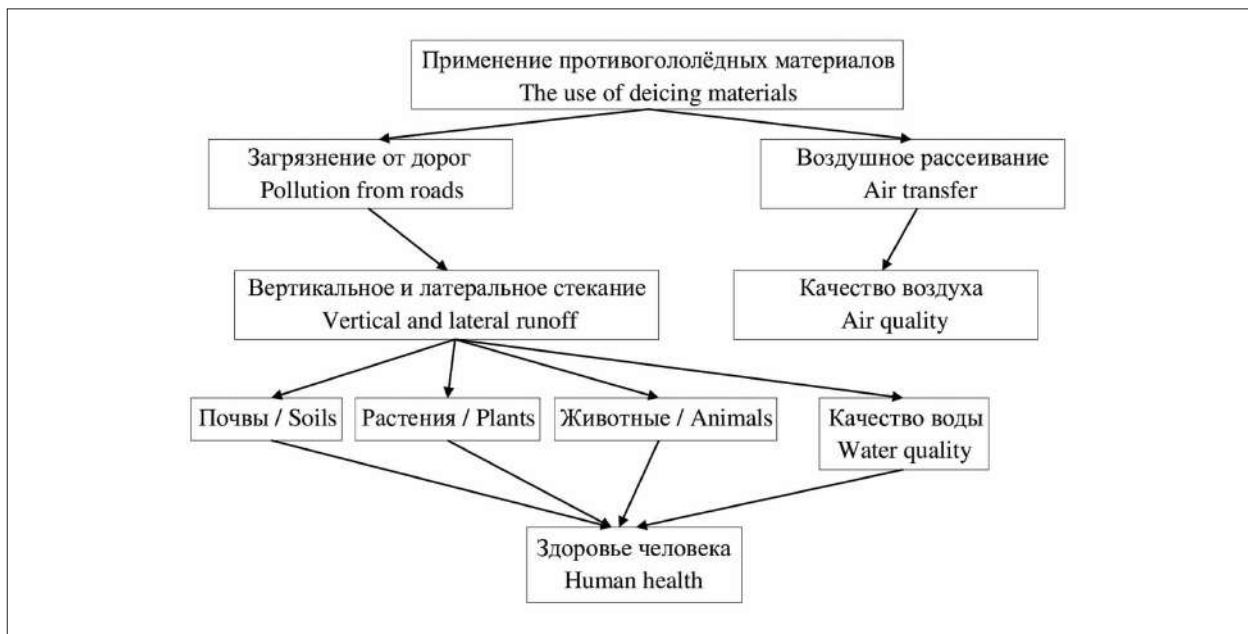


Рис. 1. Схема влияния противогололёдных реагентов на объекты окружающей среды и здоровье человека
Fig. 1. Scheme of the de-icing agents impact on environment and humans

представленных на рисунке 1, является их масштабное использование в количестве 150–500 тыс. т/год в г. Москве при норме расхода от 40 до 150 г/м² [3, 11].

Значительное превышение норм расхода ПГМ может быть обусловлено аномальными климатическими факторами, которые сопровождаются увеличением норм внесения. Городское озеленение выполняет важную рекреационную функцию, но его эффективность снижается вследствие значительных физико-химических и функциональных изменений в почвах, связанных с поступлением в экосистему высоких концентраций смесей хлоридных солей и тяжёлых металлов. Такая ситуация обуславливает не только увеличение токсичности в объектах окружающей среды, но оказывает воздействие и на здоровье человека [12, 13]. Накопление солей в корнеобитаемом слое почв приводит к угнетению, а в ряде случаев и к гибели растений. Большинство культур очень чувствительны к засолению почвы из-за осмотического стресса, способствующего физиологической засухе [14]. Такие элементы, как натрий и хлор, оказывают определённое токсическое воздействие на растения. Значительное накопление натрия в клеточных стенках может быстро привести к осмотическому стрессу и гибели клеток [8, 14]. Растения, чувствительные к этим элементам, могут пострадать при незначительных концентрациях солей, в случае содержания в почве других токсикантов, например, тяжёлых металлов, негативное воздействие усиливается.

В связи с выраженным негативным воздействием на объекты окружающей среды компонентов ПГМ актуальным является поиск способов сохранения растений на урбанизированных территориях. Поскольку важным и весьма чувствительным к высоким концентрациям солей является этап начала развития растений, представляется актуальным определить влияние разных концентраций солей на развитие растений, используя семена разных видов растений в серии фитотестов.

Цель настоящей статьи – оценка фитотоксичности хлоридных солей, присутствующих в составе ПГМ, для поиска способов снижения их негативного воздействия.

Материалы и методы

Определение химического состава ПГМ. Снег является транзитной средой для накопления элементов, входящих в состав ПГМ и других поллютантов, при их поступлении

и распределении в почве. В настоящее время в г. Москве основными индикаторными для мониторинга и широко используемыми компонентами ПГМ являются хлориды натрия, в которых зачастую присутствуют и другие катионы. Химический анализ ПГМ включал определение катионов: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, тяжёлых металлов, таких как Cd, Cu, Pb и питательных элементов, таких как фосфор и сера. Анализ проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС Agilent 7700) [15]. Для определения аниона хлора использовали ионную хроматографию (ISO 11269-2, 1995). Метод основан на хроматографическом разделении анионов за счёт их различной подвижности в процессе миграции по ионной хроматографической колонке.

Оценка фитотоксичности ПГМ. Фитотестирование ПГМ в лабораторных условиях выполнено с использованием теста на прорастание семян и формирование первичного корешка овса посевного (*Avena sativa* L.) в чашках Петри в соответствии с методикой [16]. Обращение именно к этому методу обусловлено процедурой определения класса опасности для производимых ПГМ и определением их суммарной токсичности. Для эксперимента готовили растворы противогололёдных солей в концентрации от 0,5 до 20 г/л, которые затем тестировали на семенах овса. Выбор рабочих концентраций обусловлен расчётами применения ПГМ в г. Москве. Фитотоксичность исследуемых образцов оценивали по величине фитоэффектов, отражающих ответную реакцию растений (всхожесть, длину корней и проростков) на различную концентрацию солей, содержащихся в составе ПГМ. Фитоэффект (Ет) – эффект торможения, отражающий ингибирование роста корней растений на 20% и более от контроля. Фитоэффект, представленный на графиках, отражает ингибирование роста корней тест-культуры овса на 50% относительно контроля.

Оценка фитотоксичности солей NaCl и KCl. В ходе эксперимента фитотоксичность определяли путём испытания различных концентраций основного компонента ПГМ – соли хлорида натрия NaCl, а также хлорида калия (KCl), присутствующего в качестве дополнительного/сопровождающего компонента. Каждую из испытываемых солей NaCl и KCl тестировали в серии 5 концентраций (в %): 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1. В качестве контроля использовали дистиллированную воду.

Для оценки влияния концентрации хлоридных солей на рост и созревание растений

Таблица 1 / Table 1

Критерии фитотоксичности / Phytotoxicity criteria

Степень фитотоксичности Degree of toxicity	Степень изменения всхожести, длины корня и высоты проростка по сравнению с контролем (N_1, N_2, N_3), % The degree of germination, root length, and seedling height compared to control (N_1, N_2, N_3), %
V – практически не токсичные V – practically non-toxic	$0 < N \leq 20$
IV – малотоксичные IV – low toxicity	$20 < N \leq 50$
III – умеренно токсичные III – moderately toxic	$50 < N \leq 70$
II – опасно токсичные II – dangerously toxic	$70 < N < 100$
I – высоко опасно токсичные I – highly dangerously toxic	$N = 100$

был поставлен второй лабораторный опыт на семенах редиса (*Raphanus sativa* L.) и ячменя (*Hordeum vulgare* L.). В соответствии с рекомендациями нами использованы две культуры (однодольные и двудольные), которые входят в перечень видов, представленных в нормативных документах, например, в ГОСТ 32627–2014, и обзорных статьях [17]. Для определения степени токсичности разных концентраций испытуемых солей элюатным биотестированием с помощью продуцентов (высших растений), представленных однодольными и двудольными растениями, использовали утверждённую методику ФР.1.39.2006.02264. Уровень токсичности диагностировался по снижению всхожести семян (N_1 , %), угнетению корней (N_2 , %) и нами добавленного тест-показателя по высоте ювенильного проростка (N_3 , %) по сравнению с контрольной пробой. Для определения степени фитотоксичности использовали критерии, представленные в таблице 1, устанавливающие изменения относительно контроля по каждому тест-параметру (всхожесть, длина корня и проростка), в соответствии с используемой методикой (ФР 1.39.2006.02264).

Степень токсичности образца оценивалась по принципу наибольшей экологической безопасности с учётом всех показателей (N_1, N_2, N_3).

Статистический анализ. Все анализы выполнены с повторностью $n \geq 3$, приведены средние значения \pm ошибка среднего, N – степень изменения контролируемого параметра (всхожесть/длина корней или проростка) вычислены в % относительно контрольного образца. В случае нормального распределения достоверность изменений оценивается по коэффициенту достоверности/отклонения (t_{Cr})

от коэффициента Стьюдента, с вероятностью $P = 0,95$.

Результаты и обсуждение

Химический состав ПГМ. Характеристики исследованных противогололёдных образцов представлены в таблице 2. Отличительные свойства исследуемых образцов обусловлены различием количественного и качественного состава в отношении их основных компонентов (химических соединений). Компоненты, исследуемые в дальнейшем нами в виде чистых солей, могут быть представлены в химических и комбинированных материалах, а также в твёрдой и в жидкой форме.

По данным элементного анализа в составе ПГМ₁ в наибольшем количестве содержится натрий (Na – 36,4%), кальций (Ca – 3,2%), анион хлора (Cl – 48,8%). Концентрация калия в ПГМ₁ не более 0,02%, серы (S) – 0,001%. На долю таких элементов, как кремний (Si), магний (Mg) и цинк (Zn), приходилось менее 0,0001%. На долю большинства элементов, относящихся к группе «тяжёлых металлов», приходится не более 0,0001% (As, Cd, Pb, Cr, Ni, Co, Cu).

На основании полученных аналитических данных следует отметить, что в количественном отношении преобладающим компонентом ПГМ₁ является хлорид натрия; его содержание достигает уровня 88%. Вторым по величине компонентом является хлорид кальция ($CaCl_2$), на долю которого приходится 8%. Содержание хлорида калия (KCl) незначительное – менее 0,5%. Заявленный производителем состав ПГМ₁ (92% NaCl и 9% $CaCl_2$) немного выше реальных величин. Количественные характеристики идентифициро-

Таблица 2 / Table 2

Количественные характеристики идентифицированных элементов в исследованных противогололёдных материалах (ПГМ) / Quantitative characteristics of the identified elements in the tested deicing materials (DM)

Элементы / The elements	ПГМ ₁ , г/кг DM ₁ , g/kg	ПГМ ₂ , г/л DM ₂ , g/L
Na	364,0	32,6
Cl	428,8	165,2
Ca	32,4	76,8
K	2,0	–
S	0,145	–
Si	0,049	–
Mg	0,02	0,08
Zn	0,002	0,006
Cr	–	0,006
As, Cd, Pb, Cr, Ni, Co, Cu	< 0,01	–
As, Pb, Ni, Co, Cu, Si, Al	–	< 0,041

Примечание: «–» – содержание ниже предела обнаружения методики измерения.
Note: «–» – content is below the detection limit of the measurement technique.

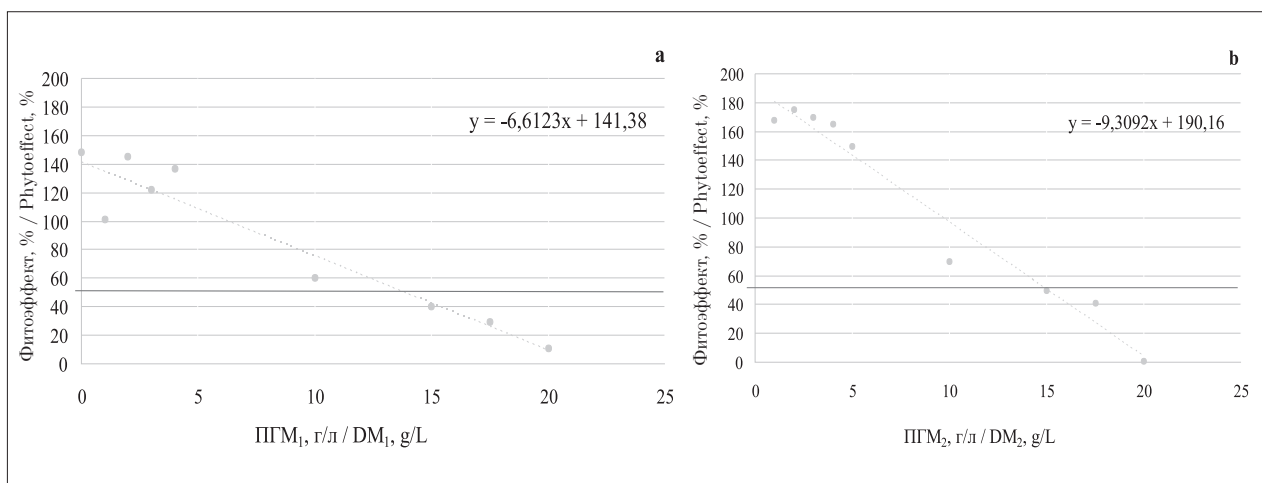


Рис. 2. Динамика фитотоксического эффекта при воздействии различных концентраций ПГМ₁ (a) и ПГМ₂ (b) на тест-культуру *Avena sativa*
Fig. 2. The phytotoxic effect dynamics with various DM₁ (a) and DM₂ (b) concentrations applied to the *Avena sativa* test culture

ванных элементов в ПГМ₁ и ПГМ₂ приведены в таблице 2. Результаты элементного анализа ПГМ₂, который является жидким реагентом, свидетельствуют о том, что преобладающими элементами являются кальций Ca (7,6%), натрий Na (3,2%) и хлор Cl (16,5%). Содержание других элементов, относящихся к щелочным и щелочноземельным металлам, незначительно – массовая доля Mg²⁺ составляет 0,01%. На долю Zn, As, Cr, Ni, Cu, Cd и Pb приходится менее 0,001% (по массе). Концентрации основных компонентов в жидком ПГМ₂, представленные в таблице 2, свидетельствуют о том, что исследуемый противогололёдный реагент представляет собой смесь солей CaCl₂ (23%) и NaCl (8%) в соотношении 3:1.

Экотоксикологическая оценка ПГМ (в соответствии с определением класса опасности вещества). Согласно результатам эксперимента установлена зависимость длины корней тест-культуры *Avena sativa* L. от концентрации вещества. Характер изменений для каждого ПГМ описывается конкретным линейным уравнением, представленным на рисунке 2. Выраженное (20%) усиление фитоэффекта при увеличении концентрации для ПГМ₁ происходит в диапазоне от 5 до 20 г/л (рис. 2a) и достигает 50% (Et₅₀), на уровне концентрации 13,8 г/л (x = 13,8).

Количественные характеристики основных химических компонентов в различных концентрациях растворов ПГМ₂, исполь-

Таблица 3 / Table 3

Оценка фитотоксичности NaCl по всхожести и прорастанию семян редиса и ячменя
Phytotoxicity assessment of NaCl salt on germination of radish and barley seeds

Показатель Indicator		Редис / Radish (n = 4, P = 0,95; t _{ст} = 1,72)						Ячмень / Barley (n = 4, P = 0,95; t _{ст} = 1,19)					
		Контроль Control	NaCl, 0,1%	NaCl, 0,25%	NaCl, 0,5%	NaCl, 0,75%	NaCl, 1%	Контроль Control	NaCl, 0,1%	NaCl, 0,25%	NaCl, 0,5%	NaCl, 0,75%	NaCl, 1%
Всхожесть / Germination	Проросшие семена Germinated seeds	7,5	7,8	8,0	5,3	5,0	3,5	6	6,5	6,25	4,75	3,8	3,0
	%	100	104	107	71	67	47	100	108	104	79	63	50
	t	–	0,14	0,29	1,3	1,4	2,55	–	0,21	0,81	1,69	2,8	2,51
	N ₁ *	–	–4	–7	29	33	53	–	–8	–4	21	37	50
	Степень токсичности Toxicity degree	–	V	V	V	IV	III	–	V	V	V	IV	III
Корень / Root	Длина, см Length, cm	3,7	4,2	3,6	4,0	2,1	0,8	5,1	6,6	6,0	4,4	3,2	1,2
	%	100	114	98	106	69	20	100	127	121	86	58	24
	t	–	0,41	0,06	0,18	0,92	3,24	–	1,49	0,84	0,89	1,2	2,55
	N ₂ **	–	–14	2	–6	31	80	–	–27	–21	14	42	76
	Степень токсичности Toxicity degree	–	V	V	V	IV	II	–	V	V	V	IV	II
Проросток / Shoot	Длина, см Length, cm	4,6	5,1	5,5	4,0	2,3	1,3	5,3	6,6	6,3	4,3	2,4	1,2
	%	100	112	120	88	52	28	100	120	122	80	44	18
	t	–	0,45	1,48	0,43	2,15	5,1	–	0,71	0,8	0,82	2,04	3,82
	N ₃ ***	–	–12	–20	12	48	72	–	–20	–22	20	56	82
	Степень токсичности Toxicity degree	–	V	V	V	IV	II	–	V	V	IV	III	II
Суммарная степень токсичности Total degree of toxicity		–	V	V	V	IV	II	–	V	V	V	IV	II

Примечание к таблицам 3–5: *N₁ – степень изменения всхожести семян по сравнению с контрольным образцом, %; **N₂ – степень изменения длины корней по сравнению с контрольным образцом, %; ***N₃ – степень изменения высоты проростков по сравнению с контрольным образцом, %; «–» – показатель не имеет смысла.

Note to Tables 3–5: *N₁ – the degree of change in seed germination compared to the reference (control) sample, %; **N₂ – the degree of change in the length of the roots compared to the control sample, %; ***N₃ – the degree of change in the height of seedlings compared to the control sample, %; “–” – the indicator makes no sense.

зуемых в фитотестировании, представлены на рисунке 2б. При изменении длины проросших корней *A. sativa* было установлено, что фитотоксичность ПГМ₂ начинает проявляться с концентрации 7 г/л и соответствует при заданной концентрации 20%. При увеличении концентрации ПГМ₂ отмечается усиление фитотоксического действия. Более высокая степень фитотоксичности отмечается при

концентрациях ПГМ₂ ≥ 15 г/л (≥ 50%), а в концентрации 20 г/л достигает 100%.

Оценка фитотоксичности хлоридных солей. Результаты фитотестирования хлорида натрия представлены в таблице 3. Значимые эффекты фитотоксичности (47%) соли NaCl по тест-показателю всхожести семян редиса установлены при её концентрации 1%, по тест-показателю всхожести семян ячменя –

Таблица 4 / Table 4

Оценка фитотоксичности KCl по всхожести и прорастанию семян редиса и ячменя
Phytotoxicity assessment of KCl salt on germination of radish and barley seeds

Показатель Indicator		Редис / Radish (n = 4, P = 0,95; t _{st} = 1,09)						Ячмень / Barley (n = 4, P = 0,95; t _{st} = 0,82)					
		Контроль Control	KCl, 0,1%	KCl, 0,25%	KCl, 0,5%	KCl, 0,75%	KCl, 1%	Контроль Control	KCl, 0,1%	KCl, 0,25%	KCl, 0,5%	KCl, 0,75%	KCl, 1%
Всхожесть / Germination	Проросшие семена Germinated seeds	7	7,75	7,25	7,20	7,20	6,7	6,5	6,75	6,5	6,20	6,20	5,8
	%	100	111	104	103	103	96	100	104	100	95	95	89
	t	–	0,25	0,23	0,71	0,71	0,91	–	0,32	0,21	0,85	0,85	0,89
	N ₁	–	–11	–4	–3	–3	4	–	–4	0	5	5	11
	Степень токсичности Toxicity degree	–	V	V	V	V	V	–	V	V	V	V	V
Корень / Root	Длина, см Length, cm	3,9	4,9	4,6	4,2	4,0	3,2	5,1	4,5	5,4	4,6	4,7	4,0
	%	100	132	124	114	108	82	100	88	106	91	93	79
	t	–	1,03	0,71	0,44	0,19	1,07	–	0,23	0,3	0,31	0,28	0,78
	N ₂	–	–32	–24	–14	–8	18	–	12	–6	9	7	21
	Степень токсичности Toxicity degree	–	V	V	V	V	V	–	V	V	V	V	V
Проросток / Shoot	Длина, см Length, cm	4,6	5,7	5,4	4,4	2,6	2,7	5,3	3,8	5,8	4,2	3,5	3,2
	%	100	125	119	97	57	59	100	72	109	79	66	61
	t	–	0,78	0,59	0,23	1,6	1,8	–	0,53	0,31	0,76	1,17	1,82
	N ₃	–	–25	–19	3	43	41	–	28	–9	21	34	39
	Степень токсичности Toxicity degree	–	V	V	V	IV	IV	–	IV	V	IV	IV	IV
Суммарная степень токсичности Total degree of toxicity		–	V	V	V	V	V	–	V	V	V	V	V

при более низких концентрациях – 0,75 и 1% (фитотоксичность 63 и 50% соответственно). Оценка степени токсичности образцов, выполненная в соответствии с критериями (табл. 1), свидетельствует об отнесении их к IV (малотоксичные) и III (умеренно токсичные) уровням в зависимости от концентраций соли (0,75 и 1% соответственно). Значимые эффекты фитотоксичности 1% концентрации соли NaCl установлены и по другим тест-показателям, а именно: длине корней – равны 20% для тест-культуры редиса и 24% для тест-культуры ячменя; высоте проростков – 28% для редиса и 18% для ячменя, что соответствовало II

(опасно токсичные) степени токсичности. Суммарная токсичность по результатам измерения трёх тест-показателей одинакова и соответствовала IV степени (малотоксичные вещества) при концентрации соли 0,75% и II степени (опасно токсичные) при концентрации 1%.

Результаты фитотестирования хлорида калия представлены в таблице 4. Существенного влияния токсичности KCl на всхожесть семян, длину корней и длину побегов не выявлено. Токсичность испытуемых концентраций соли KCl соответствовала V степени (практически не токсична).

Результаты фитотестирования хлоридов натрия и калия при их совместном действии представлены в таблице 5. Значимые эффекты фитотоксичности на всхожесть семян получены при концентрации 1% (69% для редиса и 62% для ячменя). Степень токсичности образцов получена одинаковой для обеих культур и соответствовала IV. Значимые эффекты фитотоксичности по тест-показателю длине корней получены при концентрации 1% и только для тест-культуры редиса (35%). Степень токсичности образца соответствовала III. Значимые эффекты фитотоксичности по тест-показателю длине/высоте проростков получены при концентрации 1% по тест-культуре редису (50%), что соответствует III степени токсичности. Суммарная токсичность по результатам измерения трёх тест-показателей соответствует

III степени. Совместное действие солей снижает степень токсичности присутствующей в растворе 1% концентрации NaCl на один порядок (снижение уровня токсичности со II до III степени).

Как было показано ранее, высокие концентрации NaCl, поступающие с ПГМ, оказывают негативное влияние на растения. В природе это влияние ПГМ опосредовано через воздействие на среду обитания растений, почву, то есть её структуру и экологическую характеристику, которая связана с изменением её химического состава, в частности, концентрации катионов натрия. Данные изменения обусловлены нарушениями, происходящими в результате ионного обмена между Na^+ и основными питательными веществами, такими как Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , что создаёт дефицит

Таблица 5 / Table 5

Оценка фитотоксичности солей (NaCl+ KCl) по всхожести и прорастанию семян
Phytotoxicity assessment of (NaCl+ KCl) salts on germination of radish and barley seeds

Показатель Indicator		Редис / Radish (n = 4, P = 0,95; t _{st} = 2,14)			Ячмень / Barley (n = 4, P = 0,95; t _{st} = 1,17)		
		Контроль Control	NaCl+KCl, 0,75%	NaCl+KCl, 1%	Контроль Control	NaCl+KCl, 0,75%	NaCl+KCl, 1%
Всхожесть / Germination	Проросшие семена Germinated seeds	6,5	5,75	4,5	6,5	6,0	4,0
	%	100	88	69	100	92	62
	t	–	1,02	2,55	–	0,32	3,12
	N ₁	–	12	31	–	8	38
	Степень токсичности Toxicity degree	–	V	IV	–	V	IV
Корень / Root	Длина, см Length, cm	3,8	3,3	1,3	6,4	5,4	3,8
	%	100	88	35	100	84	60
	t	–	0,48	2,92	–	0,52	1,09
	N ₂	–	12	65	–	16	40
	Степень токсичности Toxicity degree	–	V	III	–	V	IV
Проросток / Shoot	Длина, см Length, cm	2,7	2,7	1,4	6,0	4,3	2,9
	%	100	100	50	100	72	49
	t	–	0,01	2,97	–	1,19	1,72
	N ₃	–	0	50	–	28	51
	Степень токсичности Toxicity degree	–	V	III	–	IV	III
Суммарная степень токсичности / Total degree of toxicity		–	V	III	–	V	IV

питательных веществ для растений. Хлорид натрия, обладающий высокой подвижностью, активно влияет на процессы высыхания и увлажнения, повышает электропроводность почвенного раствора, а также способствует нарушению устойчивости структуры почвы и появлению осмотического стресса, тем самым оказывая негативное воздействие не только на растения, но и на окружающую среду. Таким образом, установленная в лабораторных экспериментах положительная роль ионов калия свидетельствует о восполнении дефицита питательных веществ, в частности калия. Между тем, следует учитывать, что в натуральных условиях ПГМ аккумулируется вдоль автомобильных дорог, в результате возникает необходимость учёта ещё одного опасного механизма их действия – поступление металлов, что усиливает их негативное воздействие на растения. Дополнительное присутствие биофильных элементов, обладающих противогололёдными свойствами и обеспечивающих растениям дополнительное питание, снижает/ослабляет негативное действие основных компонентов ПГМ, ионов натрия и хлора.

Выводы

Проанализированные нами ПГМ в концентрациях выше 1% оказывают ингибирующее воздействие, 50% угнетение длины корешка тест-растения относительно контроля проявляется в концентрациях ПГМ 14–16 г/л.

Повышение концентрации хлорида натрия (NaCl) с 0,75 до 1% сопровождается выраженной токсичностью для тест-растений (более 50%).

Установлено отсутствие негативного действия хлорида калия в диапазоне концентраций от 0,1 до 1%. Данное соединение не оказывает отрицательного влияния на показатели фитотоксичности и может относиться к категории «практически нетоксичных» веществ для растений.

Показана эффективность комбинированного использования хлористого натрия с хлористым калием для снижения негативного воздействия на растения.

Литература

1. Rhodes D., Nadolska-Orczyk A. Plant stress physiology // *Encycl. Life Sci.* 2001 [Электронный ресурс] <https://doi.org/10.1038/npg.els.00012972> (Дата обращения: 23.10.2023).

2. Королев В.А., Соколов В.Н., Самарин Е.Н. Оценка эколого-геологических последствий применения в Москве противогололёдных реагентов // *Инженерная геология.* 2009. № 1. С. 34–43.

3. Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е., Хайбрахманов Т.С. Экологические последствия применения противогололёдных реагентов для почв Восточного округа Москвы // *Вестник Московского университета. Серия 5. География.* 2016. № 3. С. 40–49.

4. Shrivastava P., Kumar R. Soil salinity: A serious environmental issue and plant growth promoting bacteria as one of the tools for its alleviation // *Saudi journal of biological sciences.* 2015. V. 22. No. 2. P. 123–131. doi: 10.1016/j.sjbs.2014.12.001

5. Fay L., Shi X. Environmental impacts of chemicals for snow and ice control: state of the knowledge // *Water, Air, & Soil Pollution.* 2012. V. 223. No. 5. P. 2751–2770. doi: 10.1007/s11270-011-1064-6

6. Воронина Л.П., Трибис Л.И., Поногайбо К.Э., Амелянчик О.А., Антропова Н.С. Характеристика снежной массы для индикации нагрузки применения противогололёдных реагентов // *Гигиена и санитария.* 2020. Т. 99. № 12. С. 1330–1338. doi: 10.47470/0016-9900-2020-99-12-1330-1338.

7. Howard K.W.F., Haynes J. Groundwater contamination due to road de-icing chemicals – salt balance implications // *Geoscience Canada.* 1993. V. 20. No. 1 [Электронный ресурс] <https://journals.lib.unb.ca/index.php/GC/article/view/3784> (Дата обращения: 23.10.2023).

8. Гладков Е.А., Евсюков С.В., Шевякова Н.И., Долгих Ю.И., Гладкова О.Н., Глушецкая Л.С. Влияние противогололёдных реагентов на газонные травы // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук.* 2016. Т. 18. № 5-1. С. 157–159.

9. Mladenov M.K., Yaneva S.A., Rangelova N.G. Studies of the toxic effect of heavy metals contained in contaminated soil on the germination and growth of higher plants // *Теоретическая и прикладная экология.* 2021. № 3. С. 198–204. doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-198-204

10. Łuczak K., Czerniawska-Kusza I., Rosik-Dulewska C., Kusza G. Effect of NaCl road salt on the ionic composition of soils and *Aesculus hippocastanum* L. foliage and leaf damage intensity // *Scientific reports.* 2021. V. 11. No. 1. Article No. 5309. doi: 10.1038/s41598-021-84541-x.

11. Смагин А.В., Азовцева Н.А., Смагина М.В., Степанов А.Л., Мягкова А.Д., Курбатова А.С. Некоторые критерии и методы оценки экологического состояния почв в связи с озеленением городских территорий // *Почвоведение.* 2006. Т. 39. № 5. С. 603–615.

12. Малышева А.Г., Шелепова О.В., Водянова М.А., Донерьян Л.Г., Ушакова О.В., Юдин С.М. Экологические проблемы применения противогололёдных реагентов в условиях крупного мегаполиса (на примере территории города Москвы) // *Гигиена и санитария.* 2018. Т. 97. № 11. С. 1032–1037. doi: 10.18824/0016-9900-2018-97-11-1032-37

13. Doorn J., Storteboom T.T.R., Mulder A.M., de Jong W.H.A., Rottier B.L., Kema I.P. Ion chromatography for the precise analysis of chloride and sodium in sweat for the diagnosis of cystic fibrosis // *Annals of clinical biochemistry*. 2015. V. 52. No. 4. P. 421–427. doi: 10.1177/0004563214549642

14. Munns R. Comparative physiology of salt and water stress // *Plant, Cell & Environment*. 2002. V. 25. No. 2. P. 239–250. doi: 10.1046/j.0016-8025.2001.00808.x

15. Wilschefski S.C., Baxter M.R. Inductively coupled plasma mass spectrometry: introduction to analytical aspects // *The Clinical Biochemist Reviews*. 2019. V. 40. No. 3. P. 115–133. doi: 10.33176/AACB-19-00024

16. МР 2.1.7.2297–07 Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности: методические рекомендации. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008. 15 с.

17. Воронина Л.П., Понोगайбо К.Э. Подход к выбору методов фитотестирования для исследования почв // *Агрохимия*. 2021. № 9. С. 75–79. doi: 10.31857/S000218812109012X

References

1. Rhodes D., Nadolska-Orczyk A. Plant stress physiology // *Encycl. Life Sci.* 2001 [Internet resource] <https://doi.org/10.1038/npg.els.00012972> (Accessed: 23.10.2023).

2. Korolev V.A., Sokolov V.N., Samarin E.N. Assessment of the ecological and geological consequences of the use of de-icing reagents in Moscow // *Inzhenernaya geologiya*. 2009. No. 3. P. 34–43 (in Russian).

3. Nikiforova E.M., Kosheleva N.E., Khaibrakhmanov T.S. Ecological impact of the antiglaze treatment on soils of the Eastern district of Moscow // *Bulletin of Moscow University. Series 5. Geography*. 2016. No. 3. P. 40–49 (in Russian).

4. Shrivastava P., Kumar R. Soil salinity: A serious environmental issue and plant growth promoting bacteria as one of the tools for its alleviation // *Saudi journal of biological sciences*. 2015. V. 22. No. 2. P. 123–131. doi: 10.1016/j.sjbs.2014.12.001

5. Fay L., Shi X. Environmental impacts of chemicals for snow and ice control: state of the knowledge // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2012. V. 223. No. 5. P. 2751–2770. doi: 10.1007/s11270-011-1064-6

6. Voronina L.P., Tribis L.I., Ponogaybo K.E., Amelyanchik O.A., Antropova N.S. Snow mass characteristics for the indication of the ice-melting products application load // *Gigiena i Sanitaria*. 2020. V. 99. No. 12. P. 1330–1338 (in Russian). doi: 10.47470/0016-9900-2020-99-12-1330-1338.

7. Howard K.W.F., Haynes J. Groundwater contamination due to road de-icing chemicals – salt balance

implications // *Geoscience Canada*. 1993. V. 20. No. 1 [Internet resource] <https://journals.lib.unb.ca/index.php/GC/article/view/3784> (Accessed: 23.10.2023).

8. Gladkov E.A., Evsyukov S.V., Shevyakova N.I., Dolgikh Yu.I., Gladkova O.N., Glushetskaya L.S. Effect of anti-icing reagents on lawn grasses // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*. 2016. V. 18 No. 5-1. P. 157–159 (in Russian).

9. Mladenov M.K., Yaneva S.A., Rangelova N.G. Studies of the toxic effect of heavy metals contained in contaminated soil on the germination and growth of higher plants // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. V. 3. P. 198–204. doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-198-204

10. Łuczak K., Czerniawska-Kusza I., Rosik-Dulewska C., Kusza G. Effect of NaCl road salt on the ionic composition of soils and *Aesculus hippocastanum* L. foliage and leaf damage intensity // *Scientific reports*. 2021. V. 11. No. 1. Article No. 5309. doi: 10.1038/s41598-021-84541-x.

11. Smagin A.V., Azovtseva N.A., Smagina M.V., Stepanov A.L., Myagkova A.D., Kurbatova A.S. Criteria and methods to assess the ecological status of soils in relation to the landscaping of urban territories // *Pochvovedenie*. 2006. V. 39. No. 5. P. 603–615 (in Russian).

12. Malysheva A.G., Shelepova O.V., Vodianova M.A., Doneryan L.G., Ushakova O.V., Yudin S.M. Ecological and hygienic problems of the use of anti-icing reagents in a large metropolis (on the example of the territory of the city of Moscow) // *Gigiena i Sanitaria*. 2018. V. 97 No. 11. P. 1032–1037 (in Russian). doi: 10.18821/0016-9900-2018-97-11-1032-37

13. Doorn J., Storteboom T.T.R., Mulder A.M., de Jong W.H.A., Rottier B.L., Kema I.P. Ion chromatography for the precise analysis of chloride and sodium in sweat for the diagnosis of cystic fibrosis // *Annals of clinical biochemistry*. 2015. V. 52. No. 4. P. 421–427. doi: 10.1177/0004563214549642

14. Munns R. Comparative physiology of salt and water stress // *Plant, Cell & Environment*. 2002. V. 25. No. 2. P. 239–250. doi: 10.1046/j.0016-8025.2001.00808.x

15. Wilschefski S.C., Baxter M.R. Inductively coupled plasma mass spectrometry: introduction to analytical aspects // *The Clinical Biochemist Reviews*. 2019. V. 40. No. 3. P. 115–133. doi: 10.33176/AACB-19-00024

16. МР 2.1.7.2297–07 Justification of the phytotoxicity hazard class of industrial and consumer waste: Guidelines. Moskva: Federal'nyj centr gigeny i epidemiologii Rospotrebnadzora, 2008. 15 p. (in Russian).

17. Voronina L.P., Ponogaybo K.E. Approach to the choice of phytotesting methods for soil research // *Agrokhimiya*. 2021. No. 9. P. 75–79 (in Russian). doi: 10.31857/S000218812109012X

Факторы зональности и их влияние на зоопланктон озёр Среднего Поволжья

© 2024. О. Ю. Деревенская¹, д. б. н., профессор,
Н. М. Мингазова¹, д. б. н., профессор, зав. кафедрой,
Е. Н. Унковская², с. н. с.,

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18,

²Волжско-Камский государственный природный биосферный заповедник,
422537, Россия, пос. Садовый, ул. Вехова, д. 1,

e-mail: oderevenskaya@mail.ru, nmingas@mail.ru, l-unka@mail.ru

Проанализированы результаты исследований 176 разнотипных водоёмов Среднего Поволжья (Россия). Изучалось воздействие факторов окружающей среды (морфометрических показателей озёр, физико-химических показателей воды) на сообщества зоопланктона озёр двух ландшафтно-географических зон (лесной и лесостепной). Целью работы было выявление биоразнообразия пелагического зоопланктона и оценка роли факторов окружающей среды в развитии сообществ зоопланктона. В составе зоопланктона выявлено 230 видов, из них коловраток – 107 (45,6%), ветвистоусых ракообразных – 76 (33,6%), веслоногих ракообразных – 47 (20,8%). В озёрах лесной зоны выявлено большее число видов в пробе и более высокие количественные показатели по сравнению с озёрами лесостепной зоны. Величины этих показателей определяются комплексом факторов, важнейшими из которых являются морфометрические показатели озёр, содержание в воде минерального азота, кислорода, минерализация воды. Глубина водоёма может способствовать увеличению числа видов в пробе или их снижению, увеличение максимальной глубины способствует снижению количественных показателей зоопланктона. Высокая минерализация и высокое содержание биогенных элементов снижают число видов в пробе и количественные показатели зоопланктона. Рост концентрации минерального азота и среднего рангового показателя отрицательно связан с численностью зоопланктона, что обусловлено возникновением негативных последствий, связанных с антропогенным эвтрофированием. Большое влияние на состав и структуру сообществ зоопланктона в пределах ландшафтно-климатических зон оказывают местные условия, в том числе ионный состав воды и концентрация главных ионов, которые определяются не только принадлежностью к ландшафтно-географической зоне, но и преобладающим источником питания озера, а также степени антропогенной трансформации водоёма.

Ключевые слова: зоопланктон, биоразнообразие, озеро, Среднее Поволжье, сообщество, структура.

Zoning factors and their influence on the lakes' zooplankton in the Middle Volga Region (Russia)

© 2024. O. Yu. Derevenskaya¹ ORCID: 0000-0001-9473-4352²
N. M. Mingazova¹ ORCID: 0000-0002-8360-7005²

E. N. Unkovskaya² ORCID: 0000-0001-8822-5041²
¹Kazan Federal University,

18, Kremlin St., Kazan, Russia, 420008,

²Volga-Kama State Nature Biosphere Reserve,
1, Vekhova St., pos. Sadovy, Russia, 422537,

e-mail: oderevenskaya@mail.ru, nmingas@mail.ru, l-unka@mail.ru

We analyzed the results of studies of 176 different types of lakes in the Middle Volga region (Russia). The impact of various environmental factors (morphometric parameters of lakes, physical and chemical indicators of water) on the lakes' zooplankton communities of two landscape-geographical zones (forest and forest-steppe) was studied. The aim of the work was to identify the biodiversity of pelagic zooplankton and to assess the role of environmental factors in the development of zooplankton communities. Statistical studies included the calculation of the Spearman and Pearson correlation coefficients, data analysis using linear and logistic regression methods. We identify 230 species of zooplankton, including Rotifera – 107 (45.6%), Cladocera – 76 (33.6%), Copepoda – 47 (20.8%).

Forest lakes show more species in the sample and higher quantitative indices compared to the forest-steppe lakes. The values of these indicators are determined by a complex of factors, the most important of which are the morphometric parameters of the lakes, the content of mineral nitrogen, oxygen, water mineralization and its determining ions. The depth of the reservoir can increase in the number of species in the sample or decrease them. Zooplankton quantification decreases as maximum depth increases. In deep-water lakes they are usually lower than in well-warmed high-trophic and shallow ones. High mineralization and higher content of nutrients reduce the number of species in the sample and quantitative indicators of zooplankton. The increase in mineral nitrogen concentration and average ranking index is negatively related to zooplankton abundance, which is due to the occurrence of negative effects associated with anthropogenic eutrophication. Local conditions determine the composition and structure of zooplankton communities within the landscape-climatic zones, which determine the ionic composition of water and the concentration of major ions.

Keywords: zooplankton, biodiversity, lake, Middle Volga region, community, structure.

Состав и экологические особенности населения поверхностных вод находятся в зависимости от исторических, зональных и азональных природно-климатических факторов, а также степени антропогенной трансформации [1–3]. Во многих работах описаны изменения видового разнообразия и структуры сообществ гидробионтов в градиентах различных факторов окружающей среды, в том числе морфометрии, продуктивности озёр [4–7]. Значительное количество исследований посвящено выявлению последствий антропогенного воздействия различной силы на видовой состав и структуру сообществ зоопланктона [1, 2, 8–12]. Однако в формировании структуры сообществ зоопланктона немаловажное значение играют ландшафтно-географические и климатические условия. Поэтому важно расширить наши знания о распространении зоопланктона и о структуре зоопланктонных сообществ в различных ландшафтно-географических зонах.

Среднее Поволжье – часть Русской равнины, занимает площадь 146,4 тыс. км². По административному делению на данной территории располагаются Республики Татарстан, Марий Эл, Чувашия и Ульяновская область. Среднее Поволжье располагается в пределах двух ландшафтно-географических зон – лесной и лесостепной. Климат региона умеренно-континентальный. В пределах рассматриваемой территории выделяют пять провинций, относящихся к лесной (Низменное Заволжье, Вятско-Камская возвышенность) и лесостепной (Приволжская возвышенность, Низменное Заволжье, Высокое Заволжье) зонам (рис.) [13].

Цель работы – выявить особенности состава и структуры планктонных коловраток и ракообразных в водоёмах из различных ландшафтно-географических зон Среднего Поволжья.

Материал и методы исследования

В период с 1989 г. по 2017 г. было исследовано 176 разнотипных водоёмов, расположенных на территории Среднего Поволжья (рис. 1, табл. 1). Для каждого из них выявлены гидрологические, гидрохимические характеристики, показатели сообществ зоопланктона.

Пробы зоопланктона отбирали в летний период однократно, либо на протяжении нескольких лет. На глубоководных озёрах пробы отбирали путём облавливания сетью Джели (размер ячеек – 100 мкм) слоёв воды, выделенных в соответствии со стратификацией по температуре, на мелководных – сетью Джели от дна до поверхности или процеживанием воды через сеть Апштейна (50–100 л). Камеральная обработка включала определение видового состава зоопланктона, численности и биомассы. Индивидуальные массы организмов рассчитывали по степенным уравнениям, связывающим длину организмов с их массой [14].

Пробы воды для гидрохимического анализа отбирали параллельно с отбором проб зоопланктона, отдельно из поверхностных и придонных слоёв воды. Измеряли прозрачность воды, электропроводность, содержание растворённого кислорода. В лабораторных условиях анализировали содержание органических веществ (по ХПК и перманганатной окисляемости), PO_4^{3-} , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , а также жёсткость и минерализацию воды. Оценка качества воды проводилась по среднему ранговому показателю (РП) [15].

Статистические исследования включали проверку данных на нормальность распределения с использованием критерия Шапиро-Уилка, расчёт коэффициентов корреляции Спирмена и Пирсона, анализ данных с использованием методов линейной и логистической регрессии. Массив данных состоял из 414 наблюдений, включал 66 качественных и

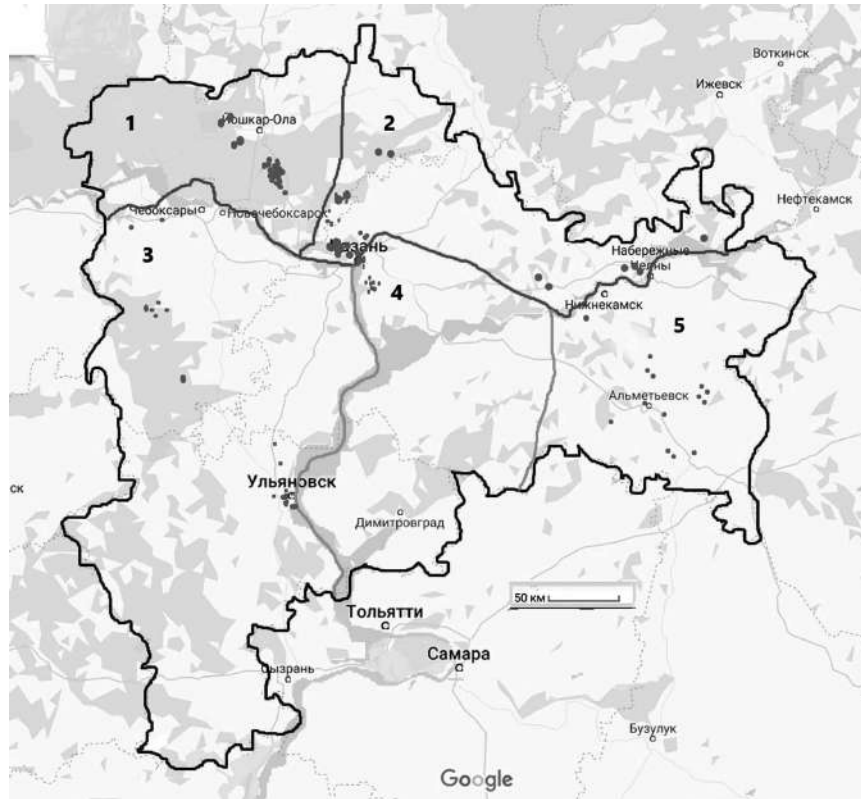


Рис. Карта-схема Среднего Поволжья. Провинции: 1 – Низменное Заволжье (лесная зона), 2 – Вятско-Камская возвышенность (лесная зона), 3 – Приволжская возвышенность (лесостепная зона), 4 – Низменное Заволжье (лесостепная зона), 5 – Высокое Заволжье (лесостепная зона). Точками показаны места расположения озёр / **Fig.** Schematic map of the Middle Volga region. Provinces: 1 – Nizmennoye Zavolzh'ye (forest zone), 2 – the Vyatka-Kama Upland (forest zone), 3 – the Volga Upland (forest-steppe zone), 4 – Nizmennoye Zavolzh'ye (forest-steppe zone), 5 – Vysokoye Zavolzh'ye (forest-steppe zone). The dots show the locations of the lakes

Таблица 1 / Table 1

Число водоёмов разных типов, исследованных в провинциях Среднего Поволжья
The number of different types water bodies studied in the provinces of the Middle Volga region

Тип / Type	Лесная зона / Forest zone		Лесостепная зона / Forest-steppe zone		
	Низменное Заволжье The Nizmennoye Zavolzh'ye	Вятско-Камская возвышенность The Vyatka-Kama Upland	Предволжье The Predvolzh'ye	Низькое Заволжье The Nizmennoye Zavolzh'ye	Высокое Заволжье The Vysokoye Zavolzh'ye
Карстовые Karst lakes	22	43	1	10	1
Пойменные, старичные Floodplain lakes, oxbows	2	19	9	9	3
Суффозионные Suffusion lakes	1	15	1	5	0
Искусственные Ponds	0	9	10	5	11

количественных признаков. Процедуры статистического анализа выполняли с помощью пакетов SAS 9.2, STATISTICA 6.0.

Результаты и обсуждение

В составе пелагического зоопланктона водоёмов Среднего Поволжья в ходе настоящих исследований было выявлено 230 видов, из них коловраток – 107 (45,6%), ветвистоусых ракообразных – 76 (33,6%), веслоногих ракообразных – 47 (20,8%). Встреченные виды зоопланктона относились к 36 семействам 14 отрядов коловраток и ракообразных.

Наибольшее число видов было встречено в озёрах Вятско-Камской возвышенности (лесная зона), однако, это связано, в первую очередь, с большим числом исследованных озёр и с высокой периодичностью пробоотборов. Среднее же число видов в пробе в озёрах из различных провинций Среднего Поволжья различалось не столь значительно. Наименьшее число видов в пробе было в озёрах Низменного (11,9±0,6) и Высокого Заволжья (12,1±0,6) лесостепной зоны, а наибольшее – в озёрах Вятско-Камской возвышенности лесной зоны (15,8±0,2).

Среднее число видов в пробе в водоёмах из провинций, относящихся к лесостепной зоне, коррелирует ($p < 0,05$) с морфометрическими показателями озёр, содержанием в воде органических веществ, концентрацией хлоридов и фосфатов (табл. 2). В Предволжье, где преобладают неглубокие пойменные и искусственные по происхождению водоёмы, корреляция между числом видов в пробе и морфометрическими показателями (площадью и объёмом озёр) отрицательная, а в Низменном Заволжье, где преобладают глубоководные карстовые и среднеглубинные пойменные озёра – положительная. Озёра Низменного Заволжья испытывают более сильное антропогенное воздействие и имеют более высокий трофический статус, поэтому для них выявлена положительная корреляция числа видов в пробе с содержанием кислорода в воде и отрицательная – с содержанием в воде органических веществ.

В водоёмах лесной зоны выявлена положительная корреляция ($p < 0,05$) среднего числа видов зоопланктона в пробе с морфометрическими показателями озёр (табл. 2). В Низменном Заволжье лесной зоны этот показатель положительно коррелирует также с содержанием гидрокарбонатов, а в более загрязнённых озёрах Вятско-Камской возвы-

шенности – с рН воды, содержанием кислорода и отрицательно – с концентрацией азота минерального, фосфора, минерализацией и компонентами, её обуславливающими (кальций, магний, гидрокарбонаты), а также содержанием органических веществ и средним РП.

Средние значения численности и биомассы зоопланктона были более высокими в провинциях, относящихся к лесной зоне и ниже в провинциях, относящихся к лесостепной зоне. В водоёмах лесной зоны количественные показатели зоопланктона отрицательно коррелируют ($p < 0,05$) с морфометрическими показателями озёр. Поскольку озёра в основном глубоководные, то весьма существенным фактором, определяющим развитие зоопланктона, становится содержание кислорода в воде. Значения численности зоопланктона водоёмов Вятско-Камской возвышенности отрицательно коррелируют с минерализацией и ионами, её обуславливающими и концентрацией минерального азота (табл. 3).

В водоёмах лесостепной зоны выявлена корреляция ($p < 0,05$) между количественными показателями зоопланктона и содержанием в воде минерального азота, морфометрическими показателями озёр, минерализацией и ионами её обуславливающими (табл. 3). В Предволжье и Низменном Заволжье общая численность зоопланктона и численность многих родов отрицательно коррелируют с содержанием минерального азота в воде. В Низменном Заволжье количественные показатели зоопланктона положительно коррелируют с морфометрическими показателями озёр, отрицательно – с минерализацией воды. Тот факт, что наибольшее развитие зоопланктона отмечается в водоёмах со средней минерализацией, отмечали и другие исследователи [3].

В экосистемах, являющихся сложными системами, каждое явление определяется действием не одной причины, а нескольких и даже комплекса. Регрессия позволяет выявить зависимость одной случайной переменной от другой или нескольких других случайных переменных.

Уравнения линейной регрессии были построены в подгруппах признака «Географическая приуроченность». Выделено 2 подгруппы: водоёмы лесостепной и лесной зоны. Анализировались взаимосвязи с зависимой переменной «Численность зоопланктона» и потенциальными предикторами в натуральном и логарифмическом выражении. Использовано два вида алгоритмов построения модели: пошаговый отбор предикторов и их

Таблица 2 / Table 2

Коэффициенты корреляции Спирмена ($p < 0,05$) между числом видов зоопланктона в пробе и факторами окружающей среды в различных провинциях Среднего Поволжья
Spearman's correlation coefficients ($p < 0.05$) between the number of species in the sample and environmental factors in various provinces of the Middle Volga region

Показатель / Index	Лесостепная зона / Forest-steppe zone			Лесная зона / Forest zone	
	Высокое Заволжье Vysokoye Zavolzh'ye	Предволжье Predvolzh'ye	Низменное Заволжье Nizmennoye Zavolzh'ye	Вятско-Камская возвышенность The Vyatka-Kama Upland	Низменное Заволжье Nizmennoye Zavolzh'ye
Площадь озера Lake area	–	-0,506	0,49	0,383	–
Максимальная глубина Maximum depth	–	–	0,551	0,42	–
Средняя глубина Average depth	–	–	0,47	0,371	–
Объём озера Lake volume	–	-0,551	0,502	0,382	–
Перманганатная окисляемость Permanganate oxidizability	0,79	–	–	-0,232	–
Минерализация Mineralization	–	–	–	-0,443	–
РП / Water quality rank indicator	–	–	–	-0,121	–
Поверхностные слои воды / Surface layers of water					
pH	–	–	–	0,198	–
O ₂	–	–	–	0,212	–
ХПК / COD	–	–	-0,786	–	–
БПК ₅ / BOD ₅	–	–	-0,354	–	–
Азот минеральный Mineral nitrogen	–	–	–	-0,236	–
Ca ²⁺	–	–	–	-0,283	–
Mg ²⁺	–	–	–	-0,249	–
PO ₄ ³⁻	–	–	0,386	-0,148	–
SO ₄ ²⁻	–	–	–	-0,18	–
Cl ⁻	0,795	–	–	–	–
HCO ₃ ⁻	–	–	–	-0,159	0,359
Придонные слои воды / Bottom layers of water					
ХПК / COD	–	–	-0,714	-0,275	–
БПК ₅ / BOD ₅	–	–	-0,536	–	–
O ₂	–	–	0,371	0,286	–

Примечание к таблицам 2 и 3: «–» – коэффициент не значим.
Note to tables 2 and 3: “–” – the coefficient is not significant.

Таблица 3 / Table 3

Значения коэффициентов корреляции Спирмена между численностью (N) и биомассой (B) зоопланктона и факторами окружающей среды провинций Среднего Поволжья ($p < 0,05$)
 Values of Spearman's correlation coefficients between the abundance (N) and biomass (B) of zooplankton and environmental factors in the provinces of the Middle Volga region ($p < 0.05$)

Показатель / Index	Лесная зона Forest zone				Лесостепная зона Forest-steppe zone		
	Вятско-Камская возвышенность The Vyatka-Kama Upland		Низменное Заволжье Nizmennoye Zavolzh'ye		Низменное Заволжье Nizmennoye Zavolzh'ye		Предволжье Predvolzh'ye
	N	B	N	B	N	B	N
Площадь озера Lake area	-	-	-	-	0,410	0,569	-
Максимальная глубина Maximum depth	-0,238	-	-0,405	-	0,376	0,476	-
Средняя глубина Average depth	-0,276	-	-	-	-	0,430	-
Объём озера Lake volume	-	0,171	-	-	0,401	0,573	-
Минерализация Mineralization	-	-	-	-	-	-	-0,245
Поверхностные слои воды / Surface layers of water							
pH	-	0,193	-	-	-	0,406	-
O ₂	-	0,169	0,447	-	-	0,346	-
БПК ₅ / BOD ₅	0,2761	-	-	-	-	-	-
Азот минеральный Nitrogen mineral	-0,170	-	-	-	-	-	-0,564
Ca ²⁺	-0,212	-	-	-	-	-	-
Mg ²⁺	-0,207	-	-	-	-	-	-
Fe	0,189	-	-	-	-	-0,378	-
PO ₄ ³⁻	-	-	-	-	0,404	0,542	-
SO ₄ ²⁻	-0,266	-	-	-	-	-	-
Cl ⁻	-0,168	-	-	-	-	-	-
HCO ₃ ⁻	-0,203	-	-	-	-	-	-
Придонные слои воды / Bottom layers of water							
pH	-	0,178	-	-	-	-	-
O ₂	-	0,201	-	0,401	-	-	-
ПП / Water quality rank indicator	-	-0,188	-	-	-	-	-

обратное исключение. Для каждого случая были построены по 3 уравнения регрессии, для дальнейшего анализа использовали те уравнения, в которых были получены наиболее сильные связи (по коэффициенту R²).

В подгруппе «водоёмы лесостепной зоны» для анализа использовано 35 наблюдений.

Наилучшая модель имеет скорректированный коэффициент R² = 0,5452, модель значимая ($p < 0,0001$).

Уравнение линейной регрессии имеет вид:

$$N = 3,05082 - 0,04526 \cdot X_1 + 0,20203 \cdot X_2 - 0,18134 \cdot X_3 + 0,45717 \cdot X_4,$$

где X_1 – отношение площади озёра к глубине, X_2 – средняя глубина, м, X_3 – азот минеральный в поверхностных слоях воды, мг/л, X_4 – средний РП.

Сравнение стандартизированных коэффициентов показывает, что в озёрах лесостепной зоны наибольшее влияние на численность зоопланктона оказывают показатели глубины озёр, концентрация азота минерального и средний РП. Причём рост концентрации минерального азота отрицательно связан с численностью зоопланктона, что может быть следствием негативных процессов, вызванных антропогенным эвтрофированием [16, 17].

В подгруппе «водоёмы лесной зоны» для анализа использовано 277 наблюдений. Скорректированный на объём коэффициент $R^2 = 0,3435$, модель значимая ($p < 0,0001$).

Уравнение линейной регрессии имеет вид:

$$N = -0,65089 + 8,83074 \cdot X_1 - 0,10344 \cdot X_2 + 0,00498 \cdot X_3 - 0,15544 \cdot X_4 + 3,55166 \cdot X_5 - 5,07003 \cdot X_6 + 0,40622 \cdot X_7 - 0,312273 \cdot X_8 + 3,30381 \cdot X_9$$

где X_1 – коэффициент ёмкости, X_2 – отношение площади озера к средней глубине, X_3 – концентрация гидрокарбонатов, мг/л, X_4 – средний РП, X_5 – натуральный логарифм максимальной глубины, X_6 – натуральный логарифм средней глубины, X_7 – натуральный логарифм объёма воды, X_8 – натуральный логарифм концентрации гидрокарбонатов, X_9 – натуральный логарифм среднего РП.

В уравнение вошло довольно большое число предикторов, однако вклад их неодинаков. Сравнение стандартизированных коэффициентов показывает, что наибольшее влияние на величину численности зоопланктона в озёрах лесной зоны оказывает глубина (средняя и максимальная) в логарифмическом выражении, причём с ростом максимальной глубины показатели численности зоопланктона снижаются, что подтверждает результаты, полученные с использованием коэффициентов корреляции Спирмена и Пирсона.

Для оценки наличия многомерных связей между одной группирующей переменной и остальными качественными и количественными признаками был выполнен регрессионный

Таблица 4 / Table 4

Предикторы, вошедшие в уравнение логистической регрессии с наибольшими стандартизированными коэффициентами / Predictors included in the logistic regression equation with the most standardized coefficients

Предиктор Predictor	Регрессионный коэффициент Regression coefficient	Уровень значимости Pr > ChiSq	Стандартизованный коэффициент Standardized coefficient
Свободный член 1 Intercept 1	-9,9719	0,0003	-
Свободный член 2 Intercept 2	-6,5929	0,0124	-
Свободный член 3 Intercept 3	-6,0655	0,0211	-
Свободный член 4 Intercept 4	-4,7541	0,0690	-
LN_PR1	-49,9512	< 0,0001	-27,4193
LN_PR2	44,4529	< 0,0001	22,4822
LN_PR3	-46,4456	< 0,0001	-8,7230
LN_PR4	3,8372	< 0,0001	5,0194
PR5	-0,0153	0,0217	-4,9754
LN_PR5	5,8058	0,0269	4,7311
LN_PR6	-5,7405	0,0268	-4,4016

Примечание: LN_PR1 – натуральный логарифм максимальной глубины озёр, м; LN_PR2 – натуральный логарифм средней глубины озёр, м; LN_PR3 – натуральный логарифм коэффициента ёмкости озёр; LN_PR4 – натуральный логарифм объёма озёр, тыс. м³; PR5 – численность зоопланктона, тыс. экз./м³; LN_PR5 – натуральный логарифм численности зоопланктона, тыс. экз./м³; LN_PR6 – натуральный логарифм биомассы зоопланктона, г/м³; «-» – показатель не имеет смысла.

Note: LN_PR1 – natural logarithm of the maximum lake depth, m; LN_PR2 – natural logarithm of the average lake depth, m; LN_PR3 – natural logarithm of the lake capacity factor; LN_PR4 – natural logarithm of the lake volume, thousand m³; PR5 – the abundance of zooplankton, thousand ind./m³; LN_PR5 – natural logarithm of zooplankton abundance, thousand ind./m³; LN_PR6 – natural logarithm of zooplankton biomass, g/m³; “-” – the indicator doesn't make sense.

анализ. При построении модели применяли 2 алгоритма анализа – пошаговый отбор предикторов и их обратное исключение. Надёжность модели оценивалась уровнем значимости, показателем качества модели являлся коэффициент конкордации, а интенсивности связи – коэффициент D-Зомера. В качестве зависимой выступала качественная переменная «Географическая приуроченность». Было выделено 5 подгрупп в соответствии с принадлежностью озёр к провинциям Среднего Поволжья. Анализ проведён между зависимой переменной и всеми качественными и количественными признаками, имеющими не менее 400 измерений. Построено 4 модели, лучшая из них имела процент конкордации 92,1 и коэффициент D-Зомера 0,847. Предикторы, вошедшие в уравнение регрессии, представлены в таблице 4.

При сравнении стандартизованных коэффициентов выявлено, что наибольшее влияние на различие сравниваемых групп оказывают максимальная и средняя глубины в логарифмическом выражении. Таким образом, результаты регрессионного анализа подтверждают выводы, полученные при анализе результатов корреляции и линейной регрессии.

Заключение

Исследования показали, что в озёрах лесной зоны отмечалось большее число видов в пробе и более высокие количественные показатели зоопланктона по сравнению с озёрами лесостепной зоны. Величины этих показателей определяются комплексом факторов, важнейшими из которых являются морфометрические показатели озёр, содержание в воде минерального азота, кислорода, минерализация воды и ионы, её определяющие. Глубина водоёма может способствовать увеличению среднего числа видов в пробе или их снижению. С увеличением максимальной глубины снижаются количественные показатели зоопланктона. Так, в глубоководных озёрах они, как правило, ниже, чем в хорошо прогреваемых неглубоких озёрах. Высокая минерализация и высокое содержание биогенных элементов влияют на среднее число видов в пробе и количественные показатели зоопланктона, способствуют их снижению. Рост концентрации минерального азота и среднего РП отрицательно связан с численностью зоопланктона, что обусловлено возникновением негативных последствий, связанных с антропогенным эвтрофированием. Большое влияние на состав и

структуру сообществ зоопланктона в пределах ландшафтно-климатических зон оказывают местные условия, в том числе ионный состав воды и концентрация главных ионов, которые определяются не только принадлежностью к ландшафтно-географической зоне, но и преобладающим источником питания, а также степенью антропогенной трансформации водоёма.

Авторы выражают глубокую благодарность инженеру КФУ Л. Р. Павловой за помощь в проведении анализов воды, а также к. т. н. В. П. Леонову (Центр BIOSTATISTICA) за помощь в проведении статистических расчётов.

Литература

1. Иванова М.Б. Изучение воздействия абиотических факторов среды на развитие гидробионтов в озёрах и значение сравнительно-лимнологических исследований // Продукционно-гидробиологические исследования водных экосистем. Л.: Наука, 1987. С. 35–44.
2. Андроникова И.Н. Структурно-функциональная организация зоопланктона озёрных экосистем разных трофических типов. СПб.: Наука, 1996. 189 с.
3. Алимов А.Ф., Богатов В.В., Голубков С.М. Продукционная гидробиология. СПб: Наука, 2013. 339 с.
4. Post D.M., Pace M.L., Hairston N.G.Jr. Ecosystem size determines food-chain length in lakes // Nature. 2000. V. 405. P. 1047–1049. doi: 10.1038/35016565
5. Gyllström M., Hansson L.-A., Jeppesen E., García Criado F., Gross E., Irvine K., Kairesalo T., Kornijów R., Miracle M.R., Nykänen M., Nöges T., Romo S., Stephen D., Van Donk E., Moss B. The role of climate in shaping zooplankton communities of shallow lakes // Limnol. Oceanogr. 2005. V. 50. No. 6. P. 2008–2021. doi: 10.4319/lo.2005.50.6.2008
6. Alimov A.F. Biological diversity and the community structure of organisms // Inland Water Biology. 2010. V. 3. No. 3. P. 207–213. doi: 10.1134/S1995082910030016
7. Drago L., Panaïotis T., Irissou J.-O., Babin M., Biard T., Carlotti F., Coppola L., Guidi L., Hauss H., Karp-Boss L., Lombard F., McDonnell A.M.P., Picheral M., Rogge A., Waite A.M., Stemann L., Kiko R. Global distribution of zooplankton biomass estimated by *in situ* imaging and machine learning // Front. Mar. Sci. 2022. V. 9. Article No. 894372. doi: 10.3389/fmars.2022.894372
8. Derevenskaya O.Yu., Mingazova N.M. Communities of zooplankton in lakes in the course of their contamination and restoration // Hydrobiological Journal. 2000. V. 36. No. 1. P. 1–7. doi: 10.1615/HydrobJ.v36.i1.10
9. Alprol A.E., Heneash A.M.M., Soliman A.M., Ashour M., Alsanie W.F., Gaber A., Mansour A.T. Assessment of water quality, eutrophication, and zooplankton community in lake Burullus, Egypt // Diversity. 2021. V. 13. No. 6. P. 268–275. doi: 10.3390/d13060268

10. Rosińska J., Kowalczywska-Madura K., Kozak A., Romanowicz-Brzozowska W., Goldyn R. Were there any changes in zooplankton communities due to the limitation of restoration treatments? // *Limnol. Rev.* 2021. V. 21. No. 2. P. 91–104. doi: 10.2478/limre-2021-0009

11. Деревенская О.Ю. Сукцессии зоопланктона малых мелководных озёр после проведения мероприятий по экореабилитации // *Трансформация экосистем.* 2022. Т. 5. № 2. С. 74–85. doi: 10.23859/estr-220207

12. Лоскутова О.А., Кононова О.Н. Зообентос и зоопланктон предгорных озёр Приполярного Урала // *Теоретическая и прикладная экология.* 2022. № 2. С. 56–62. doi: 10.25750/1995-4301-2022-2-056-062

13. Озёра Среднего Поволжья / Отв. ред. И.Н. Сорочкин, Р.С. Петрова. Л.: Наука, 1976. 236 с.

14. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоёмах. Зоопланктон и его продукция / Ред. Г.Г. Винберг, Г.М. Лаврентьева, Ю.А. Барулин. Л.: ГосНИОРХ, 1982. 33 с.

15. Романенко В.Д., Оксийук О.П., Жукинский В.Н., Стольберг Ф.В., Лаврик В.И. Экологическая оценка воздействия гидротехнического строительства на водные объекты. Киев: Наукова думка, 1990. 256 с.

16. Ejsmont-Karabin J., Karabin A. The suitability of zooplankton as lake ecosystem indicators: Crustacean trophic state index // *Polish Journal of Ecology.* 2013. V. 61. No. 3. P. 561–573.

17. Derevenskaya O.Yu., Unkovskaya E.N., Kosova M.V. Indices of zooplankton in assessing the ecological state of lake Ilinskoe (Russia) // *The Turkish Online Journal of Design Art and Communication.* 2017. V. 7. P. 1787–1794. doi: 10.7456/1070DSE/161

References

1. Ivanova M.B. Study of the impact of abiotic environmental factors on the development of hydrobionts in lakes and the value of comparative limnological studies // *Production and hydrobiological studies of aquatic ecosystems: Collected papers.* Leningrad: Nauka, 1987. P. 35–44 (in Russian).

2. Andronikova I.N. Structural and functional organization of zooplankton of lake ecosystems of different trophic types. Sankt-Peterburg: Nauka, 1996. 189 p. (in Russian).

3. Alimov A.F., Bogatov V.V., Golubkov S.M. Production hydrobiology. Sankt-Peterburg: Nauka, 2013. 339 p. (in Russian).

4. Post D.M., Pace M.L., Hairston N.G.Jr. Ecosystem size determines food-chain length in lakes // *Nature.* 2000. V. 405. P. 1047–1049. doi: 10.1038/35016565

5. Gyllström M., Hansson L.-A., Jeppesen E., García Criado F., Gross E., Irvine K., Kairesalo T., Kornijów R., Miracle M.R., Nykänen M., Nöges T., Romo S., Stephen D., Van Donk E., Moss B. The role of climate in shaping zooplankton communities of shallow lakes // *Limnol.*

Oceanogr. 2005. V. 50. No. 6. P. 2008–2021. doi: 10.4319/lo.2005.50.6.2008

6. Alimov A.F. Biological diversity and the community structure of organisms // *Inland Water Biology.* 2010. V. 3. No. 3. P. 207–213. doi: 10.1134/S1995082910030016

7. Drago L., Panaïotis T., Irisson J.-O., Babin M., Biard T., Carlotti F., Coppola L., Guidi L., Hauss H., Karp-Boss L., Lombard F., McDonnell A.M.P., Picheral M., Rogge A., Waite A.M., Stemann L., Kiko R. Global distribution of zooplankton biomass estimated by *in situ* imaging and machine learning // *Front. Mar. Sci.* 2022. V. 9. Article No. 894372. doi: 10.3389/fmars.2022.894372

8. Derevenskaya O.Yu., Mingazova N.M. Communities of zooplankton in lakes in the course of their contamination and restoration // *Hydrobiological journal.* 2000. V. 36. No. 1. P. 1–7. doi: 10.1615/HydrobJ.v36.i1.10

9. Alprol A.E., Heneash A.M.M., Soliman A.M., Ashour M., Alsanie W.F., Gaber A., Mansour A.T. Assessment of water quality, eutrophication, and zooplankton community in lake Burullus, Egypt // *Diversity.* 2021. V. 13. No. 6. P. 268–275. doi: 10.3390/d13060268

10. Rosińska J., Kowalczywska-Madura K., Kozak A., Romanowicz-Brzozowska W., Goldyn R. Were there any changes in zooplankton communities due to the limitation of restoration treatments? // *Limnol. Rev.* 2021. V. 21. No. 2. P. 91–104. doi: 10.2478/limre-2021-0009

11. Derevenskaya O.Yu. Zooplankton of small shallow lakes after eco-rehabilitation activities // *Ecosystem Transformation.* 2022. V. 5. No. 2. P. 74–85 (in Russian). doi: 10.23859/estr-220207

12. Loskutova O.A., Kononova O.N. Zoobenthos and zooplankton of foothill lakes of the Subpolar Urals // *Theoretical and Applied Ecology.* 2022. No. 2. P. 56–62 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-2-056-062

13. Lakes of the Middle Volga Region / Eds. I.N. Sorokin, R.S. Petrova. Leningrad: Nauka, 1976. 236 p. (in Russian).

14. Guidelines for the collection and processing of materials in hydrobiological studies on freshwater bodies. Zooplankton and its products / Eds. G.G. Vinberg, G.M. Lavrenteva, Yu.A. Barulin. Leningrad: GosNIORKh, 1982. 33 p. (in Russian).

15. Romanenko V.D., Oksiyuk O.P., Zhukinskiy V.N., Stolberg F.V., Lavrik V.I. Ecological assessment of the impact of hydrotechnical construction on water bodies. Kiev: Naukova dumka, 1990. 256 p. (in Russian).

16. Ejsmont-Karabin J., Karabin A. The suitability of zooplankton as lake ecosystem indicators: Crustacean trophic state index // *Polish Journal of Ecology.* 2013. V. 61. No. 3. P. 561–573.

17. Derevenskaya O.Yu., Unkovskaya E.N., Kosova M.V. Indices of zooplankton in assessing the ecological state of lake Ilinskoe (Russia) // *Turkish Online Journal of Design Art and Communication.* 2017. V. 7. P. 1787–1794. doi: 10.7456/1070DSE/161

Стрессорное воздействие биоцидных метаболитов
актинобактерии *Streptomyces geldanamycininus* Z374
на цианобактерии *Microcystis aeruginosa*

© 2024. Т. Б. Зайцева, к. б. н., с. н. с., А. Д. Руссу, м. н. с.,
Н. Г. Медведева, д. т. н., г. н. с.,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр
Российской академии наук» (СПб ФИЦ РАН),
197110, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Корпусная, д. 18,
e-mail: zaytseva.62@list.ru

Исследованы механизмы стрессорного воздействия на цианобактерии *Microcystis aeruginosa* сырца биоцидных метаболитов Z374 (СБМ Z374), выделенного из клеток актинобактерий *Streptomyces geldanamycininus* Z374. Ингибирование роста *M. aeruginosa* под воздействием СБМ Z374 сопровождалось генерацией в клетках цианобактерии повышенных уровней пероксида водорода, усилением процессов окисления липидов клеточной мембраны и, как следствие, увеличением их проницаемости. В ответ на окислительный стресс, вызванный СБМ Z374, в клетках *M. aeruginosa* активизировались ферментативные (повышение активности супероксиддисмутазы и каталазы) и неферментативные (увеличение содержания восстановленного глутатиона) механизмы антиоксидантной защиты. Под влиянием СБМ Z374 зафиксировано нарушение фотосинтеза у *M. aeruginosa*: выявлены изменения в содержании фотосинтетических пигментов в клетках цианобактерий, снижение максимальной квантовой эффективности фотосистемы II и скорости электронного транспорта. Окислительный стресс и, как следствие, повреждение клеточных мембран и ингибирование фотосинтеза являются основными механизмами цианоцидного действия СБМ Z374 на *M. aeruginosa*.

Ключевые слова: сырец биоцидных метаболитов Z374, *Streptomyces geldanamycininus*, *Microcystis aeruginosa*, окислительный стресс, клеточная мембрана, фотосинтез.

Stress effect of crude biocide of actinobacteria
Streptomyces geldanamycininus Z374
on cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*

© 2024. Т. Б. Zaytseva ^{ORCID: 0000-0003-1617-0971}
А. Д. Russu ^{ORCID: 0000-0001-8163-9647}
Н. Г. Medvedeva ^{ORCID: 0000-0003-0588-8427}
St. Petersburg Federal Research Center
of the Russian Academy of Sciences (SPC RAS),
18, Korpusnaya St., Saint Petersburg, Russia, 197110,
e-mail: zaytseva.62@list.ru

Over the past decades, as a result of anthropogenic pollution and global warming, the frequency, intensity and geographical distribution of the mass development of microalgae and cyanobacteria in water bodies have significantly increased. The *Microcystis* species are responsible for most cases of the cyanobacterial blooms in freshwater bodies worldwide. *Microcystis aeruginosa* is the most commonly observed of them. In this work, we assessed the stress effect of isolated from actinobacteria *Streptomyces geldanamycininus* cyanocidal crude biocide Z374 (CB Z374) on the cyanobacteria *M. aeruginosa*. The results showed that CB Z374 significantly inhibited *M. aeruginosa* biomass. The CB Z374 half maximal effective concentration (EC_{50}) for *M. aeruginosa* after 96 hours of treatment was 5 mg/L. The growth of *M. aeruginosa* with CB Z374 is characterized by an increase in the duration of the lag-phase, a decrease in the specific growth rate and biomass yield compared to the control. CB Z374 caused oxidative stress in cyanobacteria cells, determined by the elevated levels of hydrogen peroxide (H_2O_2) and malondialdehyde (MDA) up to 1.6 times, as well as an increased permeability of *M. aeruginosa* cell membranes by 1.5 times. The levels of superoxide dismutase (SOD) and catalase (CAT) activities and reduced glutathione (GSH) content raised in response to oxidative stress.

M. aeruginosa growth inhibition was accompanied by a photosynthesis modification: the photosynthetic pigments phyco-biliproteins and carotenoids content increases by 2.3 and 1.6 times respectively and the chlorophyll *a* content decreases by 1.2 times. CB Z374 inhibited *M. aeruginosa* photosynthesis, which was expressed in a decline in the maximum quantum efficiency of photosystem II – F_v/F_m by 10% and a reduction in the electron transfer rate (ETR) by 18%. We assume that oxidative stress and, as a result, cell membranes damage and photosynthesis inhibition are the main mechanisms of the cyanocidal action of CB Z374 on *M. aeruginosa*.

Keywords: crude biocide Z374, *Streptomyces geldanamycininus*, *Microcystis aeruginosa*, oxidative stress, cell membrane, photosynthesis.

За последние десятилетия в результате антропогенного загрязнения водоёмов и глобального потепления значительно возросли частота, интенсивность и географическое распространение «цветения» воды – массового развития микроводорослей и цианобактерий (ЦБ) [1].

К числу основных возбудителей цианобактериального «цветения» воды в пресноводных водоёмах относятся ЦБ р. *Microcystis*, среди которых наиболее часто встречающимися являются штаммы *Microcystis aeruginosa* [2]. Массовое развитие *M. aeruginosa* вызывает ряд экологических проблем, среди которых наибольшей является синтез и экскреция в водные экосистемы гепатотоксичных цианотоксинов – микроцистинов, приводящих к изменениям в биоразнообразии фитопланктонных сообществ, негативно влияющих на представителей более высоких трофических уровней, приводящих к массовой гибели диких животных, интоксикации домашнего скота, отравлению людей [1]. Кроме того, массовое развитие ЦБ затрудняет проведение водоподготовки, особенно процессов коагуляции и фильтрации [3].

Для контроля цианобактериальных цветений применяются различные химические и физические методы, однако наиболее экологически безопасной стратегией контроля являются биологические методы – использование природных соединений, продуцируемых и экскретируемых высшими растениями, макрофитами и микроорганизмами, в том числе, представителями р. *Streptomyces* [4].

Актинобактерии р. *Streptomyces* продуцируют различные биологически активные вещества: антибиотики, ферменты, органические кислоты, аминокислоты, пептиды, терпеноиды и др., в том числе обладающие биоцидным действием в отношении ЦБ [5]. Выявление конкретных механизмов воздействия микробных метаболитов на ЦБ, приводящих к ингибированию роста и/или лизису их клеток, обеспечивает экологическую ин-формацию для более широкого применения цианоцидных микроорганизмов и их метаболитов для контроля массового развития ЦБ.

Ранее показано, что микробные метаболиты *Streptomyces geldanamycininus* Z374 обладают цианоцидной активностью в отношении ЦБ, эффективно подавляя их рост и вызывая снижение содержания микроцистинов, образующихся токсичными штаммами *M. aeruginosa* CALU 973 и *Planktothrix agardhii* CALU 1113, в клетках ЦБ и в среде культивирования. Предварительно установлено, что в состав сырца биоцидных метаболитов (СБМ Z374), входят, как минимум, 2 соединения, одно из которых имеет гептаеновую структуру [6].

Целью работы было изучение механизмов воздействия сырца биоцидных метаболитов *S. geldanamycininus* Z374 на цианобактерию *M. aeruginosa* CALU 972.

Объекты и методы исследования

В качестве тест-объекта использовали ЦБ *Microcystis aeruginosa* Kütz. (CALU 972) из Ресурсного центра «Культивирование микроорганизмов» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета (Россия).

Культивирование почвенной актинобактерии *Streptomyces geldanamycininus* Z374, выделение из клеток сырца биоцидных метаболитов Z374 проводили по методикам, представленным ранее [6, 7].

Культивирование *M. aeruginosa* как в контрольных вариантах, так и в вариантах, содержащих СБМ Z374, проводили на среде BG11 [8] в статических условиях при температуре 25 ± 2 °C и освещённости 1000 лк, при световом режиме свет: темнота – 12 ч : 12 ч. В качестве посевного материала использовали культуру логарифмической фазы роста, выращенную в указанных выше условиях. Сырец биоцидных метаболитов Z374 вносили в среду в виде растворов в диметилсульфоксиде (ДМСО), создавая его концентрации в среде 1–6 мг/л. Содержание ДМСО во всех вариантах, включая контрольные, составляло 0,02 об.%. Продолжительность культивирования – 7 сут. Рост ЦБ контролировали по сухой массе (с.м.).

Удельную скорость роста ЦБ (μ , сут⁻¹) в фазе логарифмического роста рассчитывали по формуле 1:

$$\mu = \frac{\ln(m_{t1}) - \ln(m_{t2})}{t2 - t1}, \quad (1)$$

где m_{t1} и m_{t2} – сухая биомасса ЦБ в моменты времени $t1$ и $t2$ (сут) [9]. Концентрацию СБМ Z374, вызывающую 50%-е ингибирование биомассы (EC_{50}), рассчитывали, используя линейный регрессионный анализ [9].

Спектрофотометрическое определение содержания пероксида водорода (H_2O_2) в клетках ЦБ проводили после реакции взаимодействия с KI на спектрофотометре Genesys 10uv scanning (“ThermoSpectronic”, США) при 390 нм [10]. Количество H_2O_2 определяли по калибровочной кривой и выражали в мМ/г с.м. Содержание малонового диальдегида (МДА) определяли спектрофотометрически по количеству продукта его реакции с тиобарбитуровой кислотой [11] и выражали в мМ/г с.м.

Уровень проницаемости клеточных оболочек ЦБ выявляли по «утечке» из клеток метаболитов, имеющих полосы поглощения в ультрафиолетовой области (220–350 нм) [12], используя спектрофотометр Genesys 10 UV Scanning, и выражали в усл. ед./мг с.м.

Каталазную активность (КАТ), общую активность супероксиддисмутазы (СОД) и содержание восстановленного глутатиона (ГЛУ) определяли спектрофотометрически

по методикам, представленным ранее [13]. Активность КАТ и СОД представляли в условных единицах на 1 мг с. м. Концентрацию ГЛУ определяли по калибровочной кривой и выражали в мкг/мг с. м.

Содержание фотосинтетических пигментов (ФСП) хлорофилла *a* (Хл *a*), каротиноидов (КАР) и фикобилипротеинов (ФБП) в клетках ЦБ определяли по оптической плотности характерных полос поглощения на спектрофотометре Genesys 10uv scanning по методикам, описанным ранее [14]. Концентрацию ФБП представляли как сумму концентраций фикоцианина, аллофикоцианина и фикоэритрина.

Параметры фотосинтетической активности *M. aeruginosa* – максимальную квантовую эффективность фотосистемы II (ФС II) и скорость электронного транспорта электронов (ETR) – определяли по методу световых кривых после 96 ч культивирования с использованием импульсного спектрофлуориметра РАМ 2500 (WALZ, Германия) по методике, представленной ранее [15]. Максимальную квантовую эффективность ФС II, F_v/F_m' , рассчитывали по формуле 2:

$$\frac{F_v}{F_m} = \frac{F_m - F_0}{F_m}, \quad (2)$$

где F_m и F_0 – максимальная (F_m) и начальная (F_0) флуоресценции образцов после адаптации к темноте [16].

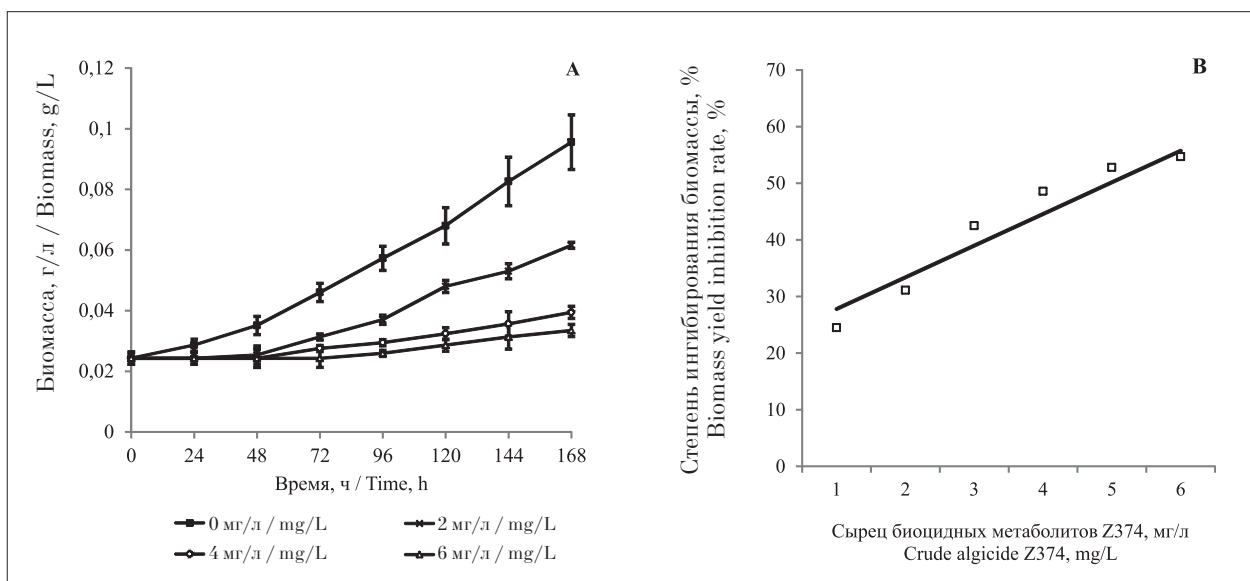


Рис. 1. Цианоцидная активность сырья биоцидных метаболитов Z374. Влияние СБМ на рост *M. aeruginosa* (А). Зависимость степени ингибирования роста *M. aeruginosa* от концентрации СБМ после 96 ч, % (В) / **Fig. 1.** The cyanocidal activity of crude biocide Z374 (CB). The CB effect on *M. aeruginosa* growth (A). The dependence of the biomass yield inhibition rate of *M. aeruginosa* on the concentration of CB after 96 h, % (B)

Статистическую обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения PAST 4.x software (<http://folk.vio.no/ohammer/past>). Статистическую значимость различий между контрольным вариантом и вариантами, содержащими СБМ Z374, определяли с использованием критерия Tukey's. Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$. В таблицах и на рисунках полученные данные представлены в виде средней арифметической величины со стандартным отклонением ($M \pm SD$) трёх независимых повторов ($n = 3$).

Результаты и обсуждение

Сырец бицидных метаболитов, выделенный из клеток почвенной актинобактерий *S. geldanamycininus* Z374, обладает антагонистическими свойствами в отношении ЦБ – возбудителей «цветения» воды [6].

Рост *M. aeruginosa* CALU 972 в присутствии СБМ в концентрациях ≥ 2 мг/л характеризуется статистически значимым увеличением продолжительности лаг-фазы, снижением удельной скорости роста ЦБ и выхода биомассы по сравнению с контрольным вариантом (рис. 1А, табл. 1). Например, при содержании СБМ в среде – 6 мг/л наблюдалось удлинение лаг-фазы в 3,4 раза, снижение удельной скорости роста и выхода биомассы – в 3,7 и 2,9 раза соответственно по сравнению с контролем.

Следует отметить, что между содержанием СБМ Z374 в среде и степенью ингибирования роста *M. aeruginosa* существует прямая линейная связь (коэффициент корреляции 0,963) (рис. 1В). Высокое значение коэффициента детерминации 0,927 указывает на адекватность полученной линейной модели. Уравнение линейной регрессии степени ингибирования выхода биомассы ЦБ от концентрации СБМ имеет вид:

$$Y = 5,6 X + 2,2 \quad (3)$$

где Y – степень ингибирования роста *M. aeruginosa* (%), X – содержание СБМ Z374 (мг/л). На основании уравнения 3 рассчитана концентрация, при которой выход биомассы *M. aeruginosa* после 96 ч культивирования подавлялся на 50% (EC_{50}) – 5,0 мг/л.

Известно, что у фотосинтезирующих микроорганизмов, в том числе у ЦБ, в качестве побочных продуктов фотосинтеза образуются активные формы кислорода (АФК), оказывающие токсическое действие при их накоплении в клетках. Являясь мощными окислителями, АФК высокотоксичны для клеток и вызывают окислительную модификацию различных клеточных структур, изменяя их функции [17]. Несмотря на то, что все АФК участвуют в регуляции окислительно-восстановительного потенциала клеток, именно H_2O_2 позиционируют как центральную редокс-сигнальную молекулу [18]. Основной мишенью для АФК являются липиды – ключевые компоненты клеточных мембран. Известно, что в результате перекисного окисления липидов образуется широкий спектр полиненасыщенных цитотоксических продуктов, в том числе МДА, используемый в качестве индикатора образования свободных радикалов и перекисного окисления липидов [17].

Нами выявлено, что СБМ Z374 вызывал значительное увеличение клеточной генерации H_2O_2 и экспрессии перекисного окисления липидов в клетках *M. aeruginosa* в процессе культивирования. Так, под воздействием СБМ Z374 содержание H_2O_2 и МДА – основных биомаркеров окислительного стресса в клетках – возрастало на 40–60% ($p < 0,05$) по сравнению с контрольным вариантом, что свидетельствует о развитии окислительного стресса (табл. 2).

Защита микроорганизмов от окислительного стресса осуществляется в результате акти-

Таблица 1 / Table 1
Влияние сырца бицидных метаболитов Z374 на параметры роста цианобактерий *M. aeruginosa*
Effect of crude biocide Z374 on the *M. aeruginosa* growth paramet

Сырце бицидных метаболитов Z374, мг/л Crude biocide Z374, mg/L	Длительность лаг-фазы, сут Lag phase duration, d	Удельная скорость роста μ , сут ⁻¹ Specific growth rate μ , d ⁻¹	Выход биомассы (168 ч), г/л Biomass yield (168 h), g/L
0	2,1 ± 0,2	0,13 ± 0,01	0,096 ± 0,009
2	4,2 ± 0,1***	0,09 ± 0,01*	0,062 ± 0,001*
4	6,1 ± 0,1***	0,046 ± 0,003***	0,039 ± 0,002**
6	7,1 ± 0,3***	0,035 ± 0,003***	0,033 ± 0,002**

Примечание: различия с контролем достоверны: * при $p < 0,05$, ** при $p < 0,01$, *** при $p < 0,001$.
Note: differences with control are significant at $p < 0,05$, ** at $p < 0,01$, *** at $p < 0,001$.

Таблица 2 / Table 2

Влияние сырца биоцидных метаболитов Z374 (5 мг/л) на содержание H₂O₂, МДА, ГЛУ, активность СОД и КАТ и проницаемость клеток *M. aeruginosa* / Effect of crude biocide Z374 (5 mg/L) on the H₂O₂, MDA, GLU content, and SOD and CAT activities and permeability of *M. aeruginosa* cells

Время, ч Time, h	СБМ Z374, мг/л CB Z374, mg/L	H ₂ O ₂ , мМ/г с.м. H ₂ O ₂ , mM/g dw	МДА, мМ/г с.м. MDA, mM/g dw	СОД, усл. ед./мг с.м. SOD, U/mg dw	КАТ, усл. ед./мг с.м. CAT, U/mg dw	ГЛУ, мг/г с.м. GLU, mg/g dw	УФ-поглощающие метаболиты, усл.ед./мг с.м. UV-absorbing metabolites, U/mg dw
96	0	164,7±8,4	2,7±0,4	27,1±1,9	69,1±13,1	5,47±0,17	54,7±0,7
	5	268,1±60,8*	4,4±0,2**	37,8±2,5**	69±2	6,33±0,29*	63,2±2,1*
168	0	137,2±18,6	2,2±0,2	17,3±2,3	38,6±2,1	2,92±0,28	48,5±2,3
	5	191,9±24,1*	3,1±0,2**	22,2±0,4*	58,2±6,9**	4,5±0,4**	74,5±2,1**

Примечание: расшифровка сокращений дана в тексте.
Note: the abbreviations are deciphered in the text.

вазии ферментативных и неферментативных механизмов антиоксидантной защиты [17]. Супероксиддисмутаза – наиболее эффективный внутриклеточный ферментативный антиоксидант всех аэробных организмов и всех субклеточных компартментов, подверженных АФК-индуцированному окислительному стрессу, катализирует дисмутацию супероксидных радикалов (O₂⁻) в H₂O₂ и O₂ и является «первой линией» защиты клеток от разрушительного воздействия АФК. Каталаза, разлагая H₂O₂ до H₂O и O₂, обеспечивает клетку энергически высокоэффективным механизмом удаления пероксида водорода. Среди неферментативных антиоксидантов ГЛУ является одним из важнейших метаболитов в системе защиты от абиотических стрессов, в том числе окислительных, действуя как поглотитель АФК [17].

В ответ на токсическое воздействие СБМ Z374 у *M. aeruginosa* зафиксировано увеличение активности антиоксидантных ферментов КАТ и СОД и содержания неферментативного антиоксиданта ГЛУ. Так, активность СОД под влиянием СБМ превышала контрольную на 30–40% ($p < 0,05$) на протяжении процесса культивирования. Активность каталазы после 96 ч была на уровне контрольной, в то время как через 168 ч превышала её на 50% ($p < 0,05$). Содержание ГЛУ в варианте с СБМ Z374 возросло до 1,5 раз ($p < 0,05$) по сравнению с контрольным уровнем (табл. 2).

Аналогичный механизм воздействия на *M. aeruginosa*, а именно индукция окислительного стресса, ранее был выявлен при исследовании цианоцидных свойств метаболитов, образуемых другими актинобактериями р. *Streptomyces*: трипептида сапонина, мети-

лового эфира нанаомицина А, алкалоидов триптамина и триптолина и др. [5, 19, 20].

Известно, что АФК и, как следствие, перекисное окисление мембранных липидов могут приводить к разбалансировке клеточного метаболизма, нарушению биохимических реакций, повреждению структуры и функций мембран, способствовать истончению мембран и повышению мембранной проницаемости [21].

Сырца биоцидных метаболитов существенно влиял на проницаемость клеток *M. aeruginosa*, способствуя увеличению выхода из клеток УФ-поглощающих метаболитов – маркера проницаемости мембран на 20 и 50% после 96 и 168 ч соответственно по сравнению с контролем (табл. 2), что является следствием окислительного стресса и одной из составляющих цианоцидного действия СБМ Z374.

Как известно, АФК вызывают изменения активности фотосинтетической системы ЦБ [22]. Адаптивные изменения метаболизма *M. aeruginosa* под влиянием СБМ Z374 приводили к существенным сдвигам в содержании ФСП в клетках ЦБ (табл. 3). Так, после 96 ч культивирования в присутствии СБМ отмечено повышение содержания в клетках ФСП, обладающих антиоксидантной активностью – ФБП и КАР [23] в 2,3 и 1,6 раза соответственно (табл. 3).

Следует отметить, что при этом нами было выявлено снижение в 1,2 раза по сравнению с контролем ($p < 0,05$) содержания Хл а – основного ФСП водорослей и ЦБ, играющего ключевую роль во всех аспектах первичного фотосинтеза, включая поглощение, конверсию и передачу энергии света, содержание которого является показателем, отражающим фотосинтетический потенциал клеток [16] (табл. 3). Предполагается, что одной из при-

Таблица 3 / Table 3

Влияние сырца биоцидных метаболитов Z374 на содержание фотосинтетических пигментов в клетках *M. aeruginosa* / Effect of the crude biocide Z374 on photosynthetic pigments content in *M. aeruginosa* cells

Время, ч Time, h	СБМ Z374, мг/л CB Z374, mg/L	КАР, мг/г с.м. Car, mg/g dw	ФБП, мг/г с.м. PBP, mg/g dw	Хл <i>a</i> , мг/г с.м. Chl <i>a</i> , mg/g dw
96	0	2,64± 0,03	0,125±0,011	15,04±0,95
	5	4,1±0,3**	0,285±0,017*	12,52±0,43*

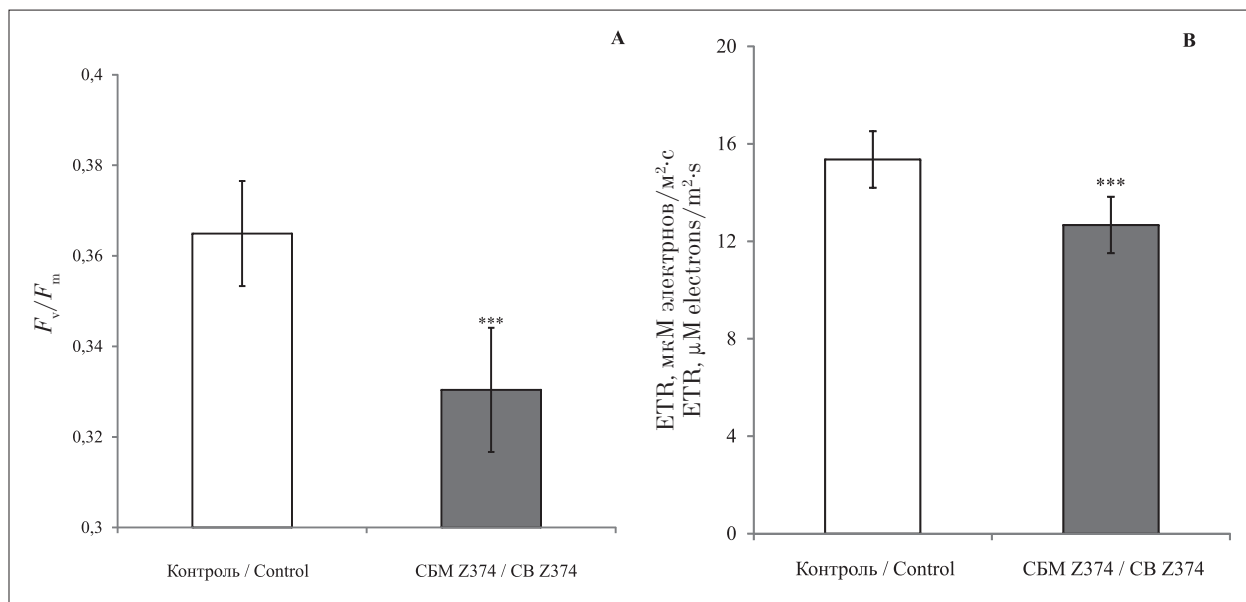


Рис. 2. Влияние сырца биоцидных метаболитов Z374 (5 мг/л) на параметры фотосинтетической активности *M. aeruginosa*: А – F_v/F_m , В – ETR
Fig. 2. Effect of the crude biocide Z374 (5 mg/L) on photosynthetic activity parameters of *M. aeruginosa*: A – F_v/F_m , B – ETR

чин снижения содержания Хл *a* в клетках ЦБ является накопление внутриклеточных АФК, способных привести к повреждению клеточной структуры и блокированию синтеза хлорофилла [20].

Известно, что важнейшими показателями реакции фотосинтетической системы на стрессорные условия являются параметры флуоресценции хлорофилла: максимальная квантовая эффективность ФС II – F_v/F_m , и скорость электронного транспорта – ETR [24].

В данном исследовании выявлено, что после 96 ч под воздействием СБМ Z374 происходит снижение уровней F_v/F_m и ETR на 10% и 18% ($p < 0,001$) по сравнению с контрольным вариантом (рис. 2).

Снижение уровней F_v/F_m и ETR под действием СБМ отражает ингибирование фотосинтетической активности ЦБ и процесса переноса электронов [25].

Заключение

Массовое развитие цианобактерий в водоёмах в настоящее время является одной из

глобальных экологических проблем. Поиск микроорганизмов и/или природных биологических соединений с цианоцидной активностью является актуальной задачей для исследователей и представляет собой наиболее экологичный подход к решению проблемы «цветения» воды.

Сырца биоцидных метаболитов, выделенный из клеток актинобактерии *S. geldanamyacininus* Z374, продемонстрировал высокую цианоцидную активность в отношении *M. aeruginosa* CALU 972. Первичным механизмом антагонистического действия СБС Z374 на *M. aeruginosa* является индукция окислительного стресса, который приводит к таким вторичным эффектам, как повреждение клеточных мембран и ингибирование активности фотосинтетической системы.

Представленные результаты показывают, что цианоцидные соединения микробного происхождения, в том числе СБМ Z374, могут быть экологически безопасной альтернативой синтетическим биоцидам в борьбе с массовым развитием ЦБ в водных экосистемах. Знание структуры цианоцидных метаболитов и меха-

низмов их влияния на ЦБ даёт информацию для направленного поиска и применения микроорганизмов и их метаболитов для борьбы с «цветением» воды.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122041100086-5).

Авторы выражают благодарность кандидату физико-математических наук Н.Ю. Григорьевой за проведение спектрофлуориметрических исследований в Ресурсном центре «Развитие молекулярных и клеточных технологий» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета (Россия).

Литература

1. Sivarajah B., Simmatis B., Favot E.J., Palmer M.J., Smol J.P. Eutrophication and climatic changes lead to unprecedented cyanobacterial blooms in a Canadian sub-Arctic landscape // *Harmful Algae*. 2021. V. 105. Article No. 102036. doi: 10.1016/j.hal.2021.102036
2. Kim M., Shin B., Lee J., Park H.Y., Park W. Culture-independent and culture dependent analyses of the bacterial community in the phycosphere of cyanobloom-forming *Microcystis aeruginosa* // *Scientific Reports*. 2019. V. 9. No. 1. Article No. 20416. doi: 10.1038/s41598-019-56882-1
3. Bae H.K. Effects of different cell states of *Microcystis aeruginosa* on coagulation process // *Environmental Engineering Research*. 2021. V. 26. No. 3. Article No. 200138. doi: 10.4491/eer.2020.138
4. Gallardo-Rodríguez J.J., Astuya-Villalón A., Llanos-Rivera A., Avello-Fontalba V., Ulloa-Jofré V. A critical review on control methods for harmful algal blooms // *Reviews in Aquaculture*. 2018. V. 11. No. 3. P. 661–684. doi: 10.1111/raq.12251
5. Luo J., Wang Y., Tang S., Liang J., Lin W., Luo L. Isolation and identification of algicidal compound from *Streptomyces* and algicidal mechanism to *Microcystis aeruginosa* // *PLoS ONE*. 2013. V. 8. No. 10. Article No. e76444. doi: 10.1371/journal.pone.0076444
6. Зайцева Т.Б., Сафронова В.И., Медведева Н.Г. *Streptomyces geldanamycininus* Z374 – новый штамм с биоцидной активностью в отношении цианобактерий // *Теоретическая и прикладная экология*. 2022. № 1. С. 159–166. doi: 10.25750/1995-4301-2022-1-159-166
7. Kuzikova I.L., Sukharevich V.I., Shenin Yu.D., Medvedeva N.G. Biological abilities and identification of the polyene antifungal antibiotic perspective for protection from fungi biodeterioration // *Biology Bulletin*. 2010. V. 37. No. 2. P. 193–202. doi: 10.1134/S1062359010020159
8. Rippka R., Deruelles J., Waterbury J.B., Herdman M., Stanier R.Y. Genetic assignments, strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria // *Journal of General Microbiology*. 1979. V. 111. P. 1–61. doi: 10.1099/00221287-111-1-1
9. Liu Y., Li F., Huang Q. Allelopathic effects of gallic acid from *Aegiceras corniculatum* on *Cyclotella caspia* // *Journal of Environmental Sciences*. 2013. V. 25. No. 4. P. 776–784. doi: 10.1016/S1001-0742(12)60112-0
10. Alexieva V., Sergiev I., Mapelli S., Karanov E. The effect of drought and ultraviolet radiation on growth and stress markers in pea and wheat // *Plant, Cell and Environment*. 2001. V. 24. No. 12. P. 1337–1344. doi: 10.1046/j.1365-3040.2001.00778.x
11. Zutshi S., Bano F., Ningthoujam M., Habib K., Fatma T. Metabolic adaptation to arsenic-induced oxidative stress in *Hapalosiphon fontinalis*-339 // *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2014. V. 3. No. 2. P. 9386–9394.
12. Fenderson B.A., Eddy E.M., Hakomori S. Glycoconjugate expression during embryogenesis and its biological significance // *Bioessays*. 1990. V. 12. No. 4. P. 173–179. doi: 10.1002/bies.950120406.
13. Zaytseva T.B., Medvedeva N.G. Molecular mechanisms of the response to 4-tert-octylphenol-induced stress in a cyanobacterium *Planktothrix agardhii* // *Microbiology*. 2019. V. 88. No. 4. P. 416–422. doi: 10.1134/S0026261719040143
14. Medvedeva N., Zaytseva T., Kuzikova I. Cellular responses and bioremoval of nonylphenol by the bloom-forming cyanobacterium *Planktothrix agardhii* 1113 // *Journal of Marine Systems*. 2017. V. 171. P. 120–128. doi: 10.1016/j.jmarsys.2017.01.009
15. Grigoryeva N.Yu., Chistyakova L.V., Liss A.A. Spectroscopic techniques for estimation of physiological state of blue-green algae after weak external action // *Oceanology*. 2018. V. 58. No. 6. P. 923–931. doi: 10.1134/s0001437018060061
16. Wang M., Zhang Y., Guo P. Effect of florfenicol and thiamphenicol exposure on the photosynthesis and antioxidant system of *Microcystis flos-aquae* // *Aquatic Toxicology*. 2017. V. 186. P. 67–76. doi: 10.1016/j.aquatox.2017.02.022
17. Rezayian M., Niknam V., Ebrahimzadeh H. Oxidative damage and antioxidative system in algae // *Toxicology Reports*. 2019. V. 6. P. 1309–1313. doi: 10.1016/j.toxrep.2019.10.001
18. Sies H. Hydrogen peroxide as a central redox signaling molecule in physiological oxidative stress: Oxidative eustress // *Redox Biology*. 2017. V. 11. P. 613–619. doi: 10.1016/j.redox.2016.12.035
19. Feng Y., Chang X., Zhao L., Li X., Li W., Jiang Y. Nanaomycin A methyl ester, an actinomycete metabolite: Algicidal activity and the physiological response of *Microcystis aeruginosa* // *Ecological Engineering*. 2013. V. 53. P. 306–312. doi: 10.1016/j.ecoleng.2012.12.066
20. Zhang B.-H., Ding Z.-G., Li H.-Q., Mou X.-Z., Zhang Y.-Q., Yang J.-Y., Zhou E.-M., Li W.-J. Algicidal activity of *Streptomyces eurocidicus* JXJ-0089 metabolites and their effects on *Microcystis* physiology // *Applied*

and Environmental Microbiology. 2016. V. 82. No. 17. P. 5132–5143. doi: 10.1128/aem.01198-16

21. Luo Y., Yang Y., Hou W., Fu J. Novel algicides against bloom-forming cyanobacteria from allelochemicals: design, synthesis, bioassay, and 3D-QSAR study // Biology (Basel). 2021. V. 10. No. 11. Article No. 1145. doi: 10.3390/biology10111145

22. Menezes I., Maxwell-McQueeney D., Capelo-Neto J., Pestana C.J., Edwards C., Lawton L.A. Oxidative stress in the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* PCC 7813: comparison of different analytical cell stress detection assays // Chemosphere. 2021. V. 269. Article No. 128766. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.12

23. López-Hernández J.F., García-Alamilla P., Palma-Ramírez D., Álvarez-González C.A., Paredes-Rojas J.C., Márquez-Rocha F.J. Continuous microalgal cultivation for antioxidants production // Molecules. 2020. V. 25. No. 18. Article No. 4171. doi: 10.3390/molecules25184171

24. Yang M., Wang X. Interactions between *Microcystis aeruginosa* and coexisting bisphenol A at different nitrogen levels // Journal of Hazardous Materials. 2019. V. 369. P. 132–141. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.030

25. Wei P., Ma H., Fu H., Xu Z., Qu X. Efficient inhibition of cyanobacteria *M. aeruginosa* growth using commercial food-grade fumaric acid // Chemosphere. 2022. V. 301. Article No. 134659. doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134659

References

1. Sivarajah B., Simmatis B., Favot E.J., Palmer M.J., Smol J.P. Eutrophication and climatic changes lead to unprecedented cyanobacterial blooms in a Canadian sub-Arctic landscape // Harmful Algae. 2021. V. 105. Article No. 102036. doi: 10.1016/j.hal.2021.102036

2. Kim M., Shin B., Lee J., Park H.Y., Park W. Culture-independent and culture dependent analyses of the bacterial community in the phycosphere of cyanobloom-forming *Microcystis aeruginosa* // Scientific Reports. 2019. V. 9. No. 1. Article No. 20416. doi: 10.1038/s41598-019-56882-1

3. Bae H.K. Effects of different cell states of *Microcystis aeruginosa* on coagulation process // Environmental Engineering Research. 2021. V. 26. No. 3. Article No. 200138. doi: 10.4491/eer.2020.138

4. Gallardo-Rodríguez J.J., Astuya-Villalón A., Llanos-Rivera A., Avello-Fontalba V., Ulloa-Jofré V. A critical review on control methods for harmful algal blooms // Reviews in Aquaculture. 2018. V. 11. No. 3. P. 661–684. doi: 10.1111/raq.12251

5. Luo J., Wang Y., Tang S., Liang J., Lin W., Luo L. Isolation and identification of algicidal compound from *Streptomyces* and algicidal mechanism to *Microcystis aeruginosa* // PLoS ONE. 2013. V. 8. No. 10. Article No. e76444. doi: 10.1371/journal.pone.0076444

6. Zaytseva T.B., Safronova V.I., Medvedeva N.G. *Streptomyces geldanamycininus* Z374 – a novel strain with

biocidal activity against cyanobacteria // Theoretical and Applied Ecology. 2022. No. 1. P. 159–166 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-1-159-166

7. Kuzikova I.L., Sukharevich V.I., Shenin Yu.D., Medvedeva N.G. Biological abilities and identification of the polyene antifungal antibiotic perspective for protection from fungi biodeterioration // Biology Bulletin. 2010. V. 37. No. 2. P. 193–202. doi: 10.1134/S1062359010020159

8. Rippka R., Deruelles J., Waterbury J.B., Herdman M., Stanier R.Y. Genetic assignments, strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria // Journal of General Microbiology. 1979. V. 111. No. 1. P. 1–61. doi: 10.1099/00221287-111-1-1

9. Liu Y., Li F., Huang Q. Allelopathic effects of gallic acid from *Aegiceras corniculatum* on *Cyclotella caspia* // Journal of Environmental Sciences. 2013. V. 25. No. 4. P. 776–784. doi: 10.1016/S1001-0742(12)60112-0

10. Alexieva V., Sergiev I., Mapelli S., Karanov E. The effect of drought and ultraviolet radiation on growth and stress markers in pea and wheat // Plant, Cell and Environment. 2001. V. 24. No. 12. P. 1337–1344. doi: 10.1046/j.1365-3040.2001.00778.x

11. Zutshi S., Bano F., Ningthoujam M., Habib K., Fatma T. Metabolic adaptation to arsenic-induced oxidative stress in *Hapalosiphon fontinalis*-339 // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. 2014. V. 3. No. 2. P. 9386–9394.

12. Fenderson B.A., Eddy E.M., Hakomori S. Glycoconjugate expression during embryogenesis and its biological significance // Bioassays. 1990. V. 12. No. 4. P. 173–179. doi: 10.1002/bies.950120406.

13. Zaytseva T.B., Medvedeva N.G. Molecular mechanisms of the response to 4-tert-octylphenol-induced stress in a cyanobacterium *Planktothrix agardhii* // Microbiology. 2019. V. 88. No. 4. P. 416–422. doi: 10.1134/S0026261719040143

14. Medvedeva N., Zaytseva T., Kuzikova I. Cellular responses and bioremoval of nonylphenol by the bloom-forming cyanobacterium *Planktothrix agardhii* 1113 // Journal of Marine Systems. 2017. V. 171. P. 120–128. doi: 10.1016/j.jmarsys.2017.01.009

15. Grigoryeva N.Yu., Chistyakova L.V., Liss A.A. Spectroscopic techniques for estimation of physiological state of blue-green algae after weak external action // Oceanology. 2018. V. 58. No. 6. P. 923–931. doi: 10.1134/S0001437018060061

16. Wang M., Zhang Y., Guo P. Effect of florfenicol and thiamphenicol exposure on the photosynthesis and antioxidant system of *Microcystis flos-aquae* // Aquatic Toxicology. 2017. V. 186. P. 67–76. doi: 10.1016/j.aquatox.2017.02.022

17. Rezayian M., Niknam V., Ebrahimzadeh H. Oxidative damage and antioxidative system in algae // Toxicology Reports. 2019. V. 6. P. 1309–1313. doi: 10.1016/j.toxrep.2019.10.001

18. Sies H. Hydrogen peroxide as a central redox signaling molecule in physiological oxidative stress:

Oxidative eustress // *Redox Biology*. 2017. V. 11. P. 613–619. doi: 10.1016/j.redox.2016.12.035

19. Feng Y., Chang X., Zhao L., Li X., Li W., Jiang Y. Nanaomycin A methyl ester, an actinomycete metabolite: Algicidal activity and the physiological response of *Microcystis aeruginosa* // *Ecological Engineering*. 2013. V. 53. P. 306–312. doi: 10.1016/j.ecoleng.2012.12.066

20. Zhang B.-H., Ding Z.-G., Li H.-Q., Mou X.-Z., Zhang Y.-Q., Yang J.-Y., Zhou E.-M., Li W.-J. Algicidal activity of *Streptomyces eurocidicus* JXJ-0089 metabolites and their effects on *Microcystis* physiology // *Applied and Environmental Microbiology*. 2016. V. 82. No. 17. P. 5132–5143. doi: 10.1128/aem.01198-16

21. Luo Y., Yang Y., Hou W., Fu J. Novel algicides against bloom-forming cyanobacteria from allelochemicals: design, synthesis, bioassay, and 3D-QSAR study // *Biology (Basel)*. 2021. V. 10. No. 11. Article No. 1145. doi: 10.3390/biology10111145

22. Menezes I., Maxwell-McQueeney D., Capelo-Neto J., Pestana C.J., Edwards C., Lawton L.A. Oxidative stress in the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* PCC 7813: comparison of different analytical cell stress detection assays // *Chemosphere*. 2021. V. 269. Article No. 128766. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.12

23. López-Hernández J.F., García-Alamilla P., Palma-Ramírez D., Álvarez-González C.A., Paredes-Rojas J.C., Márquez-Rocha F.J. Continuous microalgal cultivation for antioxidants production // *Molecules*. 2020. V. 25. No. 18. Article No. 4171. doi: 10.3390/molecules25184171

24. Yang M., Wang X. Interactions between *Microcystis aeruginosa* and coexisting bisphenol A at different nitrogen levels // *Journal of Hazardous Materials*. 2019. V. 369. P. 132–141. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.030

25. Wei P., Ma H., Fu H., Xu Z., Qu X. Efficient inhibition of cyanobacteria *M. aeruginosa* growth using commercial food-grade fumaric acid // *Chemosphere*. 2022. V. 301. Article No. 134659. doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134659

Cyanobacteria and Algae in the Karlamanskaya Cave (Bashkortostan Republic, Russia)

© 2024. M. Yu. Sharipova ORCID: 0000-0003-0907-5984*
I. E. Dubovik ORCID: 0000-0002-0832-6983*
Ufa University of Science and Technology,
32, Zaki Validi St., Ufa, Russia, 450076,
e-mail: Sharipovamy@mail.ru

The article presents data on the composition and structure of cyanobacterial-algal cenoses of various habitats of the Karlamanskaya Cave. The study identified 46 species and intraspecific taxa of cyanobacteria and algae belonging to 5 divisions (Cyanobacteria – 17 species and intraspecific taxa, Bacillariophyta – 12 species and intraspecific taxa, Chlorophyta – 14 species, Charophyta – 1 species, Ochrophyta – 2 species), 7 classes, 16 order, 28 families and 36 genera. *Leptolyngbya boryana* (Gom.) Anagn. et Kom., *Oscillatoria rupicola* (Hansgirg) Hansgirg ex Forti, *Luticola mutica* (Kütz.) Mann, *Mychonastes homosphaera* (Skuja) Kalina et Punc., *Chlorella vulgaris* Beijerinck present the dominant complex of cyanobacteria and algae in all studied habitats. Cyanobacteria dominate in all biotopes of the cave except aquatic ones where diatoms predominated. The maximum number of species was found in the soil at the cave entrance and in the soil of the illuminated cave zone: 31 and 29 species respectively. The lowest number was found in the soil and on the walls (16 and 11 species respectively). Ecological analysis of cyanobacterium and algae revealed 12 life forms: $Ch_9B_9P_5X_5CF_5hydr_4amph_2PF_1NF_1C_1M_1H_1$. Most of the life forms were found in the illuminated cave zone: in the soil (10 forms), on the wall (10 forms) and at the cave entrance (11 forms). The ecobiomorphs composition of the dark zone is the poorest (5 forms).

Keywords: karst cave, cyanobacteria-algal cenoses.

УДК 582.063

Цианобактерии и водоросли Карламанской пещеры (Республика Башкортостан, Россия)

© 2024. М. Ю. Шарипова, д. б. н., профессор,
И. Е. Дубовик, д. б. н., профессор,
Уфимский университет науки и технологий,
450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32,
e-mail: Sharipovamy@mail.ru

В статье приводятся данные о составе и структуре цианобактериально-водорослевых ценозов разнообразных местообитаний Карламанской карстовой пещеры. В результате исследования выявлено 46 видовых и внутривидовых таксонов цианобактерий и водорослей, относящихся к 5 отделам (Cyanobacteria – 17 видовых и внутривидовых таксонов, Bacillariophyta – 12 видовых и внутривидовых таксонов, Chlorophyta – 14 видов, Charophyta – 1 вид, Ochrophyta – 2 вида), 7 классам, 16 порядкам, 28 семействам и 36 родам. Доминантный комплекс цианобактерий и водорослей во всех изученных местообитаниях представлен видами: *Leptolyngbya boryana* (Gom.) Anagn. et Kom., *Oscillatoria rupicola* (Hansgirg) Hansgirg ex Forti, *Luticola mutica* (Kütz.) Mann, *Mychonastes homosphaera* (Skuja) Kalina et Punc., *Chlorella vulgaris* Beijerinck. Представители цианобактерий доминируют во всех биотопах пещеры кроме водных, где преобладают диатомеи. Максимальное число цианобактерий и водорослей обнаружено в грунте при входе в пещеру и грунте освещенной зоны: 31 и 29 видов соответственно. Наименьшее – в грунте и на стенах (16 и 11 видов). Экологический анализ цианобактерий и водорослей выявил 12 жизненных форм: $Ch_9B_9P_5X_5CF_5hydr_4amph_2PF_1NF_1C_1M_1H_1$. Большинство жизненных форм были обнаружены в освещенной зоне пещеры: в грунте (10 форм), на стенах (10 форм) и при входе в пещеру (11 форм). Состав эцобиоморф темновой зоны самый бедный (5 форм).

Ключевые слова: карстовая пещера, цианобактериально-водорослевые ценозы.

Caves provide special conditions for the communities of living organisms forming, including cyanobacteria and algae [1, 2]. The cyanobacteria-algal cenosis (CACs) developing

in these spaces inhabits extreme biotopes. Low temperature and lack of illumination are its main distinguishing parameters and the limiting factor for the multi-species ecosystems forming

[3–5]. In addition, it was noted that the photic cave zones are mosaicity [6].

The study of caves' cyanobacteria and algae has been carried out in many countries. The data was summarized in a large number of publications [3, 5, 7–10]. Cyanobacteria and algae of the Shulgan-Tash cave and some karst caves of the Bashkirskiy Ural Biosphere Reserve have been well studied in the southern Urals to date [8, 11, 12]. By 2002 in the caves of the southern Urals, 95 species and intraspecific taxa of cyanobacteria and algae were identified. They belong to 4 divisions: Cyanoprokaryota, Chlorophyta, Bacillariophyta and Xanthophyta. *Anabaena constricta* (Szaf.) Geitl., *Nostoc punctiforme* f. *populorum* (Geitl.) Hollerb., *Chlorella vulgaris* Beijerinck, *Bracteacoccus minor* (Chodat.) Petrova, *Stichococcus minor* Nägeli and *Hantzschia amphioxys* (Ehr.) Grun. were found most frequently in studied caves [8]. Despite this, the biota of many unique caves remains unexplored.

The aim of our study was to identify the CACs composition and structure in various habitats of the Karlamanskaya karst cave in the summer, as well as to establish possible types of CACs associated with certain biotopes. We obtained observations including the complete species composition of cyanobacteria and algae for each biotope of Karlamanskaya cave for the first time.

Objects and methods of research

Characteristic of the cave. Karlamanskaya cave is located in the Republic of Bashkortostan, Karmaskalinsky region, in the Urshak-Belsk interfluvium, in the basin of the Karlamanka River at the base of a high gypsum rock Ulu-Tau. Corridor-type cave laid in gypsum of the Kungurian stage. Two entrances (one blocked) start at the base of a sheer cliff of Ulutau on the right slope of the Sagylelga dry valley (Karlamanka river system). Its length is 269 m, area – 1153 m², volume – 1970 m³, amplitude – 6 m, and temperature – +7 °C. The extension is southeastern. The walls and ceilings have corrosive gutters and cavities. The floor is clay. It is the standard of young karst caves. Standard steppes (meadow, petrophyte, and shrub) with the growth of many rare plant species are widespread around the cave [13].

Vakhrushev first described the cave in 1935 [14]. Since 1965, the cave has had the status of a natural monument. Botanists discovered a typical steppe association of herbaceous plants

of both endemic and relict forms near the cave on a high steep slope. Thus, the area around the Karlamanskaya cave is also a botanical nature monument [11]. The remaining entrance to the cave is an L-shaped bend that leads into a tunnel with sheer walls and an almost horizontal ceiling. The horizontal cave course runs parallel to the Sagylelga River valley that has gone into the karst. The cave is the standard of those cave types that result of the activity of horizontally circulating streams absorbed from the surface. It was formed at the intersection of vertical and horizontal tectonic cracks. Various dissolution forms of aesthetic value are found on the walls and ceiling of the cave.

The cave floor is covered with clay. Ephemeral reservoirs form on the clay surface. There are bats in the cave. The attendance of the cave is from 100 to 1000 people per year. It is not equipped for tourists and has no lighting [14].

Sampling and identification of cyanobacteria and algae. The algological studies of the cave were carried out in August 2019. The cave entrance was illuminated, and the passage was a dark area at a distance of 15 m from the entrance. 45 samples were taken: 30 soil samples in the illuminated and dark zones, 9 wall scrapings in the illuminated and dark zones, 6 water samples from ephemeral reservoirs in the dark zone. In addition, we studied the area in front of the cave entrance and took 12 soil samples. This site was characterized by synanthropic vegetation, represented by a community of low-growing, trampling and grazing-resistant mesophytes and hygrophytes of the *Plantaginetea majoris* R. Tx. et. Preising in R. Tx. 1950 class [15]. *Taraxacum officinale* and *Potentilla anserine* are diagnostic species. Sampling and identification of the species composition of cyanobacteria and algae were carried out by direct microscopy, on the “growth slides” [16, 17] and after cultivating samples in a liquid medium No. 6 [18]. Water from reservoirs was filtered through “Vladipor” MFAS-OS-3 membrane filters (pore diameter – 0.8 μm), which were then placed in a flask with a liquid nutrient medium No. 6. The cultivation plates in a luminostat were illuminated for 12 hours per day with a 2500–3000 lx light intensity (17.9–21.4 μmol photons · m⁻² · s⁻¹) and temperature of +20 to +22 °C. All cyanobacteriae and algae were identified using a “Mikmed-1” light microscope (maximum magnification without immersion – ×600, with immersion – ×1350). Relative abundance of cyanobacteriae and algae was estimated against a 5-mark scale.

The Sørensen Resemblance Coefficient (SRC) was applied for the species composition similarity:

$$S = 2C / A+B, \tag{1}$$

where C – the number of species common for two communities, A – the number of species in the first cenosis, B – the number of species in the second cenosis.

Species diversity estimated with Shannon index. It calculates by the formula 2:

$$H = -\sum_{i=1}^n p_i \ln p_i \tag{2}$$

where p_i – the i -th species proportion in the general population, which is determined by the species proportion in a sample of n_i / N [19].

Sampling and identification keys were consulted as in our previous paper [20]. Cyanobacteria and algae life forms (Ch-, C-, B- et al.) are given in accordance with the generally accepted in soil algology [21–23]. Taxonomy is presented according to AlgaeBase (www.algaebase.org; searched on 20.11.2021) [24].

Results and discussion

As a result 46 species and intraspecific taxa of cyanobacteria and algae, belonging to 5 divisions (Cyanobacteria – 17 species and intraspecific taxa, Bacillariophyta – 12 species and intraspecific taxa, Chlorophyta – 14 species, Charophyta – 1 species, Ochrophyta – 2 species), 7 classes, 16 order, 28 families and 36 genera have been identified in the material collected in the Karlamanskaya Cave (Table 1). The predominance of cyanobacteria in caves was noted earlier [1, 25].

The dominant species of cyanobacterial-algal flora for each of the 6 habitats are shown in Table 2. Diversity in different habitats ranged from 11 to 31 species, averaging 21 taxa. This is a high degree for such extreme habitats and can be explained by the wide cave passages. In

spring, meltwater enters the cave via the old channel, and in summer, the cave soil remains filled with water.

Leptolyngbya boryana (Gom.) Anagn. et Kom., *Oscillatoria rupicola* (Hansgirg) Hansgirg ex Forti, *Luticola mutica* (Kütz.) Mann, *Mychonastes homosphaera* (Skuja) Kalina et Punc., and *Chlorella vulgaris* Beijerinck represents cyanobacteria and algae dominant complex in all studied habitats. These species have already been repeatedly noted as predominant in abundance and frequency of occurrence for caves, in particular, in our studies of the Shulgan-Tash Cave and the caves of the Bashkirskiy Ural Biosphere Reserve [20].

The highest abundance of species in families was observed in Nostocaceae family – 6 species. The medium abundance of species in genera was not too high – 1–2 species per genus. Two genera of cyanobacteria were differed: *Nostoc* – 4 species, *Leptolyngbya* – 3 species, and one genus of green algae *Chlorococcum* – 3 species. It is the evidence of extreme habitat conditions as about half of all genera are represented by only one species [8].

Various biotopes of the illuminated and dark zones were studied to identify the difference in cenosis composition. The highest number of species was in the soil of the cave entrance and in the soil of the cave illuminated zone: 31 and 29 species, respectively. The highest value of the Shannon biodiversity index was also noted here. This indicates a significant species diversity of the CACs in these biotopes (Table 3). Cyanobacteria predominated in all cave biotopes, diatoms predominated in the water. The highest species diversity was noted in the cave entrance: 13 species of Chlorophyta. However, as we moved deeper into the cave, their diversity decreased to 4–5 species. Algae species of Ochrophyta and Charophyta divisions were only in the cave illuminated zone.

The comparison of the taxonomic composition of algae and cyanobacteria showed the differences in CACs in the studied cave habitats (Table 4). CACs of wall scrapings in the dark and illuminated zones demonstrates the maximum

Table 1

CACs taxonomic spectrum of the Karlamanskaya Cave

Taxon	Class	Order	Family	Genus	Species
Cyanobacteria	1	3	7	11	17
Bacillariophyta	1	6	9	10	12
Chlorophyta	3	5	10	12	14
Ochrophyta	1	1	2	2	2
Charophyta	1	1	1	1	1
Total species	7	16	29	36	46

Table 2

Cyanobacteria and algae dominant complex in the Karlamanskaya Cave

Taxon	Life forms	Abundance of species in different habitats					
		Gi	Gd	Wi	Wd	Wa	E
Phylum Cyanobacteria							
Class Cyanophyceae							
Order Synechococcales							
Family Leptolyngbyaceae							
<i>Leptolyngbya boryana</i> (Gom.) Anagn. et Kom.	P	5	5	5	5	5	5
Order Nostocales							
Family Nostocaceae							
<i>Nostoc punctiforme f. populororum</i> (Geitl) Hollerb	CF	2	5	3	3	0	2
<i>Nostoc paludosum</i> Kützing ex Bornet & Flahault	CF	3	0	5	0	1	0
<i>Nostoc paludosum f. longius</i> Kossinsk.	CF	5	0	0	0	3	0
<i>Trichormus variabilis</i> (Kütz. ex Born. et Flah.) Kom. et Anagn.	CF	4	5	0	0	0	5
Family Oscillatoriaceae							
<i>Oscillatoria rupicola</i> (Hansgirg) Hansgirg ex Forti	P	5	5	4	3	1	2
Phylum Bacillariophyta							
Class Bacillariophyceae							
Order Naviculales							
Family Diadesmidaceae							
<i>Luticola mutica</i> (Kütz.) Mann	B	5	4	5	4	0	5
Family Naviculaceae							
<i>Mayamaea atomus</i> (Kützing) Lange-Bertalot	B	5	2	0	0	0	0
Order Bacillariales							
Family Bacillariaceae							
<i>Hantzschia amphioxys</i> (Ehr.) Grun.	B	5	3	0	0	0	1
<i>Nitzschia palea</i> (Kütz.) W. Sm.	B	2	5	3	3	3	1
Phylum Chlorophyta							
Class Chlorophyceae							
Order Chaetophorales							
Family Chaetophoraceae							
<i>Gongrosira debaryana</i> Rabenhorst	amph	4	0	0	0	0	5
Order Sphaeropleales							
Family Mychonastaceae							
<i>Mychonastes homosphaera</i> (Skuja) Kalina et Punc.	Ch	5	5	5	5	5	5
Order Chlamydomonadales							
Family Chlorococcaceae							
<i>Chlorococcum infusionum</i> (Schrank) Meneghini	Ch	5	0	0	0	5	4
<i>Chlorococcum minutum</i> R.C.Starr	Ch	0	0	0	0	0	4
Class Trebouxiophyceae							
Order Chlorellales							
Family Chlorellaceae							
<i>Chlorella vulgaris</i> Beijerinck	Ch	5	5	5	4	5	4
<i>Muriella terrestris</i> J.B.Petersen	Ch	5	2	1	1	4	3

Note (here and further): Gi – soil samples of the illuminated zone, Gd – soil samples of the dark zone, Wi – wall scrapings of the illuminated zone, Wd – wall scrapings of the dark zone, Wa – water, E – soil samples of the cave entrance.

Table 3

Number of species and species diversity of CACs in different cave biotopes

Taxon	Biotopes					
	Gi	Gd	Wi	Wd	Wa	E
Cyanobacteria	15	7	7	4	4	10
Bacillariophyta	6	5	3	3	6	6
Chlorophyta	8	4	5	4	6	13
Ochrophyta	–	–	1	–	–	2
Charophyta	–	–	1	–	–	–
Total species	29	16	17	11	16	31
Shannon Index	1,31	0,68	1,0	0,91	0,78	1,36

Note: “–” – undetected.

Table 4

The comparison of the taxonomic composition (%) of various habitats in the Karlamanskaya Cave

Soil samples from the illuminated zone	66				
Wall scrapings from the illuminated zone	54	43			
Wall scrapings from the dark zone	60	40	70		
Water	37	40	60	60	
Soil samples from the cave entrance	56	70	46	48	34
	Soil samples from the dark zone	Soil samples from the illuminated zone	Wall scrapings from the illuminated zone	Wall scrapings from the dark zone	Water

Table 5

Distribution of algae life forms in different cave biotopes

Life forms	Gi	Gd	Wi	Wd	B	E	Total
Ch	6	5	4	3	4	8	9
P	5	2	2	2	2	2	5
PF	1	–	–	–	–	1	1
C	–	–	1	1	1	1	1
NF	1	–	–	–	–	1	1
B	5	5	2	2	2	6	9
amph	1	–	1	–	1	1	2
hydr	1	–	1	1	4	–	4
X	2	–	2	–	–	5	5
CF	6	3	2	1	2	3	5
M	1	1	1	1	–	2	2
H	–	–	1	–	–	1	2
Total	29	16	17	11	16	31	46

Note: “–” – undetected.

similarity, and those in the cave entrance soil and in water – the minimum similarity.

Ecological analysis of cyanobacterium and algae revealed 12 life forms: Ch₉B₉P₅X₅CF₅hydr₄amph₂PF₁NF₁C₁M₁H₁ (Table 5).

The maximum number (12) of life forms were in soil samples from the cave entrance, minimum (5) – in soil samples from the dark

zone. Life forms spectra from zones with various illuminations differed slightly, but more species of CF-, Ch- and P-forms identified in the illuminated zone (Table 5). P-forms are drought-tolerant and “prefer bare areas of mineral soil”, CF-forms are nitrogen fixing, Ch-forms are unicellular and colonial green and partly Ochrophyta algae that live in the soil, but under

favorable humidity they grow on the soil surface. These species are characterized by exceptional resistance to various extreme conditions and are usually classified as ubiquists.

Summary

Examining of 45 samples from the Karlamanskaya Cave revealed quite high species diversity of algae and cyanobacteria with 46 species and intraspecific taxa. *Leptolyngbya boryana*, *Oscillatoria rupicola*, *Mychonastes homospaera*, *Chlorella vulgaris*, *Muriella terrestris*, *Nitzschia palea* were constant in the studied cave. Cyanobacteria prevailed in all cave biotopes cave except aquatic, where diatoms predominated. A total of 12 life forms have been identified. The most common were the Ch-forms – unicellular immobile Chlorophyta and Ochrophyta, resistant to various adverse conditions and widespread in nature, as well as B-forms – unicellular Bacillariophyta of aquatic and wet substrates.

Литература

1. Абдуллин Ш.Р. Разнообразие трофической структуры экосистем пещер // Успехи современной биологии. 2014. Т. 134. № 2. С. 192–204.
2. Culver D.C., Pipan T. The biology of caves and other subterranean habitats. New York: Oxford University Press, 2009. 272 p.
3. Hoffmann L. Caves and other low-light environments: aerophytic photoautotrophic microorganism // Encyclopedia of Environmental Microbiology. New York: John Wiley and Sons, 2002. P. 835–843. doi: 10.1002/0471263397.env247.
4. Кондакова Л.В., Домрачева Л.И., Безденежных К.А., Кондакова И.А., Ашихмина Т.Я. Почвенные водоросли и цианобактерии хвойных фитоценозов с разным уровнем антропогенной нагрузки // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 4. С. 91–100. doi: 10.25750/1995-4301-2017
5. Romero A. Cave biology. Life in darkness. New York: Cambridge University Press, 2009. 292 p. doi: 10.1017/CBO9780511596841
6. Козлова Е.В., Мазина С.Е. Мозаичность фитоценозов фотических зон на примере пещер Черногории // Проблемы региональной экологии. 2020. No. 1. P. 27–33. doi: 10.24411/1728-323X-2020-11027
7. Abdullin Sh.R. The influence of some factors of cyanobacteria and algae biodiversity in karst speleogenesis // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 3. P. 147–152. doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-147-152
8. Abdullin Sh.R., Sharipova M.Yu. Studies of algae in the Shulgan-Tash (Kapova) Cave, South Ural, Russia // Cave and Karst Science. 2004. V. 31. No. 2. P. 83–86.
9. Albertano P. Cyanobacterial biofilms in monuments and caves // Ecology of Cyanobacteria II / Ed. B. Whitton. Dordrecht: Springer, 2012. P. 317–343. doi: 10.1007/978-94-007-3855-3_11
10. Couté A., Chauveau O. Algae // Encyclopaedia biospeologica. V. 1 / Eds. C. Juberthie, V. Decu. Moulis, Société de Biospéologie, 1994. V. 3. P. 371–380.
11. Мартин В.И. Некоторые новые пещеры Башкирии // Пещеры. Т. 12–13. Пермь: Пермский государственный университет, 1972. С. 57–60.
12. Sharipova M.Yu. Algae of karst caves of Shulgan-Tash Reserve (Russia) // International Journal on Algae. 2001. V. 3. No. 3. P. 79–89. doi: 10.1615/InterJAlgae.v3.i3.80
13. Соколов Ю.В. Карламанская пещера // Башкирская энциклопедия. Уфа: Башкирская энциклопедия, 2007. Вып. 3. С. 351.
14. Путеводитель по Башкирии / Ред. Г.В. Вахрушев, Е.И. Кадыльникова, И.К. Кудряшов, А.А. Цветаев. Уфа: Башкирское издательство, 1965. 500 с.
15. Миркин Б.М., Наумова Л.Г. Наука о растительности: история и современное состояние основных концепций. Уфа: Гилем, 1998. 412 с.
16. Голлербах М.М., Штина Э.А. Почвенные водоросли. Л.: Наука, 1969. 228 с.
17. Штина Э.А., Голлербах М.М. Экология почвенных водорослей. М.: Наука, 1976. 143 с.
18. Громов Б.В., Титова Н.Н. Коллекция культур водорослей лаборатории микробиологии Биологического института Ленинградского университета // Культивирование коллекционных штаммов водорослей: межвузовский сборник. Л.: Издательство Ленинградского университета, 1983. С. 3–27.
19. Spellerberg I., Fedor P. A tribute to Claude Shannon (1916–2001) and a plea for more rigorous use of species richness, species diversity and the ‘Shannon–Wiener’ Index // Global Ecology & Biogeography. 2003. V. 12. No. 3. P. 177–179. doi: 10.1046/j.1466-822X.2003.00015.x
20. Gainutdinov I.A., Abdullin Sh.R., Sharipova M.Yu., Dubovik I.E. Cyanobacteria and algae in some caves of the Bashkirskiy Ural Biosphere Reserve (southern Urals, Bashkortostan Republic, Russia) // Cave and Karst Science. 2017. V. 44. No. 3. P. 119–126.
21. Штина Э.А., Антипина Г.С., Козловская Л.С. Альгофлора болот Карелии и её динамика под воздействием естественных и антропогенных факторов. Л.: Наука, 1981. 269 с.
22. Алексахина Т.И., Штина Э.А. Почвенные водоросли лесных биогеоценозов. М.: Наука, 1984. 149 с.
23. Шарипова М.Ю., Дубовик И.Е. Современные методы альгологии. Уфа: РИЦ БашГУ, 2012. 116 с.
24. Guiry M.D., Guiry G.M. AlgaeBase: World-wide electronic publication, National University of Ireland, Galway [Электронный ресурс] <http://www.algaebase.org> (Дата обращения: 20.11.2021).

25. Козлова Е.В., Мазина С.Е., Ларионов М.В. Разнообразие цианобактерий во входных зонах пещер национального парка «Башкирия» // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. 2022. № S2 (63). С. 72–81.

References

1. Abdullin Sh.R. Trophic structure diversity of cave ecosystems // *Uspekhi sovremennoj biologii*. 2014. V. 134. No. 2. P. 192–204 (in Russian).
2. Culver D.C., Pipan T. The biology of caves and other subterranean habitats. New York: Oxford University Press, 2009. 272 p.
3. Hoffmann L. Caves and other low-light environments: aerophitic photoautotrophic microorganism // *Encyclopedia of Environmental Microbiology*. New York: John Wiley and Sons, 2002. P. 835–843. doi: 10.1002/0471263397.env247.
4. Kondakova L.V., Domracheva L.I., Bezdenezhnykh K.A., Kondakova I.A., Ashikhmina T.Ya. Soil algae and cyanobacteria of coniferous phytocenosis with different levels of anthropogenic impact // *Theoretical and Applied Ecology*. 2017. No. 4. P. 91–100 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017
5. Romero A. Cave biology. Life in darkness. New York: Cambridge University Press, 2009. 292 p. doi: 10.1017/CBO9780511596841
6. Kozlova E.V., Mazina S.E. Mosaic phytocenoses of photic zones: a study of the Montenegro caves // *Problemy regionalnoy ekologii*. 2020. No. 1. P. 27–33 (in Russian). doi: 10.24411/1728-323X-2020-11027
7. Abdullin Sh.R. The influence of some factors of cyanobacteria and algae biodiversity in karst speleogenesis // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 3. P. 147–152. doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-147-152
8. Abdullin Sh.R., Sharipova M.Yu. Studies of algae in the Shulgan-Tash (Kapova) Cave, South Ural, Russia // *Cave and Karst Science*. 2004. V. 31. No. 2. P. 83–86.
9. Albertano P. Cyanobacterial biofilms in monuments and caves // *Ecology of Cyanobacteria II* / Ed. B. Whitton. Dordrecht: Springer, 2012. P. 317–343. doi: 10.1007/978-94-007-3855-3_11
10. Couté A., Chauveau O. Algae // *Encyclopaedia biospeologica*. V. 1 / Eds. C. Juberthie, V. Decu. Moulis, Société de Biospéologie, 1994. V. 3. P. 371–380.
11. Martin V.I. Some new caves of Bashkiria // *Peshchery (Caves)*. V. 12–13. Perm: Permskiy gosudarstvennyy universitet, 1972. P. 57–60 (in Russian).
12. Sharipova M.Yu. Algae of karst caves of Shulgan-Tash Reserve (Russia) // *International Journal on Algae*. 2001. V. 3. No. 3. P. 79–89. doi: 10.1615/InterJAlgae.v3.i3.80
13. Sokolov Yu.V. Karlaman cave // *Bashkirskaya entsiklopediya*. Ufa: Bashkirskaya entsiklopediya, 2007. V. 3. P. 351 (in Russian).
14. Guide to Bashkiria / Eds. G.V. Vakhrushev, E.I. Kadilnikova, I.K. Kudryashov, A.A. Tsvetaev Ufa: Bashknigoizdat, 1965. 500 p. (in Russian).
15. Mirkin B.M., Naumova L.G. Vegetation Science: history and current state of the main concepts. Ufa: Gilem, 1998. 412 p. (in Russian).
16. Gollerbah M.M., Shtina E.A. Soil algae. Leningrad: Nauka, 1969. 228 p. (in Russian).
17. Shtina E.A., Gollerbah M.M. Ecology of soil algae. Moskva: Nauka, 1976. 143 p. (in Russian).
18. Gromov B.V., Titova N.N. Collection of algae cultures of the Laboratory of Microbiology of the Biological Institute of the Leningrad University // *Cultivation of algae collection strains: mezhvuzovskiy sbornik*. Leningrad: Leningrad University Publ., 1983. P. 3–27 (in Russian).
19. Spellerberg I.F., Fedor P.J. A tribute to Claude Shannon (1916–2001) and a plea for more rigorous use of species richness, species diversity and the ‘Shannon–Wiener’ Index // *Global Ecology & Biogeography*. 2003. V. 12. No. 3. P. 177–179. doi: 10.1046/j.1466-822X.2003.00015.x
20. Gainutdinov I.A., Abdullin Sh.R., Sharipova M.Yu., Dubovik I.E. Cyanobacteria and algae in some caves of the Bashkirskiy Ural Biosphere Reserve (southern Urals, Bashkortostan Republic, Russia) // *Cave and Karst Science*. 2017. V. 44. No. 3. P. 119–126.
21. Shtina E.A., Antipina G.S., Kozlovskaya L.S. Algoflora of Karelian swamps and its dynamics under the influence of natural and anthropogenic factors. Leningrad: Nauka, 1981. 269 p. (in Russian).
22. Aleksahina T.I., Shtina E.A. Soil algae of forest biogeocenoses. Moskva: Nauka, 1984. 149 p. (in Russian).
23. Sharipova M.Yu., Dubovik I.E. Modern methods of algology. Ufa: RITS BashGU, 2012. 116 p. (in Russian).
24. Guiry M.D., Guiry G.M. AlgaeBase: World-wide electronic publication, National University of Ireland, Galway [Internet recourse] <http://www.algaebase.org> (Accessed: 20.11.2021).
25. Kozlova E.V., Mazina S.E., Larionov M.V. Diversity of cyanobacteria in the entrance zones of the caves of the Bashkiria national park // *Vestnik Bashkirskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. M. Akmuully*. 2022. No. S2 (63). P. 72–81 (in Russian).

Фенология начала нерестовых миграций бесхвостых амфибий (Anura, Amphibia) в долинах рек Саратовского Правобережья

© 2024. М. В. Ермохин¹, к. б. н., доцент,
В. Г. Табачишин², к. б. н., доцент, с. н. с.,

¹Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского,
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83,

²Саратовский филиал Института проблем экологии
и эволюции имени А. Н. Северцова Российской академии наук,
410028, Россия, г. Саратов, ул. Рабочая, д. 24,
e-mail: tabachishinvg@sevin.ru

Проанализирована внутривековая динамика даты начала нерестовых миграций трёх наиболее многочисленных видов бесхвостых амфибий (чесночница Палласа – *Pelobates vespertinus*, жерлянка краснобрюхая – *Bombina bombina* и лягушка озёрная – *Pelophylax ridibundus*). Исследование выполнено на примере локальных популяций в долине среднего течения р. Медведица (бассейн Дона, Саратовская область). Установлено, что в период с 1892 по 2023 гг. на фоне потепления климата у каждого из изученных видов произошло смещение фенологической нормы этой фазы годового цикла на более ранние сроки в среднем на 7 суток. К 2023 г. фенологическая норма начала нерестовых миграций у *P. vespertinus* была 14 апреля, у *B. bombina* – 21 апреля, а у *P. ridibundus* – 22 апреля. Кроме того, скорость изменения этого фенологического параметра у модельных видов также оказалась сходной – около 8 сут./100 лет. Обсуждены возможные последствия трансформации весенней фенологии бесхвостых амфибий в связи с установленными изменениями.

Ключевые слова: *Pelobates vespertinus*, *Bombina bombina*, *Pelophylax ridibundus*, фенология, нерестовые миграции.

Phenology of the spawning migration start dates of anuran amphibians (Anura, Amphibia) in the river valleys of Saratov Right Bank region

© 2024. M. V. Yermokhin¹ ORCID: 0000-0001-6377-6816[†]
V. G. Tabachishin² ORCID: 0000-0002-9001-1488[†]

¹Saratov State University,
83, Astrakhanskaya St., Saratov, Russia, 410012,

²Saratov Branch of A. N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution,
Russian Academy of Sciences,
24, Rabochaya St., Saratov, Russia, 410028,
e-mail: tabachishinvg@sevin.ru

The intra-century dynamics of the spawning migrations start of the three most numerous species of anuran amphibians (*Pelobates vespertinus*, *Bombina bombina* and *Pelophylax ridibundus*) was analyzed. Local populations of the above anurans in the valley of the middle course of the Medveditsa River (Don Basin, Saratov region) were the object of the study. From 1892 to 2023 the phenological norm of this phase of the annual cycle shifted to earlier dates by an average of 7 days for each species in a climate warming. By 2023, the phenological norm of the spawning migration start of *P. vespertinus*, *B. bombina* and *P. ridibundus* was April 14, April 21, and April 22, respectively. In addition, the change rate of this phenological parameter in the model species was similar as well, about 8 days/100 years. The absolute value of the phenological norm change, as well as the rate of its transformation, is comparable among the three species of anuran amphibians, despite any differences in their thermobiological characteristics. The early snow clearance in the Northern Lower Volga region may be one of the reasons for shifting the start dates of amphibian spawning migrations to earlier dates. The continued phenological changes in the spring phase of the annual cycle require continued monitoring of this process. This will allow forming scientifically based forecasts of local population dynamics in the future. Possible consequences of this transformation of the spring phenology of anuran amphibians are increased probability of metamorph survival in low water availability in the floodplain, and spawning migration development in the false spring scenario and susceptibility to return cold weather. This is discussed in relation to the changes identified.

Keywords: *Pelobates vespertinus*, *Bombina bombina*, *Pelophylax ridibundus*, phenology, spawning migrations.

Глобальная трансформация климата во второй половине XX – в начале XXI вв. формирует тенденции изменения комплекса метеорологических условий на севере Нижнего Поволжья. Наблюдаемое сокращение продолжительности холодного периода года обусловлено в большей степени ранним потеплением в весенний период. Наряду с сокращением высоты снежного покрова этот фактор определяет его таяние в более ранние сроки. Раннее потепление весной обуславливает временные сдвиги в фенологических явлениях репродуктивного периода пойкилотермных животных, в том числе бесхвостых амфибий [1–6]. Многие виды бесхвостых амфибий демонстрируют значительное смещение календарных дат окончания зимовки и начала нерестовых миграций [7–8]. Учитывая возможность негативных последствий таких сдвигов [9], способных вести к деградации популяций рано нерестящихся видов бесхвостых амфибий, необходимо обобщение фенологических данных в пределах длительных временных промежутков в условиях конкретного региона.

Цель работы – установить закономерности динамики начала нерестовых миграций трёх видов бесхвостых амфибий (чесночница Палласа, жерлянка краснобрюхая и лягушка озёрная) в Саратовском Правобережье.

Объекты и методы исследования

Сбор материала для данного исследования включал два этапа. В течение первого этапа с последней декады марта по вторую декаду мая 2009–2023 гг. проводили полевые исследования, выполняя анализ сезонной динамики прибытия половозрелых особей трёх видов бесхвостых амфибий (чесночница Палласа – *Pelobates vespertinus*, жерлянка краснобрюхая – *Bombina bombina* и лягушка озёрная – *Pelophylax ridibundus*) на нерестилища озера Садок, расположенного в пойме среднего течения р. Медведицы (Саратовская область, Лысогорский район, окрестности с. Урицкое: оз. Садок (51°21'31" с. ш., 44°48'11" в. д.). В совокупности эти три вида составляли более 99% численности нерестового сообщества бесхвостых амфибий.

Учёты амфибий проводили методом линейных заборчиков с ловчими цилиндрами [10, 11], которые устанавливали вокруг исследуемого водоёма в период схода снежного покрова до начала нерестовых миграций. Применяли метод частичного огораживания нерестовых водоёмов. Было установлено не

менее 10 заборчиков длиной 10 м каждый [12]. Ловчие цилиндры осматривали ежедневно один раз в сутки в утренние часы.

Измерения температуры воздуха проводили логгерами DT-172 (CEM Instruments India Pvt. Ltd., Kolkata, India), установленными в тени на уровне почвы не далее 50 м от озера, с точностью до 0,1 °С. Температуру воды в водоёме определяли с точностью до 0,5 °С с помощью трёх термохронов iButton DS1921-F5 s (Maxim Integrated Products, Inc., San Jose, CA, USA), установленных на глубине 0,5 м от поверхности воды. Измерения температуры воздуха и воды производили круглосуточно в течение всего периода наблюдений с интервалом 3 ч.

В течение второго этапа исследований для периода 1892–2008 гг. проводили реконструкцию температуры воды и почвы на глубине зимовки амфибий, рассчитывая её на основе фактических значений температуры воздуха. Для расчётов метеорологических параметров (среднесуточная температура воздуха, температура воды на нерестилищах и почвы на глубине зимовки чесночниц) использовали данные по метеостанции Октябрьский Городок (WMO ID 34163): для периода с 1892 по 1965 гг. из архива погоды (http://thermograph.ru/mon/st_34163.htm) и архивные данные 8-строчных наблюдений погоды в 1966–2023 гг. (специализированные массивы для климатических исследований ВНИИГМИ-МЦД, <http://aisori-m.meteo.ru/waisori/>).

Для бесхвостых амфибий характерно видоспецифичное пороговое значение температуры среды, при котором возможен выход особей из состояния оцепенения и начало активности [13]. Установлено, что для *P. vespertinus* такое пороговое значение температуры среды составляет 4,5 °С, для *B. bombina* – 7,9 °С, а, по уточнённым данным, для *P. ridibundus* – 8,0 °С (ранее сообщалось, что оно составляло 8,8 °С [14]).

Дата окончания зимовки и начала нерестовых миграций определена методом реконструкции по данным временных рядов архивов метеостанций, ближайших к месту проведения исследований [15, 16]. Для прогноза даты выхода амфибий из состояния зимнего оцепенения и начала нерестовых миграций получены расчётные значения среднесуточной температуры воды на нерестилищах на глубине 0,5 м как средняя температура воздуха за 10 суток. Такие расчётные значения температуры обладали высокой сходимостью с фактической температурой воды, измеренной нами

термохронами в течение периода полевых исследований на модельных площадках [17].

Применяли конвертацию календарных дат начала нерестовых миграций в порядковый номер дня в году с учётом високосных лет. Временной ряд формировали, включая в него только даты начала истинных нерестовых миграций. Даты начала ложных нерестовых миграций, характеризующие приход на нерестилища только самцов, которые при наступлении возвратных холодов покидали нерестилища [14, 17], в данном исследовании не учитывали. Для анализа внутривековой динамики фенологической нормы даты окончания зимовки и начала нерестовых миграций период с 1892 по 2021 гг. был разделён на два диапазона продолжительностью 74 и 58 лет (1892–1965, 1966–2023 гг.). Первый диапазон характеризовал стационарное состояние климата, второй – период его глобального потепления. Кроме того, анализировали весь временной ряд в целом (1892–2023 гг.).

Гипотезу о нормальности распределения выборок проверяли с помощью критерия Шапиро-Уилка (W). Во всех выборках не

обнаружено значимых отклонений распределения от нормального ($p > 0,18$). Поэтому для описания выборок применяли следующие параметры: средняя арифметическая (M), стандартное отклонение (SD) и размах варьирования ($min - max$).

При визуализации динамики фенологической нормы даты начала нерестовых миграций (M_{30}) использовали построение линии тренда с линейной фильтрацией за 30 лет. Динамику изменения даты анализировали для временного ряда с 1921 по 2023 гг. ($M_{30(1921)} - M_{30(2023)}$). Рассчитывали также величину смещения экологической нормы за этот период (ΔM_{30} , сут.).

Скорость векового изменения даты начала нерестовых миграций определяли в ходе простого одномерного регрессионного анализа как коэффициент регрессии, умноженный на 100 (b , сут./100 лет). Коэффициент регрессии признавали статистически значимым при $p < 0,05$. Сравнение регрессионных моделей проводили с помощью ковариационного анализа (ANCOVA).

Статистическая обработка выполнена в пакетах программ PAST 3.21 [18] и Statistica 6.1 (StatSoft Inc., OK, USA).

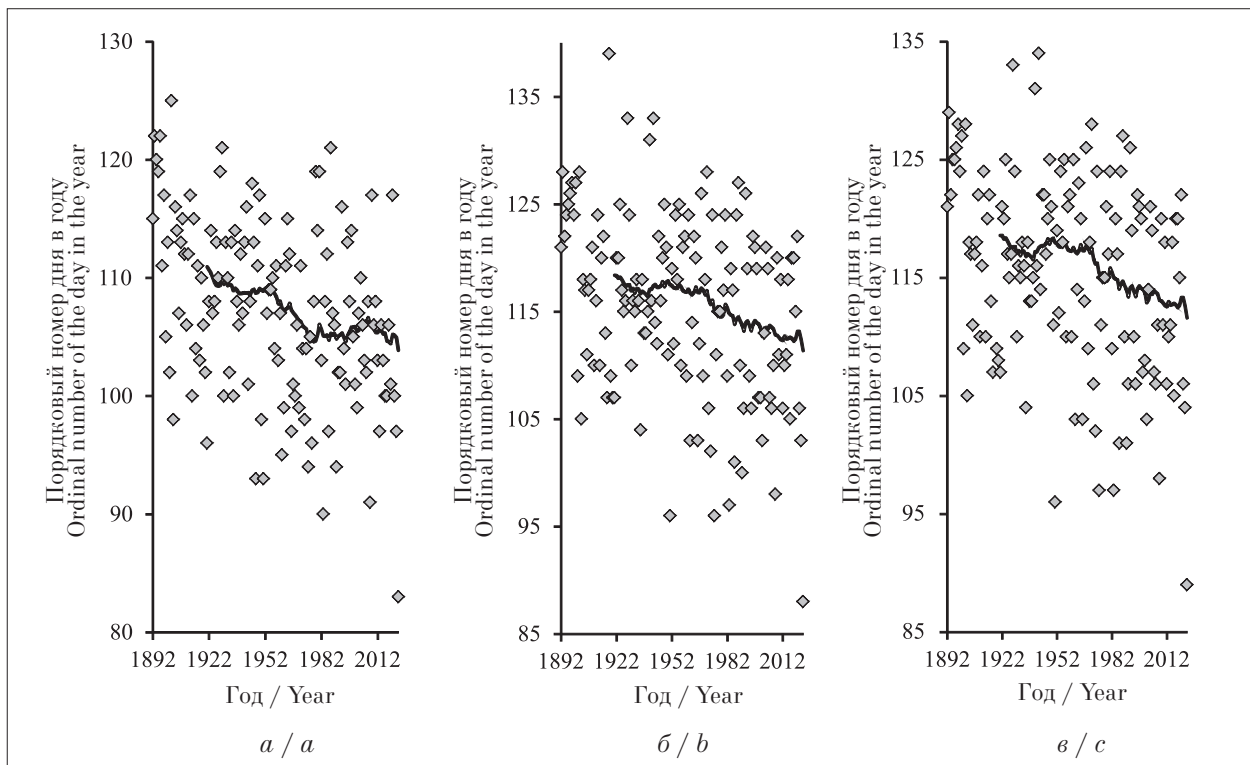


Рис. Дата начала нерестовых миграций чесночницы Палласа – *Pelobates vespertinus* (а), жерлянки краснобрюхой – *Bombina bombina* (б) и лягушки озёрной – *Pelophylax ridibundus* (в) в 1892–2023 гг. (в 1892–2008 гг. по результатам реконструкции, 2009–2023 гг. – фактические данные). Сплошная линия – динамика фенологической нормы даты начала нерестовых миграций (M_{30}) (тренд с линейной фильтрацией за 30 лет) / **Fig.** Start date of spawning migrations of *Pelobates vespertinus* (a), *Bombina bombina* (b) and *Pelophylax ridibundus* (c) in 1892–2023 (1892–2008 based on reconstruction, 2009–2023 based on actual data). The solid line shows the dynamics of phenological norm of the start date of spawning migrations (M_{30}) (trend with linear filtering over 30 years)

Результаты и обсуждение

Установлено, что среди исследованных видов бесхвостых амфибий, нерестящихся в пойменных озёрах долины р. Медведицы, наиболее ранним выходом из состояния зимовки характеризуется чесночница Палласа. Жерлянка краснобрюхая и лягушка озёрная выходят из зимовки практически одновременно и несколько позднее. Все наиболее ранние даты начала нерестовых миграций трёх видов бесхвостых амфибий были зарегистрированы

в течение последних 10 лет, а наиболее поздние даты – до 1920 г. (рис.). К 2023 г. фенологическая норма начала нерестовых миграций у *P. vespertinus* была 14 апреля, у *B. bombina* – 21 апреля, а у *P. ridibundus* – 22 апреля.

Коэффициенты регрессионных уравнений, описывающих тенденции изменения даты начала нерестовых миграций в пределах временного ряда, были статистически значимы в основном только при включении в анализ более чем векового временного ряда (за исключением *P. vespertinus* в конце XIX – первой

Таблица 1 / Table 1

Параметры моделей, описывающих внутривековые тренды трансформации даты начала нерестовых миграций бесхвостых амфибий в период с 1892 по 2023 гг. / Parameters of the models of intra-century trends in the transformation of the start date of spawning migrations of anuran amphibians in 1892–2023

Вид / Species	$F_{(1,130)}$ <i>P</i>	Intercept±SE $t_{(130)}$ (<i>P</i>)	$b±SE$ $t_{(130)}$ (<i>P</i>)
<i>Pelobates vespertinus</i>	<u>23,748</u> <0,0001	<u>262,53±31,88</u> 8,23 (<0,0001)	<u>-0,079±0,016</u> 4,87 (<0,0001)
<i>Bombina bombina</i>	<u>16,920</u> <0,0001	<u>265,62±36,51</u> 7,28 (<0,0001)	<u>-0,077±0,019</u> 4,11 (0,0001)
<i>Pelophylax ridibundus</i>	<u>17,114</u> <0,0001	<u>266,47±36,45</u> 7,31 (<0,0001)	<u>-0,077±0,019</u> 4,14 (0,0001)

Примечание: $F_{(1,130)}$ – критерий Фишера и число степеней свободы, *P* – уровень значимости статистических критериев, Intercept±SE – свободный член регрессионного уравнения и его стандартная ошибка, $b±SE$ – коэффициент регрессии и его стандартная ошибка, $t_{(130)}$ – критерий Стьюдента.

Note: $F_{(1,130)}$ – Fisher’s criterion and number of degrees of freedom, *P* – significance level of statistical criteria, Intercept±SE – free member of regression equation and its standard error, $b±SE$ – regression coefficient and its standard error, $t_{(130)}$ – Student’s criterion.

Таблица 2 / Table 2

Динамика даты начала нерестовых миграций бесхвостых амфибий в 1892–2023 гг. / Dynamics of the start date of anuran amphibians spawning migration in 1892–2023

Вид / Species	Период Period	Дата / Date			$M_{30(1921)}-M_{30(2023)}$ ΔM_{30} , сут./days	<i>b</i> , сут./ days <u>100 лет</u> <i>P</i>
		$M±SD$ <i>min-max</i>	<i>min</i>	<i>max</i>		
<i>Pelobates vespertinus</i>	1892–1965	<u>109±7</u> 93–125	03.04	05.05	<u>21,04–14,04</u> 7	<u>-10,4</u> 0,006
	1966–2023	<u>104±8</u> 83–121	24.03	21.04		<u>-3,5</u> 0,55
	1892–2023	<u>107±7</u> 83–125	24.03	05.05		<u>-7,9</u> <0,0001
<i>Bombina bombina</i>	1892–1965	<u>118±8</u> 96–139	06.04	19.05	<u>28,04–21,04</u> 7	<u>-5,9</u> 0,16
	1966–2023	<u>112±9</u> 88–128	29.03	08.05		<u>-7,3</u> 0,30
	1892–2023	<u>115±9</u> 88–139	29.03	19.05		<u>-7,7</u> <0,0001
<i>Pelophylax ridibundus</i>	1892–1965	<u>118±8</u> 96–139	06.04	19.05	<u>29,04–22,04</u> 7	<u>-5,4</u> 0,20
	1966–2023	<u>113±9</u> 89–128	30.03	08.05		<u>-7,1</u> 0,31
	1892–2023	<u>116±9</u> 89–139	30.03	19.05		<u>-7,7</u> <0,0001

Примечание: полужирным шрифтом выделен уровень значимости $p < 0,05$.
Note: significance level is shown in bold ($p < 0,05$).

половине XX вв.) (табл. 1, 2). Причина такой закономерности определяется, вероятно, недостаточной длиной временных рядов в исследованных диапазонах.

Внутривековая скорость изменения даты начала нерестовых миграций не имеет значимых различий между видами (ковариационный анализ, ANCOVA, F -критерий Фишера: $F = 0,007$, $P = 0,99$). Этот параметр составляет несколько менее 8 сут./100 лет (табл. 2).

Для трёх видов амфибий после начала потепления климата произошло смещение даты начала нерестовых миграций на срок 5–6 сут. В то же время для каждого из этих видов характерно внутривековое изменение экологической нормы такой даты (с 1921 до 2023 г.) на 7 сут (M_{30} , табл. 2, рис.). Нерестовые миграции в конце первой четверти XXI в. у *P. vespertinus* начинаются в среднем 14 апреля ($M_{30(2023)}$), у *B. bombina* – 21 апреля, а у *P. ridibundus* – 22 апреля (табл. 2).

В период с 1892 по 2023 гг. у трёх исследованных видов установленная величина смещения даты начала нерестовых миграций на более ранние сроки соизмерима (табл. 2, сдвиг на 7 суток [14, 17]). Близость тенденций трансформации весенней фенологии для видов, имеющих существенные термобиологические различия, отчасти противоречит положению, установленному ранее для некоторых других видов бесхвостых амфибий. В соответствии с этими фактами, виды со сравнительно ранними сроками начала нерестовой активности подвержены большему смещению даты начала сезона размножения по сравнению с другими видами с относительно поздними сроками нереста [19]. Однако, по нашим данным, для локальных популяций бесхвостых амфибий в Саратовском Правобережье это обобщение не находит фактического подтверждения.

Одной из основных причин смещения даты начала нерестовых миграций амфибий на ранние сроки, вероятно, следует считать ранний сход снежного покрова на севере Нижнего Поволжья с началом периода глобального потепления [14, 17]. Сходные тенденции отмечены и в других регионах Европы, по крайней мере, на равнинных территориях [20]. Весенняя фенология амфибий наиболее чувствительна к действию раннего схода снежного покрова по сравнению с другими группами холоднокровных животных. Кроме того, для этой таксономической группы данный метеорологический фактор оказывает значительно большее влияние, чем другие факторы, как правило, характеризующие

усреднённые погодные условия зимы и весны конкретного года [21].

Особого внимания заслуживает проблема динамики скорости изменения даты начала нерестовых миграций. Для некоторых видов уже было отмечено замедление таких изменений в конце XX – начале XXI веков. Например, в горных популяциях *Bufo bufo* в Швейцарии наблюдалась смена фазы быстрого смещения даты окончания зимовки на более ранние сроки в конце 1980-х – начале 1990-х гг. на период относительной стабилизации динамики фенологических изменений в настоящее время [22]. Отчасти сходные закономерности динамики фенологической нормы этой даты наблюдаются в Саратовском Правобережье в популяциях относительно рано нерестящихся *P. vespertinus* (рис., табл. 2).

Трансформация регионального климата на фоне глобального потепления формирует многие тенденции изменения, которые имеют комплексный характер с точки зрения потенциального воздействия на различные фазы годового цикла популяций бесхвостых амфибий. Кроме изменения среднегодовой и среднесезонной температуры наблюдается также значимое снижение влажности речных пойм левобережных притоков Дона, в том числе и р. Медведицы [23, 24]. Деградация максимального уровня весеннего половодья определяет малую заполняемость озёрных котловин поймы реки. В результате нерестовые водоёмы бесхвостых амфибий изменяют характер гидрологического режима, меняя статус постоянных водоёмов на временные. За период с 2009 г. по настоящее время котловины нерестовых озёр неоднократно пересыхали задолго до завершения метаморфоза головастика, что приводило к полной гибели генераций амфибий [25]. Смещение даты начала нерестового периода может отчасти смягчить воздействие этого фактора, повысив вероятность выживания особей до стадии метаморфоза.

Выход холоднокровных позвоночных из состояния зимовки наряду с некоторыми преимуществами репродукции также может приводить к негативным последствиям для перспектив выживания локальных популяций. На территории европейской части России к числу скорее негативных последствий смещения даты начала нерестовых миграций на более ранние сроки следует относить резкое повышение частоты явления ложной весны в течение последних 30 лет [14, 17]. Развитие нерестового периода по сценарию ложной

весны может вести к прерывистому ходу нереста, смертности преимущественно самцов (раньше прибывающих на нерестилища, чем самки) и, как следствие, к сдвигу и дисбалансу соотношения полов в период кульминации нереста [9, 17, 20]. Основные риски, связанные с ранним началом периода активности весной, обусловлены большей вероятностью наступления возвратных холодов (атмосферных и почвенных заморозков). Причём вероятность наступления этих событий, как ни удивительно, увеличивается в процессе потепления климата в умеренных широтах [25].

Заключение

Таким образом, смещение даты начала нерестовых миграций исследованных видов бесхвостых амфибий в долине р. Медведицы Саратовской области на фоне потепления климата происходит сходным образом. Абсолютная величина изменения фенологической нормы, а также скорость её трансформации сопоставима между тремя видами амфибий, несмотря на различия в их термобиологических характеристиках. Продолжающиеся фенологические изменения весенней фазы годового цикла бесхвостых амфибий требуют продолжения мониторинга этого процесса, что в будущем позволит формировать научно обоснованные прогнозы динамики их локальных популяций.

Литература

1. Blaustein A.R., Searle C., Bancroft B.A., Lawler J. Amphibian population declines and climate change // Ecological Consequences of Climate Change: Mechanisms, Conservation, and Management / Eds. E.A. Beaver, J.L. Belant. Boca Raton: CRC Press, 2012. P. 29–53.
2. Gibbs J.P., Breisch A.R. Climate warming and calling phenology of frogs near Ithaca, New York, 1900–1999 // Conservation Biology. 2001. V. 15. No. 4. P. 1175–1178. doi: 10.1046/j.1523-1739.2001.0150041175.x
3. Blaustein A.R., Root T.R., Kiesecker J.M., Belden L.K., Olson D.H., Green D.M. Amphibian phenology and climate change // Conservation Biology. 2002. V. 16. No. 6. P. 1454–1455. doi: 10.1046/j.1523-1739.2002.t01-1-02109.x
4. Carroll E.A., Sparks T.H., Collinson N., Beebee T.J.C. Influence of temperature on the spatial distribution of first spawning dates of the common frog (*Rana temporaria*) in the UK // Global Change Biology. 2009. V. 15. No. 2. P. 467–473. doi: 10.1111/j.1365-2486.2008.01726.x
5. Todd B.D., Scott D.E., Pechmann J.H.K., Gibbons J.W. Climate change correlates with rapid delays and advancements in reproductive timing in an amphibian community // Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences.

2011. V. 278. No. 1715. P. 2191–2197. doi: 10.1098/rspb.2010.1768
6. Forti L.R., Hepp F., de Souza J.M., Protazio A., Szabo J.K. Climate drives anuran breeding phenology in a continental perspective as revealed by citizen-collected data // Diversity and Distributions. 2022. V. 28. No. 10. P. 2094–2109. doi: 10.1111/ddi.13610
7. Ермохин М.В., Иванов Г.А., Табачишин В.Г. Фенология нерестовых миграций бесхвостых амфибий в долине р. Медведица (Саратовская область) // Современная герпетология. 2013. Т. 13. № 3/4. С. 101–111.
8. Sparks T., Tryjanowski P., Cooke A., Crick H., Kuźniak S. Vertebrate phenology at similar latitudes: temperature responses differ between Poland and the United Kingdom // Climate Research. 2007. V. 34. No. 2. P. 93–98. doi: 10.3354/cr034093
9. Koynova T., Nedyalkov N., Natchev N. An early start does not warrant offspring – a case of abnormal onset of the breeding season in *Rana dalmatina* (Fitzinger in Bonaparte, 1838) on the territory of Natura Park “Shumensko Plato” (NE-Bulgaria) // Biharean Biologist. 2022. V. 16. No. 2. P. 79–82.
10. Corn P.S., Bury R.B. Sampling methods for terrestrial amphibians and reptiles. Portland: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, General Technical Report PNW-GTR-256, 1990. P. 11–22.
11. Корн П.С. Прямолинейные заборчики с ловушками // Измерение и мониторинг биологического разнообразия: стандартные методы для земноводных / Ред. С. Л. Кузьмин. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2003. С. 117–127.
12. Ермохин М.В., Табачишин В.Г. Сходимость результатов учёта численности мигрирующих сеголеток чесночницы обыкновенной, *Pelobates fuscus* (Laurenti, 1768) при полном и частичном огораживании нерестового водоёма заборчиками с ловчими цилиндрами // Современная герпетология. 2011. Т. 11. № 3/4. С. 121–131.
13. Reading C.J. The effect of winter temperatures on the timing of breeding activity in the common toad *Bufo bufo* // Oecologia. 1998. V. 117. No. 4. P. 469–475. doi: 10.1007/s004420050682
14. Ермохин М.В., Табачишин В.Г. Фенологические изменения даты окончания зимовки лягушки озёрной – *Pelophylax ridibundus* (Pallas, 1774) (Ranidae, Anura) в долине р. Медведицы (Саратовская область) в условиях трансформации климата // Поволжский экологический журнал. 2022. № 4. С. 474–482. doi: 10.35885/1684-7318-2022-4-474-482
15. Green D.M. Amphibian breeding phenology trends under climate change: predicting the past to forecast the future // Global Change Biology. 2017. V. 23. No. 2. P. 646–656. doi: 10.1111/gcb.13390
16. Arietta A.Z.A., Freidenburg L.K., Urban M.C., Rodrigues S.B., Rubinstein A., Skelly D.K. Phenological delay despite warming in wood frog *Rana sylvatica* reproductive timing: a 20-year study // Ecography. 2020. V. 43. No. 12. P. 1791–1800. doi: 10.1111/ecog.05297

References

17. Ермохин М.В., Табачишин В.Г. Ложная весна в нерестовых миграциях чесночниц (*Pelobates*, Anura): распространение в европейской части России и масштаб феномена в 2020 году // Поволжский экологический журнал. 2022. № 1. С. 3–16. doi: 10.35885/1684-7318-2022-1-3-16

18. Hammer Ø., Harper D.A.T., Ryan P.D. PAST: Paleontological Statistics software package for education and data analysis // Palaeontologia Electronica. 2001. V. 4. No. 1. Article No. 4. 9 p. [Электронный ресурс] https://palaeo-electronica.org/2001_1/past/past.pdf (Дата обращения: 16.01.2024)

19. Walpole A.A., Bowman J., Tozer D.C., Badzinski D.S. Community-level response to climate change: Shifts in anuran calling phenology // Herpetological Conservation and Biology. 2012. V. 7. No. 2. P. 249–257.

20. Bison M., Yoccoz N.G., Carlson B.Z., Klein G., Laigle I., Van Reeth C., Delestrade A. Earlier snowmelt advances breeding phenology of the common frog (*Rana temporaria*) but increases the risk of frost exposure and wetland drying // Frontiers in Ecology and Evolution. 2021. V. 9. Article No. 645585. doi: 10.3389/fevo.2021.645585

21. Prather R.M., Dalton R.M., Barr B., Blumstein D.T., Boggs C.L., Brody A.K., Inouye D.W., Irvin R.E., Martin J.G.A., Smith R.J., Van Vuren D.H., Wells C.P., Whiteman H.H., Inouye B.D., Underwood N. Current and lagged climate affects phenology across diverse taxonomic groups // Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences. 2023. V. 290. No. 1990. Article No. 20222181. doi: 10.1098/rspb.2022.2181

22. Lenzi O., Grossenbacher K., Zumbach S., Lüscher B., Althaus S., Schmocker D., Recher H., Thoma M., Ozgul A., Schmidt B.R. Four decades of phenology in an alpine amphibian: trends, stasis, and climatic drivers // Peer Community Journal. 2023. V. 3. Article No. e15. doi: 10.24072/pcjournal.240

23. Киреева М.Б., Фролова Н.Л. Современные особенности весеннего половодья рек бассейна Дона // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2013. № 1. С. 60–76. doi: 10.35567/1999-4508-2013-1-4

24. Даниленко А.О., Георгиади А.Г. Влияние современного потепления на водный и ионный сток Северной Двины // Теоретическая и прикладная экология. 2022. № 1. С. 64–69. doi: 10.25750/1995-4301-2022-1-064-069

25. Иванов Г.А., Ермохин М.В., Табачишин В.В., Табачишин В.Г. Репродуктивная экология бесхвостых амфибий: влияние внутренних и внешних факторов // Современная герпетология. 2023. Т. 23. № 1/2. С. 3–26. doi: 10.18500/1814-6090-2023-23-1-2-3-26

26. Turner R.K., Maclean I.M.D. Microclimate-driven trends in spring-emergence phenology in a temperate reptile (*Vipera berus*): Evidence for a potential “climate trap”? // Ecology and Evolution. 2022. V. 12. No. 2. Article No. e8623. doi: 10.1002/ece3.8623

1. Blaustein A.R., Searle C., Bancroft B.A., Lawler J. Amphibian population declines and climate change // Ecological Consequences of Climate Change: Mechanisms, Conservation, and Management / Eds. E.A. Beever, J.L. Belant. Boca Raton: CRC Press, 2012. P. 29–53.

2. Gibbs J.P., Breisch A.R. Climate warming and calling phenology of frogs near Ithaca, New York, 1900–1999 // Conservation Biology. 2001. V. 15. No. 4. P. 1175–1178. doi: 10.1046/j.1523-1739.2001.0150041175.x

3. Blaustein A.R., Root T.R., Kiesecker J.M., Belden L.K., Olson D.H., Green D.M. Amphibian phenology and climate change // Conservation Biology. 2002. V. 16. No. 6. P. 1454–1455. doi: 10.1046/j.1523-1739.2002.t01-1-02109.x

4. Carroll E.A., Sparks T.H., Collinson N., Beebee T.J.C. Influence of temperature on the spatial distribution of first spawning dates of the common frog (*Rana temporaria*) in the UK // Global Change Biology. 2009. V. 15. No. 2. P. 467–473. doi: 10.1111/j.1365-2486.2008.01726.x

5. Todd B.D., Scott D.E., Pechmann J.H.K., Gibbons J.W. Climate change correlates with rapid delays and advancements in reproductive timing in an amphibian community // Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences. 2011. V. 278. No. 1715. P. 2191–2197. doi: 10.1098/rspb.2010.1768

6. Forti L.R., Hepp F., de Souza J.M., Protazio A., Szabo J.K. Climate drives anuran breeding phenology in a continental perspective as revealed by citizen collected data // Diversity and Distributions. 2022. V. 28. No. 10. P. 2094–2109. doi: 10.1111/ddi.13610

7. Yermokhin M.V., Ivanov G.A., Tabachishin V.G. Spawning migration phenology of anuran amphibians in the Medveditsa River valley (Saratov region) // Current Studies in Herpetology. 2013. V. 13. No. 3–4. P. 101–111 (in Russian).

8. Sparks T., Tryjanowski P., Cooke A., Crick H., Kuźniak S. Vertebrate phenology at similar latitudes: temperature responses differ between Poland and the United Kingdom // Climate Research. 2007. V. 34. No. 2. P. 93–98. doi: 10.3354/cr034093

9. Koynova T., Nedyalkov N., Natchev N. An early start does not warrant offspring – a case of abnormal onset of the breeding season in *Rana dalmatina* (Fitzinger in Bonaparte, 1838) on the territory of Natura Park “Shumensko Plato” (NE-Bulgaria) // Biharean Biologist. 2022. V. 16. No. 2. P. 79–82.

10. Corn P.S., Bury R.B. Sampling methods for terrestrial amphibians and reptiles. Portland: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, General Technical Report PNW-GTR-256, 1990. P. 11–22.

11. Corn P.S. Straight-line drift fences and pitfall traps // Measuring and monitoring biological diversity: standard methods for amphibian / Ed. S.L. Kuzmin. Moskva: KMK Scientific Press, 2003. P. 117–127 (in Russian).

12. Yermokhin M.V., Tabachishin V.G. Abundance accounting result convergence of *Pelobates fuscus* (Laurenti, 1768) migrating toadlets at full and partial enclosing of a spawning waterbody by drift fences with pitfalls // Current Studies in Herpetology. 2011. V. 11. No. 3/4. P. 121–131 (in Russian).
13. Reading C.J. The effect of winter temperatures on the timing of breeding activity in the common toad *Bufo bufo* // Oecologia. 1998. V. 117. No. 4. P. 469–475. doi: 10.1007/s004420050682
14. Yermokhin M.V., Tabachishin V.G. Phenological changes in the wintering end date of *Pelophylax ridibundus* (Pallas, 1771) (Ranidae, Anura) in the Medveditsa River valley (Saratov region) under conditions of climate transformation // Povolzhskiy Journal of Ecology. 2022. No. 4. P. 474–482 (in Russian). doi: 10.35885/1684-7318-2022-4-474-482
15. Green D.M. Amphibian breeding phenology trends under climate change: predicting the past to forecast the future // Global Change Biology. 2017. V. 23. No. 2. P. 646–656. doi: 10.1111/gcb.13390
16. Arietta A.Z.A., Freidenburg L.K., Urban M.C., Rodrigues S.B., Rubinstein A., Skelly D.K. Phenological delay despite warming in wood frog *Rana sylvatica* reproductive timing: a 20-year study // Ecography. 2020. V. 43. No. 12. P. 1791–1800. doi: 10.1111/ecog.05297
17. Yermokhin M.V., Tabachishin V.G. False spring in the spawning migrations of Spadefoot toads (*Pelobates*, Anura): Distribution in the European Russia and the phenomenon scale in 2020 // Povolzhskiy Journal of Ecology. 2022. No. 1. P. 3–16 (in Russian). doi: 10.35885/1684-7318-2022-1-3-16
18. Hammer Ø., Harper D.A.T., Ryan P.D. PAST: Paleontological Statistics software package for education and data analysis // Palaeontologia Electronica. 2001. V. 4. No. 1. Article No. 4. 9 p. [Internet recourse] https://palaeo-electronica.org/2001_1/past/issue1_01.htm (Accessed: 16.01.2024)
19. Walpole A.A., Bowman J., Tozer D.C., Badzinski D.S. Community-level response to climate change: Shifts in anuran calling phenology // Herpetological Conservation and Biology. 2012. V. 7. No. 2. P. 249–257.
20. Bison M., Yoccoz N.G., Carlson B.Z., Klein G., Laigle I., Van Reeth C., Delestrade A. Earlier snowmelt advances breeding phenology of the common frog (*Rana temporaria*) but increases the risk of frost exposure and wetland drying // Frontiers in Ecology and Evolution. 2021. V. 9. Article No. 645585. doi: 10.3389/fevo.2021.645585
21. Prather R.M., Dalton R.M., Barr B., Blumstein D.T., Boggs C.L., Brody A.K., Inouye D.W., Irvin R.E., Martin J.G.A., Smith R.J., Van Vuren D.H., Wells C.P., Whitehead H.H., Inouye B.D., Underwood N. Current and lagged climate affects phenology across diverse taxonomic groups // Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences. 2023. V. 290. No. 1990. Article No. 20222181. doi: 10.1098/rspb.2022.2181
22. Lenzi O., Grossenbacher K., Zumbach S., Lüscher B., Althaus S., Schmocker D., Recher H., Thoma M., Özgül A., Schmidt B.R. Four decades of phenology in an alpine amphibian: trends, stasis, and climatic drivers // Peer Community Journal. 2023. V. 3. Article No. e15. doi: 10.24072/pcjournal.240
23. Kireyeva M.B., Frolova N.L. Present-day special features of the Don River basin rivers spring tide // Water Sector of Russia: problems, technologies, management. 2013. No. 1. P. 60–76 (in Russian). doi: 10.35567/1999-4508-2013-1-4
24. Danilenko A.O., Georgiadi A.G. The influence of modern climate warming on the water flow and major ion flux of the Northern Dvina // Theoretical and Applied Ecology. 2022. No. 1. P. 64–69 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-1-064-069
25. Ivanov G.A., Yermokhin M.V., Tabachishin V.V., Tabachishin V.G. Reproductive ecology of Anuran Amphibians: Effects of internal and external factors // Current Studies in Herpetology. 2023. V. 23. No. 1/2. P. 3–26 (in Russian). doi: 10.18500/1814-6090-2023-23-1-2-3-26
26. Turner R.K., Maclean I.M.D. Microclimate-driven trends in spring-emergence phenology in a temperate reptile (*Vipera berus*): Evidence for a potential “climate trap”? // Ecology and Evolution. 2022. V. 12. No. 2. Article No. e8623. doi: 10.1002/ece3.8623

Самоочищение атмосферного воздуха от пылевых частиц в условиях прибрежного морского климата

© 2024. Л. В. Веремчук, д. б. н., в. н. с.,
Т. И. Виткина, д. б. н., зав. лабораторией,
Л. С. Барскова, к. м. н., м. н. с.,

Владивостокский филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения
«Дальневосточный научный центр физиологии и патологии дыхания» – Научно-
исследовательский институт медицинской климатологии и восстановительного лечения,
690105, Россия, г. Владивосток, ул. Русская, д. 73г,
e-mail: tash30@mail.ru

Влияние климатических условий на распределение твёрдых взвешенных частиц в приземном слое атмосферы г. Владивостока зависит от интенсивности загрязнения воздушной среды, формируемого близостью расположения источников загрязнения, характером дорожного покрытия, интенсивностью автотранспорта, удалённостью от моря, топографией местности, плотностью селитебной застройки и наличием зелёной зоны. Целью исследования явилось определение гранулометрического состава твёрдых взвешенных частиц в приземном слое атмосферы и оценка условий самоочищения городского воздуха под влиянием прибрежного морского климата. Загрязнение атмосферы города оценивали по содержанию твёрдых взвешенных частиц, собранных в приземном слое воздуха в районах с разным уровнем загрязнения городской среды. Определяли показатели температуры, влажности, давления воздуха, направления и скорости ветра, использовали мониторинг метеоданных (точка росы, порывы ветра, облачность, туманы) ближайших районных метеостанций. В статистической обработке использовали модуль «Канонический анализ». В загрязнённом районе города наибольшее влияние на распределение опасных для здоровья частиц тонкодисперсного ряда (2,5–10 мкм) оказала циркуляция атмосферы (направление, скорость и порывы ветра). Воздействие температурно-влажностного режима снижено по мощности. На слабо загрязнённой островной части города влияние на ультрадисперсный спектр пыли формируется температурно-влажностным режимом, атмосферным давлением, облачностью с частыми туманами, эти факторы способствуют усилению процесса нуклеации наночастиц. Условия самоочищения воздуха от приземных пылевых частиц в загрязнённой и слабо загрязнённой частях г. Владивостока связаны с действием ветрового режима южного направления, что указывает на определяющую роль муссонного морского климата в очищении воздуха региона. Температурно-влажностный режим активно влияет на дисперсный состав пыли на обоих участках отбора проб, в островном районе он определяет содержание частиц фракции до 10 мкм, в континентальном – фракций размером 0,1–50 мкм.

Ключевые слова: пылевые частицы, приземный слой воздуха, муссонный климат, самоочищение атмосферы.

Self-purification of atmospheric air from dust particles in a coastal marine climate

© 2024. L. V. Veremchuk ORCID: 0000-0001-6372-6560
T. I. Vitkina ORCID: 0000-0002-1009-9011
L. S. Barskova ORCID: 0000-0001-7582-343X

Vladivostok department of the Russian Federal State Budgetary Scientific Institution
“Far Eastern Scientific Center of Physiology and Pathology of Respiration” –
Research Institute of Medical Climatology and Restorative Treatment,
73g, Russkaya St., Vladivostok, Russia, 690105,
e-mail: tash30@mail.ru

The intensity of air pollution depends on the characteristics of pollution sources, distance from the sea, terrain, density of residential buildings and the presence of a green zone. The influence of climatic conditions on the distribution of suspended particulate matter in the atmospheric surface layer of Vladivostok was studied. The aim of the study was

to determine the particle size distribution of suspended particulate matter in the atmospheric surface layer and to assess the conditions for self-purification of urban air under the influence of the coastal maritime climate. The assessment of the urban air pollution with suspended particulate matter was carried out in two areas with different levels of pollution. The human breathing zone was examined. The temperature, humidity, air pressure, wind direction and speed at sampling points were determined. We used monitoring of meteorological data (dew point, wind gusts, clouds, fog) from the nearest regional meteorological stations. Statistical processing included the “Canonical Analysis” module. In the polluted area of the city the atmospheric circulation (direction, speed and gusts of wind) greatly affect the distribution of fine-dispersed particles (2.5–10.0 μm) that are hazardous to health. The impact of temperature and humidity conditions is reduced in power. The temperature and humidity regime, atmospheric pressure, cloudiness with frequent fog affect the ultrafine dust spectrum in the slightly polluted island area of the city. The above factors contribute to the enhancement of the nanoparticle nucleation process. Self-purification of the air surface layer from dust particles in both polluted and slightly polluted areas of Vladivostok is associated with the southerly winds. The monsoon maritime climate defines the air purifying in the region. The temperature and humidity regime actively affects the dust disperse composition in both sampling sites. In the island area of the city it determines the content of particles up to 10 μm ; in the continental area – fractions of 0.1–50.0 μm .

Keywords: dust particles, air surface layer, monsoon climate, self-purification of the atmosphere.

Загрязнение воздуха промышленных городов является одной из важнейших детерминант, определяющих здоровье человека [1, 2]. Крайне остро стоит проблема загрязнения атмосферы городов аэрозольными твёрдыми взвешенными частицами (ТВЧ) в приземном слое, обусловленными выбросами автотранспорта, предприятиями энергетики и промышленными объектами [3, 4]. В долгосрочной перспективе это приводит к хроническому накоплению в органах и тканях человека пылевых частиц с наиболее патогенным воздействием диаметром менее 2,5 мкм. Установлено, что ТВЧ вызывают увеличение частоты случаев бронхолёгочных и сердечнососудистых заболеваний, повышение частоты обострений заболеваний и уровня смертности [5–8]. В г. Владивостоке зафиксировано 437 автомобилей на тысячу жителей, поэтому в городе проблема мониторинга качества воздушной среды в приземном слое (зоне дыхания человека) является первостепенной.

Загрязнение воздуха пылевыми частицами вызывает ограничения поступления солнечной радиации, что снижает температуру и повышает влажность воздуха, способствуя изменению микроклимата в сторону патогенного действия на здоровье человека [9–12]. Климатические условия (циркуляция атмосферы, температура, влажность, осадки, солнечная радиация и др.) в зависимости от широты, степени континентальности и топографических условий местности вызывают непрерывную изменчивость метеопараметров, формирующих специфику условий естественного самоочищения воздушной среды [13]. Знание условий участия климато-погодного режима в естественном самоочищении атмосферы позволит эффективно проводить в жизнь профилактические, здравоохранительные административные решения.

Целью исследования явилось определение гранулометрического состава твёрдых взвешенных частиц в приземном слое атмосферы и оценка условий самоочищения городского воздуха под влиянием прибрежного морского климата.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования является атмосферный воздух городской среды. Исследования проведены в г. Владивостоке, расположенном на возвышенном расчленённом морском побережье. В зависимости от территориальной удалённости от моря в городе создаются условия с разным уровнем скопления пылевых аэрозолей, особенно в межсочных долинах [7, 10, 14, 15]. Территория города была разделена на зону с плотной жилищно-производственной застройкой с высоким уровнем загрязнения приземного слоя воздуха (континентальная часть г. Владивостока) и слабо загрязнённую прибрежно-морскую островную территорию (остров Русский).

С использованием разработанной в Институте медицинской климатологии и восстановительного лечения авторской методики, отбор проб твёрдых взвешенных частиц [16] проводили в приземном слое зоны дыхания человека (на уровне 1,5–2,5 м), в утренние часы (10–13 ч), вблизи автомобильных дорог. Круглогодично за период 2013–2018 гг. в континентальной зоне была отобрана 231 проба, а в островной части города – 239 проб. Для отбора проб использовался электрический аспиратор ПУ–4Э (ЗАО «ХИМКО», Россия), предназначенный для оценки состояния атмосферного воздуха населённых мест. Изучение гранулометрического состава ТВЧ микроразмерного ряда атмосферного воздуха осуществлялось в пробах воздуха, пропущен-

ного через поглотитель с жидкой средой (высокоочищенная вода), которая предотвращала склеивание и агрегацию твёрдых частиц. Для оценки распределения ТВЧ по размеру использовался лазерный анализатор Analysette 22 NanoTech plus (фирма Fitch, Германия). Микровзвеси в диапазоне (0–2000 мкм) классифицировали по 9 диапазонам (0–0,1; 0,1–1,0; 1,0–2,5; 2,5–10; 10–50; 50–100; 100–400; 400–700; 700–2000 мкм). Одновременно в месте отбора проб ТВЧ каждые 10 мин снимали показания температуры, влажности, давления воздуха, направления и скорости ветра для стандартизации расчётов [16, 17]. В едином пространственно-временном режиме использовали метеоданные ближайших районных метеостанций (точка росы, порывы ветра, облачность, туманы).

Исследование проводили в два этапа. На первом этапе в районах с высокой и низкой техногенной нагрузкой определяли весовое содержание твёрдых взвешенных частиц (мкг/м³) с учётом ошибки средней и статистической значимости различия средних значений по зонам загрязнения в каждом фракционном диапазоне ТВЧ. На втором этапе оценивали влияние метеопараметров на фракционное распределение ТВЧ, позволяющее устанавливать уровень и особенности процесса самоочищения в зависимости от характера загрязнения и ландшафтно-климатических условий. Для расчётов использовали модуль «Канонический анализ» (STATISTICA 8). Для получения репрезентативности результатов применяли пошаговый алгоритм расчё-

тов. Из множества канонических связей $R_{кан}$ выделяли зависимости, имеющие высокую статистическую значимость ($p < 0,05$). При анализе факторной структуры канонических корней проводили повторные аналогичные расчёты канонических зависимостей с более значимыми корнями. Условия самоочищения атмосферы оценивали по мощности воздействия метеопараметров на ТВЧ (среднее значение канонической связи $R_{кан}$ при $p < 0,05$) и активности воздействия (количество связей при $p < 0,05$), характеризующих интенсивность процесса самоочищения воздуха.

Результаты и обсуждение

На основании полученных данных в загрязнённой континентальной части города были зафиксированы 775 диапазонов (0–2000 мкм) гранулометрического состава ТВЧ, в менее загрязнённой островной части – 706 диапазонов, которые были классифицированы на 9 диапазонов (табл. 1). Общая масса ТВЧ ($294,7 \pm 14,2$ мкг/м³) континентальной части города в 1,9 раз ($p = 0,038$) превышает пылевую массу островной территории ($156,3 \pm 11,79$ мкг/м³). Первый этап исследования выявил различие весового содержания ТВЧ по фракциям в районах города с различным уровнем загрязнения среды. Полученные результаты позволили структурировать дисперсный состав ТВЧ с выделением доминантных диапазонов. При сравнении весового содержания пыли по диапазонам в районах с разным техногенным прессом

Таблица 1 / Table 1

Содержание твёрдых взвешенных частиц в приземном слое воздушной среды континентальной и островной части г. Владивостока / The suspended particulate matter content in the surface air layer of the continental and island parts of Vladivostok

Диапазоны, мкм Ranges, μm	Содержание твёрдых взвешенных частиц (мкг/м ³) The suspended particulate matter content (μg / m ³)		
	островная территория (о. Русский) island area (Russky Island)	континентальная часть города Владивостока the continental part of Vladivostok	P (статистически значимые различия) P (statistically significant differences)
< 0,1	0,1±0,01	2,3±0,1	0,002
0,1–1	1,0±0,1	4,6±0,3	0,01
1–2,5	11,5±0,8	35,2±2,2	0,02
2,5–10	40,9±2,9	134,4±9,8	0,01
10–50	55,1±3,5	32,4±2,2	0,04
50–100	1,4±0,1	0,00	0,001
100–400	6,7±0,4	2,0±0,2	0,02
400–700	5,7±0,4	26,1±1,9	0,01
700–2000	33,8±2,6	57,0±3,9	0,05

было определено статистически значимое различие, в наибольшей степени значимое отличие зафиксировано для фракций размером менее 0,1 и 2,5–10 мкм (табл. 1).

На 2-ом этапе исследования в приземном слое атмосферы в зонах различного уровня загрязнения среды определено доминантное влияние метеопараметров на распределение ТВЧ по фракциям (табл. 2, 3). Анализ показал, что климатические параметры в районах с высокой и низкой техногенной нагрузкой вызывают аналогичную реакцию фракционных диапазонов от 0 до 50 мкм. Различие зафиксировано только по крупным фракциям, причём в загрязнённой среде на метеофакторы реагируют диапазоны 50–100 и 100–400 мкм, в районе с низкой техногенной нагрузкой – более крупные фракции (> 400 мкм). Качество воздуха приземного слоя городов и весовые характеристики содержания в нём ТВЧ в значительной степени определяются хозяйственной деятельностью, особенностями ландшафтных и погоднo-климатических условий [18].

Наиболее загрязнённый район г. Владивостока в участке отбора проб представлен возвышенно-долинным рельефом при удалённости от моря (3–4 км), жилищно-производственной зоной с плотной застройкой, слабым озеленением, значительной площадью асфальтового покрытия, в совокупности формирующими в приземном слое воздуха характерные динамические условия циркуляции атмосферы [3, 14, 19, 20]. В континентальном районе города важный вклад в загрязнение воздуха вносит мусорожигательный завод, располагающийся в 500 м от участка отбора проб [21]. Небольшое сезонное загрязнение оказывает теплоцентральный «Северная», работающая на природном газе. Однако максимальное загрязнение приземного слоя воздуха на участке отбора проб оказал автомобильный транспорт [22, 23]. Узкая (10 м) асфальтированная дорога с интенсивным движением грузового и автомобильного транспорта (2400–3000 авт./час) приводит к многочисленным пробкам, вызывающим повышение уровня выхлопных газов, максимально загрязняющих воздух патогенными фракциями размером < 10 мкм [10]. Перечисленные источники загрязнения выбрасывают в атмосферу характерный диапазон ТВЧ, поэтому в континентальной части города весовое преимущество имеют 4 фракции: 1–2,5; 2,5–10; 10–50; 700–2000 мкм (табл. 1). Повышенное содержание грубодисперсной пыли объясняется слабым озеленением, вы-

зывающим усиление смёта пыли вдоль дороги [20, 24]. Островная часть города расположена на возвышенной прибрежной территории, покрытой лесом с густым подлеском. Для района характерна незначительная техногенная нагрузка, связанная с отсутствием предприятий, слабой загруженностью дорог автотранспортом (трафик 40–60 авт./час). В холодные сезоны года на о. Русском основными источниками загрязнения являются 6 небольших котельных и отопительные системы частного сектора, работающие преимущественно на каменном угле. Наибольший вклад в загрязнение воздуха ТВЧ вносят грунтовые дороги с высоким уровнем запылённости. В береговой части острова важным источником нано- и тонкодисперсных частиц являются морские акватории, выбрасывающие в воздух мелкие кристаллы солей, носящих саногенный (оздоравливающий) характер воздействия на человека [20, 25]. За счёт меньшего количества источников загрязнения на о. Русском весовое преимущество принадлежит 3 фракциям: 2,5–10; 10–50 и 700–2000 мкм. Наличие большего количества грубодисперсной пыли на о. Русском определено наличием грунтовых дорог, которые являются главными поставщиками пыли. Сравнительный анализ показал наибольшее различие содержания в приземном слое фракции с размером частиц < 0,1 мкм в континентальной части г. Владивостока относительно островной (в 29 раз). Значимый медико-биологический вклад вносят фракции с размером частиц < 2,5 мкм, которые в континентальном районе с интенсивным транспортным потоком могут быть опасными для здоровья населения. В островной части за счёт морских аэрозолей создаются благоприятные условия [6].

На втором этапе исследования определяли особенности влияния климатических параметров на процесс самоочищения атмосферного воздуха от пылевых частиц (табл. 2, 3). В районе г. Владивостока с высоким уровнем техногенного загрязнения установлен широкий охват аэрозольных фракций ТВЧ (0–400 мкм). Наибольшее воздействие на распределение опасных для здоровья частиц тонкодисперсного ряда (0–0,1; 0,1–1,0; 1,0–2,5; 2,5–10) оказала циркуляция атмосферы (направление, скорость и порывы ветра). В условиях производственно-жилой зоны с плотной застройкой, в связи с инверсионными процессами, происходящими в приземном слое над асфальтированной поверхностью, направление ветра часто меняется и, как

Таблица 2 / Table 2

«Мощность» ($R_{кан}^-$) и «активность» ($\Sigma R_{кан}^-$) влияния климата на дисперсность взвешенных частиц в районе г. Владивостока с высокой техногенной нагрузкой
 “Power” (R_{can}^-) and “activity” (ΣR_{can}^-) of the climate influence on dispersion of suspended particulate matter in the area of Vladivostok with high technogenic load

Метеофакторы / Фракции ТВЧ Meteorological factors / SPM fractions	$R_{кан}^- / p / p < 0,05$ $\Sigma R_{кан}^-$ $R_{can}^- / p / p < 0,05$ ΣR_{can}^-							Итоговая по климату Climate summary
	0–0,1 мкм μm	0,1–1,0 мкм μm	1,0–2,5 мкм μm	2,5–10 мкм μm	10–50 мкм μm	50–100 мкм μm	100–400 мкм μm	
Температура воздуха, °C Air tempera- ture, °C	–	0,34/0,03 3	0,35/0,03 3	0,37/0,002 9	0,36/0,03 3	–	0,35/0,02 3	0,35/0,02 21
Точка росы, °C Dew point, °C	–	0,31/0,05 1	0,35/0,03 3	0,4/0,02 11	0,35/0,03 3	–	0,37/0,02 3	0,36/0,03 21
Направление ветра, в град. Wind direction, in degrees	0,44/0,004 3	0,44/0,004 3	0,42/0,007 4	0,42/0,001 8	0,32/0,04 3	–	0,44/0,003 1	0,4/0,01 22
Скорость ветра, м/с Wind speed, m/s	0,31/0,05 2	0,32/0,04 5	0,4/0,01 5	0,37/0,02 3	0,37/0,02 1	–	–	0,35/0,03 16
Порывы ветра, м/с Wind gusts, m/s	0,32/0,04 2	0,39/0,003 9	0,49/0,001 2	0,38/0,02 8	0,4/0,02 8	–	0,44/0,003 1	0,4/0,02 30
Относительная влажность, % Relative moisture, %	–	0,34/0,03 1	0,33/0,03 1	0,37/0,02 11	0,35/0,03 10	0,32/0,04 3	0,34/0,03 4	0,34/0,03 30
Атм. давление на уровне морья, мм рт. ст. Atm. pressure at sea level, mm Hg.	–	0,32/0,04 1	–	0,32/0,04 1	–	–	0,33/0,03 1	0,32/0,04 3
Облачность, туманы Clouds, fogs	–	–	–	0,33/0,03 2	–	–	0,34/0,03 1	0,33/0,03 3
Итоговая по ТВЧ Summary SPM	0,36/0,03 7	0,3/0,03 23	0,39/0,02 18	0,37/0,02 53	0,36/0,03 28	0,32/0,04 3	0,37/0,02 14	0,36/0,03 146

Примечание: здесь и в таблице 2 в первой строке ($R_{кан}^-$) – «мощность», после / – среднее значение статистической значимости связей (p); во второй строке ($\Sigma R_{кан}^-$) – «активность»; «–» – отсутствие статистически значимых связей; ТВЧ – твёрдые взвешенные частицы.

Note: here and in Table 2 in the first line (R_{can}^-) – “power”, after / – the average value of the statistical significance of connections (p); in the second line (ΣR_{can}^-) – “activity”; “–” – absence of statistically significant relationships; SPM – suspended particulate matter.

Таблица 3 / Table 3

«Мощность» ($R_{кан}^-$) и «активность» ($\sum R_{кан}^-$) влияния климата на дисперсность взвешенных частиц в районе г. Владивостока с низкой техногенной нагрузкой
 “Power” (R_{can}^-) and “activity” ($\sum R_{can}^-$) of the climate influence on the dispersion of suspended particulate matter in the area of Vladivostok with a low technogenic load

Метеофакторы / Фракции ТВЧ Meteorological factors / SPM fractions	$R_{кан}^- / p / p < 0,05$ $\sum R_{кан}^-$ $R_{can}^- / p / p < 0.05$ $\sum R_{can}^-$						Итоговая по климату Climate summary
	0–0,1 мкм μm	0,1–1,0 мкм μm	1,0–2,5 мкм μm	2,5–10 мкм μm	10–50 мкм μm	> 400 мкм μm	
Температура воздуха, °C Air temperature, °C	0,42/0,01 1	0,37/0,03 2	0,37/0,03 3	0,38/0,03 1	–	–	0,39/0,03 7
Точка росы, °C Dew point, °C	0,33/0,05 3	0,36/0,04 2	0,36/0,04 1	0,35/0,04 2	–	–	0,35/0,04 8
Направление ветра, в град. Wind direction, in degrees	–	0,36/0,03 4	0,37/0,04 3	0,41/0,02 4	0,39/0,03 3	0,38/0,03 1	0,38/0,03 15
Скорость ветра, м/с Wind speed, m/s	–	0,36/0,04 4	0,38/0,03 2	0,36/0,04 4	0,43/0,01 1	–	0,38/0,03 11
Порывы ветра, м/с Wind gusts, m/s	–	0,41/0,02 3	0,38/0,03 3	0,39/0,03 2	0,41/0,02 2	0,37/0,03 5	0,39/0,03 15
Относительная влажность, % Relative moisture, %	0,46/0,006 1	–	–	0,36/0,04 6	–	0,35/0,04 2	0,39/0,03 9
Атм. давление на уровне моря, мм. рт. ст Atm. pressure at sea level, mm Hg	–	0,42/0,01 1	0,39/0,02 1	0,38/0,02 1	–	–	0,4/0,02 3
Облачность, туманы Clouds, fogs	0,42/0,02 2	–	0,36/0,03 2	0,37/0,03 2	–	–	0,38/0,03 6
Итоговая по ТВЧ Summary SPM	0,41/0,02 7	0,38/0,03 16	0,37/0,03 15	0,38/0,03 22	0,41/0,02 6	0,37/ 0,038	0,38/0,03 74

следствие, сила влияния на дисперсность ТВЧ также варьирует [11, 13, 25]. В нашем исследовании направление ветра оказывает воздействие на широкий диапазон частиц 0–50 мкм и 100–400 мкм. При анализе активности воздействия отмечается преимущественное влияние южных и юго-восточных ветров, что позволяет предположить занос пылевых частиц со стороны расположения источников загрязнения. При увеличении скорости ветра увеличивается также и занос пыли. Однако при порывах ветра влияние скорости сглаживается, так как направление ветра в условиях плотной застройки при порывах, как правило, хаотично меняется. Поэтому при сильном ветре активность воздействия на занос пыли несколько снижается. В летний период муссонный климат города имеет характерные южные направления ветров, дующие с моря, поэтому в тёплое время года, помимо выноса

пылевых частиц, влажные южные ветра могут способствовать коагуляции нано- и тонкодисперсных частиц [26].

При анализе влияния ветрового режима на размер фракций ТВЧ установлено, что «мощность» максимальна для направления ветра и наночастиц (0–0,1 мкм), особенно при южном ветре. Скорость и порывы ветра достаточно сильно влияют на тонкодисперсные фракции 1,0–2,5 мкм ($R_{кан}^- = 0,4–0,49$). Эти данные соотносятся с результатами работы [11] в том, что сила и направление ветра являются ключевой особенностью распространения загрязняющих веществ в городской среде, что следует учитывать в прогнозных системах оповещения населения. Средне- и грубодисперсные фракции > 10 мкм выносятся из атмосферы, в основном, благодаря порывам ветра ($R_{кан}^- = 0,4–0,44$) (табл. 2). Несколько снижена «мощность» ($R_{кан}^- = 0,31–0,4$) и «активность» ($\sum R_{кан}^- = 72$)

влияния на ТВЧ температурно-влажностного режима (температура, влажность воздуха, точка росы). Анализ «мощности» показал преимущественную зависимость комплексного показателя «точки росы» (итоговая $R_{кан}^- = 0,36$), однако по «активности» охвата реагирования метеопараметр «относительная влажность» имеет наибольшую величину ($\Sigma R_{кан} = 30$). Зависимость от температуры воздуха можно связать с повышенным прогреванием воздуха над асфальтированной территорией, что способствует увеличению концентрации взвешенных частиц [15, 26, 27]. Нужно заметить, что температурно-влажностный режим не влияет на распространение наночастиц (0–0,1 мкм), возможно, в сложных ландшафтных условиях города данные частицы мало подвергаются процессу агрегации. Слабое участие в процессе самоочищения воздуха оказывают показатели атмосферного давления, облачности и туманов («мощность» $R_{кан}^- = 0,32–0,34$; «активность» $\Sigma R_{кан} = 6$), влияние которых можно объяснить опосредованностью действия данных показателей, однако именно они формируют доминирующий температурно-влажностный, циркуляционный режим атмосферы и погоду в целом [3, 11, 23]. Ветра южных направлений приносят со стороны мусоросжигательного завода фракции ТВЧ < 10 мкм, причём, чем выше скорости ветра, тем процесс самоочищения атмосферы от частиц размером 1,0–2,5 мкм увеличивается. Определённое положительное влияние оказывает температурно-влажностный режим, особенно на фракции > 1,0 мкм. В загрязнённом континентальном районе наиболее интенсивное очищение воздуха происходит от фракций 2,5–50 мкм. Условия самоочищения атмосферы в островной части города несколько отличаются. Устойчивый локальный пылевой смёт с грунтовых дорог острова сформировал большую размерность фракций (> 400 мкм), однако эти частицы довольно быстро оседают и критического воздействия на здоровье населения не оказывают [2, 7] (табл. 3). Анализ влияния отдельных метеорологических параметров на фракции ТВЧ в островных условиях по мощности связи мало отличается от загрязнённой среды (селитебный район $R_{кан}^- = 0,31–0,49$; о. Русский $R_{кан}^- = 0,33–0,46$). В то же время показатель активности реагирования на метеопараметры в островном районе вдвое уменьшился ($\Sigma R_{кан} = 74$). Данную зависимость можно объяснить преобладанием в приземном слое острова крупных фракций, которые быстро оседают (табл. 1). Согласно

мнению многих исследователей [1, 5, 6, 8], наибольшую нагрузку на органы дыхания оказывают пылевые фракции размером до 10 мкм. Выявлено, что наиболее активная реакция на климатическое воздействие отмечается у фракций размером до 10 мкм ($\Sigma R_{кан} = 60$). Наночастицы (0–0,1 мкм) реагируют на температурно-влажностный режим и облачность с туманами, которые способствуют повышенной коагуляции микровзвесей в воздухе (табл. 3). Анализ итоговой реакции на климат установил преимущественную активность реагирования фракций 0,1–10 мкм ($\Sigma R_{кан} = 41$) на воздействие циркуляционных процессов ($R_{кан} = 0,36–0,41$). Температурно-влажностный режим, облачность и туманы при аналогичной мощности ($R_{кан}^- = 0,35–0,41$) имел несколько сниженную активность ($\Sigma R_{кан} = 30$). Известно, что естественная природная среда имеет высокий потенциал самоочищения воздуха [13, 20]. В условиях слабой техногенной нагрузки о. Русский зафиксирован повышенный уровень воздействия климатических параметров на ТВЧ, способствующий высокой степени естественного самоочищения атмосферы. Так как морские акватории могут приносить в окружающую воздушную среду нано- и тонкодисперсные частицы морских солей, благоприятные для здоровья человека, островные районы города при достаточном благоустройстве дорожного покрытия могут быть прекрасными зонами отдыха горожан. Преимуществом исследования явилось использование разработанной авторской методики в определении весового состава ТВЧ в зоне дыхания человека с учётом мониторинга за метеопараметрами. Ограничением исследования является региональный аспект. В дальнейшем необходимо увеличить количество участков отбора и проб атмосферного воздуха, расширить количество регистрируемых метеопараметров.

Заключение

Формирование в континентальной части города неблагоприятного качества воздушной среды обусловлено высоким содержанием ТВЧ с размером 2,5–10 мкм, характеризующихся значительными патогенными свойствами. Распространение на о. Русский частиц с аэродинамическим диаметром 10,0–50,0 мкм и > 400 мкм не является критичным для здоровья человека, так как они быстро оседают, а высокий уровень активности процесса самоочищения, связанный с прилегающей

морской акваторией, повышенными скоростями ветра, высокой влажностью на фоне залесённости территории делает островной район более благополучным. Анализ воздействия метеопараметров на распределение в атмосферном воздухе фракций ТВЧ показал преобладание действия ветрового режима (преимущественно ветров южного направления), как в сильно, так и слабо загрязнённой части г. Владивостока. Это указывает на роль муссонного морского климата в очищении воздуха. Температурно-влажностный режим активно влияет на дисперсный состав ТВЧ в обоих участках отбора проб. На островной территории данное воздействие сосредоточено на наночастицах и фракциях от 0,1 до 10 мкм, в континентальной части – на фракции размером 0,1–50 мкм, что связано с тем, что на территории города температурно-влажностная инверсия в приземном слое имеет большие градиенты. Усиление вертикального перемешивания воздуха приводит к захватыванию более тяжёлых частиц пыли.

Литература

1. Chen R., Hu B., Liu Y., Xu J., Yang G., Xu D., Chen C. Beyond PM_{2.5}: The role of ultrafine particles on adverse health effects of air pollution // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects*. 2016. V. 1860. No. 12. P. 2844–2855. doi: 10.1016/j.bbagen.2016.03.019
2. Veremchuk L.V., Tsarouhas K., Vitkina T.I., Mineeva E.E., Gvozdenko T.A., Antonyuk M.V., Rakitskii V.N., Sidletskaya K.A., Tsatsakis A.M., Golokhvast K.S. Impact evaluation of environmental factors on respiratory function of asthma patients living in urban territory // *Environmental Pollution*. 2018. V. 235. P. 489–496. doi: 10.1016/j.envpol.2017.12.122
3. Леванчук А.В. Загрязнение окружающей среды продуктами эксплуатационного износа автомобильно-дорожного комплекса // *Гигиена и санитария*. 2014. Т. 93. № 6. С. 17–21.
4. Longhin E., Gualtieri M., Capasso L., Bengalli R., Mollerup S., Holme J.A., Øyrevik J., Casadei S., Benedetto C., Parenti P., Camatini M. Physico-chemical properties and biological effects of diesel and biomass particles // *Environ. Pollut.* 2016. V. 215. P. 366–375. doi: 10.1016/j.envpol.2016.05.015
5. Pardo M., Porat Z., Rudich A., Schauer J.J., Rudich Y. Repeated exposures to roadside particulate matter extracts suppresses pulmonary defense mechanisms, resulting in lipid and protein oxidative damage // *Environ. Pollut.* 2016. V. 210. P. 227–237. doi: 10.1016/j.envpol.2015.12.009
6. Paulin L., Hansel N. Particulate air pollution and impaired lung function [version 1; peer review: 3 approved] //

F1000Research. 2016. V. 5. (F1000 Faculty Rev). Article No. 201. doi: 10.12688/f1000research.7108.1

7. Veremchuk L.V., Mineeva E.E., Vitkina T.I., Gvozdenko T.A., Golokhvast K.S. Impact of atmospheric microparticles and heavy metals on external respiration function of urbanized territory population // *ROMJ*. 2017. V. 6. No. 4. P. 402–407. doi: 10.15275/rusomj.2017.0402
8. Zivin J.G., Neidell M. Air pollution's hidden impacts // *Science*. 2018. V. 359. No. 6371. P. 39–40. doi: 10.1126/science.aap7711.
9. Fang X., Fang B., Wang C., Xia T., Bottai M., Fang F., Yang C. Relationship between fine particulate matter, weather condition and daily non-accidental mortality in Shanghai, China: A Bayesian approach // *PLoS ONE*. 2017. V. 12. No. 11. Article No. e0187933. doi: 10.1371/journal.pone.0187933
10. Голохваст К.С. Атмосферные взвеси городов Дальнего Востока. Владивосток: Изд-во ДВФУ, 2013. 178 с.
11. Contreras-Ochando L., Ferry C. Wind-sensitive interpolation of urban air pollution forecasts // *Procedia Computer Science*. 2016. V. 80. P. 313–323. doi: 10.1016/j.procs.2016.05.343
12. Makar P.A., Gong W., Hogrefe C., Zhang Y., Curci G., Žabkar R., Milbrandt J., Im U., Balzarini A., Baró R., Bianconi R., Cheung P., Forkel R., Gravel S., Hirtl M., Honzak L., Hou A., Jiménez-Guerrero P., Langer M., Moran M.D., Pabla B., Pérez J.L., Pirovano G., San José R., Tuccella P., Werhahn J., Zhang J., Galmarini S. Feedbacks between air pollution and weather, part 2: Effects on chemistry // *Atmospheric Environment*. 2015. V. 115. P. 499–526. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.10.021
13. Mizuo K., Hiromasa U., Zhiwei H., Rei K., Yayoi I., Hidenori K. Synergy between air pollution and urban meteorological changes through aerosol-radiation-diffusion feedback – A case study of Beijing in January 2013 // *Atmospheric Environment*. 2017. V. 171. P. 98–110. doi: 10.1016/j.atmosenv.2017.10.018
14. Аббасов П.А., Одинцова Е.Ю., Шатрова Н.Э. Потенциал самоочищения воздушного бассейна города Владивосток // *Academia. Архитектура и строительство*. 2009. № 5. С. 132–135.
15. Zhou Y., Cheng S., Chen D., Lang J., Wang G., Xu T., Wang X., Yao S. Temporal and spatial characteristics of ambient air quality in Beijing, China // *Aerosol and Air Quality Research*. 2015. V. 15. No. 5. P. 1868–1880. doi: 10.4209/aaqr.2014.11.0306
16. Янькова В.И., Гвозденко Т.А., Голохваст К.С., Чайка В.В., Городный В.А. Гранулометрический анализ атмосферных взвесей экологически благополучного и неблагополучного районов Владивостока // *Здоровье. Медицинская экология. Наука*. 2014. № 2 (56). С. 62–66.
17. Barskova L.S., Vitkina T.I., Gvozdenko T.A., Veremchuk L.V., Golokhvast K.S. Assessment of air pollution by small-sized suspended particulate matter in urbanized territories with various technogenic load (on the

example of Vladivostok, Russia) // *Russian Open Medical Journal*. 2019. V. 8. No. 3. Article No. e0304. doi: 10.15275/rusomj.2019.0304

18. Singh K.P., Gupta S., Rai P. Identifying pollution sources and predicting urban air quality using ensemble learning methods // *Atmospheric Environment*. 2013. V. 80. P. 426–437. doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.08.023

19. ФГБУ «Приморское УГМС» [Электронный ресурс] <https://primogoda.ru/news/ecology> (Дата обращения: 30.07.2021).

20. Beier C.M., Caputo J., Lawrence G.B., Sullivan T.J. Loss of ecosystem services due to chronic pollution of forests and surface waters in the Adirondack region (USA) // *Journal of Environmental Management*. 2017. V. 191. P. 19–27. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.12.069

21. Мусоросжигательный завод отравляет воздух Владивостока [Электронный ресурс] <https://www.ecoindustry.ru/NEWS/view/42464.html?ysclid=ltfl5nnrid488830001> (Дата обращения: 30.07.2021).

22. Азаров В.К., Кутенёв В.Ф., Сайкин А.М. Автомобиль и его влияние на систему «дорога – окружающая среда – человек» // *Труды НАМИ*. 2013. № 254. С. 47–57.

23. Безуглая Э.Ю., Смирнова И.В. Воздух городов и его изменения. СПб.: Астерион, 2008. 253 с.

24. Fiddes S.L., Pezza A.B., Mitchell T.A., Kozyniak K., Mills D. Synoptic weather evolution and climate drivers associated with winter air pollution in New Zealand // *Atmospheric Pollution Research*. 2016. V. 7. No. 6. P. 1082–1089. doi: 10.1016/j.apr.2016.06.014

25. Marignani M., Bruschi D., Astiaso-Garcia D., Frondoni R., Carli E., Pinna M.S., Cumo F., Gugliermetti F., Saatkamp A., Doxa A., Queller M., Chaieb M., Bou Dagher-Kharrat M., El Zein R., El Jeitani S., Khater C., Mansour S., Al-Shami A., Harik G., Alameddine I., El-Fadel M., Blasi C. Identification and prioritization of areas with high environmental risk in Mediterranean coastal areas: A flexible approach // *Science of the Total Environment*. 2017. V. 590–591. P. 566–578. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.221

26. Zhang H., Wang Y., Hu J., Ying Q., Hu X.M. Relationships between meteorological parameters and criteria air pollutants in three megacities in China // *Environmental Research*. 2015. V. 140. P. 242–254. doi: 10.1016/j.envres.2015.04.004

27. Liang C.S., Duan F.K., He K.B., Ma Y.L. Review on recent progress in observations, source identifications and countermeasures of PM_{2.5} // *Environmental International*. 2016. V. 86. P. 150–170. doi: 10.1016/j.envint.2015.10.016

References

1. Chen R., Hu B., Liu Y., Xu J., Yang G., Xu D., Chen C. Beyond PM_{2.5}: The role of ultrafine particles on adverse health effects of air pollution // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects*. 2016. V. 1860. No. 12. P. 2844–2855. doi: 10.1016/j.bbagen.2016.03.019

2. Veremchuk L.V., Tsarouhas K., Vitkina T.I., Mineeva E.E., Gvozdenko T.A., Antonyuk M.V., Rakitskii V.N., Sidletskaia K.A., Tsatsakis A.M., Golokhvast K.S. Impact evaluation of environmental factors on respiratory function of asthma patients living in urban territory // *Environmental Pollution*. 2018. V. 235. P. 489–496. doi: 10.1016/j.envpol.2017.12.122

3. Levanchuk A.V. Environmental pollution by products of wear and tear automobile-road complex // *Gigiena i sanitariya*. 2014. V. 93. No. 6. P. 17–21 (in Russian).

4. Longhin E., Gualtieri M., Capasso L., Bengalli R., Mollerup S., Holme J.A., Øvrevik J., Casadei S., Benedetto C., Parenti P., Camatini M. Physico-chemical properties and biological effects of diesel and biomass particles // *Environ. Pollut.* 2016. V. 215. P. 366–375. doi: 10.1016/j.envpol.2016.05.015

5. Pardo M., Porat Z., Rudich A., Schauer J.J., Rudich Y. Repeated exposures to roadside particulate matter extracts suppresses pulmonary defense mechanisms, resulting in lipid and protein oxidative damage // *Environ. Pollut.* 2016. V. 210. P. 227–237. doi: 10.1016/j.envpol.2015.12.009

6. Paulin L., Hansel N. Particulate air pollution and impaired lung function [version 1; peer review: 3 approved] // *F1000Research*. 2016. V. 5. (F1000 Faculty Rev). Article No. 201. doi: 10.12688/f1000research.7108.1

7. Veremchuk L.V., Mineeva E.E., Vitkina T.I., Gvozdenko T.A., Golokhvast K.S. Impact of atmospheric microparticles and heavy metals on external respiration function of urbanized territory population // *ROMJ*. 2017. V. 6. No. 4. P. 402–407. doi: 10.15275/rusomj.2017.0402

8. Zivin J.G., Neidell M. Air pollution's hidden impacts // *Science*. 2018. V. 359. No. 6371. P. 39–40. doi: 10.1126/science.aap7711.

9. Fang X., Fang B., Wang C., Xia T., Bottai M., Fang F., Yang C. Relationship between fine particulate matter, weather condition and daily non-accidental mortality in Shanghai, China: A Bayesian approach // *PLoS ONE*. 2017. V. 12. No. 11. Article No. e0187933. doi: 10.1371/journal.pone.0187933

10. Golokhvast K.S. Atmospheric suspensions of the cities of the Far East. Vladivostok: Izdatelstvo DVFU, 2013. 178 p. (in Russian).

11. Contreras-Ochando L., Ferry C. Wind-sensitive interpolation of urban air pollution forecasts // *Procedia Computer Science*. 2016. V. 80. P. 313–323. doi: 10.1016/j.procs.2016.05.343

12. Makar P.A., Gong W., Hogrefe C., Zhang Y., Curci G., Žabkar R., Milbrandt J., Im U., Balzarini A., Baró R., Bianconi R., Cheung P., Forkel R., Gravel S., Hirtl M., Honzak L., Hou A., Jiménez-Guerrero P., Langer M., Moran M.D., Pabla B., Pérez J.L., Pirovano G., San José R., Tuccella P., Werhahn J., Zhang J., Galmarini S. Feedbacks between air pollution and weather, part 2: Effects on chemistry // *Atmospheric Environment*. 2015. V. 115. P. 499–526. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.10.021

13. Mizuo K., Hiromasa U., Zhiwei H., Rei K., Yayoi I., Hidenori K. Synergy between air pollution and urban meteorological changes through aerosol-radiation-diffusion feedback – A case study of Beijing in January 2013 // *Atmospheric Environment*. 2017. V. 171. P. 98–110. doi: 10.1016/j.atmosenv.2017.10.018
14. Abbasov P.A., Odintsova E.Yu., Shatrova N.E. The potential of self-cleaning of the air basin of the city of Vladivostok // *Academia. Arkhitektura i stroitelstvo*. 2009. No. 5. P. 132–135 (in Russian).
15. Zhou Y., Cheng S., Chen D., Lang J., Wang G., Xu T., Wang X., Yao S. Temporal and spatial characteristics of ambient air quality in Beijing, China // *Aerosol and Air Quality Research*. 2015. V. 15. No. 5. P. 1868–1880. doi: 10.4209/aaqr.2014.11.0306
16. Yankova V.I., Gvozdenko T.A., Golokhvast K.S., Chaika V.V., Gorodnyi V.A. Granulometric analysis of atmospheric particles from environmentally favorable and problematic areas of Vladivostok // *Zdorov'e. Meditsinskaya ekologiya. Nauka*. 2014. V. 2. No. 56. P. 62–66 (in Russian).
17. Barskova L.S., Vitkina T.I., Gvozdenko T.A., Veremchuk L.V., Golokhvast K.S. Assessment of air pollution by small-sized suspended particulate matter in urbanized territories with various technogenic load (on the example of Vladivostok, Russia) // *Russian Open Medical Journal*. 2019. V. 8. No. 3. Article No. e0304. doi: 10.15275/rusomj.2019.0304
18. Singh K.P., Gupta S., Rai P. Identifying pollution sources and predicting urban air quality using ensemble learning methods // *Atmospheric Environment*. 2013. V. 80. P. 426–437. doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.08.023
19. FGBU “Primorskoe UGMS” (in Russian) [Internet resource] <https://primogoda.ru/news/ecology> (Accessed: 30.07.2021).
20. Beier C.M., Caputo J., Lawrence G.B., Sullivan T.J. Loss of ecosystem services due to chronic pollution of forests and surface waters in the Adirondack region (USA) // *Journal of Environmental Management*. 2017. V. 191. P. 19–27. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.12.069
21. Waste incinerator poisons the air of Vladivostok (in Russian) [Internet resource] <https://www.ecoindustry.ru/NEWS/view/42464.html?ysclid=1tfl5nnrid488830001> (Accessed: 30.07.2021).
22. Azarov V.K., Koutenev V.F., Saikin A.M. Vehicle and its influence on the system “road – environment – man” // *Trudy NAMI*. 2013. No. 254. P. 47–57 (in Russian).
23. Bezuglaya E.Yu., Smirnova I.V. The air of cities and its changes. Sankt-Peterburg: Asterion, 2008. 253 p. (in Russian).
24. Fiddes S.L., Pezza A.B., Mitchell T.A., Kozyniak K., Mills D. Synoptic weather evolution and climate drivers associated with winter air pollution in New Zealand // *Atmospheric Pollution Research*. 2016. V. 7. No. 6. P. 1082–1089. doi: 10.1016/j.apr.2016.06.014
25. Marignani M., Bruschi D., Astiaso-Garcia D., Frondoni R., Carli E., Pinna M.S., Cumo F., Gugliermetti F., Saatkamp A., Doxa A., Queller M., Chaieb M., Bou Dagher-Kharrat M., El Zein R., El Jeitani S., Khater C., Mansour S., Al-Shami A., Harik G., Alameddine I., El-Fadel M., Blasi C. Identification and prioritization of areas with high environmental risk in Mediterranean coastal areas: A flexible approach // *Science of the Total Environment*. 2017. V. 590–591. P. 566–578. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.221
26. Zhang H., Wang Y., Hu J., Ying Q., Hu X.M. Relationships between meteorological parameters and criteria air pollutants in three megacities in China // *Environmental Research*. 2015. V. 140. P. 242–254. doi: 10.1016/j.envres.2015.04.004
27. Liang C.S., Duan F.K., He K.B., Ma Y.L. Review on recent progress in observations, source identifications and countermeasures of PM_{2.5} // *Environmental International*. 2016. V. 86. P. 150–170. doi: 10.1016/j.envint.2015.10.016

Влияние нитрапирина на микробиоту и эмиссию парниковых газов из побочных продуктов животноводства

© 2024. Н. В. Сырчина¹, к. х. н., доцент, с. н. с.,

Л. В. Пилип², к. в. н., доцент,

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

¹Вятский государственный университет,

610000, Россия, г. Киров, ул. К. Маркса, д. 112,

²Вятский государственный агротехнологический университет,

610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,

³Институт биологии Коми научного центра

Уральского отделения Российской академии наук,

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

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

Для побочных продуктов животноводства (ППЖ), применяемых в качестве удобрений, характерны такие неблагоприятные экологические характеристики, как выбросы парниковых газов (N_2O , CO_2 , CH_4) и наличие специфической микробиоты, приводящей к биологическому загрязнению почвы и водных источников. Снижению отрицательного воздействия ППЖ на окружающую среду способствует обработка соответствующего отхода нитрапирином. В настоящее время нитрапирин используют в качестве стабилизатора азотных удобрений, снижающего потери азота за счёт прямого ингибирования нитрифицирующих бактерий, окисляющих аммонийный азот в нитратный. В результате выполненных исследований установлено, что внесение нитрапирина в норме 0,05 г/л в жидкую фракцию свиных навозных стоков приводит к уменьшению эмиссии CH_4 и CO_2 , а также снижению видового разнообразия и численности условно-патогенных микроорганизмов, способствующих переносу генов антибиотикорезистентности в природные среды. Под влиянием нитрапирина количество таких микроорганизмов, как *Klebsiella* sp., *Proteus* spp., *Bacteroides* sp., *Pseudomonas* spp., *Candida* sp. сократилось на 2–4 порядка. Устойчивость к воздействию соответствующего реагента проявили только анаэробные бактерии рода *Clostridium* и аэробные плесневые грибы рода *Aspergillus*, численность которых в вариантах с добавкой нитрапирина практически не изменилась. Наиболее значительное снижение эмиссии CO_2 (в 2–5 раз по сравнению с контролем) наблюдали в первые 3–4 дня после внесения нитрапирина. Эмиссия CH_4 в вариантах с добавкой нитрапирина была ниже, чем в контроле на протяжении всего периода наблюдений (13 суток). Полученные экспериментальные данные можно использовать при разработке составов реагентов для улучшения микробиологических характеристик и снижения эмиссии парниковых газов из систем сбора навозных стоков животноводческих предприятий.

Ключевые слова: навоз, нитрапирин, ингибитор нитрификации, парниковые газы, метан, микробиота навозных стоков, побочные продукты животноводства.

The effect of nitrapyrin on microbiota and emissions of greenhouse gas from livestock by-products

© 2024. N. V. Syrchina¹ ORCID: 0000-0001-8049-6760[†]

L. V. Pilip² ORCID: 0000-0001-9695-7146[†]

T. Ya. Ashikhmina^{1,3} ORCID: 0000-0003-4919-0047[†]

¹Vyatka State University,

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

²Vyatka State Agrotechnological University,

133, Oktyabrsky Pr., Kirov, Russia, 610017,

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

of the Russian Academy of Sciences,

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

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

The livestock by-products (LBP) using as fertilizers are characterized by such unfavorable environmental characteristics as emissions of greenhouse gases (N_2O , CO_2 , CH_4) and the presence of a specific microbiota leading to soil and water biological contamination. The waste processing by nitrapyrin reduces the negative environmental impact of LBP. Currently, nitrapyrin is used as a nitrogen fertilizer stabilizer that reduces nitrogen losses by direct inhibition of soil microorganisms (MO) oxidizing ammonium nitrogen to nitrate. It was found that 0.05 g/L nitrapyrin application to the liquid pig manure effluents decreases the CH_4 and CO_2 emissions, as well as the species diversity and the number of opportunistic pathogens that promote the transfer of antibiotic resistance genes into natural environments. The number of such MO as *Klebsiella* sp., *Proteus* spp., *Bacteroides* sp., *Pseudomonas* spp., *Candida* sp. decreased by 2–4 orders of magnitude due to nitrapyrin. Only anaerobic bacteria of the genus *Clostridium* and aerobic mold fungi of the genus *Aspergillus* showed the resistance to the appropriate reagent, the number of the above MO remained almost unchanged in the nitrapyrin variants. The most significant decrease in CO_2 emission (2–5 times compared to control) was observed in the first 3–4 days after the nitrapyrin application. The CH_4 emission in nitrapyrin variants was lower than in the control during the whole observation period (13 days). The obtained experimental data can be used in the development of reagent formulations to improve microbiological characteristics and to reduce greenhouse gases emission from manure collection systems of livestock enterprises.

Keywords: manure, nitrapyrin, inhibitor of nitrification, greenhouse gases, methane, microbiota of manure effluent, livestock by-products.

Побочные продукты животноводства (ППЖ), к числу которых относятся навоз, навозные стоки (НС), птичий помёт, являются хорошей питательной средой для развития различных микроорганизмов (МО), жизнедеятельность которых сопровождается эмиссией в окружающую среду (ОС) трёх важнейших парниковых газов (ПГ): диоксида углерода (CO_2), метана (CH_4) и оксида азота(I) (N_2O) [1]. Диоксид углерода является конечным продуктом микробиологического окисления содержащегося в ППЖ органического углерода, CH_4 синтезируется в процессе метанового брожения органических веществ в анаэробных условиях, а N_2O – в процессе микробиологического окисления азотсодержащих органических веществ и катионов аммония. Выполненные в США исследования показали, что объёмы выбросов ПГ (в CO_2 -эквиваленте) на тонну навоза на фермах крупного рогатого скота варьируют в широких пределах и, в зависимости от производительности и применяемых на фермах технологий, составляют: от 2200 до 12000 г/т на этапе сбора навоза; от 200 до 2400 г/т на этапе транспортировки; от 16000 до 84000 г/т на этапе хранения; от 16400 до 33500 г/т после внесения навоза в почву [2]. Для уменьшения выбросов ПГ предлагаются различные стратегии, базирующиеся на регулировании рационов, селекции, оптимизации способов содержания животных, а также технологий сбора, обработки и утилизации ППЖ [3].

Одним из перспективных направлений регулирования эмиссии ПГ может стать обработка НС химическими реагентами, оказывающими влияние на жизнедеятельность определённых групп МО [4, 5]. В ряде исследований показано, что применение ингибиторов нитрификации способствует значительному снижению выбросов N_2O [6, 7],

обработка НС тимолом приводит к снижению эмиссии CH_4 [8], аналогичный эффект обеспечивает внесение в навоз смеси дубильной кислоты и фторида натрия [9], антибиотиков [10], богатых галлокатахином и эпигаллокатахином растительных экстрактов, [11], подкисление НС минеральными и органическими кислотами [12–14]. Однако практическое применение могут найти только химические реагенты, отвечающие следующим требованиям: экологическая безопасность, быстрая деградация в ОС, низкие нормы расхода, доступная цена, эффективное снижение эмиссии ПГ [15]. К числу таких реагентов можно отнести ингибитор нитрификации нитрапирин – 2-хлор-6-(трихлорметил)пиридин. Соответствующий пестицид используется в практике сельского хозяйства в качестве стабилизатора азотных удобрений с 1974 г. К преимуществам нитрапирина можно отнести высокую эффективность в качестве ингибитора нитрификации, среднюю степень токсичности, низкие нормы расхода и быструю деградацию в ОС [16], что имеет принципиальное значение для минимизации рисков химического загрязнения пахотных земель [17]. Основное назначение нитрапирина – повышение эффективности использования азота в интенсивных системах земледелия за счёт прямого ингибирования почвенных МО, окисляющих аммонийный азот [18, 19]. Согласно результатам многочисленных исследований, нитрапирин способствует не только снижению выбросов N_2O [20, 21], но и оказывает влияние на эмиссию других ПГ: CO_2 и CH_4 [22–24], что повышает интерес к изучению возможности использования соответствующего реагента в системах сбора и обработки навоза и НС для снижения потерь азота и уменьшения выбросов ПГ [25, 26]. Следует отметить, что до настоящего времени

основное внимание научных исследований было сосредоточено на изучении влияния нитрапирина на эмиссию N₂O, а также микробиоту, участвующую в процессах нитрификации. Воздействие этого пестицида на другие группы МО практически не изучено. Особенно мало информации о влиянии нитрапирина на микробиоту ППЖ и выбросы CO₂ и CH₄. Вместе с тем исследования в соответствующем направлении могут иметь большое практическое значение, особенно в плане определения перспектив применения нитрапирина для снижения эмиссии соответствующих ПГ, а также оценки потенциальных рисков, связанных с использованием обработанных нитрапирином ППЖ в сельском хозяйстве.

Цель работы – изучить влияние нитрапирина на эмиссию парниковых газов (CH₄, CO₂) и состав микробиоты жидкой фракции свиных навозных стоков.

Материалы и методы исследования

Изучение влияния нитрапирина на эмиссию ПГ и состав микробиоты выполняли на примере жидкой фракции свиных навозных стоков (ЖФ). Образцы ЖФ были предоставлены одним из крупных свиноводческих предприятий Кировской области. Жидкую фракцию отбирали сразу после сепарирования стоков, удаляемых из навозонакопительных ванн. Время нахождения НС в навозонакопительных ваннах от начала заполнения

до удаления и сепарирования составляло 12±1 сут. В таблице 1 приведены основные характеристики используемой для проведения исследований ЖФ (средние значения и стандартные отклонения трёх параллельных определений).

Изучение влияния нитрапирина на эмиссию CH₄ и CO₂ выполняли в лабораторных условиях. Пробы ЖФ помещали в пластиковые пятилитровые ёмкости (по 4 л в каждую ёмкость), вносили добавки нитрапирина (0,05 г/л в расчёте на чистое вещество), перемешивали, закрывали крышками и оставляли в помещении при температуре +20±2 °С в условиях слабого естественного освещения. Дозировку нитрапирина рассчитывали, исходя из опубликованных материалов, согласно которым добавка соответствующего пестицида к свиному навозу в норме 25–50 мг/л приводит к повышению урожайности сельскохозяйственных культур [27].

Начало эксперимента (внесение добавок нитрапирина) – 5.04.2023 г.; окончание эксперимента – 17.04.2023 г.

Варианты эксперимента: 1) ЖФ без добавок (контроль); 2) ЖФ + нитрапирин (эксперимент).

Для измерения содержания CH₄ и CO₂ в выделяемых их ЖФ газах применяли переносной автоматический газоанализатор ГАНК-4 (ООО «НПО «ПРИБОР» ГАНК», Россия) с принудительным отбором проб воздуха.

Отбор проб для выполнения микробиоло-

Таблица 1 / Table 1
Основные характеристики жидкой фракции (ЖФ) свиных навозных стоков
Main characteristics of the liquid pig manure effluents (LF)

Показатель Indicator	Значение Value	Метод анализа Method of analysis
Влажность, % Moisture, %	98,1±1,5	Гравиметрический (высушивание навески ЖФ в термостате при температуре 107±2 °С до постоянной массы) / Gravimetric (the LF sample drying in a thermostat at a temperature of 107±2 °С to a constant mass)
Активная кислотность, ед. рН Active acidity, pH units	6,8±0,1	Потенциометрический Potentiometric
Органическое вещество, % (на сухое вещество) / Organic matter, % (on dry matter basis)	1,52±0,19	Термогравиметрический по ГОСТ 27980-88 Thermogravimetric according to GOST 27980-88
N (общий), % (на сухое вещество) N (total), % (on dry matter basis)	3,4±0,1	Метод Кьельдаля по ГОСТ 26715 The Kjeldahl method according to GOST 26715
P ₂ O ₅ (общий), % (на сухое вещество) P ₂ O ₅ (total), % (on dry matter basis)	0,33±0,07	Фотометрический по ГОСТ 26717 Photometric according to GOST 26717
K ₂ O (общий), % (на сухое вещество) K ₂ O (total), % (on dry matter basis)	1,32±0,26	Пламенная фотометрия по ГОСТ 26718 Flame photometry according to GOST 26718

гических исследований проводили в стерильные ёмкости с соблюдением правил асептики и антисептики и в течение 1 часа доставляли в специализированную микробиологическую лабораторию. Пробы отбирали до внесения, а также через 13 сут после внесения добавок нитрапирина (окончание эксперимента). Поскольку на поверхности ЖФ за время наблюдений сформировались колонии МО в виде биоплёнок, то для микробиологических исследований отбирали как пробы биоплёнок, так и пробы бактериопланктона (с глубины 12–15 см).

Общую численность МО определяли методом посева на питательные среды в соответствии с ОФС.1.7.2.0008.15 «Определение концентрации микробных клеток» (приказ МЗ РФ от 31.10.2018 №749). Микробиологические исследования включали посев из серии десятикратных разведений суспензии исследуемых МО на плотную питательную среду, инкубацию и подсчёт количества колоний.

В исследованиях использовали следующие питательные среды: Эндо, Левина, Плоскирева – для определения численности бактерий группы кишечной палочки – (БГКП), желточно-солевой агар – численности стафилококков, мясо-пептонный агар – численности сарцин, «Клебсиелла 5-АСК» – численности клебсиелл, ЦПХ-агар – численности псевдомонад, Блаурокка – численности бифидобактерий, MRS-агар (HiMedia, Индия) – для определения лактобактерий, АнаАэроагар (HiMedia, Индия) – для определения анаэробных бактерий, Сабуро – для определения дрожжей, Pitt-агар – для определения численности грибов рода *Aspergillus* (HiMedia, Индия).

Идентификацию МО проводили с использованием биохимических тестов ERBA Lachema: АНАЭРОтест23, ЭНТЕРОтест 24N, СТАФИтест16, СТРЕПТОтест16, САНДИДАтест21 (Erba Lachema, Чехия), АР120СНL, АР150СНL (bioMerieux, Франция).

Кроме того, таксономическое положение МО устанавливали в реакции агглютинации с использованием диагностических родо- и видоспецифических агглютинирующих сывороток (ООО «РЕАГЕНТ», Россия).

Микробиологические и газоаналитические исследования проводили в трёхкратной повторности. Статистическую обработку полученных результатов выполняли стандартными методами с использованием встроенного пакета программ Microsoft Excel.

Результаты и обсуждение

Внесение нитрапирина оказало существенное влияние как на микробиоту, так и на эмиссию CO_2 и H_2O из ЖФ.

Данные о количестве выявленных МО в разных вариантах эксперимента приведены в таблице 2.

Согласно результатам микробиологических исследований, высокую устойчивость к воздействию нитрапирина проявили только анаэробные спорообразующие бактерии рода *Clostridium* и аэробные плесневые грибы рода *Aspergillus*. Численность соответствующих МО в экспериментальном варианте по сравнению с контролем практически не изменилась. Наличие *Clostridium* и *Aspergillus* в НС, используемых в качестве удобрений, весьма нежелательно. Род *Clostridium* насчитывает более 80 видов. Оптимальными условиями для их размножения являются нейтральная или слабощелочная среда и температура 30–40 °С. Клостридии способны метаболизировать практически все биогенные органические компоненты, содержащиеся в НС. Высокая устойчивость к широко применяемым в животноводстве антибиотикам и другим химическим препаратам способствует выживанию данных МО не только в НС, но и в природных средах, что приводит к микробиологическому загрязнению почвы и водных объектов [28].

Поступление в ОС плесневых грибов рода *Aspergillus* способствует обострению проблемы фитотоксикоза почв [29]. Опасность развития фитотоксикоза повышается на фоне структурной и химической деградации почвы, переувлажнения, внесения высоких норм удобрений, сокращения ротации сельскохозяйственных культур. Соответствующие факторы обеспечивают благоприятные условия для неизвестной ранее аллелопатии грибов рода *Fusarium* с грибами *Aspergillus* и *Penicillium*. Грибы рода *Aspergillus* оказывают стимулирующее влияние на спорообразующую активность и продуцирование грибами рода *Fusarium* фитотоксинов, приводящих к быстрой гибели растений.

Численность МО других родов, выявленных в ЖФ, под влиянием нитрапирина, существенно сократилась. Из состава микробиоты полностью исчезли *Sarcina ventriculi*, *Anaerococcus prevotii*, *Bifidobacterium* spp. Непатогенные лактобактерии сохранились только в составе бактериопланктона, но их количество уменьшилось примерно в 10 раз. Аналогичный результат был получен и для условно-

Таблица 2 / Table 2

Состав микробиоты жидкой фракции навозных стоков
Microbiota composition of the liquid manure effluents

Микроорганизмы Microorganisms	Количество микроорганизмов, КОЕ/мл Number of microorganisms, CFU/mL				
	До внесения добавок Before additive application	Через 13 суток после внесения добавок 13 days after additive application			
		Контроль Control		Эксперимент Experiment	
		биоплёнки biofilms	бактерио- планктон bacterial plankton	биоплёнки biofilms	бактерио- планктон bacterial plankton
<i>Staphylococcus aureus</i>	$(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^2$	отсутствует / not found			
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	$(6,2 \pm 0,6) \cdot 10^7$	отсутствует / not found			
<i>Enterococcus</i> sp.	$(7,5 \pm 0,6) \cdot 10^6$	отсутствует / not found			
<i>Escherichia coli</i>	$(5,4 \pm 0,6) \cdot 10^7$	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(3,6 \pm 0,4) \cdot 10^6$	$(0,6 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(0,7 \pm 0,3) \cdot 10^2$
<i>Klebsiella</i> sp.	$(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(2,4 \pm 0,4) \cdot 10^4$	отсутствует / not found	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^1$
<i>Candida</i> sp.	$(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^4$	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^6$	отсутствует / not found	$(4,8 \pm 0,6) \cdot 10^3$
<i>Proteus</i> spp.	$(6,6 \pm 0,7) \cdot 10^3$	$(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^3$	$(6,2 \pm 0,8) \cdot 10^6$	отсутствует / not found	$(3,8 \pm 0,5) \cdot 10^2$
<i>Bacteroides</i> sp. (<i>B. ovatus</i> , <i>B. vulgates</i> , <i>B. fragilis</i>)	$(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^5$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(5,4 \pm 0,7) \cdot 10^6$	отсутствует / not found	$(4,3 \pm 0,5) \cdot 10^2$
<i>Fusobacterium</i> sp. (<i>F. nucleatum</i> , <i>F. varium</i> , <i>F. necrophorum</i>)	$(6,3 \pm 0,5) \cdot 10^4$	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(6,6 \pm 0,8) \cdot 10^5$	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^1$	$(4,6 \pm 0,5) \cdot 10^3$
<i>Prevotella</i> sp. (<i>P. buccalis</i> , <i>P. oralis</i> , <i>P. intermedia</i> , <i>P. bivia</i> , <i>P. melaninogenica</i>)	$(5,8 \pm 0,7) \cdot 10^5$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^1$	$(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^3$
<i>Clostridium</i> spp.	$(7,5 \pm 0,8) \cdot 10^5$	$(5,6 \pm 0,5) \cdot 10^5$	$(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^5$	$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^7$
<i>Peptococcus</i> sp. (<i>P. niger</i>)	$(4,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$	отсутствует / not found			
<i>Peptostreptococcus</i> sp. (<i>P. anaerobius</i>)	$(7,4 \pm 0,8) \cdot 10^4$	отсутствует / not found			
<i>Peptoniphilus</i> sp. (<i>P. asaccharolyticus</i>)	$(6,1 \pm 0,5) \cdot 10^3$	отсутствует / not found	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^5$	отсутствует / not found	
<i>Sarcina ventriculi</i>	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^5$	отсутствует / not found	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^6$	отсутствует / not found	
<i>Veillonella parvula</i>	$(6,4 \pm 0,5) \cdot 10^4$	отсутствует / not found			
<i>Pseudomonas</i> spp.	$(6,4 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^3$	отсутствует / not found	$(4,6 \pm 0,5) \cdot 10^1$
<i>Acidaminococcus fermentans</i>	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^4$	отсутствует / not found			
<i>Anaerococcus prevotii</i>	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^4$	отсутствует / not found	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^2$	отсутствует / not found	
<i>Bifidobacterium</i> spp.	$(5,5 \pm 0,4) \cdot 10^8$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(5,3 \pm 0,4) \cdot 10^7$	отсутствует / not found	
<i>Lactobacillus</i> spp.	$(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^7$	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(5,4 \pm 0,5) \cdot 10^7$	отсутствует / not found	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^6$
<i>Aspergillus</i> spp.	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^5$	$(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^5$	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(3,6 \pm 0,5) \cdot 10^5$	$(5,2 \pm 0,6) \cdot 10^5$
Общая численность микроорганизмов Total number of microorganisms	$(7,2 \pm 0,4) \cdot 10^8$	$(9,3 \pm 0,5) \cdot 10^5$	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^8$	$(7,0 \pm 0,4) \cdot 10^5$	$(2,3 \pm 0,4) \cdot 10^7$

патогенных видов, таких как *Klebsiella* sp., *Proteus* spp., *Bacteroides* sp., *Pseudomonas* spp., *Candida* sp., которые сохранились в бактериопланктоне, но исчезли из состава биоплёнок. Данные МО имеют целый ряд негативных экологических и санитарно-гигиенических характеристик. Так, бактерии рода *Klebsiella* входят в число основных возбудителей внутрибольничных инфекций. В 2017 г. ВОЗ причислила клебсиеллы к наиболее опасным бактериям в связи с их резистентностью к существующим антибактериальным препаратам. Множественная устойчивость к антибиотикам характерна и для бактерий, относящихся к родам *Proteus*, *Pseudomonas* и *Bacteroides* [30]. Устранение соответствующих МО из состава микробиоты способствует улучшению экологических характеристик ЖФ, в том числе снижению интенсивности переноса генов антибиотикорезистентности в ОС. Характерные для НС микроскопические дрожжеподобные грибы рода *Candida* (*C. albicans*, *C. glabrata*) могут вызывать опасные инфекции слизистых оболочек или системные инфекции у людей и животных. Отсутствие кандид в составе биоплёнок, обусловленное добавкой нитрапирина, уменьшает риски развития кандидозов у животных и людей.

Определённую чувствительность к нитрапирину проявила и *Escherichia coli*, однако, в отличие от других МО, численность кишечной палочки наиболее существенно снизилась не в биоплёнках, а в бактериопланктоне. Повышенная жизнеспособность *E. coli* в составе биоплёнок может быть обусловлена способностью этих бактерий образовывать устойчивые ассоциации с другими МО [31]. В целом микробиологические исследования показали, что обработка нитрапирином приводит к снижению численности и видового разнообразия

характерной для ЖФ условно-патогенной микробиоты.

В таблице 3 приведены экспериментальные данные (средние значения и стандартные отклонения), характеризующие влияние нитрапирина на концентрацию CH_4 и CO_2 в выделяемых из ЖФ газах.

Согласно приведённым в таблице 3 данным, уровень эмиссии CH_4 из ЖФ был значительно выше, чем уровень эмиссии CO_2 , как в контрольном, так и в экспериментальном вариантах. Добавка нитрапирина способствовала снижению эмиссии CH_4 и CO_2 . Наиболее отчётливо соответствующий эффект проявился в течение первых четырёх суток после внесения добавки. Можно предположить, что нитрапирин оказывает угнетающее воздействие не только на метаболизм микроорганизмов-нитрификаторов, но и на жизнедеятельность метаногенных архей, а также других групп МО, участвующих в минерализации органических веществ, что приводит к сокращению выбросов CH_4 и CO_2 .

Заключение

Выполненные исследования показали, что нитрапирин может представлять существенный интерес в качестве реагента для обработки навозных стоков с целью улучшения их экологических характеристик.

Установлено, что обработка ЖФ нитрапирином способствует значительному сокращению выбросов CH_4 и CO_2 . Эмиссия соответствующих ПГ из ЖФ в варианте с добавкой нитрапирина была ниже, чем в контроле на протяжении всего периода наблюдений. Особенно большое практическое значение имеет сокращение эмиссии CH_4 , потенциал глобального потепления которого значительно выше, чем у CO_2 .

Таблица 3 / Table 3

Концентрация CH_4 и CO_2 в выделяемых из жидкой фракции свиных навозных стоков газах
Concentration of CH_4 and CO_2 in gases emitted from the liquid pig manure effluents

Дата проведения анализа Date of analysis	Концентрация газа, мг/кг / Gas concentration, mg/kg			
	CH_4		CO_2	
	контроль control	эксперимент experiment	контроль control	эксперимент experiment
6.04	10960±2136	2013±217	601±56	300±26
7.04	5461±633	1837±228	1295±142	238±24
10.04	1777±219	1305±145	938±85	371±44
12.04	1247±169	1174±136	423±38	401±39
14.04	4735±506	1183±99	531±49	440±39
17.04	2678±298	1205±115	564±64	446±51

Примечание: полужирным шрифтом выделены статистически значимые различия между вариантами ($p < 0,05$).
Note: statistically significant differences between variants are highlighted in bold ($p < 0.05$).

Обработка ЖФ нитрапирином способствует улучшению микробиологических характеристик соответствующего ППЖ. Содержание большинства выявленных условно-патогенных МО в ЖФ с добавкой нитрапирина снижается. Количество клостридий и аспергиллов, перенос которых в ОС сопряжён с определёнными экологическими рисками, остаётся на уровне контрольного варианта.

Полученные данные могут быть использованы при разработке составов реагентов для улучшения микробиологических характеристик и снижения эмиссии ПГ из систем сбора и обработки навозных стоков животноводческих предприятий.

Литература

1. Кантор Г.Я., Сырчина Н.В. Альтернативная оценка вклада метана в парниковый эффект // Теоретическая и прикладная экология. 2023. № 3. С. 197–207. doi: 10.25750/1995-4301-2023-3-197-207
2. Aguirre-Villegas H.A., Larson R.A. Evaluating greenhouse gas emissions from dairy manure management practices using survey data and lifecycle tools // Journal of Cleaner Production. 2017. V. 143. P. 169–179. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.12.133
3. Llonch P., Haskell M.J., Dewhurst R.J., Turner S.P. Current available strategies to mitigate greenhouse gas emissions in livestock systems: an animal welfare perspective // Animal. 2017. V. 11. No. 2. P. 274–284. doi: 10.1017/S1751731116001440
4. Сырчина Н.В., Пилип Л.В., Колеватых Е.П., Ашихмина Т.Я., Кузнецов Д.А. Влияние гипохлорита натрия на микробиоту и запах навозных стоков // Поволжский экологический журнал. 2023. № 1. С. 107–116. doi: 10.35885/1684-7318-2023-1-107-116
5. Пилип Л.В., Сырчина Н.В., Колеватых Е.П., Рутман В.В. Влияние различных типов поверхностно-активных веществ на эмиссию газов и микробиоту жидкой фракции навозных стоков // Теоретическая и прикладная экология. 2023. № 3. С. 59–72. doi: 10.25750/1995-4301-2023-3-059-072
6. Cai Y., Chang S.X., Cheng Y. Greenhouse gas emissions from excreta patches of grazing animals and their mitigation strategies // Earth-science reviews. 2017. V. 171. P. 44–57. doi: 10.1016/j.earscirev.2017.05.013
7. Pérez-Castillo A.G., Arrieta-Méndez J., Elizondo-Salazar J.A., Monge-Muñoz M., Zaman M., Sanz-Cobena A. Using the nitrification inhibitor nitrapyrin in dairy farm effluents does not improve yield-scaled nitrous oxide and ammonia emissions but reduces methane flux // Frontiers in Sustainable Food Systems. 2021. V. 5. Article No. 620846. doi: 10.3389/fsufs.2021.620846
8. Varel V.H., Wells J.E. Influence of thymol and a urease inhibitor on coliform bacteria, odor, urea, and methane from a swine production manure pit // Journal of Environmental Quality. 2007. V. 36. No. 3. P. 773–779. doi: 10.2134/jeq2006.0394
9. Dalby F.R., Svane S., Sigurdarson J.J., Sørensen M.K., Hansen M.J., Karring H., Feilberg A. Synergistic tannic acid-fluoride inhibition of ammonia emissions and simultaneous reduction of methane and odor emissions from livestock waste // Environmental Science & Technology. 2020. V. 54. No. 12. P. 7639–7650. doi: 10.1021/acs.est.0c01231
10. Yang Y., Huang W., Huang W. Antibiotic inhibition on anaerobic digestion of animal manure and controlling strategies: a short review // CLEAN – Soil, Air, Water. 2019. V. 47. No. 1. Article No. 1700653. doi: 10.1002/clen.201700653
11. Svane S., Karring H. Combining fluoride with either phenolic compounds or plant extracts offers potential mitigation strategy for ammonia and methane emissions from livestock manure // Environmental Technology & Innovation. 2022. V. 28. Article No. 102830. doi: 10.1016/j.eti.2022.102830
12. Moset V., Cambra-López M., Møller H.B. The inhibiting effect of sulfate on thermophilic anaerobic digestion of cattle and pig waste slurry // Transactions of the ASABE. 2012. V. 55. No. 6. P. 2309–2317. doi: 10.13031/2013.42499
13. Dalby F.R., Guldberg L.B., Feilberg A., Kofod M.V.W. Reducing greenhouse gas emissions from pig slurry by acidification with organic and inorganic acids // PLoS ONE. 2022. V. 17. No. 5. Article No. e0267693. doi: 10.1371/journal.pone.0267693
14. Пилип Л.В., Козвонин В.А., Сырчина Н.В., Колеватых Е.П., Ашихмина Т.Я. Влияние подкисления навозных стоков на их микробиологические характеристики // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 3. С. 161–167. doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-161-167
15. Колеватых Е.П., Пилип Л.В., Сырчина Н.В., Козвонин В.А., Ашихмина Т.Я. Трансформация микробиоты отходов животноводства под влиянием химических реагентов для устранения запаха // Теоретическая и прикладная экология. 2022. № 4. С. 159–165. doi: 10.25750/1995-4301-2022-4-159-165
16. Nitrapyrin: Reregistration Eligibility Decision Document. 2005 [Электронный ресурс] <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=3b1db31f667590f2e2057ba008ea98c694ede82> (Дата обращения: 19.12.2023).
17. Сырчина Н.В., Пилип Л.В., Ашихмина Т.Я. Химическая деградация земель под воздействием отходов животноводства // Теоретическая и прикладная экология. 2022. № 3. С. 219–225. doi: 10.25750/1995-4301-2022-3-219-225
18. Papadopoulou E.S., Bachtsevani E., Papazlatani C.V., Rousidou C., Brouziotis A., Lampronikou E., Tsiknia M., Vasileiadis S., Ipsilantis I., Menkissoglu-Spirodi U., Ehaliotis C., Philippot L., Nicol G.W., Karpouzas D.G. The effects of quinone imine, a new potent nitrification inhibitor, dicyandiamide, and nitrapyrin on target and off-target soil microbiota // Microbiology Spectrum. 2022. V. 10. No. 4. P. e02403-21. doi: 10.1128/spectrum.02403-21

19. Пилип Л.В., Сырчина Н.В. Роль аммонификаторов в эмиссии аммиака из свиных навозных стоков // Известия КГТУ. 2023. № 68. С. 46–54. doi: 10.46845/1997-3071-2023-68-46-54

20. Zhang Z., Gao Q., Yang J., Li Y., Liu J., Wang Y., Su H., Wang Y., Wang S., Feng G. The adsorption and mechanism of the nitrification inhibitor nitrapyrin in different types of soils // Royal Society Open Science. 2020. V. 7. No. 9. Article No. 200259. doi: 10.1098/rsos.200259

21. Tao R., Zhao X., Wu X., Hu B., Vanyanbah K.B., Li J., Chu G. Nitrapyrin coupled with organic amendment mitigates N₂O emissions by inhibiting different ammonia oxidizers in alkaline and acidic soils // Applied Soil Ecology. 2021. V. 166. Article No. 104062. doi: 10.1016/j.apsoil.2021.104062

22. Zhang H., Zhang L., Tao R., Hu J., Chu G. Nitrapyrin addition mitigated CO₂ emission from a calcareous soil was closely associated with its effect on decreasing cellulolytic fungal community diversity // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2022. V. 70. No. 17. P. 5299–5309. doi: 10.1021/acs.jafc.1c08020

23. Bronson K.F., Mosier A.R. Suppression of methane oxidation in aerobic soil by nitrogen fertilizers, nitrification inhibitors, and urease inhibitors // Biology and Fertility of Soils. 1994. V. 17. P. 263–268. doi: 10.1007/BF00383979

24. O'Loughlin E.J., Antonopoulos D.A., Arend K.K., Flynn T.M., Koval J.C., Owens S.M. Inhibition of microbial methane oxidation by 2-chloro-6-methylpyridine // BioRxiv. Preprint. October 14, 2022 [Электронный ресурс] <https://doi.org/10.1101/2022.10.13.512149> (Дата обращения: 21.12.2023).

25. Vetsch J.A., Scherder E.F., Ruen D.C. Does liquid swine manure application timing and nitrapyrin affect corn yield and inorganic soil nitrogen? // Agronomy Journal. 2017. V. 109. No. 5. P. 2358–2370. doi: 10.2134/agnonj2017.03.0163

26. Lin S., Hernandez-Ramirez G. Nitrogen turnover and N₂O production in incubated soils after receiving field applications of liquid manure and nitrification inhibitors // Canadian Journal of Soil Science. 2021. V. 101. No. 2. P. 290–304. doi: 10.1139/cjss-2020-0102

27. McCormick R.A., Nelson D.W., Sutton A.L., Huber D.M. Increased N efficiency from nitrapyrin added to liquid swine manure used as a fertilizer for corn // Agronomy Journal. 1984. V. 76. No. 6. P. 1010–1014. doi: 10.2134/agnonj1984.00021962007600060034x

28. Пилип Л.В., Сырчина Н.В., Козволин В.А., Колевых Е.П., Ашихмина Т.Я., Сазанов А.В. Биологическое загрязнение пахотных земель отходами свиноводства // Теоретическая и прикладная экология. 2022. № 3. С. 199–205. doi: 10.25750/1995-4301-2022-3-199-205

29. Сокирко В.П. Оздоровление почв Кубани от фузариозно-альтернариозной инфекции – источник повышения урожая зерновых культур // Труды Кубанского государственного аграрного университета. 2015. № 53. С. 154–156.

30. Niestępski S., Harnisz M., Ciesielski S., Korzeniowska E., Osińska A. Environmental fate of *Bacteroidetes*,

with particular emphasis on *Bacteroides fragilis* group bacteria and their specific antibiotic resistance genes, in activated sludge wastewater treatment plants // Journal of hazardous materials. 2020. V. 394. Article No. 122544. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122544

31. Пилип Л.В., Сырчина Н.В., Ашихмина Т.Я., Колевых Е.П. Колиформные бактерии как компоненты биопленок навозных стоков // Юг России: экология, развитие. 2023. Т. 18. № 3 (68). С. 118–125. doi: 10.18470/1992-1098-2023-3-118-125

References

1. Kantor G. Ya., Syrchina N.V. Alternative assessment of methane's contribution to the greenhouse effect // Theoretical and Applied Ecology. 2023. No. 3. P. 197–207 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-3-197-207

2. Aguirre-Villegas H.A., Larson R.A. Evaluating greenhouse gas emissions from dairy manure management practices using survey data and lifecycle tools // Journal of Cleaner Production. 2017. V. 143. P. 169–179. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.12.133

3. Llonch P., Haskell M.J., Dewhurst R.J., Turner S.P. Current available strategies to mitigate greenhouse gas emissions in livestock systems: an animal welfare perspective // Animal. 2017. V. 11. No. 2. P. 274–284. doi: 10.1017/S1751731116001440

4. Syrchina N.V., Pilip L.V., Kolevatykh E.P., Ashikhmina T.Ya., Kuznetsov D.A. Effect of sodium hypochlorite on the microbiota and odor of manure effluents // Povolzhskiy Journal of Ecology. 2023. No. 1. P. 107–116 (in Russian). doi: 10.35885/1684-7318-2023-1-107-116

5. Pilip L.V., Syrchina N.V., Kolevatykh E.P., Rutman V.V. Influence of various types of surfactants on gas emissions and microbiota of the liquid fraction of manure effluents // Theoretical and Applied Ecology. 2023. No. 3. P. 59–72 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-3-059-072

6. Cai Y., Chang S.X., Cheng Y. Greenhouse gas emissions from excreta patches of grazing animals and their mitigation strategies // Earth-science reviews. 2017. V. 171. P. 44–57. doi: 10.1016/j.earscirev.2017.05.013

7. Pérez-Castillo A.G., Arrieta-Méndez J., Elizondo-Salazar J.A., Monge-Muñoz M., Zaman M., Sanz-Cobena A. Using the nitrification inhibitor nitrapyrin in dairy farm effluents does not improve yield-scaled nitrous oxide and ammonia emissions but reduces methane flux // Frontiers in Sustainable Food Systems. 2021. V. 5. Article No. 620846. doi: 10.3389/fsufs.2021.620846

8. Varel V.H., Wells J.E. Influence of thymol and a urease inhibitor on coliform bacteria, odor, urea, and methane from a swine production manure pit // Journal of environmental quality. 2007. V. 36. No. 3. P. 773–779. doi: 10.2134/jeq2006.0394

9. Dalby F.R., Svane S., Sigurdarson J.J., Sørensen M.K., Hansen M.J., Karring H., Feilberg A. Synergistic tannic acid-fluoride inhibition of ammonia emissions and simultaneous

- reduction of methane and odor emissions from livestock waste // *Environmental Science & Technology*. 2020. V. 54. No. 12. P. 7639–7650. doi: 10.1021/acs.est.0c01231
10. Yang Y., Huang W., Huang W. Antibiotic inhibition on anaerobic digestion of animal manure and controlling strategies: a short review // *CLEAN – Soil, Air, Water*. 2019. V. 47. No. 1. Article No. 1700653. doi: 10.1002/clen.201700653
11. Svane S., Karring H. Combining fluoride with either phenolic compounds or plant extracts offers potential mitigation strategy for ammonia and methane emissions from livestock manure // *Environmental Technology & Innovation*. 2022. V. 28. Article No. 102830. doi: 10.1016/j.eti.2022.102830
12. Moset V., Cambra-López M., Møller H.B. The inhibiting effect of sulfate on thermophilic anaerobic digestion of cattle and pig waste slurry // *Transactions of the ASABE*. 2012. V. 55. No. 6. P. 2309–2317. doi: 10.13031/2013.42499
13. Dalby F.R., Guldberg L.B., Feilberg A., Kofod M.V.W. Reducing greenhouse gas emissions from pig slurry by acidification with organic and inorganic acids // *PLoS ONE*. 2022. V. 17. No. 5. Article No. e0267693. doi: 10.1371/journal.pone.0267693
14. Pilip L.V., Kozvonin V.A., Syrchina N.V., Kolvevtykh E.P., Ashikhmina T.Ya. Effects of acidifying manure effluent on its microbiological characteristics // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 3. P. 161–167 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-161-167
15. Kolvevtykh E.P., Pilip L.V., Syrchina N.V., Kozvonin V.A., Ashikhmina T.Ya. Transformation of the microbiota of animal husbandry waste under the influence of chemical reagents to eliminate odor // *Theoretical and Applied Ecology*. 2022. No. 4. P. 159–165 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-4-159-165
16. Nitrapyrin: Reregistration Eligibility Decision Document. 2005 [Internet resource] <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=3b1db31f667590f6e2057ba008ea98c694edea82> (Accessed: 19.12.2023).
17. Syrchina N.V., Pilip L.V., Ashikhmina T.Ya. Chemical land degradation under the influence of animal husbandry waste // *Theoretical and Applied Ecology*. 2022. No. 3. P. 219–225 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-3-219-225
18. Papadopoulou E.S., Bachtsevani E., Papazlatani C.V., Rousidou C., Brouziotis A., Lampronikou E., Tsiknia M., Vasileiadis S., Ipsilantis I., Menkissoglu-Spiroudi U., Ehaliotis C., Philippot L., Nicol G.W., Karpouzas D.G. The effects of quinone imine, a new potent nitrification inhibitor, dicyandiamide, and nitrapyrin on target and off-target soil microbiota // *Microbiology Spectrum*. 2022. V. 10. No. 4. P. e02403-21. doi: 10.1128/spectrum.02403-21
19. Pilip L.V., Syrchina N.V. The importance of microorganisms-ammonifiers of manure effluents in the emission of ammonia // *KSTU news*. 2023. No. 68. P. 46–54 (in Russian). doi: 10.46845/1997-3071-2023-68-46-54
20. Zhang Z., Gao Q., Yang J., Li Y., Liu J., Wang Y., Su H., Wang Y., Wang S., Feng G. The adsorption and mechanism of the nitrification inhibitor nitrapyrin in different types of soils // *Royal Society Open Science*. 2020. V. 7. No. 9. Article No. 200259. doi: 10.1098/rsos.200259
21. Tao R., Zhao X., Wu X., Hu B., Vanyanbah K.B., Li J., Chu G. Nitrapyrin coupled with organic amendment mitigates N₂O emissions by inhibiting different ammonia oxidizers in alkaline and acidic soils // *Applied Soil Ecology*. 2021. V. 166. Article No. 104062. doi: 10.1016/j.apsoil.2021.104062
22. Zhang H., Zhang L., Tao R., Hu J., Chu G. Nitrapyrin addition mitigated CO₂ emission from a calcareous soil was closely associated with its effect on decreasing cellulolytic fungal community diversity // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2022. V. 70. No. 17. P. 5299–5309. doi: 10.1021/acs.jafc.1c08020
23. Bronson K.F., Mosier A.R. Suppression of methane oxidation in aerobic soil by nitrogen fertilizers, nitrification inhibitors, and urease inhibitors // *Biology and Fertility of Soils*. 1994. V. 17. P. 263–268. doi: 10.1007/BF00383979
24. O'Loughlin E.J., Antonopoulos D.A., Arend K.K., Flynn T.M., Koval J.C., Owens S.M. Inhibition of microbial methane oxidation by 2-chloro-6-methylpyridine // *BioRxiv*. Preprint. October 14, 2022 [Internet recourse] <https://doi.org/10.1101/2022.10.13.512149> (Accessed: 21.12.2023).
25. Vetsch J.A., Scherder E.F., Ruen D.C. Does liquid swine manure application timing and nitrapyrin affect corn yield and inorganic soil nitrogen? // *Agronomy Journal*. 2017. V. 109. No. 5. P. 2358–2370. doi: 10.2134/agronj2017.03.0163
26. Lin S., Hernandez-Ramirez G. Nitrogen turnover and N₂O production in incubated soils after receiving field applications of liquid manure and nitrification inhibitors // *Canadian Journal of Soil Science*. 2021. V. 101. No. 2. P. 290–304. doi: 10.1139/cjss-2020-0102
27. McCormick R.A., Nelson D.W., Sutton A.L., Huber D.M. Increased N efficiency from nitrapyrin added to liquid swine manure used as a fertilizer for corn // *Agronomy Journal*. 1984. V. 76. No. 6. P. 1010–1014. doi: 10.2134/agronj1984.00021962007600060034x
28. Pilip L.V., Syrchina N.V., Kozvonin V.A., Kolvevtykh E.P., Ashikhmina T.Ya., Sazanov A.V. Biological contamination of arable land with pig waste // *Theoretical and Applied Ecology*. 2022. No. 3. P. 199–205 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-3-199-205
29. Sokirko V.P. Improvement of Kuban soils from *Fusarium-Alternaria* infection is a source of increased grain yield // *Trudy Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2015. No. 53. P. 154–156 (in Russian).
30. Niestępski S., Harnisz M., Ciesielski S., Korzeniewska E., Osińska A. Environmental fate of *Bacteroidetes*, with particular emphasis on *Bacteroides fragilis* group bacteria and their specific antibiotic resistance genes, in activated sludge wastewater treatment plants // *Journal of hazardous materials*. 2020. V. 394. Article No. 122544. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122544
31. Pilip L.V., Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Kolvevtykh E.P. Coliform bacteria as components in biofilm of manure effluents // *South of Russia: Ecology, Development*. 2023. V. 18. No. 3 (68). P. 118–125 (in Russian). doi: 10.18470/1992-1098-2023-3-118-125

Получение и применение иодированного бактерицида для дезинфекции воды в локальных системах очистки

© 2024. Н. В. Веденева¹, к. б. н., доцент,
Е. И. Тихомирова¹, д. б. н., профессор,
А. В. Кошелев², к. т. н., с. н. с., В. Ф. Головков², д. х. н., г. н. с.,
¹Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю. А.,
411054, Россия, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77,
²Федеральное государственное унитарное предприятие
«Государственный научно-исследовательский институт
органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ»),
111024, Россия, г. Москва, шоссе Энтузиастов, д. 23,
e-mail: vnv202@yandex.ru

В работе представлены результаты исследований по получению бактерицида на основе иодированной отечественной анионообменной смолы АВ-17-8. Иодированные четвертичные аммониевые основания являются высокоэффективными бактерицидами, что позволяет использовать их для очистки природных вод в локальных системах водоподготовки. Проведённая оценка антибактериальной эффективности полученного бактерицида с использованием модельной суспензии культур *Escherichia coli* доказала перспективность разработки для целей дезинфекции воды. Кроме того, полученный бактерицидный фильтр может быть использован для количественного определения бактериологической заражённости исследуемых вод. По результатам проведённых испытаний предложена блок-схема технологического процесса очистки поверхностных вод, в которой наличие бактерицидного фильтра позволяет использовать в составе установки обратноосмотический фильтр, чувствительный к биологическим загрязнениям воды.

Ключевые слова: обеззараживание воды, бактерициды для воды, иодированные четвертичные аммониевые основания, дезинфекция по сигналу.

Obtaining and application iodinated bactericide for water disinfection in local treatment systems

© 2024. N. V. Vedeneva¹ ORCID: 0000-0002-0383-3820, E. I. Tikhomirova¹ ORCID: 0000-0001-6030-7344,
A. V. Koshelev² ORCID: 0000-0002-1623-734X, V. F. Golovkov² ORCID: 0009-0000-5293-1286,
¹Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
77, Politekhnikeskaya St., Saratov, Russia, 411054,
²Federal State Unitary Enterprise “State Research Institute
of Organic Chemistry and Technology” (FGUP “GosNIIOKhT”),
23, Entuziastov Highway, Moscow, Russia, 111024,
e-mail: vnv202@yandex.ru

The paper presents the results of studies on obtaining a bactericide based on iodized anion exchange resin AB-17-8. The obtained compound bactericidal efficiency was assessed on *Escherichia coli* culture suspensions at 10^3 – 10^9 CFU/mL. All experiments gave positive results and demonstrated the possibility of their use for natural water treatment in local water treatment systems. The obtained bactericidal filter can be used for quantitative determination of bacteriological contamination of the studied waters. Water samples contaminated with *E. coli* at 500, 1000, 5000 and 10000 CFU/mL were prepared to quantify the bactericidal activity of the iodine-containing compound obtained on an anion-exchange resin. Then samples were sequentially passed through a 100 cm³ bactericidal filter. By the amount of iodine released, the degree of microbial contamination can be determined. There were no microbial cells in the filtrate at zero concentrations of released iodine in the solution. The degree of microbiological contamination of water *Q* was 10,000 CFU/mL at 0.00391 g/L of iodine. A linear dependence between bactericidal activity and iodine release from the anion-exchange

resin was established. This allows us to assume that the positive iodine radical is released “on a signal” – at the appearance of living microorganisms carrying excessive electrostatic charge. The released by the bactericide positive iodine radical (I^{*+}) interacts only with the electrostatic charge of microorganisms, and not with the functional groups of their shells. The found quantitative dependence makes it possible to determine microbiological contamination based on the iodine concentration in the treated solution. Based on the test results, a flowchart of the technological process of surface water treatment was proposed. The presence of a bactericidal filter allows the use of a reverse osmosis filter, sensitive to biological water contaminants, as part of the installation.

Keywords: water disinfection, water bactericides, iodinated quaternary ammonium bases, disinfection on a signal.

Загрязнение окружающей среды за последние десятилетия привело к значительному ухудшению качества поверхностных и подземных природных вод, используемых для питьевых целей. Это обстоятельство делает актуальной проблему эффективной локальной очистки вод до питьевого качества, особенно в случае возникновения природных, техногенных и гуманитарных чрезвычайных ситуаций. Необходимость быстрого развёртывания мероприятий по стабилизации ситуации и обустройству временных лагерей для перемещённых (эвакуированных) граждан не во всех случаях обеспечена возможностью подвоза воды питьевого качества. В этих случаях могут использоваться источники, находящиеся в максимальной близости к месту размещения населения, даже если они не удовлетворяют всем требованиям. Поверхностные и подземные воды могут содержать широкий перечень ксенобиотиков различного происхождения [1]. Это механические частицы (песок, глина), ионы тяжёлых металлов (железо, марганец, цинк, ртуть и т. п.), органические вещества (гуматы, нефтепродукты, пестициды, ПАВ и т. п.), а также микроорганизмы.

Гигиеническим критерием качества питьевых вод являются устанавливаемые санитарными нормативами предельно-допустимые концентрации (ПДК) растворённых химических веществ и пороговые значения содержания микроорганизмов [2, 3]. Благоприятные органолептические свойства воды определяют по установленным показателям мутности, цветности, запаха, привкуса. Согласно СанПиН 1.2.3685-21 безопасность питьевой воды в эпидемическом отношении определяется соответствием нормативам по микробиологическим и паразитологическим показателям: по отсутствию термотолерантных и общих колиформных бактерий, колифагов в 100 мл пробы, цист лямблий в 50 л воды, спор сульфитредуцирующих клостридий в 20 мл; общее микробное число не должно превышать 50 КОЕ в 1 мл. Присутствие в воде патогенных бактерий или вирусов обуславливает распространение таких заболеваний, как холера,

острый гастроэнтерит, паратиф, брюшной тиф, дизентерия, бруцеллёз, инфекционные гепатиты, полиомиелиты, туляремия и т. д., и способствует развитию эпидемий [4, 5].

Очевидно, что при выборе методов водоподготовки основополагающими являются состав исходной воды и требования к очищенной воде. Возможность выполнения этих требований одним методом очистки крайне редка. Практически всегда необходима комбинация нескольких способов. Оптимальный выбор сочетания таких способов особенно актуален в настоящее время, когда наряду с ужесточением требований к качеству воды на первый план выходит экономическая выгода при сохранении экологической безопасности всего процесса [6, 7].

К настоящему времени в РФ зарегистрировано свыше 700 наименований бактерицидных средств, однако спектр антисептических препаратов и химических соединений, используемых для целей водоподготовки, крайне ограничен [8, 9]. Хлор и хлорсодержащие препараты являются наиболее распространёнными за счёт высокой бактерицидной эффективности хлора и способности консервировать очищенную воду [10]. Некоторые специалисты считают хлорирование единственным способом, гарантирующим безопасность воды, поступающей населению по централизованным системам водоснабжения [11]. При воздействии хлором происходит не только биологическое обеззараживание воды, но и окисление ионов двухвалентных железа и марганца, гуминовых и других органических веществ, разрушение некоторых коллоидов, что создаёт благоприятные условия для её осветления и фильтрации [7].

Все хлорсодержащие препараты хорошо растворимы в воде, действуют губительно на большинство микроорганизмов, но вызывают коррозию металлов, раздражают дыхательные пути и слизистые глаз, имеют стойкий запах, быстро теряют свою активность в процессе хранения; при длительном их использовании возможно появление резистентности микроорганизмов. Механизм антимикробного дей-

ствия основан на окислительной реакции, возникающей при взаимодействии хлора с белками микробной клетки и приводящей к её гибели. Главный недостаток хлорсодержащих препаратов – способность за счёт высокой реакционной способности хлора образовывать при взаимодействии с органическими загрязнителями воды высокотоксичные соединения [12, 13]. Этому недостатку лишены иодсодержащие бактерицидные препараты, причём, только в одной форме иода – в положительно одновалентной форме, т. е. в состоянии окисления I^+ [14, 15]. Соединения положительно одновалентного иода вызывают существенные необратимые изменения в клетках микроорганизмов, причём другие формы иода (иодиды и иодаты) являются нетоксичными и антимикробным действием не обладают [16]. Механизм бактерицидного действия иода до конца не выяснен. В частности, предполагается, что нарушение синтеза белка происходит в результате окисления иодом SH-групп цистеина, что приводит к потере способности присоединения цепей белка к дисульфидным мостикам ($-S-S-$) и нарушению важного фактора в синтезе белков [17].

Впервые технологию по очистке питьевой воды, основанную на использовании положительно одновалентного иода, разработали и запатентовали в семидесятых годах прошлого столетия [18, 19]. Разработанный бактерицид представлял собой трийодид четвертичного аммониевого основания общей формулы $R_4N^+I_3^-$, где R – органические радикалы, которые могут иметь различную природу, N^+ – четвертичный атом азота, несущий положительный заряд, I_3^- – отрицательно заряженный полииодид-ион, представляющий собой комплексное образование из иодид-иона и одной молекулы иода. Для приготовления бактерицида ионообменную смолу на основе четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) обрабатывали иодом, растворённым в водном растворе щелочного иодида $[KI_2]I$.

Позже зарегистрирован патент [20] на способ получения бактерицида с увеличенным содержанием иода с общей формулой $R_4N^+I_5^-$ путём многократного пропускания растворённого в горячей воде иода через ионообменную смолу на основе четвертичных аммониевых оснований. Таким образом, формировались полииодид-ионы, закреплённые на ЧАО, в которых индекс иода имел значение от трёх до семи.

Бактерицидное действие полииодидов четвертичных аммониевых оснований на

микроорганизмы в водных растворах объясняется порционным выделением иода за счёт частичной нейтрализации положительного заряда атома азота в ЧАО микроорганизмами, несущими на своей поверхности отрицательный заряд. В результате исследований доказана эффективность данного бактерицида в отношении содержащихся в водной среде грамположительных и грамотрицательных бактерий, а также RNA и DNA вирусов и простейших *Giardia muris*, *G. lamblia* [21]. Однако существенным минусом использования данного способа обеззараживания является повышение концентрации солей иодидов в фильтрате.

Целью работы явилось получение иодированного бактерицидного препарата на основе отечественной анионообменной смолы марки АВ-17-8 для биологической очистки воды сорбционным методом, и последующая разработка способа комплексной водоподготовки в полевых условиях.

Материалы и методы

Для реализации поставленной цели использовали реактивы, выпускаемые в России в соответствии с государственными стандартами (ГОСТ РФ).

В работе использовалась анионообменная смола АВ-17-8 отечественного производства, которая является четвертичным аммониевым основанием сополимеров стирола и дивинилбензола; функциональные группы – четвертичные триметиламмониевые. Выпускается смола АВ-17-8 в соответствии с ГОСТ 20301-22. Основные характеристики приведены в таблице 1.

Иод марки «чистый» (ч.), массовая доля основного вещества – 99,5%, соответствует требованиям ГОСТ 4159-79, сухие тяжёлые фиолетово-чёрные или серо-чёрные с металлическим блеском кристаллические пластинки или кусочки; легко растворим в спирте, эфире, хлороформе, сероуглероде, в водных растворах щелочных иодидов; плохо растворим в воде. В этиловом спирте растворимость иода до 20% вес., при обычных условиях, а в воде существенная растворимость достигается только при повышенных температурах – 3,3 г/л при 100 °С.

Иодид калия марки «чистый» (ч.), массовая доля основного вещества – 99,0%, соответствует требованиям ГОСТ 4232-74. Формула: KI. Иодид калия представляет собой белые кристаллы, хорошо растворим в воде [23].

Таблица 1 / Table 1

Характеристика анионита АВ-17-8 / Anion-exchange resin АВ-17-8 characteristics

Марка Brand	Обменная ёмкость, ммоль/см ³ (мг-экв/см ³) Exchange capacity, mmol/cm ³ (mg-eg/cm ³)	Ионная форма Ionic form	Тип смолы Resin type	Структура Structure	Размер зёрен, мм Grain size, mm
АВ-17-8, высший сорт Anion-exchange resin АВ-17-8, higher grade	Статическая – 1,15 Static Динамическая – 0,7 Dynamic	Хлоридная Chloride	Полимери- зационная Polymerization	Гелевая Gel	0,4–0,6

Гидроокись натрия марки «технический» соответствует требованиям ГОСТ Р 55064-2012, представляет собой чешуированную массу белого цвета с содержанием основного вещества не менее 98,5%.

Спирт этиловый первого сорта соответствует требованиям ГОСТ 5962-2013. Объёмная доля спирта – 96,0%.

Для исследования антибактериальной активности полученного бактерицида использовали модельные суспензии референс-штамма бактерий *Escherichia coli* 113-13. Оценку антимикробной активности

бактерицида в отношении модельного тест-объекта (референс-штамма) проводили в соответствии с методическими указаниями МУК 4.2.1890-04 и Р 4.2.2643-10. Для приготовления микробной взвеси использовали чистую суточную культуру *E. coli*, выросшую на скошенном ГРМ-агаре. Результат антимикробного действия оценивали по количеству выросших колоний на чашках Петри в контрольных и опытных образцах через 24 ч инкубации посевов при 37 °С.

Концентрация иода в исследуемых растворах определялась фотометрическим методом на спектрофотометре КФК-2 в соответствии с методическими указаниями МУК 4.1.1090-02.

Полученные результаты 10-ти кратных повторений экспериментов обрабатывали статистически по общепринятым методикам.

Результаты и обсуждение

Бактерицид на основе отечественной анионообменной смолы АВ-17-8 готовили следующим образом. Собирали установку, как показано на рисунке 1.

Готовили два 10% раствора: раствор иодида калия в воде и раствор иода в этиловом спирте. Иодсодержащий раствор получали растворением кристаллического иода в спирте с добавлением щёлочи до pH, равной 10–11 [24].

При обработке раствором иодида калия анионит переводился из хлоридной в иодидную форму. Схема реакции представлена на рисунке 2.

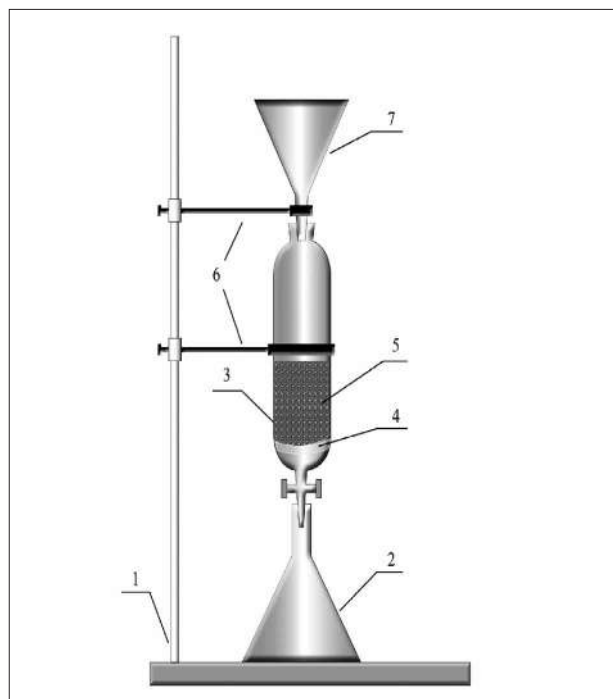


Рис. 1. Установка получения бактерицида:

- 1 – штатив; 2 – плоскодонная колба;
3 – делительная воронка объёмом 250 мл;
4 – инертный фильтрующий материал; 5 – анионообменная смола АВ-17-8 объёмом 100 мл;

6 – «лапки»; 7 – воронка стеклянная

- Fig. 1. Bactericide production installation:
1 – tripod; 2 – flat-bottomed flask;
3 – separating funnel of 250 mL; 4 – inert filter material;
5 – anion exchange resin АВ-17-8 of 100 mL;
6 – “legs”; 7 – glass funnel

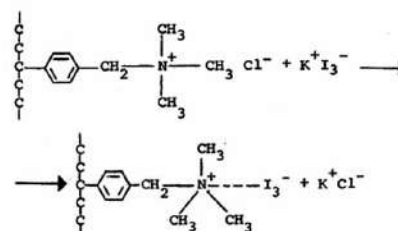


Рис. 2. Схема реакции иодирования анионита
Fig. 2. Scheme of anionite iodization reaction

Таблица 2 / Table 2

Зависимость концентрации выделившегося иода от степени микробиологического заражения
Dependence of released iodine concentration on the degree of microbiological contamination

Концентрация иода, г/дм ³ Iodine concentration, g/dm ³	Оптическая плотность D, отн. ед. Optical density D, rel. units	Степень микробиологического загрязнения воды Q, КОЕ/мл Degree of microbiological contamination of water Q, CFU/mL
0,0000	0,0000	0
0,0002	0,0064	500
0,0004	0,0128	1000
0,00180	0,0630	5000
0,00391	0,1267	10000

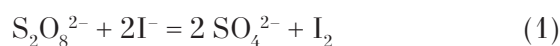
Иодсодержащий раствор заливали в делительную воронку, полностью покрывая поверхность смолы, выдерживали в контакте с ней в течение 10–15 мин, затем сливали в виде осветлённого раствора. Обработка смолы проводилась в температурном интервале 20–25 °С. После каждого цикла обработки смолу отмывали деионизированной водой до получения отрицательной реакции на свободный иод (I₂). Процесс обработки смолы повторяли до полного её насыщения иодом. Контрольный показатель насыщения иодом смолы – потеря прозрачности сливаемого раствора. Иодированную смолу отмывали концентрированным раствором иодида калия, затем деионизированной водой до отрицательной реакции на свободный иод, высушивали до получения постоянного веса и определяли привес.

По привесу из стехиометрических соотношений с учётом известной обменной ёмкости смолы рассчитывали формальный состав полученного соединения. При вышеуказанных условиях этим способом было получено соединение стехиометрического состава R₄NI₉ · 4H₂O или R₄N⁺[I-H₂OI⁺]₄⁰I⁻. Такой формальный состав подтверждается экспериментальными данными по ионному обмену в насыщенном растворе NaCl. После осуществления обменных реакций в растворе наблюдались только иодид-ионы (I⁻), а свободный иод (I₂) отсутствовал.

Оценка бактерицидной эффективности полученного соединения была проведена на суспензиях культуры *E. coli* при различных концентрациях (10³–10⁹) КОЕ/мл. Все опыты дали положительный результат. После обработки суспензий с использованием полученного бактерицида роста колоний микроорганизмов не отмечено ни в одном случае.

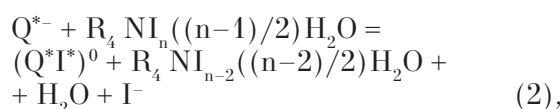
Для установления количественной зависимости бактерицидной активности полученного на анионообменной смоле иодсодержащего соединения готовили пробы загрязнё-

ной бактериями *E. coli* воды в концентрациях 500, 1000, 5000 и 10000 КОЕ/мл. Полученные пробы последовательно пропускали через бактерицидный фильтр объёмом 100 см³. Затем в реакторе с мешалкой рН отфильтрованных растворов доводили добавлением фосфатно-лимонно-кислотного буферного раствора до значений 5–6. Далее I⁻ переводился в нейтральную форму I₂ стехиометрическим окислением надсернокислым аммонием (NH₄)₂S₂O₈ по реакции (уравнение 1):



Концентрацию I₂, пропорциональную степени микробиологического загрязнения воды, определяли колориметрически (табл. 2). В качестве раствора сравнения использовали деионизированную воду.

Полученная линейная зависимость между бактерицидной активностью и выходом иода из анионообменной смолы позволила предположить, что положительный иод-радикал выделяется «по сигналу» – при появлении в воде живых микроорганизмов, несущих избыточный электростатический заряд. Выделяющийся бактерицидом положительный иод-радикал (I^{*+}) взаимодействует только с электростатическим зарядом микроорганизмов, а не с функциональными группами их оболочек. Найденная количественная зависимость позволяет по концентрации иода в обработанном растворе определять микробиологическое загрязнение. Данное взаимодействие можно пояснить следующим уравнением (2):



где Q^{*-} – микробиологический объект, несущий отрицательный электростатический заряд; R₄NI_n((n-1)/2)H₂O – иодсодержащий

бактерицид; $(Q^*I^*)^0$ – микробиологический объект, нейтрализованный иод-радикалом; I^- – иод в восстановленной форме.

В результате проведённых экспериментов выявлено, что зависимость оптической плотности водной среды от микробиологического загрязнения может быть выражена следующим эмпирическим уравнением:

$$D = 127 \cdot 10^{-7} Q \quad (3)$$

Полученные результаты позволили сделать заключение, что бактерицидный фильтр на основе отечественной анионообменной смолы АВ-17-8 может быть использован для быстрого и количественного определения микробиологического загрязнения исследуемых вод. В течение 30 мин можно определить заражённость пробы воды с точностью до 400 КОЕ/мл, при этом не требуется особой стерильности, что крайне важно в полевых условиях.

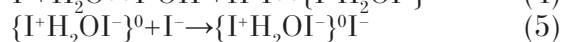
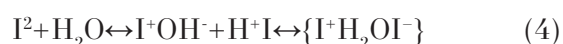
Для обоснования спектра применения разработанного бактерицидного фильтра необходимо было проанализировать механизм получения иодсодержащих соединений четвертичных аммониевых оснований.

Положительно одновалентный иод по химическим свойствам близок к водороду. Так, он способен замещать водород в аммиаке, образуя соединение NI_3 , а также в процессе гидролиза по кислотному типу образует аналогичный иону гидроксония ион $H_2O \cdot I^+$.

Отрицательно одновалентный иод образует типичный анион иодистоводородной кислоты I^- , со всеми присущими кислотному аниону свойствами. Очевидно, что могут существовать условия, когда возможно образование как положительно, так и отрицательно одновалентных ионов иода.

Такие условия создаются, например, при восстановлении иода в растворе его иодистых солей, при растворении иода в растворе щелочных иодидов, при гидролизе иода в неводных (например, спиртовых) растворителях в присутствии небольшого количества OH^- ионов.

В этих случаях в растворе возможно образование комплексного полииона формального состава $[I_3^- \cdot H_2O]$. Образование такого иона идёт, по-видимому, по реакции:



Первая реакция является обратимой и для получения иона $\{I^+H_2OI^-\}^0 I^-$ и сдвига равно-

весия реакции (4) вправо требуется иметь в растворе избыток иодид-ионов.

Можно предположить, что образующийся в этих условиях комплексный ион состоит из двух частей: нейтрального ионного диполя $\{I^+H_2OI^-\}^0$ и иодид-иона I^- , служащего в качестве своеобразного стабилизатора. Нейтральный ионный диполь имеет на своих концах положительный и отрицательный электростатический заряд, что обуславливает его повышенную способность к координации на комплексообразователях, таких как несущий избыточный положительный заряд атом азота в четвертичных аммониевых основаниях.

Такой комплексообразователь может координировать из раствора некоторое количество нейтральных ионных диполей $\{I^+H_2OI^-\}^0$, определяемое его координирующими возможностями (предельное число четвертичного атома азота равно 4). При этом сам атом азота является своеобразным «стабилизатором» нейтральных диполей, т. к. они, образуя нерастворимый комплекс с четвертичным аммониевым основанием, делают реакцию гидролиза иода необратимой. Следует учитывать, что для уравнивания избыточного заряда четвертичного азота требуется ещё и присоединение к образуемому комплексу отрицательно однозарядного иона (например, I^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- и др.). Природа уравнивающего аниона не так важна, надо только, чтобы он был отрицательно однозаряден.

Не исключено, что возможна стабилизация таких комплексных образований ионами с более высокими зарядами за счёт стабилизации нескольких координационных центров.

Таким образом, возможно получение комплексных иодсодержащих соединений четвертичных аммониевых оснований с общей формулой:



где R – органический радикал, N^+ – четвертичный атом азота, $\{I^+H_2OI^-\}_n$ – ионный диполь, I^- – иодид-диполь, $n = 1-4$.

Интересны свойства таких соединений. С одной стороны, они ведут себя как типичные аниониты и способны обменивать свои стабилизирующие анионы на другие, присутствующие в растворе. С другой стороны, наличие в их структуре ионных диполей, несущих электростатический заряд, обуславливает ряд специфических свойств, наиболее практически важными из которых являются:

- электростатическое воздействие на заряженные мицеллы коллоидных золей;
- бактерицидное воздействие на присутствующие в воде и водных растворах микроорганизмы.

Иодные комплексы четвертичных аммониевых оснований, содержащие в своей структуре ионные диполи, способны нейтрализовать заряды на мицеллах коллоидных золей, что позволяет использовать их в качестве специальных загрузок для фильтров-коагуляторов при очистке различных растворов от коллоидных взвесей. Эти свойства могут найти применение при водоочистке, а также в пищевых производствах.

Взаимодействие иодных комплексов четвертичных аммониевых оснований с микроорганизмами носит сложный характер. С одной стороны, по-видимому, имеет место дезактивация микроорганизмов, несущих на своей поверхности избыточный отрицательный заряд, за счёт электростатического разряда ионных диполей, строение которых можно представить как «микроконденсатор» с положительно и отрицательно заряженными «обкладками», между которыми имеется изолятор – молекула воды.

С другой стороны, образующийся при разрушении ионного диполя после электростатического разряда очень активный атомарный иод может вступать в реакции присоединения с функциональными группами соедине-

ний в составе микроорганизмов (например, $>C=C<$, $-SH$), что приводит к необратимым изменениям в составе аминокислот протеинов и гибели микроорганизмов.

Таким образом, иодные комплексы четвертичных аммониевых оснований представляют собой ионный класс бактерицидов, действующих только «по сигналу», т. е. при появлении в растворе микроорганизмов, и не связаны с реакциями окисления, присущими другим химическим дезинфектантам, тем самым не образуя в растворе токсичных продуктов. Это позволяет сделать заключение, что повышение бактерицидной активности четвертичных аммониевых оснований при их иодировании [25, 26] может быть использовано для получения новых медицинских препаратов различного назначения.

Полученный бактерицидный препарат на основе отечественной анионообменной смолы АВ-17-8 позволил разработать технологию обеззараживания и очистки природных вод (рис. 3). На первой ступени (песчаный фильтр) вода очищается от механических загрязнений, далее, на стадии бактериологической фильтрации, происходит дезинфекция воды. На третьей ступени возможно использовать угольный фильтр, но его регенерация крайне затруднительна. Поэтому лучше использовать обратноосмотическую фильтрацию, которая гарантированно очистит воду от химических и остаточных механических

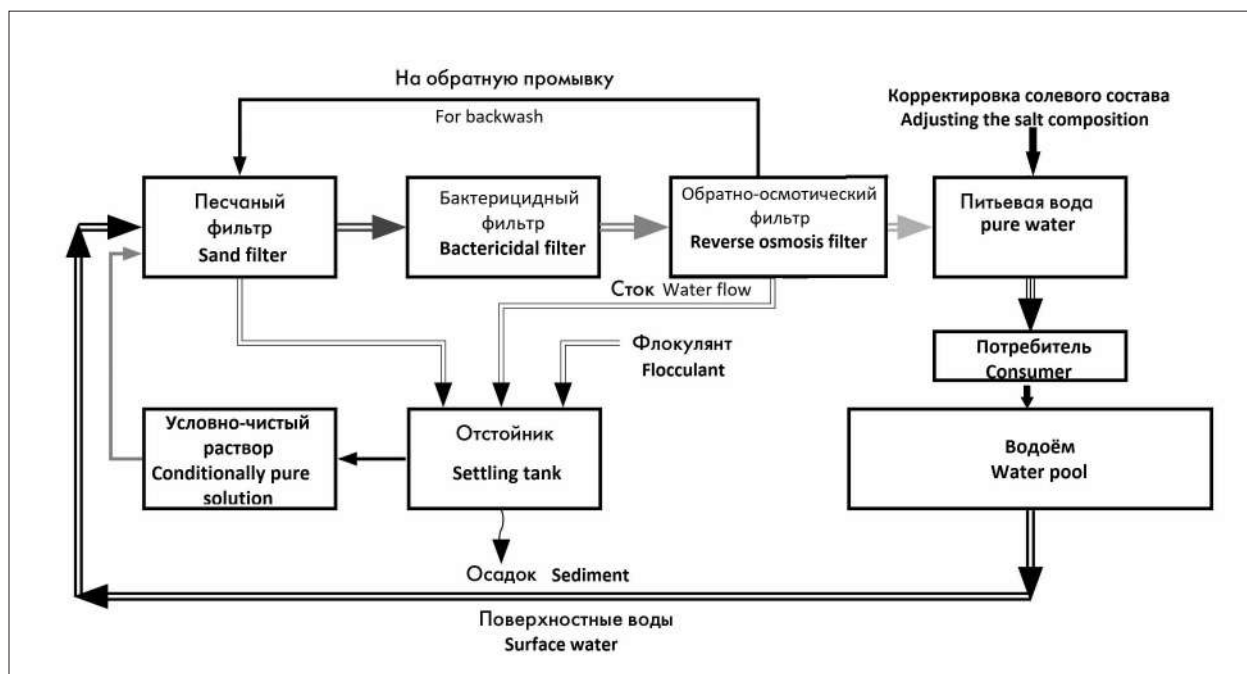


Рис. 3. Блок-схема технологического процесса очистки поверхностных вод
 Fig. 3. Flowchart of the surface water treatment process

загрязнений. После обратноосмотического фильтра чистая вода частично используется для обратной промывки песчаного фильтра. Стоки с песчаного и обратноосмотического фильтров поступают в отстойник, где с помощью флокулянта осуществляется осветление воды и возврат её на первую ступень очистки.

Очищенная вода (пермиат) с обратноосмотического фильтра поступает в ёмкость питьевой воды, где, при необходимости, могут быть добавлены соли для доведения качества воды до нормативных требований в соответствии с СанПиН 1.2.3685-21.

Заключение

Выполненные исследования позволили сделать следующие выводы:

1. Иодированные четвертичные аммониевые основания являются высокоэффективными бактерицидами, что позволяет использовать их для очистки природных вод в локальных системах водоподготовки.

2. Полученный бактерицидный фильтр на основе отечественной анионообменной смолы АВ-17-8 может быть использован для количественного определения бактериологической заражённости исследуемых вод.

3. Разработана технология обеззараживания и очистки природных вод с использованием бактерицидного фильтра на основе отечественной анионообменной смолы АВ-17-8, позволяющая получать качественную питьевую воду даже в полевых условиях.

4. Предложена блок-схема технологического процесса очистки поверхностных вод, в которой наличие бактерицидного фильтра позволяет использовать в составе установки обратноосмотический фильтр, чувствительный к биологическим загрязнениям воды.

Литература

1. Рахманин Ю.А., Онищенко Г.Г. Гигиеническая оценка питьевого водообеспечения населения Российской Федерации: проблемы и пути рационального их решения // Гигиена и санитария. 2022. № 101 (10). С. 1158–1166. doi: 10.47470/0016-9900-2022-101-10-1158-1166

2. Зайцева Н.В., Сбоев А.С., Клейн С.В., Вековщина С.А. Качество питьевой воды: факторы риска для здоровья населения и эффективность контрольно-надзорной деятельности Роспотребнадзора // Анализ риска здоровью. 2019. № 2. С. 44–54. doi: 10.21668/health.risk/2019.2.05

3. Степанов Н.А., Заводова Е.И. Характеристика влияния качественного состава питьевой воды на здоровье человека // Медицина труда и экология человека. 2015. № 3. С. 207–212.

4. Алексеев С.К. Контроль качества воды. М.: Инфра-М, 2004. 154 с.

5. Онищенко Г.Г. Бенчмаркинг качества питьевой воды. СПб.: Новый журнал, 2010. 464 с.

6. Тихомирова Е.И., Кошелев А.В., Веденева Н.В., Заматырина В.А., Атаманова О.В., Истрашкина М.В., Скиданов Е.В. Совершенствование сорбционных методов очистки загрязнённых природных и сточных вод: коллективная монография. Саратов: СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2017. 154 с.

7. Кострова Ю.С., Ефремов Н.В. Оценка риска здоровью населения Рязанской области, связанная с загрязнением питьевой воды // Международный научно-исследовательский журнал. 2022. № 12 (126). doi: 10.23670/IRJ.2022.126.29

8. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. М.: МГУ, 1996. 680 с.

9. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. 328 с.

10. Справочник перспективных технологий водоподготовки и очистки воды с использованием технологий, разработанных организациями оборонно-промышленного комплекса и учётом оценки риска здоровью населения. [Электронный ресурс] <https://www.minstroyrf.ru/docs/18725/> (Дата обращения: 01.03.2020).

11. Федорова Л.С., Арефьев Л.И., Путинцева Л.С., Веремкович Н.А. Современные средства дезинфекции и дезинсекции. Характеристика, назначение, перспективы. М.: НПО «Союзмединформ», 1991. 51 с.

12. Швецов А.Б., Козырева А.В., Седунов С.Г., Тараскин К.А. Хлорные дезинфектанты и их применение в современной водоподготовке // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2011. № 4 (40). С. 32–40.

13. Петросян О.П., Кожевникова А.Б., Логинова А.Ю., Силаева Н.А., Петросян А.О. Хлорированию воды альтернативы нет // Водоснабжение и канализация. 2014. № 7–8. С. 114–124.

14. Макотрина Л.В., Зверькова А.С. Влияние обеззараживания питьевой воды хлором на здоровье человека // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2011. № 1. С. 87–95.

15. Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф. Галогенсодержащие соединения (ГСС) как продукты хлорирования воды. Сообщение первое: общее состояние проблемы (часть 2) // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2013. № 1 (31). С. 22–32.

16. Мохнач В.О. Теоретические основы биологического действия галоидных соединений. Л.: Наука, 1968. 298 с.

17. Мохнач В.О. Йод и проблемы жизни. Л.: Наука, 1974. 254 с.

18. Iodine chemistry and applications / Ed. T. Kaiho. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014. 636 p. doi: 10.1002/9781118909911

19. Krusé C.W., Hsu Y.C., Griffiths A.C., Stringer R. Halogen action on bacteria, viruses and protozoan // Proceedings of the National Specialty Conference on Disinfection. Amherst, July 8–10 1970. New York: ASCE, 1970. P. 113–137.

20. Lambert J.L., Fina L.R. Method of disinfecting water and demand bactericide for use therein // Patent USA 3817860. Application: US30855372A, 21.11.1972. Date of publication: 18.06.1974.

21. Lambert J.L., Fina L.R. Demand bactericide for disinfecting water and process of preparation // Patent USA 3923665. Application: 05/457633, 03.04.1974. Date of publication: 12.02.1975.

22. Lambert J.L., Fina L.R., Bridges R.L. Preparation of I₂-polyiodide disinfectant resins // Patent USA 4999190. Application: 07/365556, 13.06.1989. Date of publication: 12.03.1991.

23. Fina L.R., Hassouna N., Horacek G.L., Lambert J.P., Lambert J.L. Viricidal capability of resin-triiodide demand-type disinfectant // Applied and environmental microbiology. 1982. V. 44. No. 6. P. 1370–1373. doi: 10.1128/aem.44.6.1370-1373.1982

24. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. М.: Химия, 1974. 275 с.

25. Фотометрический анализ / Сост. Б.М. Стифатов. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2017. 34 с.

26. Заматырина В.А., Веденева Н.В., Тихомирова Е.И., Кошелев А.В., Скиданов Е.В., Анохина Т.В. Бактерицидная композиция // Патент РФ № 2595871 С1. Заявление: 2595871, 27.08.2016. Заявка № 2015102899/15 от 29.01.2015.

27. Нечаева О.В., Шуршалова Н.Ф., Тихомирова Е.И., Плотников О.П. Исследование токсичности гетероциклических соединений с высокой антимикробной активностью // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2016. Т. 79. № 8. С. 29–32. doi: 10.30906/0869-2092-2016-79-8-29-32

References

1. Rakhmanin Yu.A., Onishchenko G.G. Hygienic assessment of drinking water supply to the population of the Russian Federation: problems and the way to rational decision // Hygiene and Sanitation. 2022. No. 101 (10). P. 1158–1166 (in Russian). doi: 10.47470/0016-9900-2022-101-10-1158-1166

2. Zaitseva N.V., Sboev A.S., Klein S.V., Vekovshina S.A. Drinking water quality: health risk factors and efficiency of control and surveillance activities by Rospotrebnadzor // Health Risk Analysis. 2019. No. 2. P. 44–54 (in Russian). doi: 10.21668/health.risk/2019.2.05

3. Stepanov N.A., Zavodova E.I. Characteristics of drinking water quality influence on human health // Oc-

cupational Medicine and Human Ecology. 2015. No. 3. P. 207–212 (in Russian).

4. Alekseev S.K. Water quality control. Moskva: Infra-M, 2004. 154 p. (in Russian).

5. Onishchenko G.G. Benchmarking of drinking water quality. Sankt-Peterburg: New Journal, 2010. 464 p. (in Russian).

6. Tikhomirova E.I., Koshelev A.V., Vedeneva N.V., Zamatyrina V.A., Atamanova O.V., Istrashkina M.V., Skidanov E.V. Improvement of sorption methods for treating contaminated natural and waste waters: collective monograph. Saratov: SSTU named after Gagarin Yu.A., 2017. 154 p. (in Russian).

7. Kostrova Yu.S., Efremov N.V. A health risk evaluation of the population of Ryazan oblast related to drinking water contamination // International scientific research journal. 2022. No. 12 (126) (in Russian). doi: 10.23670/IRJ.2022.126.29

8. Frog B.N., Levchenko A.P. Water treatment. Moskva: MSU, 1996. 680 p. (in Russian).

9. Ryabchikov B.E. Modern methods of water treatment for industrial and domestic use. Moskva: DeLi print, 2004. 328 p. (in Russian).

10. Handbook of promising technologies for water treatment and purification using technologies developed by organizations of the military-industrial complex and taking into account the assessment of public health risk [Internet resource] <https://www.minstroyrf.ru/docs/18725/> (Accessed: 01.03.2020) (in Russian).

11. Fedorova L.S., Arefiev L.I., Putintseva L.S., Veremkovich N.A. Modern means of disinfection and disinsection. Characteristics, purpose, prospects. Moskva: NPO “Soyuzmedinform”, 1991. 51 p. (in Russian).

12. Shvetsov A.B., Kozyreva A.V., Sedunov S.G., Taraskin K.A. Chlorine disinfectants and their use in modern water treatment // Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie. 2011. No. 4 (40). P. 32–40 (in Russian).

13. Petrosyan O.P., Kozhevnikova A.B., Loginova A.Yu., Silaeva N.A., Petrosyan A.O. There is no alternative to water chlorination // Vodosnabzhenie i kanalizatsiya. 2014. No. 7–8. P. 114–124 (in Russian).

14. Makotrina L.V., Zverkova A.S. drinking water chlorine disinfection and its influence on human health // Izvestiya vuzov. Investitsii. Stroitelstvo. Nedvizhimost. 2011. No. 1. P. 87–95 (in Russian).

15. Mokienko A.V., Petrenko N.F. Halogen-containing substances (HCS) as result of chlorination of water. Message first. The general condition of problem (part 2) // Actual problems of transport medicine. 2013. No. 1 (31). P. 22–32 (in Russian).

16. Mokhnach V.O. Theoretical basis of the biological action of halogen compounds. Leningrad: Nauka, 1968. 298 p. (in Russian).

17. Mokhnach V.O. Iodine and life's problems. Leningrad: Nauka, 1974. 254 p. (in Russian).

18. Iodine chemistry and applications / Ed. T. Kaiho. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014. 636 p. doi: 10.1002/9781118909911
19. Krusé C.W., Hsu Y.C., Griffiths A.C., Stringer R. Halogen action on bacteria, viruses and protozoan // Proceedings of the National Specialty Conference on Disinfection. Amherst, July 8–10 1970. New York: ASCE, 1970. P. 113–137.
20. Lambert J.L., Fina L.R. Method of disinfecting water and demand bactericide for use therein // Patent USA 3817860. Application: US30855372A, 21.11.1972. Date of publication: 18.06.1974.
21. Lambert J.L., Fina L.R. Demand bactericide for disinfecting water and process of preparation // Patent USA 3923665. Application: 05/457633, 03.04.1974. Date of publication: 12.03.1975.
22. Lambert J.L., Fina L.R., Bridges R.L. Preparation of I5-polyiodide disinfectant resins // Patent USA 4999190. Application: 07/365556, 13.06.1989. Date of publication: 12.03.1991.
23. Fina L.R., Hassouna N., Horacek G.L., Lambert J.P., Lambert J.L. Viricidal capability of resin-triiodide demand-type disinfectant // Applied and environmental microbiology. 1982. V. 44. No. 6. P. 1370–1373. doi: 10.1128/aem.44.6.1370-1373.1982
24. Nekrasov B.V. Fundamentals of general chemistry. V. 1. Moskva: Khimiya, 1974. 275 p. (in Russian).
25. Photometric analysis / Ed. B.M. Stifatov. Samara: Samara state tech. univ., 2017. 34 p. (in Russian).
26. Zamatyryna V.A., Vedeneeva N.V., Tikhomirova E.I., Koshelev A.V., Skidanov E.V., Anokhina T.V. Bactericidal composition // RF Patent No. 2595871 C1. Application: 2595871, 27.08.2016. Application No. 2015102899/15 dated January 29, 2015.
27. Nechaeva O.V., Shurshalova N.F., Tikhomirova E.I., Plotnikov O.P. Toxicity of heterocyclic compounds with high antimicrobial activity // Экспериментальная и клиническая Фармакология. 2016. V. 79. No. 8. P. 29–32 (in Russian). doi: 10.30906/0869-2092-2016-79-8-29-32

Экологический конгресс ELPIT-2023 – на академическом уровне

© 2024. А. В. Васильев, д. т. н., профессор,
Самарский государственный технический университет,
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244,
e-mail: avassil62@mail.ru

Ecological Congress ELPIT-2023 – at the academic level

© 2024. A. V. Vasilyev ORCID: 0000-0002-6068-5537,
Samara polytech,
244, Molodogvardeyskaya St., Samara, Russia, 443100,
e-mail: avassil62@mail.ru

В конце сентября в Тольятти и Самаре проходил IX международный экологический конгресс «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов» ELPIT-2023, ставший масштабным и знаковым мероприятием в области экологии и безопасности жизнедеятельности. Нынешний конгресс стал юбилейным, отметив двадцатилетие с начала проведения. За эти годы конгресс подтвердил свою высокую значимость и востребованность, став своего рода дискуссионной площадкой между учёными, специалистами-практиками, представителями власти и общественности.

Торжественное открытие конгресса и первое пленарное заседание состоялись в г. Тольятти в большом конференц-зале центра семейного отдыха «Подснежник» ПАО «КуйбышевАзот». После концертной программы участников приветствовали представители промышленных предприятий – соорганизаторов конгресса: заместитель директора по инженерно-технологическому обеспечению АО «АВТОВАЗ» Николай Еремин, заместитель главного инженера ПАО «Куйбы-

шевАзот» Андрей Якимович, начальник отдела ООО «Газпром Трансгаз Самара» Олег Попов, а также директор Института экологии Волжского бассейна РАН – филиала Самарского федерального научного центра РАН, кандидат технических наук Сергей Краснов, директор Национального парка «Самарская Лука» Евгений Березкин, директор лицея № 57 г. Тольятти (базовой школы РАН) Людмила Козырева. От лица администрации городского округа Тольятти участников приветствовала Татьяна Вовк, руководитель управления природопользования и охраны окружающей среды. Она передала научному руководителю конгресса профессору Андрею Васильеву приветственный адрес и поздравления от главы городского округа Тольятти Николая Ренца. Были зачитаны приветствия участникам конгресса от вице-президента РАН, академика Степана Калмыкова; академика-секретаря Отделения химии и наук о материалах РАН, академика Михаила Егорова; президента Российского химического общества, академика Аслана Цивадце; президента Российского союза химиков Виктора Иванова и др.

В конгрессе приняли очное участие учёные из Москвы, Санкт-Петербурга, Казани, Кирова, Оренбурга, Магадана, Екатеринбурга и других городов. В режиме онлайн участвовали представители Италии, Азербайджана, Беларуси, Казахстана.

Известнейший учёный-химик, академик РАН Валерий Мешалкин выступил с пленарным докладом «Методология инжиниринга цифровизированных экологически безопасных ресурсоэффективных химико-технологических систем», вызвавшим большой интерес участников. На первом пленарном заседании с докладами также выступили другие известные учёные – доктор географических наук Ксения



Мячина, заведующая отделом природно-техногенных систем Института степи Уральского отделения РАН, г. Оренбург; кандидат биологических наук Елена Дабах, старший научный сотрудник Института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Киров; доктор технических наук, профессор Юрий Трофименко, заведующий кафедрой техносферной безопасности Московского автомобильно-дорожного института (государственного технического университета), г. Москва; доктор биологических наук, профессор Елена Тихомирова, заведующая кафедрой экологии и техносферной безопасности Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., г. Саратов.

21 сентября состоялись научные симпозиумы в Институте экологии Волжского бассейна РАН и в Поволжской православной академии им. Святителя Алексия Московского, на которых были заслушаны доклады учёных из городов Санкт-Петербург, Саратов, Киров, Магадан, Тольятти и др.

В пятницу, 22 сентября конгресс переместился в Самарский политех. Перед началом второго пленарного заседания участников приветствовали проректор по развитию кадрового потенциала и воспитательной работе Евгений Франк, почётный консул Итальянской Республики в Самарской области и Республике Татарстан Джангуидо Бреддо. Академик Валерий Мешалкин выступил со вторым пленарным докладом на тему: «Актуальные проблемы многоуровневого обучения инженерных кадров в условиях цифровой экономики и устойчивого развития». Заведующая кафедрой химической технологии и промышленной экологии СамГТУ, доктор технических наук Ольга Тупицына познакомила участников с деятельностью СамГТУ в области обеспечения экологической безопасно-

сти. Кандидат технических наук, генеральный директор ООО «Эргос» (г. Санкт-Петербург) Борис Кришневский представил доклад на тему «Практика решения насущных задач в прикладной технической акустике».

В стенах СамГТУ также прошли симпозиумы конгресса, на которых выступали известные учёные и специалисты-практики из Казани, Саратова, Самары и др.

Настоящим праздником и мощным завершающим аккордом конгресса стал форум молодых учёных Young ELPIT, на котором было заслушано 25 докладов участников из Казани, Саратова, Самары и др. Оценивало участников представительное жюри, в состав которого вошли представители академического сообщества и учёные из вузов Сыктывкара, Казани, Самары. В номинации «Школьник» победительницей стала Алиса Умерова из лицея СамГТУ, в номинации «Студенты» победу праздновала Ксения Атанова из Самарского государственного социально-педагогического университета, в номинации «Магистранты» вне конкуренции оказался Гор Шушанян из СамГТУ, в номинации «Аспиранты и соискатели» победил Алексей Кобелев (Казанский национально-исследовательский технологический университет). Победители и призёры получили медали и призы. Без наград не ушёл ни один молодой учёный.

Всего в конгрессе приняли очное участие более 300 человек, заочное – более 200 участников. По итогам конгресса также готовятся сборники трудов со статьями участников.

Юбилейный конгресс получился представительным и не утратил своего международного статуса. Участники, помимо официальной программы, также познакомились с уникальными природными богатствами региона, совершив прогулку на теплоходе и экскурсию в Национальный парк «Самарская Лука».

XI Международная научно-практическая конференция «Экология речных бассейнов»

© 2024. Т. А. Трифонова^{1,2}, сопредседатель оргкомитета
конференции, д. б. н., зав. кафедрой, профессор,

¹Владимирский государственный университет
имени А. Г. и Н. Г. Столетовых,
600000, Россия, г. Владимир, ул. Горького, д. 87,

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12,
e-mail: tatrifon@mail.ru

XI International scientific and practical conference “Ecology of river basins”

© 2024. Т. А. Трифонова^{1,2} ORCID: 0000-0002-1628-9430*

¹Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletov,
87, Gorkogo St., Vladimir, Russia, 600000,

²Lomonosov Moscow State University,
1, Leninskiye gory, Moscow, Russia, 119991,
e-mail: tatrifon@mail.ru

25–28 сентября 2023 г. в г. Суздаль (Владимирская область) состоялась XI Международная научно-практическая конференция «Экология речных бассейнов», организованная на базе ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ВлГУ), которая объединила доклады по научным исследованиям учёных – экологов, почвоведов, географов, медиков, работников природоохранных служб и образовательных учреждений.

Первая конференция «Экология речных бассейнов» состоялась в 1998 г. Председателем конференции на протяжении многих лет неизменно являлся академик РАН Глеб Всеволодович Добровольский. Его пленарные доклады всегда задавали «красную нить» научных слушаний. Основными направлениями работы конференций являлись вопросы, связанные с реализацией бассейнового подхода, который позволяет раскрывать комплексные актуальные проблемы генезиса, географии, геоморфологии, гидрологии, гидрогеологии, геохимии и биохимии ландшафтов и хозяйственного использования водотоков и почв территории водосборных бассейнов. За годы проведения конференций выпущено 11 сборников.

География участников конференций достаточно широка. Активное участие из года в год принимали учёные и специалисты из России, Китая, Казахстана, Армении, Беларуси, Польши, Германии, Франции.

В настоящее время председателем конференции является Сергей Алексеевич Шоба – член-корреспондент РАН, Президент факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова, сопредседателем – Татьяна Анатольевна Трифонова, профессор кафедры географии почв факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова, зав. кафедрой биологии и экологии ВлГУ, заслуженный деятель науки РФ.

XI Международная научно-практическая конференция начала свою работу 25 сентября. С приветственным словом выступил проректор ВлГУ по научной работе и цифровому развитию,

доктор физ.-мат. наук А.О. Кучерик. На открытии конференции была отмечена актуальность новых направлений географических, экологических, геологических исследований в бассейновой тематике.

На пленарном заседании были представлены доклады: Т.А. Трифоновой (МГУ имени М.В. Ломоносова) «Влияние антропогенной трансформации водосборов на экологическое состояние рек», П.Н. Балабко (МГУ имени М.В. Ломоносова) «Экологическое состояние великих рек России (Европейская и Азиатская части)», С.М. Аракеляна (ВлГУ) «Влияние различных природных факторов на развитие катастрофических событий в речном бассейне (на примере землетрясений и наводнений в Турции/Сирии)», Б.И. Кочурова (Институт географии РАН) «Этика ландшафтов: переход от потребления к сохранению природы и исторического опыта», В.Ю. Шарова (Ассоциация внутреннего и въездного туризма) «Актуальные аспекты развития экотуризма на территориях речных бассейнов», В.А. Низовцева (МГУ имени М.В. Ломоносова) «Историческая динамика природопользования в ландшафтах верхней Волги».

Далее работа конференции продолжилась на секционных заседаниях. Доклады были представлены в очном, заочном и онлайн форматах по следующим направлениям:

1. Речной бассейн как фундаментальная биосферная геосистема;
2. Ландшафты и землепользование;
3. Оценка рисков негативного воздействия и здоровье населения;
4. Подземные воды;
5. Водопользование: управление, оптимизация, охрана;
6. Экологическое образование;
7. Экологические проблемы речных бассейнов: историко-культурное наследие и охрана.

На секционных заседаниях конференции было заслушано 37 докладов, посвящённых особенностям природных условий бассейнов рек; вопросам моделирования пространствен-

ной структуры биоэкосистем речных бассейнов; методам исследования исторической динамики природопользования; использования бассейнового анализа в комплексной оценке экологических функций различных территорий и динамике почвенно-растительных экосистем бассейнов рек на основе данных дистанционного зондирования. В ряде докладов освещались проблемы, связанные с реализацией ландшафтно-гидрологического анализа геоэкологических ситуаций в бассейнах рек. Большое внимание было уделено проблемам загрязнения водных объектов тяжёлыми металлами, а также экологической оценке рек Центральной России, Поволжья, Дальнего Востока.

Традиционно активное участие в конференциях принимают сотрудники факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова как докладчики, так и соорганизаторы. Так было и в прошедшей конференции, на которой прозвучали доклады почвоведов, вызвавших большой интерес слушателей.

В работе конференции в общей сложности приняли участие более 150 учёных из России, Грузии, Армении, Азербайджана, Беларуси, Узбекистана, Китая, представляющих науку, образование, организации и предприятия.

С 2016 г. в рамках конференции организуется фотоконкурс «Вода-Земля-Жизнь». Конкурс вызывает большой интерес у участников конференций, стал постоянным, а количество фотоэкспонатов постоянно возрастает.

По итогам работы конференции были выдвинуты следующие предложения:

1. Бассейновый подход позволяет более корректно выбирать участки территорий для мониторинга;

2. Назрела необходимость пересмотра системы экологического контроля состояния средних и малых рек в сторону ужесточения, поскольку именно такие водотоки являются многочисленными первичными звеньями загрязнения крупных речных бассейнов. В настоящее время статус малых рек и водотоков не способствует их охране: из некогда чистых и свежих природных экосистем их бассейны превращаются в захламлинные и грязные сточные каналы, на берегах которых бесконтрольно возникают сельскохозяйственные объекты и спуски бытовых отходов, а с прибрежных полей смываются остатки удобрений, гербицидов и т.д.;

3. Немногочисленные посты экологического мониторинга в бассейнах малых рек в настоящее время практически исчезли. В связи с этим, необходимо восстановить систему гидрологических постов на средних и частично малых реках;

4. Существующее в настоящее время огромное изъятие подземных вод для хозяйственных нужд приводит к нарушению подземного питания рек; в связи с этим необходимо организовывать и расширять сеть мониторинга подземных вод;

5. Очевидно, что важная роль в оценке экологического состояния малых рек должна принадлежать региональным импактным исследованиям. Поэтому разработка системы охраны не только биологических объектов, но и сохранность геологических и геоморфологических объектов, является одной из целей сохранения территории;

6. Большое внимание на конференции было уделено вопросам, связанным с экологическим образованием. В связи с чем было предложено:

– увеличить подготовку профессиональных гидрометеорологов с последующим укомплектованием соответствующих служб компетентными специалистами;

– рекомендовать отраслям народного хозяйства, испытывающим дефицит профессиональных кадров, выступить с инициативой введения целевого приёма в вузы абитуриентов с последующим их трудоустройством;

– привлекать к участию региональные Министерства образования с целью тесного взаимодействия преподавателей высшей школы и учреждений дополнительного образования в рамках реализации различных проектов (Все-российский Фестиваль науки, Учёные детям, Университетские субботы и др.);

– усилить обучение студентов по дисциплине «экологический менеджмент и аудит»;

– подготовить обращение вузов к ФУМО «Науки о Земле» с просьбой рассмотреть возможность о включении во вновь разрабатываемые ФГОС 4-го поколения отдельную универсальную компетенцию (УК) по экологии.

7. Отметить большую научную и практическую значимость конференции «Экология речных бассейнов». Выразить благодарность оргкомитету конференции за хорошую организацию мероприятия.

По итогам конференции опубликовано 99 статей в сборнике «Экология речных бассейнов: Труды 11-й Международной научно-практической конференции / под общ. ред. проф. Т.А. Трифионовой; Владим. гос. ун-т имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, 2023. – 664 с.» Сборник трудов конференции размещён на сайте «Экология речных бассейнов» | ЭРБ (<https://ivan33vl.wixsite.com/konferencii>).

Формирование экологической культуры обучающихся в урочной и внеурочной деятельности

© 2024. Н. В. Соколова¹, к. п. н., ректор,
Н. В. Носова¹, к. п. н., зав. кафедрой,
Т. Я. Ашихмина^{2,3}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,

¹Институт развития образования Кировской области,
610046, Россия, г. Киров, ул. Романа Ердякова, д. 23/2,

²Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

³Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: ecolab2@gmail.com

Forming of environmental culture of students in class and extracurricular activities

© 2024. N. V. Sokolova¹ ORCID: 0009-0000-9517-7527
N. V. Nosova¹ ORCID: 0009-0005-8038-3586

T. Ya. Ashikhmina^{2,3} ORCID: 0000-0003-4919-0047

¹Institute of Education Development of Kirov Region,
23/2, R. Erdyakova St., Kirov, Russia, 610046,

²Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

³Institute of Biology of the Komi Science Centre of the
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: ecolab2@gmail.com

26 января 2024 г. на базе Института развития образования в г. Кирове проведена 51-я областная научно-практическая конференция учителей географии, биологии, химии по теме «Формирование экологической культуры обучающихся в урочной и внеурочной деятельности» (см. цв. вкладки V, VI). Актуальность данной темы обусловлена реализацией экологических знаний, умений, навыков, компетенций в образовательном процессе, направленном на формирование экологической культуры подрастающего поколения и достижение образовательных результатов обновлённых Федеральных государственных образовательных стандартов (ФГОС) начального общего, основного общего и среднего общего образования. Основной целью проведения конференции является распространение опыта работы педагогов образовательных

организаций по вопросам формирования экологической культуры обучающихся на уроках и во внеурочной деятельности.

Организаторами конференции традиционно много лет являются Институт развития образования Кировской области при поддержке министерства образования Кировской области, ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет». В конференции приняли участие представители министерства образования Кировской области, министерства охраны окружающей среды Кировской области, ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», руководители, заместители руководителя, методисты, учителя образовательных организаций Кировской области. Всего в конференции участвовало более 160 человек из всех образовательных округов, 37 муниципалитетов Кировской области.

Н. В. Соколова, Н. В. Носова, Т. Я. Ашихмина
«Формирование экологической культуры обучающихся
в ручной и внеурочной деятельности». С. 232.



Н. В. Соколова, Н. В. Носова, Т. Я. Ашихмина
«Формирование экологической культуры обучающихся
в урочной и внеурочной деятельности». С. 232.



С приветствием к участникам конференции обратились заместитель министра образования Кировской области Е.С. Воронкина и ректор Института развития образования Кировской области Н.В. Соколова, которые отметили особую важность и актуальность обсуждаемой тематики на данной конференции.

На пленарном заседании с докладами выступили: Р.З. Исупов, заместитель министра охраны окружающей среды «О состоянии окружающей среды в Кировской области», Т.Я. Ашихмина, зав. лабораторией биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН и ВятГУ «О проекте Концепции непрерывного экологического образования, просвещения и воспитания экологической культуры населения Кировской области», Н.В. Носова, зав. кафедрой предметных областей ИРО Кировской области «О системе экологического образования в Кировской области», Ж.В. Родыгина, директор КОГОВУ ДО «Дворец творчества-Мемориал» «О системе дополнительного экологического образования детей в Кировской области» и Т.А. Порубова, директор КОГПОБУ «Суводский лесхоз-техникум» «О роли школьных лесничеств в формировании экологической культуры школьников».

После пленарного заседания состоялись мастер-классы, была организована работа трёх секций, на которых были представлены инновационные проекты, реализуемые учителями на уроках географии, биологии и химии, во внеурочной деятельности, а также при организации проектной и учебно-исследовательской работы со школьниками. В своих выступлениях учителя раскрывали вопросы реализации экологической составляющей на уроках, показывали активные формы и методы формирования экологической культуры обучающихся, демонстрировали применение цифрового оборудования, а также возможности использования кванториумов для организации образовательного процесса. Наиболее активными участниками были представители от учительства Белохолуницкого, Нагорского, Слободского, Котельничского, Малмыжского районов Кировской области, а также г. Кирова и г. Слободского.

В оригинальной форме проведены мастер-классы: «Любовь к природе нужно пробудить» – Э.В. Корепановой, учителем средней школы пгт Фаленки, «Разноцветные чернила живого» – О.В. Навалихиной, учителем Кировского физико-математического лицея, «Живые индикаторы среды» – А.С. Оль-

ковой, профессором кафедры экологии и природопользования ВятГУ.

Таким образом, в ходе конференции был рассмотрен широкий круг теоретических, методических и организационных вопросов, участники областной научно-практической конференции отметили важность и значимость обозначенных проблем и тенденций в области развития непрерывного экологического образования и воспитания экологической культуры подрастающего поколения. К началу конференции был издан сборник материалов учёных и педагогов, занимающихся вопросами формирования экологической культуры обучающихся в Кировской области.

В заключении конференции от её участников поступили ценные рекомендации и предложения в адрес органов власти и образовательных организаций, в частности:

1. Рекомендовать Министерству образования Кировской области:

– продолжить реализацию плана введения обновлённых ФГОС по достижению требуемых планируемых результатов;

– поддержать принятие Концепции непрерывного экологического образования, просвещения и воспитания экологической культуры населения Кировской области;

– обобщить лучшие практики образовательных организаций по вопросам формирования экологической культуры в урочной и внеурочной деятельности;

2. Рекомендовать органам местного самоуправления, осуществляющим управление в сфере образования:

– изучать и транслировать на окружном и муниципальном уровнях опыт образовательных организаций и педагогических работников по формированию экологической культуры обучающихся;

– внести в план работы окружных и муниципальных методических объединений педагогов рассмотрение вопросов реализации экологической составляющей в урочной и внеурочной деятельности;

– рекомендовать педагогам для использования в работе материалы областной научно-практической конференции учителей географии, биологии, химии «Формирование экологической культуры обучающихся в урочной и внеурочной деятельности»;

3. Рекомендовать образовательным организациям, реализующим образовательные программы основного общего и среднего общего образования:

– изучать, обобщать и распространять опыт работы педагогов по формированию экологической культуры обучающихся в урочной, внеурочной деятельности, а также средствами проектной и учебно-исследовательской работы;

– применять в урочной и внеурочной деятельности активные формы и методы, направленные на достижение образовательных результатов ФГОС.

Участники конференции, отмечая безусловную важность её проведения, выразили уверенность, что рекомендации, выработанные по результатам работы конференции и изложенные в резолюции, будут содействовать дальнейшему развитию региональной системы образования, воспитанию экологической культуры обучающихся.

Музей К. Э. Циолковского, авиации и космонавтики – уникальная культурно-просветительская, космическая и экологическая площадка в городе Кирове

© 2024. Т. И. Зубарева¹, директор,
В. П. Савиных^{2,3}, д. т. н., академик, профессор, в. н. с.,

¹Музей К.Э. Циолковского авиации и космонавтики,
610000, Россия, г. Киров, ул. Преображенская, д. 14,

²Московский государственный университет геодезии и картографии,
105064, Россия, г. Москва, Гороховский пер., д. 4,

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

e-mail: info@dkc43.ru

Museum of Konstantin Tsiolkovskiy, aviation and astronautics – a unique cultural, educational, space and environmental platform in Kirov

© 2024. T. I. Zubareva¹ ORCID: 0009-0001-7841-2836⁷
V. P. Savinykh^{2,3} ORCID: 0000-0002-3259-6721⁷

¹Museum of Konstantin Tsiolkovsky Aviation and Cosmonautics,
14, Preobrazhenskaya St., Kirov, Russia, 610000,

²Moscow State University of Geodesy and Cartography,
4, Gorokhovskiy lane, Moscow, Russia, 105064,

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

e-mail: info@dkc43.ru

Константин Эдуардович Циолковский – великий русский учёный, основоположник космонавтики, его семья проживала в г. Вятке с 1868 по 1878 гг., и именно здесь юный Циолковский сделал свои первые шаги в науке. В 1968 г. на здании на улице Преображенской, 16 была установлена мемориальная доска, увековечившая память о пребывании К.Э. Циолковского в Вятке. 10 апреля 1988 г. здесь состоялось торжественное открытие Музея К.Э. Циолковского, авиации и космо-

навтики. В его открытии приняли участие лётчики-космонавты А.А. Серебров – Герой Советского Союза, В.П. Савиных – дважды Герой Советского Союза, правнуки и внучка К.Э. Циолковского.

В декабре 2014 г. рядом со зданием Музея К.Э. Циолковского началось строительство Детского космического центра, современного музейного учреждения с новыми экспозиционными залами, площадями для хранения экспонатов, цифровым планетарием. 13 марта

2018 г. состоялось торжественное открытие Детского космического центра, который сейчас носит имя В.П. Савиных. В открытии Центра приняли участие министр культуры РФ В.Р. Мединский, лётчик-космонавт, дважды Герой Советского Союза В.А. Джанибеков, а также представители органов власти г. Кирова и Кировской области, руководители предприятий космической отрасли России.

Сегодня Музей – уникальная для региона культурно-просветительская площадка, он включает два здания. Историческое здание – классический музей с большим информационным ресурсом, представленным в стационарной экспозиции, раскрывающей роль К.Э. Циолковского в деле освоения космического пространства и историю авиации. Космический центр имени В.П. Савиных – многофункциональный культурный объект, осуществляющий культурно-просветительскую деятельность для разновозрастной аудитории.

В 2023 г. историческому зданию музея исполнилось 35 лет. В конце года была завершена полномасштабная реставрация и 30 ноября музей вновь открыл свои двери для посетителей. На открытии присутствовал Губернатор Кировской области А.В. Соколов. Он отметил в своём интервью для прессы: «Музей – это всегда история, обращённая в будущее, потому что сейчас для страны, для Кировской области очень важно развитие творчества инженерного и инженерного образования. Здесь самое главное из того, что мы сейчас увидели, не экспонаты, а дети, которые занимаются в клубах и влюбляются в авиацию, в космос. Это их первый шаг для того, чтобы творить, творить как инженеры. Наша задача – выстроить систему инженерной подготовки, инженерного образования Кировской области, и я думаю, что Музей, который появился здесь благодаря нашему земляку Виктору Петровичу Савиных, будет важнейшим элементом по вхождению молодых ребят в систему подготовки инженерного образования».

В отреставрированном здании представлена новая экспозиция, которая рассказывает посетителям о жизни семьи Циолковских в Вятке, детских годах юного Константина Эдуардовича, его изобретениях и научных трудах, а также знакомит с историей авиации на Вятской земле, историей кировского аэроклуба, предметами, связанными с авиацией, которые изготавливаются на предприятиях нашего города.

Основными тематическими направлениями экспозиций и выставок Детского космиче-

ского центра являются история космонавтики, освоение космического пространства и астрономия. Интерактивные музейные технологии – универсальное средство подачи информации для всех возрастных категорий. Учреждение оснащено залом с интерактивными экспонатами и залом с тренажёрами – виртуальными и физическими аналогами космического корабля «Союз-ТМА», Международной космической станции и Центра управления полётами.

В планетарии осуществляется показ полнокупольных фильмов, проводятся сеансы на астрономические темы с использованием возможностей астросимулятора – программного обеспечения, которое позволяет создавать новые полнокупольные программы.

Деятельность, осуществляемая на базе Детского космического центра имени В.П. Савиных, направлена в первую очередь на реализацию программ космического образования для школьников и студентов. В 2020 г. музеем получена лицензия на осуществление образовательной деятельности по дополнительному образованию детей и взрослых. На базе Центра работает несколько детских объединений и клубов: «Ракетостроение», «Робототехника», «Техническое моделирование и конструирование», «Занимательная астрономия», «Виртуальная космонавтика» и другие.

В целях популяризации научно-технических знаний, ранней профориентации подрастающего поколения и эффективной адаптации культурно-образовательных программ для различных групп посетителей учреждение ведёт работу по развитию социального партнёрства с общественными институтами Кировской области и регионов России. В рамках соглашения о сотрудничестве Детский космический центр совместно с ФГБОУ ВО «Балтийский государственный технический университет «Военмех» им. Д.Ф. Устинова» г. Санкт-Петербург организует поездки кировских школьников на космодром Байконур для участия в учебно-практических занятиях по космонавтике на базе Международной космической школы им. В.Н. Челомея. Совместно с Институтом развития образования Кировской области, Центром повышения квалификации работников образования г. Кирова была разработана образовательная программа для старшеклассников «Астрономические уроки». Каждое занятие включает в себя лекцию и показ научно-популярного фильма в полнокупольном планетарии.

Музей является центром популяризации научно-технических знаний в городе.

В нём активно реализуются экскурсионно-лекционные программы: обзорные и тематические экскурсии по Космическому центру им. В.П. Савиных, по историческому зданию. В планетарии детского Космического центра проводятся лекции по разнообразной тематике: «Созвездия зимнего/весеннего/летнего/осеннего неба», «Южное небо: созвездия, которые мы не видим», «Курс на Марс», а также демонстрируются мультфильмы и фильмы по космонавтике и авиации.

Юные посетители Детского космического центра увлечённо занимаются на мастер-классах: «Построй ракету», «Созвездия зодиака», «Космонавт готов к полёту»; посещают «Космолекторий», «Астролекторий»; участвуют в увлекательных познавательных программах: «В центре космоса», «Утро космической эры», «Есть у солнышка семья», «Космическое путешествие», «Путешествие на Луну», «Эксперименты в космосе». Нравятся посетителям Центра квесты, научные шоу, творческие и интеллектуальные игры. Среди них: квест «Стать космонавтом», викторина «Космический бой», научное шоу «Лаборатория космических наук», игра «Космоквиз», интеллектуальная игра «Станция. Незведанные горизонты», в которых они активно участвуют.

С 1989 г. Музеем проводятся Молодёжные Циолковские чтения, одной из важнейших задач которых является выявление и поддержка талантливой молодёжи, развитие её познавательной активности. К участию приглашаются дети и молодёжь из России

и других стран в разных возрастных категориях. Для участия в Чтениях необходимо написать исследовательскую работу, сочинить рассказ или снять фильм, отправить заявку и свою работу в Центр. В течение трёх дней «Циолковских чтений» на площадках Музея проходят образовательно-интерактивные мероприятия и культурно-просветительские программы: встречи с космонавтами и экспертами ракетно-космической отрасли; показ фильмов и лекции в цифровом планетарии; занятия на тренажёрах в зале «Виртуальная космонавтика»; экскурсии по экспозиции Музея и городу; мастер-классы, «круглые столы»; неформальное общение участников и экспертов Чтений.

Экспертами Чтений традиционно являются выдающиеся учёные, космонавты, представители космической отрасли, родственники К.Э. Циолковского, которые также выступают модераторами мероприятий обширной культурно-образовательной программы для молодёжи.

Молодёжные «Циолковские чтения», другие мероприятия и экспозиции Музея К.Э. Циолковского позволяют обучать и воспитывать детей, молодёжь, подрастающее поколение в духе любви к своей Родине, на примере К.Э. Циолковского, выдающихся учёных, лётчиков-космонавтов, создавать условия для осознанного выбора профессии, прививать гордость за достижения нашей страны в области космонавтики и авиации, способствовать становлению человека как гражданина своей страны.

ТОРЖЕСТВЕННОЕ ОТКРЫТИЕ ИСТОРИЧЕСКОГО ЗДАНИЯ МУЗЕЯ К.Э. ЦИОЛКОВСКОГО, АВИАЦИИ И КОСМОНАВТИКИ (30.11.2023 г.)



Индекс ПС248



ISSN 1995-4301



9 771995 430004