

www.thesa.ru  
e-mail: mirt@thesa.ru; mirt\_yuv@mail.ru

Журнал включен в Реферативный журнал и  
Базы ВИНТИ РАН  
Сведения о журнале ежегодно публикуются  
в международной справочной системе по  
периодическим изданиям  
**Ulrich Periodical Directory**  
Одновременное издание на русском и  
английском языках делает его доступным  
для широкого круга читателей во многих странах мира  
Электронные версии журнала доступны  
через **Elibrary (www.elibrary.ru,**  
русскаяязычная версия) и **Springer**  
(**www.springer.com,** англоязычная версия)

Уважаемые авторы и читатели журнала “Экологическая химия”!

С 2010 г. версия журнала “Экологическая химия” на английском языке  
издается в качестве отдельного выпуска к журналу  
“**Russian Journal of General Chemistry**” (Журнал общей химии)  
издательством **Pleiades Publishing, Ltd.** и распространяется  
компанией **Springer**

Адрес редакции:

Юридический адрес: 199178 Санкт-Петербург, Малый пр. В.О.. 58, лит. И  
+7(921)6379163

Почтовый адрес: 190013 Санкт-Петербург, а/я 218, ООО “ТЕЗА”  
+7(921)4021128



# ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Прогнозирование параметров  
токсичности вредных веществ

Деградация глюфосината аммония  
в картофеле

Исследование возможности  
образования камней оксалатов

ТЕЗА  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

# Экологическая химия

Издается Санкт-Петербургским Государственным Университетом, ООО «Теза» и Санкт-Петербургским Государственным Технологическим институтом (Техническим Университетом)

## Редакционная коллегия

**А.В. Гарабаджу** – главный редактор, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)  
**Р.В. Богданов** – заместитель главного редактора, Санкт-Петербургский государственный университет  
**И.В. Шугалей** – заместитель главного редактора, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)  
**Я.В. Зачиняев** – член редакционной коллегии, Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения  
**М.А. Илюшин** – член редакционной коллегии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)  
**Г.Т. Фрумин** – член редакционной коллегии, Российский государственный гидрометеорологический университет  
**Ю.В. Миртенбаум** – выпускающий редактор, Издательство «Теза» (Санкт-Петербург)

## Редакционный совет

Я. Бохач, Чешская Республика	Г.Г. Дука, Молдова	О. Роотс, Эстония	Ю.М. Чернобережский, Россия
С.М. Гращенко, Россия	Д. Мёллер, Германия	Б.Р.Т. Симонейт, США	Г.Д. Ильницкая, Украина
Г.А. Заварзин, Россия	А. Милукайте, Литва	Г.А. Софронов, Россия	С.П. Рожков, Россия
Х.М. Зейп, Норвегия	Л.Н. Москвин, Россия	Дж. Спенглер, США	Н.Н. Рожкова, Россия
Ю.А. Золотов, Россия	С.А. Остроумов, Россия	В. Сулковский, Польша	Крупская Л.Т., Россия
Л.С. Ивлев, Россия	С. Павловски, Польша	Д.Ю. Ступин, Россия	Гордиенко П.С., Россия
В.А. Исидоров, Россия	Т.Г. Лупашку, Молдова	В.Д. Тонкопий, Россия	Ярусова С.Б., Россия
И.К. Ларин, Россия	В.Г. Поваров, Россия	Р.М. Фергюсон, США	Зорин В.В., Россия

## Тематика журнала

Журнал публикует оригинальные статьи и обзоры в соответствии с представленной ниже тематикой:

1. Экотоксикология и влияние антропогенных экологических факторов на здоровье населения
2. Мониторинг атмосферы, гидросферы, литосферы (почвы) и построение моделей развития экосистем
3. Методы воздействия различных факторов на окружающую среду и достижения в области экологической аналитической химии
4. Проблемы экологического образования в высших учебных заведениях
5. Экологические проблемы мегаполисов: (экологические проблемы транспорта, жилища, переработки бытовых и промышленных отходов)
6. Экологические проблемы промышленных производств
7. Экологическая биотехнология
8. Экологические и токсикологические проблемы производства и применения наноматериалов
9. «Зеленый» органический синтез
10. Проблема тяжелых металлов в окружающей среде
11. Антропогенно-обусловленные процессы в окружающей среде
12. Пути восстановления качества окружающей среды
13. Радиационная экология
14. Технология защиты атмосферы и утилизация газовых выбросов
15. Экологические проблемы переработки возобновляемых и невозобновляемых ресурсов

Журнал «Экологическая химия» поступает в крупнейшие отечественные и зарубежные библиотеки, реферируется изданием «Chemical Abstracts», РЖ «Геофизика» и «Химия»

Журнал зарегистрирован Северо-Западным региональным управлением комитета по печати, Санкт-Петербург, № П 1435 от 25 мая 1999 г.

Авторы научных и рекламных материалов несут ответственность за достоверность представленных в редакцию журнала сведений и точность ссылок по цитируемой литературе. Редакция оставляет за собой право редакционной правки публикуемых материалов, не несет ответственности за присутствие в этих материалах данных, не подлежащих открытой публикации, и допускает к опубликованию статьи в порядке обсуждения, не всегда разделяя точку зрения авторов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна.

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Прогнозирование параметров токсичности вредных веществ для гидробионтов <i>Г. Т. Фрумин</i>	291
Потенциальная комплексообразующая способность органических веществ поверхностных вод: II. токсичность водной среды, содержащей металлы <i>П. Н. Линник, В. А. Жежеря, Л. С. Кипнис</i>	296
Оценка содержания стойких органических загрязняющих веществ в атмосферном воздухе г. Обнинска Калужской области <i>Д. П. Самсонов, Г. М. Хомушку, Е. М. Пасынкова, А. И. Кочетков, А. Г. Пантюхина, А. С. Гусаров, Н. И. Колесникова</i>	306
Тяжелые металлы в макрозообентосе и донных осадках прибрежной зоны восточной части Финского залива <i>Р. Л. Левит, Т. Д. Шигаева, В. А. Кудрявцева</i>	313
Взаимодействия в системе “детрит–растворенное органическое вещество– бактерии–водоросли” в пресноводных экосистемах различных трофических уровней: формирование качества воды <i>А. П. Садчиков, С. А. Остроумов</i>	321
Экологические аспекты и перспективы использования 12-бром- и 12-сульфогидроабиединовой кислот и их калиевых солей <i>Л. М. Попова, О. Б. Иванченко, А. О. Анисимова, С. В. Вершилов, А. С. Цырульникова</i>	331
Исследование возможности образования камней оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта в организме человека <i>И. Я. Киселев</i>	338
Деградация глюфосината аммония в картофеле <i>В. В. Человечкова, Н. С. Волосатова, А. С. Комарова</i>	344



*Экологическая химия 2020, 29(6); 291–295.*

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТОКСИЧНОСТИ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ГИДРОБИОНТОВ

Г. Т. Фрумин\*

*Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена,  
наб. реки Мойки, 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия  
\*e-mail: gfrumin@mail.ru*

Поступило в редакцию 7 июня 2020 г.

В статье приведена разработанная автором методика прогнозирования параметров токсичности вредных веществ различной структуры для гидробионтов (дафний, инфузорий) в широком диапазоне варьирования концентраций. Полученные на основе эмпирических данных уравнения линейной регрессии между экспериментальными и прогнозируемыми параметрами токсичности могут использоваться в качестве прогностических зависимостей.

**Ключевые слова:** вредные вещества, параметры токсичности, гидробионты, дафнии, инфузории, прогнозирование

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия для оценки качества воды часто используют биотестирование. Биологический анализ определяет наличие токсических веществ, влияющих на водные организмы. Конечной целью биотестов является оценка безопасности, или иных свойств исследуемого объекта на организмах-моделях, и на основании полученных результатов проводится прогнозирование реакции организма человека и/или животных. По чувствительности и степени изученности среди организмов, используемых для биоиндикации водных объектов, выделяют дафний (*Daphnia magna*, *Daphnia pulex*), несколько видов микроскопических одноклеточных зелёных водорослей из класса протококковых (сценедесмус *Scenedesmus quadricauda*, хлорелла *Chlorella sp.*) и пять-шесть видов рыб как аквариумных (гуппи, даниорерио), так и мелких аборигенных (голец, голянь).

Для этих целей в европейских странах используют критерии качества воды (ККВ) для гидробионтов. Эти критерии разрабатываются в краткосрочных токсикологических экспериментах (ЛК<sub>50</sub> за 24, 48, или 96 ч). Используемые биологические тест-организмы как в России, так и за рубежом, идентичны.

Особой популярностью среди исследователей завоевали наиболее статистически точные величины концентраций, вызывающие летальный эффект у 50% подопытных тест-объектов (ЛК<sub>50</sub>). Этим концентрациям на кривой эффекта, имеющей S-образную форму, соответствует так называемая инфлексная точка: в этой точке кривая из вогнутой переходит в выпуклую [1].

К сожалению, в некоторых публикациях, посвященных оценке токсичности вредных веществ для гидробионтов, приводятся только величины ЛК<sub>50</sub> и отсутствуют данные о других параметрах

**Таблица 1.** Экспериментальные и прогнозируемые параметры токсичности катионов металлов при воздействии на дафний при экспозиции 48 ч, мг/дм<sup>3</sup> <sup>a</sup>

Катион	ЛК <sub>50</sub> <sup>48</sup>	ЛК <sub>16</sub> <sup>48</sup> , эксперимент	ЛК <sub>16</sub> <sup>48</sup> , прогноз	ЛК <sub>84</sub> <sup>48</sup> , эксперимент	ЛК <sub>84</sub> <sup>48</sup> , прогноз
Hg <sup>2+</sup>	0.0038	0.0012	0.0019	0.010	0.006
Ag <sup>+</sup>	0.01500	0.0070	0.0070	0.030	0.020
Cu <sup>2+</sup>	0.1000	0.0300	0.0500	0.270	0.150
Zn <sup>2+</sup>	0.7000	0.3000	0.3000	1.500	1.100
Co <sup>2+</sup>	1.5000	0.6000	0.7000	3.200	2.300
Cd <sup>2+</sup>	1.5000	0.6000	0.7000	3.100	2.300
Cr <sup>6+</sup>	1.8000	0.8000	0.9000	3.800	2.700
Pb <sup>2+</sup>	2.7000	1.3000	1.3000	5.000	4.100
Ni <sup>2+</sup>	7.3000	2.3000	3.6000	19.700	11.000
Sn <sup>2+</sup>	19.5000	9.0000	9.5000	38.100	29.500

<sup>a</sup> Первичные данные заимствованы из работы [6].

**Таблица 2.** Экспериментальные и прогнозируемые параметры токсичности гербицидов при воздействии на дафний при экспозиции 96 ч, мг/дм<sup>3</sup> <sup>a</sup>

Гербицид	ЛК <sub>50</sub> <sup>96</sup>	ЛК <sub>16</sub> <sup>96</sup> , эксперимент	ЛК <sub>16</sub> <sup>96</sup> , прогноз	ЛК <sub>84</sub> <sup>96</sup> , эксперимент	ЛК <sub>84</sub> <sup>96</sup> , прогноз
Бифентрин	0.005	0.0008	0.0025	0.017	0.008
Ипродион	9.037	7.3290	4.428	14.468	13.646
Флумиоксазин	67.474	42.8690	33.062	99.212	101.885
Форамсульфурон	616.567	340.8890	302.118	1102.737	931.016
Просульфурон	21.390	10.5720	10.481	43.71	32.30
Трибенуронметил	62.800	31.6000	30.800	125.2	94.80
Хлоримуронэтил	252.000	115.0000	123.500	552.0	380.50
Феноксапроп- <i>n</i> -этил	1.795	1.4200	0.880	2.175	2.71
Флуазифоп- <i>n</i> -бутил	1.090	0.1630	0.534	9.55	1.65
Пантера	15.500	9.5000	7.600	22.0	23.40
Метсульфуронметил	695.000	510.0000	341.000	877.5	1049.00
Азимсульфурон	800.000	452.5000	392.000	1190	1208.00

<sup>a</sup> Первичные данные заимствованы из работы [7].

токсичности, таких например как ЛК<sub>16</sub> и ЛК<sub>84</sub>. Эти ограничения не позволяют проводить расчеты вероятностей летальных исходов в широком диапазоне варьирования концентраций вредных веществ.

В связи с изложенным, цель исследования заключалась в разработке методики предсказания параметров токсичности вредных веществ для гидробионтов в широком диапазоне концентраций.

Предполагается, что кумулятивная кривая (кривая зависимости накопленных частот особей, имеющих данный признак, от концентрации) для большинства химических веществ аппроксимируется функцией нормального распределения [2].

Наблюдаемые в эксперименте кривые эффекта, соответствующие графикам нормального распределения, описываются следующим уравнением [3]:

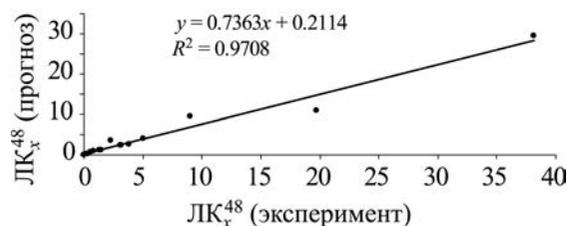
**Таблица 3.** Экспериментальные и прогнозируемые параметры токсичности веществ по критерию задержки роста культуры инфузорий, мг/дм<sup>3</sup> <sup>a</sup>

Вещество	СП <sub>50</sub> <sup>24</sup>	СП <sub>16</sub> <sup>24</sup> эксперимент	СП <sub>16</sub> <sup>24</sup> прогноз	СП <sub>84</sub> <sup>24</sup> эксперимент	СП <sub>84</sub> <sup>24</sup> прогноз
Метанол	13.000	5.800	6.400	22.000	19.600
Ацетон	9.000	3.000	4.400	28.000	13.600
Этанол	8.000	4.200	3.900	16.000	12.100
Диметилформамид	6.000	2.100	2.900	17.500	9.100
Этилацетат	4.300	1.800	2.100	12.500	6.500
Метилэтилкетон	3.600	1.700	1.800	8.000	5.400
Ацетонитрил	3.200	0.780	1.570	13.000	4.800
1,2-Дихлорэтан	1.800	0.910	0.880	3.300	2.700
Пиридин	1.200	0.310	0.590	3.800	1.800
Бутилацетат	0.98	0.530	0.480	1.560	1.480
Бутанол	0.96	0.580	0.470	1.540	1.450
Изобутанол	0.69	0.170	0.340	2.550	1.040
Соляная кислота	0.27	0.125	0.132	0.580	0.410
Триэтиламин	0.24	0.100	0.120	0.580	0.360
Фенол	0.24	0.075	0.118	0.900	0.400
Этилендиамин	0.23	0.076	0.112	0.720	0.350
Мезитила оксид	0.21	0.032	0.103	1.400	0.320
Диметиламин	0.21	0.080	0.100	0.620	0.320
Трихлорэтилен	0.21	0.058	0.103	0.720	0.320
Масляная кислота	0.085	0.022	0.042	0.130	0.130
Анилин	0.043	0.022	0.021	0.086	0.065
Акриловая кислота	0.022	0.009	0.011	0.060	0.033

<sup>a</sup> Первичные данные заимствованы из работы [8].**Таблица 4.** Количественные соотношения между экспериментальными и прогнозируемыми параметрами токсичности вредных веществ для гидробионтов

Модель	<i>n</i> <sup>a</sup>	<i>r</i> <sup>b</sup>	$\sigma_{Y(X)}$ <sup>b</sup>	$F_p/F_T$ <sup>г</sup>
$LK_x^{48}(\text{прогноз}) = 0.211 + 0.736LK_x^{48}(\text{эксперимент})$	20	0.985	1.2	136.6
$LK_x^{96}(\text{прогноз}) = -9.716 + 0.956LK_x^{96}(\text{эксперимент})$	24	0.981	70.2	131.9
$СП_x^{24}(\text{прогноз}) = 0.306 + 0.604СП_x^{24}(\text{эксперимент})$	44	0.937	1.47	73.8

<sup>a</sup> *n* – количество соединений, <sup>b</sup> *r* – коэффициент корреляции, <sup>b</sup>  $\sigma_{Y(X)}$  – стандартная ошибка, <sup>г</sup>  $F_p$  и  $F_T$  – расчетное и табличное значения критерия Фишера при уровне значимости 95%.



**Рис. 1.** Соотношение между экспериментальными и прогнозируемыми параметрами токсичности катионов металлов ( $LK_{16}^{48}$ ,  $LK_{84}^{48}$ ) при воздействии на дафний при экспозиции 48 ч.

$$P = \Phi[(LK_x - LK_{50})/\sigma], \quad (1)$$

где  $P$  – вероятность эффекта, соответствующая концентрации  $LK_x$ ;  $\sigma$  – среднее квадратическое отклонение;  $\Phi$  – номинальная функция распределения.

Каждому значению  $P$  соответствует определенное значение выражения, стоящего под знаком функционала  $\Phi$ , и наоборот. Эти значения приведены в специальных таблицах [4]. Обозначим

$$(LK_x - LK_{50})/\sigma = K. \quad (2)$$

Тогда после несложных преобразований получим:

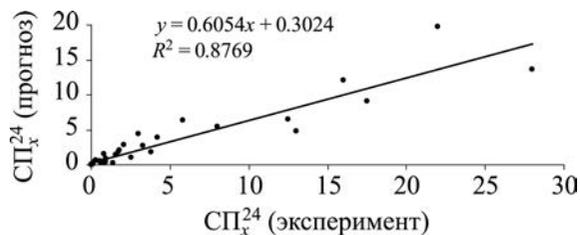
$$LK_x/LK_{50} - 1 = K\sigma/LK_{50} = K(CV), \quad (3)$$

где  $CV$  – коэффициент вариации.

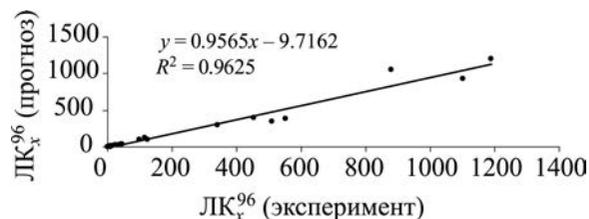
Для эффекта  $P$ , наблюдаемого в эксперименте для концентрации  $LK_x$ , величина  $K$  однозначно определена. Поэтому, в уравнение (3) два неизвестных:  $\sigma$  и  $LK_{50}$ . Однако, отношение

$$\sigma/LK_{50} = CV, \quad (4)$$

то есть коэффициент вариации, также может быть определено исходя из следующих соображений.



**Рис. 3.** Соотношение между экспериментальными и прогнозируемыми параметрами токсичности веществ ( $СП_{16}$ ,  $СП_{84}$ ) по критерию задержки роста культуры инфузорий.



**Рис. 2.** Соотношение между экспериментальными и прогнозируемыми параметрами токсичности гербицидов ( $LK_{16}^{96}$ ,  $LK_{84}^{96}$ ) при воздействии на дафний при экспозиции 96 ч.

По данным литературы [5], максимальное значение  $CV = (CV)_{\max}$  для нормального распределения величин равно 0.5.

Введя  $CV = 0.5$  в уравнение (3), после преобразований получим окончательное уравнение для расчета  $LK_x$ :

$$LK_x = LK_{50}(1 + 0.5K) = \beta LK_{50}. \quad (5)$$

Для расчетов в формуле (5) были использованы значения  $K$  для 10 тест-объектов в группе. Предлагаемый метод позволяет оценивать не только средние летальные концентрации, но и любые другие категории концентраций ( $LK_{10}$ ,  $LK_{16}$ ,  $LK_{84}$ ,  $LK_{90}$  и т.д.).

Зависимость величины  $\beta$  от вероятности летального исхода  $P$  ( $P = 0.1 \dots 0.9$ ) описывается следующим соотношением:

$$\beta = 0.2475 + 1.505P. \quad (6)$$

Согласно (6) для вероятностей летальных эффектов  $P$ , равных 0.05 ( $LK_5$ ), 0.10 ( $LK_{10}$ ), 0.16 ( $LK_{16}$ ), 0.84 ( $LK_{84}$ ) и 0.90 ( $LK_{90}$ ) числовые значения  $\beta$  равны, соответственно, 0.32, 0.40, 0.49, 1.51 и 1.60.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проверки надежности предлагаемого метода расчетов параметров токсичности была проведена обработка экспериментальных данных различных авторов, испытывавших различные вещества на разных гидробионтах (табл. 1–3, рис. 1–3).

В обобщенном виде результаты анализа приведены в табл. 4.

Из приведенных статистических характеристик следует, что все модели адекватны ( $F_p > F_T$ ) и могут быть применены для прогнозирования, так как

$F_p/F_T > 4$  [9]. Для всех моделей  $r > 0.9$ . Согласно шкале Чеддока, это свидетельствует о “весьма высокой” тесноте связи между экспериментальными и прогнозируемыми параметрами токсичности вредных веществ для гидробионтов [10].

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ №19-05-00683а

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ван дер Варден, Б.Л., *Математическая статистика*, Москва: ИЛ, 1960, 435 С.
2. Фрумин, Г.Т., *Хим.-фарм. Ж.*, 1991, Т. 25, № 6, С. 15.
3. Копанев, В.А., Гинсбург, Э.Х., Семенова, В.Н., *Метод вероятностной оценки токсикологического эффекта*, Новосибирск: Наука, 1988, 122 С.
4. Большев, Л.Н., Смирнов, Н.В., *Таблицы математической статистики*, Москва: Наука, 1983, 416 С.
5. Лакин, Г.Ф., *Биометрия*, Москва: Высшая школа, 1990, 350 С.
6. Khangarot, B.S., Ray, P.K., Chandra, N., *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 1987, vol. 15(4), p. 427.
7. Жердев, Н.А., *Автореферат дисс... канд. биол. наук*, Ростов-на-Дону, 2009.
8. Этлин, С.Н., Лахонина, Г.М., Ирлина, И.С., Попова, Л.А., Малыгин, С.А., *Гигиена и санитария*, 1987, № 9, С. 80.
9. Дрейпер, Н., Смит, Г., *Прикладной регрессионный анализ*, Москва: Финансы и статистика, 1986, 366 С.
10. Макарова, Н.В., Трофимец, В.Я., *Статистика в Excel*, Москва: Финансы и статистика, 2002, 368 С.

## Forecasting Toxicity Parameters of Harmful Substances for Hydrobionts

G. T. Frumin\*

*Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia*

*\*e-mail: gfrumin@mail.ru*

**Abstract**—The article presents a method developed by the author for predicting toxicity parameters of harmful substances of various structures for aquatic organisms (daphnia, ciliates) in a wide range of concentration variations. Equations of linear regression between experimental and predicted toxicity parameters obtained on the basis of empirical data can be used as prognostic dependencies.

**Keywords:** harmful substances, toxicity parameters, aquatic organisms, daphnia, ciliates, forecasting



*Экологическая химия 2020, 29(6); 296–305.*

## ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД: II.<sup>1</sup> ТОКСИЧНОСТЬ ВОДНОЙ СРЕДЫ СОДЕРЖАЩЕЙ МЕТАЛЛЫ

П. Н. Линник\*, В. А. Жежеря, Л. С. Кипнис

*Институт гидробиологии НАН Украины, просп. Героев Сталинграда 12, Киев, 04210 Украина,*

*\*e-mail: peter-linnik@ukr.net*

Поступило в редакцию 1 марта 2020 г.

В статье рассмотрены результаты биотестирования токсичности природной воды из верхнего участка Каневского водохранилища и оз. Вербного до и после добавления к ней по 500 мкг/л Al(III), Fe(III) и Cu(II) с использованием молоди *Daphnia magna* Straus. Предполагалось, что токсичность водной среды может быть обусловлена наличием в ней лабильной фракции металлов, прежде всего Cu(II) как потенциально биодоступной. Показано, что в исходной природной воде из Каневского водохранилища и оз. Вербного содержание Al<sub>лаб</sub>, Fe<sub>лаб</sub> и Cu<sub>лаб</sub> составляло, соответственно, 20.0, 27.5 и 6.8 мкг/л и 20.2, 68.7 и 11.2 мкг/л, и при таких концентрациях исследуемые металлы не проявляли острой токсичности для молоди *Daphnia magna* Straus. В природной воде с добавками металлов содержание Al<sub>лаб</sub>, Fe<sub>лаб</sub> и Cu<sub>лаб</sub> снижалось с 500 мкг/л в начале эксперимента до 138 мкг/л, 70 и 34 мкг/л, соответственно, к его концу (на 28-е сутки), что отражалось на результатах биотестирования. В контроле (очищенная водопроводная вода) концентрация Al<sub>лаб</sub>, Fe<sub>лаб</sub> и Cu<sub>лаб</sub> к концу эксперимента составляла 98, 217 и 105 мкг/л, а острая токсичность сохранялась в течение всего эксперимента. Вода из Каневского водохранилища и оз. Вербного не проявляла острой токсичности лишь на 14-е и 28-е сутки, а концентрация Cu<sub>лаб</sub> в эти периоды составляла, соответственно, 70 и 34 мкг/л, Al<sub>лаб</sub> – 200 и 212 мкг/л, Fe<sub>лаб</sub> – 114 и 70 мкг/л. Показано, что острая токсичность Cu(II) без добавления Al(III) и Fe(III) наблюдалась при концентрации 230 мкг/л, тогда как при совместном нахождении с Al(III) и Fe(III) она проявлялась при более низком ее содержании (50 мкг/л).

**Ключевые слова:** металлы, биодоступность, токсичность, лабильная фракция

### ВВЕДЕНИЕ

В природной водной среде металлы могут находиться в биодоступной или инертной формах. Часто к потенциально биодоступной форме относят аквакомплексы, гидроксокомплексы и комплексные соединения металлов, молекулярная масса которых не превышает 5 кДа [2–4]. Как

правило, вышеупомянутые соединения, а также комплексы металлов, диссоциирующие при нарушении равновесия, относят к лабильной фракции [5]. При оценке токсичности и биодоступности металлов важно учитывать их содержание именно в составе этой фракции. Это связано с тем, что информация об общем содержании металла как в растворенном состоянии, так и в составе взвешенных веществ не позволяет говорить о его возмож-

<sup>1</sup> Сообщение I см. [1].

ном влиянии на биоту. В растворенном состоянии металлы могут находиться во временно недоступной для гидробионтов форме в виде комплексных соединений с растворенными органическими веществами (РОВ), молекулярная масса которых превышает 5 кДа. Общее же содержание металлов в водной среде учитывает не только их растворенную форму, но и взвешенную, где они находятся в недоступной форме. На биодоступность металлов, помимо молекулярной массы их комплексных соединений, влияет также стойкость к деградации РОВ, с которыми они связаны в комплексы [6–13]. Среди РОВ поверхностных вод наибольшей устойчивостью к окислению и деградации характеризуются гумусовые вещества, тогда как углеводы и белковоподобные вещества относятся к легкоокисляемым органическим соединениям. При повышении температуры воды и активизации деятельности микрофлоры они расщепляются с образованием соединений с меньшей молекулярной массой, которые ассимилируются живыми организмами. В этой связи, возрастание содержания в воде не только низкомолекулярных комплексов, но и комплексных соединений с углеводами и белковоподобными веществами может быть причиной увеличения доли металлов в биодоступной форме.

По воздействию на живые организмы металлы делятся на токсичные и эссенциальные. К первой группе относятся Al(III), Be(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II) и другие, поскольку их положительной биологической роли не установлено, а нахождение в биологически доступных формах негативно влияет на функционирование гидробионтов на разных уровнях организации живой материи [14–18]. В то же время, эссенциальные металлы, среди которых Fe(II), Fe(III), Cu(II), Co(II), Zn(II), Mn(II), Mo(VI) и некоторые другие [19–22], необходимы для жизнедеятельности организмов, и лишь при достижении определенной концентрации становятся токсичными.

Для установления токсичности химических соединений в воде широко применяется биотестирование. В наших исследованиях при определении потенциальной комплексобразующей способности (КС) РОВ мы использовали Al(III), Fe(III) и Cu(II), среди которых токсичность проявляют Cu(II) и Al(III).

**Токсическое влияние Al(III)** на представителей различных отделов водорослей наблюдается в широком интервале величин, которые составляют для синезеленых – 324–16200 мкг/л, зеленых – 5–3600 мкг/л, диатомовых – 440–810 мкг/л. В слабощелочной среде токсический эффект Al(III) усиливается и характеризуется снижением интенсивности роста и деления клеток водорослей. Влияние Al(III) на структуру сообществ макрофитов пока не установлено, даже в водных объектах с кислыми значениями pH. Водные беспозвоночные считаются не очень чувствительными к токсическому влиянию Al(III) по сравнению с рыбой. Это связано с тем, что их органы дыхания не выделяют аммиак, а поэтому не происходит его полимеризация и осаждение в виде коллоидных частиц гидроксида алюминия, которые затрудняют газообмен. Например, острая токсичность Al(III) для *Daphnia magna* Straus, широко используемой в качестве тест-объекта, начинает проявляться по одним данным при 320 мкг/л [23], а по результатам других исследователей – при 930 мкг/л [24]. Токсическое влияние Al(III) на рыб связано с нарушением ионного обмена в жабрах и возникновением на их поверхности гидроксидной пленки. Она образуется в результате подщелачивания воды аммиаком, который выделяется жабрами [23]. Для многих пресноводных рыб максимальная токсичность алюминия наблюдается при значении pH 5.5 [25]. В природных условиях при таком pH воды концентрация Al(III) существенно возрастает за счет его миграции из донных отложений водоемов. Это было обнаружено в озерных водах ряда северных стран (Швеция, Канада и др.), испытывающих закисление, в которых наблюдалась интенсивная гибель популяции рыб [26]. Исследования концентрации алюминия в воде, вызывающей острое отравление 50% рыб в течение 96 часов, показали, что рыба начинает гибнуть уже при его содержании 95 мкг/л, тогда как первые функциональные нарушения отмечены при 25 мкг/л [27].

**Медь** относится к эссенциальным химическим элементам. Она входит в состав многих ферментов, среди которых цитохромоксидаза, церулоплазмин, супероксиддисмутаза, лактаза и другие. У членистоногих и моллюсков медь содержится в гемоцианине, необходимом для транспорта кислорода. В

растительных организмах она участвует в фотосинтезе и влияет на усвоение азота, синтез белков, жиров и витаминов. Токсическое действие меди связано с блокированием SH-групп ферментов. Гепатотоксичность соединений меди обусловлена увеличением проницаемости мембран митохондрий. Экспериментально установлено, что гибель пиявок, окуня, сига и гольца в результате острой токсичности наблюдалась при содержании ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , соответственно, 30, 64, 26 и 19 мкг/л [20, 28, 29]. Гибель *Daphnia magna* Straus в результате острого токсического воздействия  $\text{Cu}(\text{II})$  может происходить как при 4–12 мкг/л [24, 30] и 25 мкг/л [31], так и при более высоких концентрациях 9.8–93 [32, 33] и 213–410 мкг/л [34]. Как правило, токсичность  $\text{Cu}(\text{II})$  увеличивалась при снижении значений рН, а также твердости воды. По результатам другого исследования [35],  $\text{Cu}(\text{II})$  проявляла острую токсичность при концентрации 100 и 1000 мкг/л, вызывая 100%-ную гибель дафний на 5-е и 2-е сутки эксперимента соответственно. Концентрация  $\text{Cu}(\text{II})$  ниже 10 мкг/л не влияла на выживаемость рачков в водной среде, но уменьшала продуктивность культуры в хроническом эксперименте [35].

**Железо** принадлежит к группе важнейших биометаллов и оказывает существенное влияние на развитие водной биоты. Этот металл входит в состав молекул белков, участвующих в переносе кислорода (гемоглобин, хлорокруорин, гемэритрин) и обеспечивающих клеточное дыхание (миоглобин, цитохромы, каталаза). Каталаза и пероксидаза, в состав которых входит железо, защищают клетку от перекисного окисления. Оно необходимо для реакции окислительного фосфорилирования, образования хлорофилла, хотя железо в его структуру не входит. В поверхностных водах влияет на биодоступность фосфора и некоторых металлов для гидробионтов [29, 36]. Установлено, что острая токсичность железа для *Daphnia magna* Straus наблюдалась лишь при 2300 мкг/л [24].

При загрязнении водных объектов, в водную среду поступает, как правило, смесь металлов. В связи с этим, важно знать, как токсичность того или иного металла зависит от одновременного нахождения в воде других металлов. На примере  $\text{Hg}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  и  $\text{Cr}(\text{VI})$  было установлено, что острая токсичность каждого из исследуемых металлов в отдельности и в смеси для *Daphnia magna*

Straus сильно отличалась. Например, острая токсичность  $\text{Cu}(\text{II})$ , находящейся в воде в отсутствие других металлов, проявлялась при 820 мкг/л, тогда как в смеси с остальными металлами она наблюдалась при более низких концентрациях – 15.6–236 мкг/л. Следовательно, токсичность меди существенно повышалась при одновременном нахождении в воде с другими металлами –  $\text{Hg}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  и  $\text{Cr}(\text{VI})$  [37]. И это вполне закономерно, если принять во внимание высокую токсичность первых трех из них.

Целью наших исследований было изучение токсичности водной среды, содержащей повышенные концентрации  $\text{Al}(\text{III})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$  в связи с установлением потенциальной КС РОВ, в зависимости от содержания в ней их лабильной фракции на разных этапах проведения эксперимента. Важно также было установить взаимосвязь между концентрацией лабильной фракции исследованных металлов и откликом на нее тест-организмов *Daphnia magna* Straus.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили с использованием природной воды из Каневского водохранилища (Оболонский залив) и оз. Вербного (г. Киев), отобранной осенью 2019 г. Отбор проб воды, подготовка к эксперименту и методическая часть детально описаны в сообщении 1 [1]. Поскольку результаты прямого аналитического измерения концентрации металлов в воде дают информацию о содержании так называемой их лабильной фракции (возможно потенциально биодоступной), то для подтверждения этого факта нами одновременно использовался метод биотестирования. В качестве тест-объекта для оценки токсичности использовали молодь *Daphnia magna* Straus возрастом до 24 ч в соответствии с ДСТУ 4173:2003 [38]. Критерием острой токсичности была гибель более 50% рачков *Daphnia magna* Straus в течение 48 ч. В качестве контроля использовали очищенную водопроводную воду с минерализацией 275 мг/л и значением рН 7.5, которую получали после фильтрации через полипропиленовый и угольный фильтры. Это обеспечивало среднюю степень очистки воды. В начале эксперимента в воду из исследуемых водных объектов и контрольную вносили одновременно по 500 мкг/л исследуемых металлов. Для приготовления рабочих растворов

**Таблица 1.** Величины рН исходной воды из верхнего участка Каневского водохранилища и оз. Вербного и концентрация отдельных групп органических веществ и растворенных форм металлов в различные сезоны 2019 г.<sup>a</sup>

Химические показатели	Каневское водохранилище			Озеро Вербное		
	Весна	Лето	Осень	Весна	Лето	Осень
рН воды	8.32	8.73	7.95	8.56	9.30	8.84
ГВ, мг/л	14.6	14.4	16.7	9.2	6.3	5.6
Углеводы, мг/л	2.8	3.6	3.1	2.8	2.3	2.0
БПВ, мг/л	0.52	0.72	0.98	0.39	0.51	0.41
Al <sub>раств</sub> , мкг/л	22.1	50.2	62.0	20.6	37.6	66.8
Al <sub>лаб</sub> , мкг/л	12.1	19.6	20.0	9.7	7.3	20.2
Al <sub>компл</sub> , мкг/л	10.0	30.6	42.0	10.9	30.3	46.6
Fe <sub>раств</sub> , мкг/л	48.6	113.0	182.5	98.0	133.5	125.0
Fe <sub>лаб</sub> , мкг/л	25.8	23.0	27.5	22.5	26.7	68.7
Fe <sub>компл</sub> , мкг/л	22.8	90.0	155.0	75.5	106.8	56.3
Cu <sub>раств</sub> , мкг/л	64.8	35.2	68.0	80.2	41.8	86.4
Cu <sub>лаб</sub> , мкг/л	10.8	2.0	7.0	2.0	3.9	11.2
Cu <sub>компл</sub> , мкг/л	54.0	32.8	61.0	78.2	37.9	75.2

<sup>a</sup> Al<sub>лаб</sub>, Fe<sub>лаб</sub>, Cu<sub>лаб</sub> – лабильная фракция растворенных металлов; Al<sub>компл</sub>, Fe<sub>компл</sub>, Cu<sub>компл</sub> – фракция комплексных соединений металлов (суммарная) с различными группами РОВ.

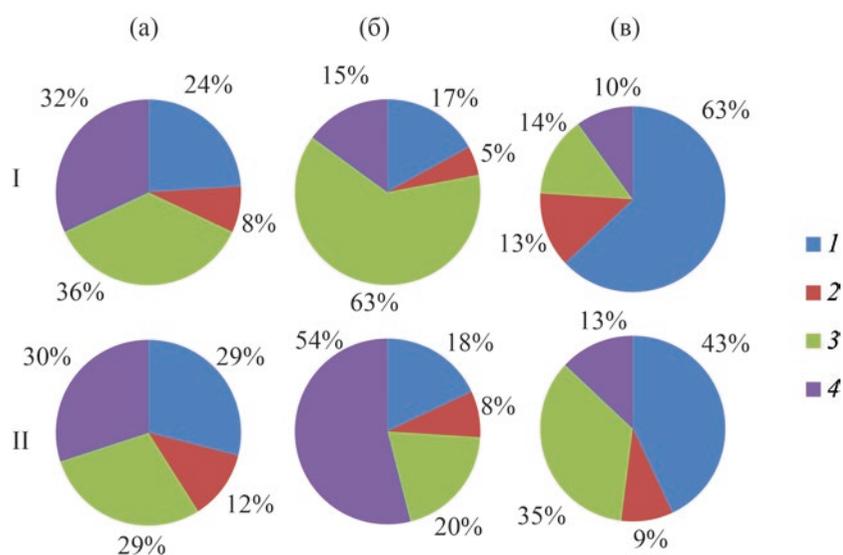
Al(III), Fe(III) и Cu(II) использовали стандартные образцы, соответственно, МСО 0534:2003, МСО 0518:2003 и МСО 0524:2003. Затем в ходе эксперимента измеряли концентрацию лабильной фракции Al(III), Fe(III) и Cu(II) и одновременно проводили оценку токсичности воды путем биотестирования на *Daphnia magna* Straus в начале эксперимента, а также на 1-е, 7-е, 14-е и 28-е сутки. Концентрацию лабильной фракции металлов измеряли в воде до фотохимической деструкции РОВ с использованием методик, указанных в сообщении 1 [1]. Для изучения модифицирующего влияния Al(III) и Fe(III) на токсичность Cu(II) для *Daphnia magna* Straus были проведены дополнительные эксперименты. С этой целью изучали токсическое воздействие воды, которая содержала только по одному из исследуемых металлов, а также по два металла в следующих парах: Cu(II) и Al(III), Cu(II) и Fe(III), а также Al(III) и Fe(III). Токсическое влияние каждого из металлов исследовали при дополнительном их внесении в очищенную водопроводную воду (контроль) в концентрациях 1, 50, 100, 200, 400 и 500 мкг/л. При исследовании острой токсичности двух или трех металлов в воду, одновременно вносили одинаковую концентрацию каждого из них, используя выше указанные значения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось, в экспериментальных исследованиях использовалась природная вода из верхнего участка Каневского водохранилища и оз. Вербного. Соответствующие данные о содержании в ней отдельных групп органических веществ и растворенных форм металлов приведены ниже (табл. 1).

Краткая характеристика соотношения различных групп природных органических веществ в исходной воде рассмотрена нами в предыдущем сообщении. Здесь же остановимся на результатах исследования растворенных форм Al(III), Fe(III) и Cu(II), поскольку это представляется важным при изучении токсичности исходной воды и этой же воды с добавкой металлов (500 мкг/л каждого из них) для определения потенциальной КС РОВ в экспериментальных условиях.

В исходной воде из Каневского водохранилища концентрация Al<sub>раств</sub>, Fe<sub>раств</sub> и Cu<sub>раств</sub> находилась в пределах, соответственно, 22.1–62.0 мкг/л, 48.6–182.5 и 35.2–68.0 мкг/л. В оз. Вербном содержание растворенной формы этих же металлов составляло 20.6–66.8, 98.0–133.5 и 41.8–86.4 мкг/л. Однако, о потенциальной токсичности водной среды, содер-



**Рис. 1.** Относительное содержание алюминия (а), железа (б) и меди (в) в составе анионных (1), катионных (2), нейтральных (3) комплексов и лабильной фракции (4) в исходной воде из Каневского водохранилища (I) и оз. Вербного (II) осенью 2019 г., %  $M_{\text{раств}}$ . Абсолютные величины концентрации растворенной формы металлов ( $M_{\text{раств}}$ ) и фракций  $M_{\text{лаб}}$  и  $M_{\text{компл}}$  содержатся в табл. 1.

жащей металлы, трудно судить на основании данных о концентрации их растворенной формы. Это обусловлено тем, что указанная форма металлов практически всегда представлена лабильной фракцией как потенциально токсичной и биодоступной для гидробионтов и фракцией комплексных соединений с различными группами РОВ, характеризующейся, как правило, слабо выраженной токсичностью.

В результате исследований было установлено, что содержание лабильной фракции металлов менялось в пределах 32–54 и 19–47%  $Al_{\text{раств}}$ , 15–53 и 20–54%  $Fe_{\text{раств}}$  и 6–17 и 3–13%  $Cu_{\text{раств}}$  соответственно в исходной воде из Каневского водохранилища и оз. Вербного. Данные о соотношении комплексных соединений и лабильной фракции металлов в исходной воде исследованных водоемов осенью 2019 г. приведены на рис. 1.

С помощью хемилюминесцентного метода было установлено, что преобладающая часть  $Cu_{\text{раств}}$  находилась в составе комплексных соединений, а фракция  $Cu_{\text{лаб}}$  обнаружена в незначительных количествах. Содержание  $Al_{\text{лаб}}$  и  $Fe_{\text{лаб}}$  было более высоким, так как для определения этой фракции использовали методики фотометрического анализа, дающие завышенные результаты, что отмечено нами в ранее опубликованной статье

[39]. Эта фракция могла быть представлена комплексами указанных металлов с РОВ, которые характеризуются меньшей устойчивостью по сравнению с комплексными соединениями, образующимися между ионами  $Al^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  и реагентами (хромазурол S и о-фенантролин) в процессе анализа. Подтвердить или опровергнуть наше предположение можно путем биотестирования, которое проводилось с использованием ветвистоусых ракообразных *Daphnia magna* Straus.

**Токсичность исходной водной среды.** Исходя из результатов анализа токсического влияния исследованных металлов на гидробионтов, можно предположить, что наибольшую токсичность в водной среде может проявлять фракция  $Cu_{\text{лаб}}$  при относительно высоком ее содержании в воде. Осенью концентрация  $Cu_{\text{лаб}}$  в воде Каневского водохранилища составляла 6.8 мкг/л, а в воде оз. Вербного – 11.2 мкг/л. Концентрация  $Al_{\text{лаб}}$  в воде обоих водоемов, даже с учетом завышенного ее значения, находилась в пределах 20 мкг/л и вряд ли могла оказывать заметное токсическое воздействие на тест-организмы. Содержание  $Fe_{\text{лаб}}$  было несколько большим (27.5 мкг/л в воде Каневского водохранилища и 68.7 мкг/л в воде оз. Вербного), однако оно не могло вызывать токсичность, поскольку железо – это важный и необходимый для живых организмов

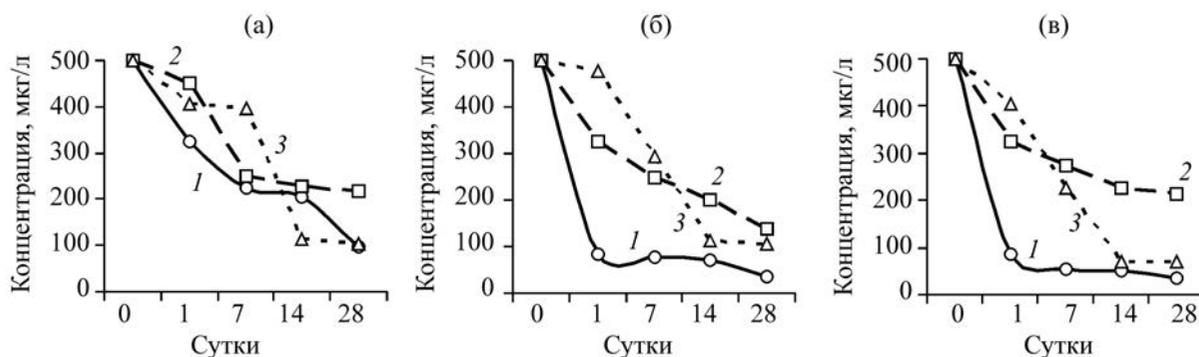


Рис. 2. Изменение концентрации (1)  $Cu_{\text{лаб}}$ , (2)  $Al_{\text{лаб}}$ , (3)  $Fe_{\text{лаб}}$  в контроле (а), в воде из Каневского водохранилища (б) и оз. Вербного (в) в течение эксперимента.

биоэлемент. Отсутствие токсичности исследуемой воды из Каневского водохранилища и оз. Вербного было подтверждено результатами биотестирования с использованием рачков *Daphnia magna* Straus, смертность которых через 48 ч составляла 0%, а через 96 ч – 0 и 3.3%.

**Токсичность водной среды с добавлением металлов.** При проведении эксперимента ожидалось, что из исследуемых металлов, которые вносились в водную среду, острую токсичность для *Daphnia magna* Straus будет вызывать, прежде всего, лабильная фракция  $Cu_{\text{раств}}$ . Среди исследуемых металлов именно  $Cu(II)$  наиболее токсична, поскольку может вызывать 50%-ную гибель дафний в течение 48 ч даже при невысоких концентрациях 4–12 мкг/л, о чем было сказано выше [24, 30].

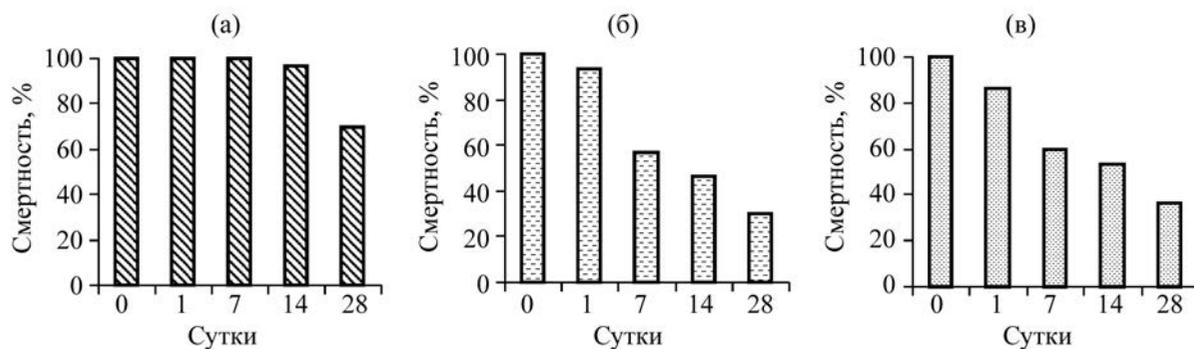
Во время эксперимента концентрация  $Al_{\text{лаб}}$ ,  $Fe_{\text{лаб}}$  и  $Cu_{\text{лаб}}$  снижалась, соответственно, в 2.3–3.6, 4.8–7.1 и 5.1–14.7 раза в зависимости от экспериментальной системы. Наибольших изменений содержание лабильной фракции  $Al(III)$  и  $Cu(II)$  претерпело в воде из Каневского водохранилища, а  $Fe(III)$  – в воде из оз. Вербного. В контроле содержание  $Al_{\text{лаб}}$ ,  $Fe_{\text{лаб}}$  и  $Cu_{\text{лаб}}$  уменьшалась меньше всего – в 2.3, 4.8 и 5.1 раза. Это связано с тем, что в природной воде, в отличие от контроля, нахождение металла в лабильной фракции зависит не только от адсорбции, коагуляции, седиментации, но и комплексообразования. Результаты исследования изменений концентрации  $Al_{\text{лаб}}$ ,  $Fe_{\text{лаб}}$  и  $Cu_{\text{лаб}}$  представлены на рис. 2.

Содержание  $Al_{\text{лаб}}$  в контроле изменялось в пределах 500–217 мкг/л, а в воде из Каневского водохранилища и оз. Вербного оно снижалось от 500 мкг/л до 138 и 212 мкг/л соответствен-

но. Концентрация  $Fe_{\text{лаб}}$  уменьшалась от 500 до 105 мкг/л в контроле, а в воде из Каневского водохранилища и оз. Вербного от 500 до 70 мкг/л. Изменения содержания  $Cu_{\text{лаб}}$  среди исследуемых металлов были наиболее ощутимыми. В контроле в воде из Каневского водохранилища и оз. Вербного концентрация этой фракции  $Cu(II)$  снижалась от 500 мкг/л до 98, 32 и 34 мкг/л соответственно.

Результаты биотестирования четко показали отклик тест-организмов на снижение концентрации исследуемых металлов в составе лабильной и, возможно, биодоступной фракции. Особенно это касается уменьшения содержания лабильной фракции меди. В соответствии с полученными результатами, исследований вода в контроле проявляла острую токсичность для *Daphnia magna* Straus до конца эксперимента. В то же время, в воде из Каневского водохранилища и оз. Вербного на 14-е и 28-е сутки эксперимента острая токсичность отсутствовала (рис. 3). При этом концентрация  $Cu_{\text{лаб}}$  составляла, соответственно, 70 и 34 мкг/л,  $Al_{\text{лаб}}$  – 200 и 212 мкг/л и  $Fe_{\text{лаб}}$  – 114 и 70 мкг/л.

Анализ смертности рачков *Daphnia magna* Straus через 48 ч в зависимости от концентрации  $Cu_{\text{лаб}}$  показал, что в некоторых случаях при более низком содержании этой фракции меди смертность была выше. Например, при концентрации  $Cu_{\text{лаб}}$  84–85 мкг/л смертность составляла 86.6–93.3%, тогда как при 98 мкг/л она была ниже и составляла 70%. Оказалось, что это было связано с разным содержанием в воде  $Al_{\text{лаб}}$ . Смертность увеличивалась при более высоких его концентрациях. Таким образом, можно предположить, что токсичность меди усиливается при одновременном ее нахождении с



**Рис. 3.** Изменение смертности рачков молоди *Daphnia magna* Straus (%) через 48 ч при совместном присутствии Cu(II), Al(III) и Fe(III), находящихся в лабильной фракции, в контроле (а) и в воде из Каневского водохранилища (б) и оз. Вербного (в) в течение эксперимента.

алюминием. Впоследствии наше предположение подтвердилось при проведении дополнительных исследований. Оказалось, что при нахождении в водной среде (в нашем случае очищенная водопроводная вода) только Cu(II), острая токсичность проявлялась при более высоких ее концентрациях, превышающих 200 мкг/л. Таким образом, смесь  $Cu_{\text{лаб}}$ ,  $Al_{\text{лаб}}$  и  $Fe_{\text{лаб}}$  оказалась более токсичной для *Daphnia magna* Straus, чем нахождение в водной среде только  $Cu_{\text{лаб}}$ . Например, при содержании в воде 98 мкг Cu(II)/л в присутствии 217 мкг Al(III)/л и 105 мкг Fe(III)/л гибель тест-организмов в течение 48 ч достигала 70%, тогда как при 100 мкг Cu(II)/л, но в отсутствие Al(III) и Fe(III), она составляла лишь 16.7% (табл. 2). В то же время, Cu(II) в концентрации 100 мкг/л при наличии в воде такой же концентрации Al(III) или Fe(III) была более токсична для рачков *Daphnia magna* Straus, поскольку их смертность уже составляла 76.7 и 50% соответственно. Результаты эксперимента показали, что Al(III) и Fe(III), находящиеся в воде отдельно при концентрации 500 мкг/л каждого из них, не проявляли острую токсичность, а смертность организмов *Daphnia magna* Straus в течение 48 ч не превышала, соответственно, 6.7 и 10% (табл. 2). Следовательно, Al(III) и Fe(III) не могли вызывать заметную гибель дафний, поскольку концентрация их лабильной фракции в ходе эксперимента уменьшалась и была ниже отмеченной выше. Смесь металлов Cu(II)+Al(III)+Fe(III), которые добавляли в воду в равных концентрациях, оказалась наиболее токсичной для рачков *Daphnia magna* Straus (табл. 2).

Расчет медианных летальных концентраций ( $LC_{50}$ ) методом пробит-анализа [40] показал, что концентрация Cu(II), при которой наблюдалась 50%-ная гибель молоди *Daphnia magna* Straus в течение 48 ч, составляла 230 мкг/л. При одновременном нахождении Cu(II) в равных концентрациях с Al(III), гибель 50% тест-организмов наблюдалась при 85.6 мкг Cu(II)/л, а с Fe(III) – при 96.4 мкг Cu(II)/л, тогда как в смеси с Al(III) и Fe(III) – при 50 мкг Cu(II)/л. Следовательно, совместное нахождение этих металлов с Cu(II) усиливало токсичность водной среды, обусловленной наличием  $Cu_{\text{лаб}}$ , вероятно, за счет эффекта синергизма, а возможно и образования мелкодисперсных частиц оксидов алюминия и железа, седиментирующих на поверхности рачков *Daphnia magna* Straus и таким образом влияющих на их жизнедеятельность и выживаемость.

Результаты исследований показывают, что снижение токсичности водной среды связано с уменьшением концентрации лабильной фракции металлов, в частности  $Cu_{\text{лаб}}$ . Это уменьшение обусловлено, с одной стороны сорбцией и седиментацией, а с другой – комплексобразованием с участием РОВ. Динамика концентрации комплексных соединений каждого из исследованных металлов в воде из Каневского водохранилища и оз. Вербного в течение эксперимента представлена на рис. 4.

С учетом результатов проведенных исследований, можно утверждать, что связывание ионов металлов в комплексы с природными органическими соединениями поверхностных вод способствует их детоксикации. Это важно, прежде всего, с эко-

**Таблица 2.** Смертность рачков молоди *Daphnia magna* Straus (%) в очищенной водопроводной воде с внесенными Cu(II), Al(III) и Fe(III) по отдельности, попарно Cu(II)+Al(III), Cu(II)+Fe(III), Al(III)+Fe(III) и в смеси Cu(II)+Al(III)+Fe(III) при различных концентрациях в течение 48 ч<sup>а</sup>.

Концентрация каждого из металлов, мкг/л	Смертность рачков молоди <i>Daphnia magna</i> Straus (%)						
	Cu(II)	Al(III)	Fe(III)	Cu(II)+Al(III)	Cu(II)+Fe(III)	Al(III)+Fe(III)	Cu(II)+Al(III)+Fe(III)
500	100	6.7	10	100	100	20	100
400	100	0	0	100	100	10	100
200	40	0	0	100	80	0	100
100	16.7	0	0	76.7	50	0	100
50	0	0	0	0	0	0	50
1	0	0	0	0	0	0	13.4

<sup>а</sup> При одновременном внесении в воду нескольких металлов, приведенные концентрации относятся к каждому из них.

логических позиций. Определение потенциальной КС РОВ поверхностных вод дает возможность оценить способность водной среды противостоять токсическому загрязнению, в особенности, если это касается загрязнения соединениями металлов.

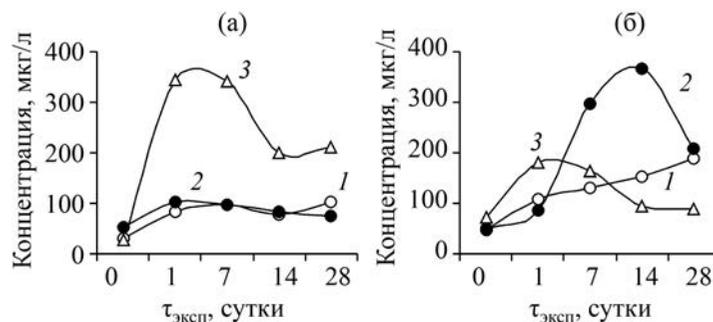
### ВЫВОДЫ

Исследование лабильной фракции металлов в поверхностных водах представляет не только научный, но и практический интерес, поскольку эта форма их нахождения считается потенциально биодоступной. Если с помощью аналитических методов исследования можно определить содержание металла в этой фракции, то использование биотестирования позволяет подтвердить ее биодоступность.

В ходе исследований потенциальной КС РОВ было установлено, что содержание  $Al_{\text{лаб}}$ ,  $Fe_{\text{лаб}}$  и  $Cu_{\text{лаб}}$  снижалась к концу эксперимента (на 28-е сутки), соответственно, в 2.3–3.6, 4.8–7.1 и 5.1–14.7 раза. Это было обусловлено как адсорбцией и седиментацией, так и комплексобразованием.

Содержание  $Al_{\text{лаб}}$  в течение эксперимента изменялось от 500 мкг/л в начале эксперимента до 138 мкг/л к его концу,  $Fe_{\text{лаб}}$  – от 500 до 70 мкг/л,  $Cu_{\text{лаб}}$  – от 500 до 34 мкг/л. Среди исследуемых металлов изменения концентрации  $Cu_{\text{лаб}}$  были наиболее ощутимыми. Одновременно со снижением содержания лабильной фракции металлов наблюдалось уменьшение смертности молоди *Daphnia magna* Straus. В контроле вода проявляла острую токсичность до конца эксперимента, тогда как в воде Каневского водохранилища и оз. Вербного она не была обнаружена на 14-е и 28-е сутки эксперимента, соответственно. При этом концентрация  $Cu_{\text{лаб}}$  в эти периоды исследований составляла, соответственно, 70 и 34 мкг/л,  $Al_{\text{лаб}}$  – 200 и 212 мкг/л и  $Fe_{\text{лаб}}$  – 114 и 70 мкг/л. В контроле содержание  $Cu_{\text{лаб}}$  было выше и достигало 98 мкг/л, а  $Al_{\text{лаб}}$  и  $Fe_{\text{лаб}}$  – 217 мкг/л и 105 мкг/л.

Результаты биотестирования с использованием молоди *Daphnia magna* Straus показали, что среди исследуемых металлов, содержащихся в воде в кон-



**Рис. 4.** Изменение концентрации (1)  $Al_{\text{компл}}$ , (2)  $Fe_{\text{компл}}$  и (3)  $Cu_{\text{компл}}$  в воде из Каневского водохранилища (а) и оз. Вербного (б) в течение эксперимента.

центрации от 1 до 500 мкг/л, острую токсичность вызывала преимущественно медь. При этом ее токсическое влияние на тест-организмы усиливалось при одновременном нахождении в воде с алюминием и железом. Концентрация Cu(II), при которой наблюдалась 50%-ная гибель молоди *Daphnia magna* Straus в течение 48 ч, составляла 230 мкг/л. При одновременном нахождении Cu(II) в равных концентрациях с Al(III), гибель 50% тест-организмов наблюдалась при 85.6 мкг Cu(II)/л, а с Fe(III) – при 96.4 мкг Cu(II)/л, тогда как в смеси с Al(III) и Fe(III) – при 50 мкг Cu(II)/л.

Определение концентрации лабильной фракции металлов в поверхностных водах наряду с измерением содержания их растворенной формы крайне важно с экологических позиций, поскольку именно эта фракция является биодоступной и токсичной для водной биоты, что подтверждается в опытах по биотестированию. Такие исследования должны быть предусмотрены как важная составная часть мониторинга состояния поверхностных водных объектов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Линник, П.Н., Жежеря, В.А., Осипенко, В.П., *Экологическая химия*, Т. 29, № 3, с. 122.
2. Landner, L., Reuther, R. *Speciation, Mobility and Bioavailability of Metals in the Environment. In: Metals in Society and in the Environment. Environmental Pollution*, vol 8, 2005, Springer, Dordrecht, p. 139. doi:10.1007/1-4020-2742-7\_6
3. Zhao, Chun-Mei., Campbell, P.G.C., Wilkinson, K.J., *Environ. Chem.*, 2016, vol. 13, p. 425. doi: 10.1071/EN15205
4. Rubini, P., Lakatos, A., Champmartin, D., Kiss, T., *Coord. Chem. Reviews*, 2002, vol. 228, p. 137. doi: 10.1016/S0010-8545(01)00467-2
5. Linnik, P.N., *Hydrobiol. J.*, 2011, vol. 47, no. 2, p. 86. doi: 10.1615/HydrobJ.v47.i2.100
6. Carvalho, S.I.M., Otero, M., Duarte, A.C., Santos, E.B.H., *Chemosphere*, 2008, vol. 71, p. 1539. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.11.046
7. Chefetz, B., Hatcher, P.G., Nadar, Y., Chen, Y., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1998, vol. 62, no 2, p. 326. doi: 10.2136/sssaj1998.03615995006200020005x
8. Kosobucki, P., Buszewski, B., *Nova Biotechnologica et Chimica*, 2014, vol. 13, no. 2., p. 109. doi: 10.1515/nbec-2015-0002.
9. Kulovaara, M., Corin, N., Backlund, P. and Ter-vo, J., *Chemosphere*, 1996, vol. 33, no. 5, p. 783. doi: 10.1016/0045-6535(96)00233-0
10. Mostofa, K.M.G., Wu, F., Liu, C.Q. et al., *Geochem. J.*, 2011, vol. 45, p. 235. doi: 10.2343/geochemj.1.0113
11. Tercero Espinoza, L.A., Ter Haseborg, E., Weber, M., Frimmel, F.H., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 87, p. 56. doi: 10.1016/j.apcatb.2008.08.013
12. Valencia, S., Marín, J., Velásquez, J., Restrepo, G., Frimmel, F.H., *Water Research*, 2012, vol. 46, p. 1198. doi: 10.1016/j.watres.2011.12.028.
13. Xiao, M., Wu, F., *J. Environ. Sci.*, 2014, vol. 26, p. 935. doi: 10.1016/S1001-0742(13)60570-7
14. Иванов, В.В., *Экологическая геохимия элементов: Справочник в 6 кн.*, под ред. Э.К. Буренкова, Москва: Недра, 1996, Кн. 3, 352 С.
15. Кабата-Пендиас, А., Пендиас, Х., *Микроэлементы в почвах и растениях*, пер. с англ., Москва: Мир, 1989, 439 С.
16. Exley, C., Wicks, A.J., Hubert, R.B., Birchall, J.D., *J. Theor. Biol.*, 1994, vol. 167, p. 415. doi: 10.1006/jtbi.1994.1081
17. Namieśnik, J., Rabajczyk, A., *Chem. Speciation and Bioavailability*, 2010, vol. 22, no 1, p. 1. doi: 10.3184/095422910X12632119406391
18. Peakall, D., Burger, J., *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 2003, vol. 56, p. 110. doi: 10.1016/S0147-6513(03)00055-1
19. Иванов, В.В., *Экологическая геохимия элементов: Справочник в 6 кн.*, под ред. Э.К. Буренкова, Москва: Экология, 1995, Кн. 4, 416 С.
20. Линник, П.Н., Набиванец, Б.И., *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1986, 270 С.
21. Мартин, Р., *Бионеорганическая химия токсичных ионов металлов*, Некоторые вопросы токсичности ионов металлов, Москва: Мир, 1993, с. 25.
22. Хьюз, М., *Неорганическая химия биологических процессов*, 1983, 414 С.
23. Gensemer, R.W., Playle, R.C. *Literature review and analysis of the chronic and acute toxicity of aluminum in aquatic environments*, Special publication SJ98-SP14, 1998, 285 p.
24. Okamoto, A., Yamamuro, M., Tatarazako, N., *J. Appl. Toxicol.*, 2015, vol. 35, no 7, p. 824. doi: 10.1002/jat.3078
25. Palmer, R.E., Klauda, R.J., Jepson M.A., Perry, E.S., *Water Res.*, 1989, vol. 23, no 8, p. 1039. doi: 10.1016/0043-1354(89)90179-6

26. Заиков, Г.Е., Маслов С.А., Рубайло, В.Л., *Кислотные дожди и окружающая среда*, Москва: Химия, 1991, 144 С.
27. Howe, P.D. Wood, M., Ripton, A., *Aluminium: report of an International meeting*; 20–21 April 1995, Brisbane (P. Imray, M.R. Moore, P.W. Callan, W. Lock, Eds.), Brisbane, Series: National Environmental Health Forum Monographs. Metal series no 1., 1998, p. 19.
28. Linnik, P.N., *Hydrobiol. J.*, 2014, vol. 50, no. 1, p. 81. doi: 10.1615/HydrobJ.v50.i1.70
29. Литвинова, Т.Н., Выскубова, Н.К., Ненашева, Л.В., *Биогенные элементы. Комплексные соединения: Учебное пособие*, Ростов-на-Дону: Феникс, 2009, 283 С.
30. Yim, J.H., Kim, K.W., Kim, S.D., *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 138, no 1, p. 16. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.107
31. Линник, П.Н., Щербань, Э.П., *Экологическая химия*, 1999, Т. 8, № 3, с. 168.
32. Khangarot, B.S., Ray, P.K., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1987, vol. 38, no 4, p. 722. doi: 10.1007/BF01608609
33. Biesinger, K.E., Christensen, G.M., *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 1972, vol. 29, no 12, p. 1691. doi:10.1139/f72-269
34. De Schamphelaere, K. A. C., Heijerick, D. G., Janssen, C. R., *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2002, vol. 133, no (1–2), p. 243. doi:10.1016/s1532-0456(02)00087-x
35. Шилова, Н.А., *Автореф. дис. ... канд. биол. наук*, Саратов, 2014, 20 С.
36. Романенко, В.Д. *Основи гідроекології: Підручник*, Київ: Обереги, 2001, 728 С.
37. Meng, Q., Li, X., Feng, Q., Cao, Zh., *2nd International conference on Bioinformatics and Biomedical engineering*, 16–18 May 2008, Shanghai, China, p. 4555. doi:10.1109/icbbe.2008.298
38. ДСТУ 4173:2003. Київ. Держспоживстандарт України, 2004, Визначення гострої летальної токсичності на *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea) (ISO 10706:2000, MOD)
39. Linnik, P.N., Zhezherya, V.A., Linnik, R.P., *Hydrobiol. J.*, 2018, vol. 54, no. 6, p. 3. doi: 10.1615/HydrobJ.v54.i6.10
40. Коновець, І.М., Кіпніс, Л.С., *Біотестування токсичності поверхневих вод та донних відкладів за допомогою гіллястовусих ракоподібних *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg*, Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод, Київ: Логос, 2006, с. 340.

## Potential Complexing Capacity of Surface Water Organic Substances: II. Toxicity of the Aquatic Medium Containing Metals

P. N. Linnik\*, V. A. Zhezherya, and L. S. Kipnis

*Institute of Hydrobiology, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 04210 Ukraine,*

*\*e-mail: peter-linnik@ukr.net*

**Abstract**—There were considered the results of bioassay of natural water from the upper part of the Kanevskoe Reservoir and Verbnoye Lake for toxicity before and after adding 500 µg/l of Al(III), Fe(III) and Cu(II) using juvenile *Daphnia magna* Straus. It was assumed that the toxicity of water may be due to the presence of a labile fraction of metals in it, primarily Cu(II), as potentially bioavailable. It is shown that concentration of  $A_{lab}$ ,  $Fe_{lab}$ , and  $Cu_{lab}$  in natural water from the Kanevskoe Reservoir and Verbnoye Lake was 20.0, 27.5, and 6.8 µg/L and 20.2, 68.7, and 11.2 µg/L respectively, and the studied metals at these concentrations did not exhibit acute toxicity for juvenile *Daphnia magna* Straus. In natural water, to which metals were added, the concentration of  $A_{lab}$ ,  $Fe_{lab}$ , and  $Cu_{lab}$  decreased from 500 µg/L to 138 µg/L, 70 and 34 µg/L, respectively from the beginning to the end of the experiment (on the 28th day), which was confirmed by the bioassay results. The concentration of  $A_{lab}$ ,  $Fe_{lab}$  and  $Cu_{lab}$  in the control (purified tap water) at the end of the experiment was 98, 217 and 105 µg/L and acute toxicity was observed throughout the experiment. Water from the Kanevskoe Reservoir and Verbnoye Lake did not show acute toxicity only on the 14th and 28th day and the concentration of  $Cu_{lab}$  at that time was 70 and 34 µg/L,  $A_{lab}$  – 200 and 212 µg/L,  $Fe_{lab}$  – 114 and 70 µg/L respectively. It was shown that acute toxicity of Cu(II) without the addition of Al(III) and Fe(III) was observed at a concentration of 230 µg/L, while when it combined with Al(III) and Fe(III), acute toxicity of Cu(II) was observed at a lower concentration (50 µg/L).

**Keywords:** metals, bioavailability, toxicity, labile fraction



*Экологическая химия 2020, 29(6); 306–312.*

**ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ СТОЙКИХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ  
ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ  
Г. ОБНИНСКА КАЛУЖСКОЙ ОБЛАСТИ**

**Д. П. Самсонов\*, Г. М. Хомушку, Е. М. Пасынкова, А. И. Кочетков,  
А. Г. Пантюхина, А. С. Гусаров, Н. И. Колесникова**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение научно-производственное объединение “Тайфун”,  
ул. Победы 4, г. Обнинск, 249038 Россия  
\*e-mail: samsonov@rpatyphoon.ru*

Поступило в редакцию 24 августа 2020 г.

Данные о широком распространении стойких органических загрязнителей (СОЗ) в объектах окружающей среды, даже в удаленных районах от мест источников СОЗ, вызывает опасение о возможных рисках для здоровья человека. Представлены экспериментальные результаты по оценке уровня загрязнения атмосферного воздуха г. Обнинска Калужской области СОЗ, включенные в список Стокгольмской конвенции (полихлорированные бифенилы, хлорорганические пестициды, полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны, токсафены и полибромированные дифениловые эфиры). Отбор проб воздуха проводился в течении ряда лет с 2013 по 2019 гг. на площадке, расположенной на территории ФГБУ “НПО “Тайфун”. Оценена динамика содержания СОЗ за период наблюдений и возможные источники поступления. Показан диапазон изменения концентраций СОЗ, зависящий от факторов окружающей среды и типа источника поступления (локальные источники или глобальный перенос).

**Ключевые слова:** атмосферный воздух, стойкие органические загрязнители (СОЗ), полихлорированные бифенилы, хлорорганические пестициды, полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны, токсафены, полибромированные дифениловые эфиры

#### ВВЕДЕНИЕ

Стойкие органические загрязняющие вещества (СОЗ) представляют собой особую группу органических веществ, включающую представителей различных классов соединений, объединяемых опасными токсическими свойствами и стойкостью в окружающей среде. Некоторые из СОЗ, несмотря на токсичность, широко используются в промышленности как, например, полихлорированные бифенилы (ПХБ), полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ), другие представляют собой побочные продукты промышленных техногенных процессов (полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны (ПХДД/ПХДФ)), третьи являются специально разработанными токсическими

веществами, например, хлорорганические пестициды (ХОП) и токсафены [1].

ПХДД/ПХДФ являются самыми токсичными СОЗ. Основными источниками попадания ПХДД/ПХДФ в окружающую среду являются установки для сжигания отходов и мусора, металлургические процессы, а также топка углем и древесиной. Предельно допустимая концентрация (ПДК) ПХДД/ПХДФ в атмосферном воздухе населенных мест составляет 0.5 пг/м<sup>3</sup> в суммарном “диоксиновом” эквиваленте токсичности (ДЭ) [2].

ПХДД/ПХДФ могут находиться в атмосфере как в газовой фазе в свободном молекулярном состоянии, так и сорбироваться на поверхности твердых частиц.

ПХБ, в отличие от ПХДД/ПХДФ, могут попадать в окружающую среду не только как побочные продукты, но и как промышленные, из технических изделий (трансформаторов, конденсаторов, лаков, красок, строительных материалов и т.д).

Летучесть, а, следовательно, и пути миграции ПХБ и ПХДД/ПХДФ в объектах окружающей среды могут зависеть от количества атомов хлора в молекуле.

Рассматриваемые в данной работе токсичные хлорорганические пестициды (ХОП), включая токсафены, широко применяемые до 90 годов прошлого века, в настоящее время запрещены к производству и использованию Стокгольмской конвенцией. Попадание этих веществ в атмосферу связано с процессами глобального переноса и испарением остатков пестицида из почв.

Производство и применение ПБДЭ сосредоточено практически полностью в городах (как антипирены они использовались в производстве пластмасс, текстильных изделий, электронных плат для предотвращения их возгорания), поэтому они являются своеобразным маркером, по которому можно следить как урбанизированные территории загрязняют окружающую среду. ПДК для ПБДЭ в объектах окружающей среды до настоящего времени не разработаны.

В настоящей работе проведена оценка содержания ХОП, токсафенов, ПХБ, ПХДД/ПХДФ и ПБДЭ в атмосферном воздухе г. Обнинска Калужской области. Обнинск расположен в 100 км к юго-западу от Москвы и в 70 км к северо-востоку от Калуги. На 1 января 2020 г. население города составляло 104 тысячи человек.

Город не имеет собственных крупных промышленных источников, производящих СОЗ, однако находится в близком окружении (2–5 км) от потенциально опасных объектов, которые могут являться их источниками. К потенциальным источникам СОЗ в атмосфере города можно отнести предприятия металлургической, фармацевтической и пищевой продукции, пластмассовых изделий, крупные железнодорожные и автомобильные трассы, полигон бытовых отходов и многочисленные сельскохозяйственные угодья.

Обнинск находится в континентальной области умеренного пояса. Преобладающие направления ветров – юго-западные и южные, в летнее время

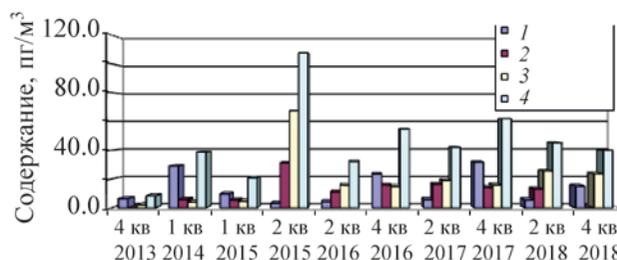


Рис 1. Динамика содержания пестицидов в атмосферном воздухе: (1) гексахлорбензол, (2) ГХЦГ, (3) сумма ДДТ, (4) сумма ХОП.

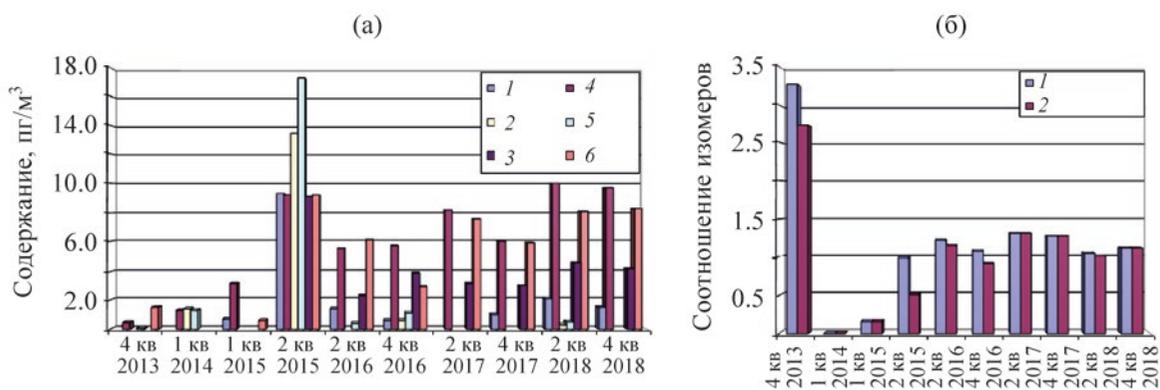
часты западные, северо-западные и северные ветра.

Основной целью работы было получение количественных характеристик загрязнения атмосферного воздуха г. Обнинска СОЗ и сравнение полученных данных с аналогичными величинами в других регионах Российской Федерации.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор проб воздуха проводился в течение нескольких лет, с 2013 по 2019 гг. на площадке, расположенной на территории ФГБУ «НПО «Тайфун». Поскольку некоторые СОЗ могут присутствовать в атмосферном воздухе как в виде газов, так и в конденсированном виде на аэрозолях, отбирались аэрозольная и газовая фракции посредством прокачки воздуха последовательно через аэрозольный кварцевый фильтр TFAGF-41, позволяющий улавливать аэрозольные частицы размером более 0.3 мкм с эффективностью 99.97% и пенополиуретановый сорбент PUF не содержащий антипиренов. Для отбора проб использовалась установка Tisch TE1123. Объем отбираемой пробы составлял около 2 600 м<sup>3</sup>, скорость отбора – 300 л/мин.

Непосредственно после проведения отбора, СОЗ извлекали из аэрозольного кварцевого фильтра экстракцией в аппарате Сокслета хлористым метилом, а из пенополиуретанового сорбента экстракцией *n*-гексаном. Полученные экстракты концентрировались на роторном испарителе, очищались методом колоночной хроматографии на колонках с модифицированным силикагелем и активированной окисью алюминия. Очищенные сконцентрированные экстракты анализировались методом хромато-масс-спектрометрии высокого или низкого разрешения. Для проведения точных количественных расчетов содержания аналитов в



**Рис 2.** (а) Содержание метаболитов ДДТ в атмосферном воздухе в различные периоды: (1) 2,4'-ДДЕ, (2) 2,4'-ДДД, (3) 2,4'-ДДТ, (4) 4,4'-ДДЕ, (5) 4,4'-ДДД, (6) 4,4'-ДДТ. (б) Соотношение метаболитов ДДТ в различные периоды: (1) ДДТ/ДДЕ, (2) ДДТ/(ДДЕ + ДДД).

подготовленные к анализу пробы вводились растворы суррогатных стандартов – изотопно-меченые по углероду  $^{13}\text{C}$  аналоги определяемых соединений.

Определение содержания ПХДД/ПХДФ в пробах проводилось на магнитно-секторном масс-спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой DFS фирмы Thermo Scientific.

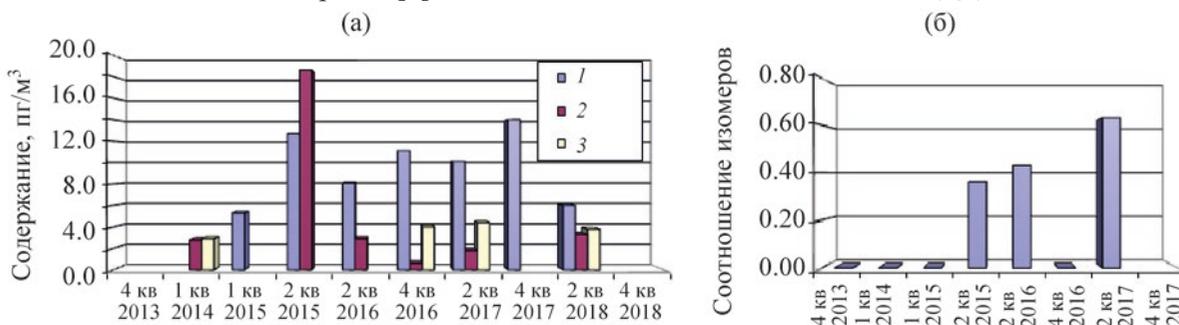
Анализ ПХБ и ХОП проводился на хромато-масс-спектрометре высокого разрешения Q-TOF 7200/7890A фирмы Agilent.

Анализ ПБДЭ и токсафенов проводился на квадрупольном ГХ/МС низкого разрешения 5977A/7890В фирмы Agilent Technologies с использованием химической ионизации с детектированием отрицательных ионов в режиме селективного сканирования масс характеристических ионов аналитов.

Надежность результатов всех анализов достигалась выполнением программы внутреннего контроля качества аналитических работ [3].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ХОП, обнаруженные в пробах атмосферного воздуха, представлены, в основном, хлорорганическими соединениями группы ДДТ и ГХЦГ, а также ГХБ. При этом содержание пестицидов существенно ниже ПДК (почти на два порядка). Среднее содержание пестицидов за период наблюдений практически не менялось и находилось в интервале 20–40  $\text{пг}/\text{м}^3$  (рис. 1). Эти концентрации соответствуют фоновым, наблюдаемым в незагрязненных районах [4, 5]. Исключение составлял 2 квартал 2015 г. (преобладали западные и северо-западные ветра со свалки бытовых отходов в Тимашово), когда содержание пестицидов увеличивалось до 100  $\text{пг}/\text{м}^3$ . Для сравнения – по данным [5] в Арктических районах России в 2000–2002 гг содержание ГХБ составляло 10–20  $\text{пг}/\text{м}^3$ , суммы ДДТ – 2–5  $\text{пг}/\text{м}^3$ , а суммы ГХЦГ – 10–50  $\text{пг}/\text{м}^3$ . Фоновые концентрации ГХЦГ в атмосферном воздухе над Атлантическим и Тихим океанами составляли 0.4–0.6  $\text{нг}/\text{м}^3$ , а ДДТ – 0.03–1  $\text{нг}/\text{м}^3$  [6].



**Рис 3.** (а) Содержание изомеров ГХЦГ в различные периоды: (1)  $\alpha$ -ГХЦГ, (2)  $\beta$ -ГХЦГ, (3)  $\gamma$ -ГХЦГ. (б) Соотношение изомеров ГХЦГ в различные периоды.

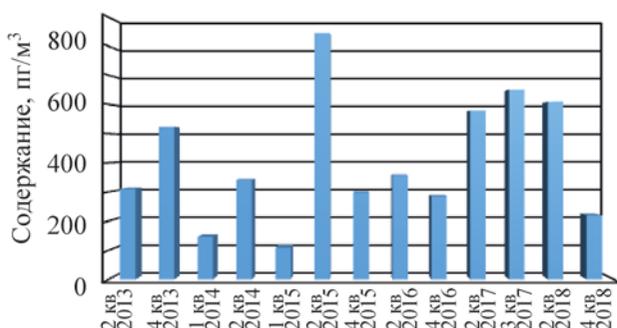


Рис. 4. Суммарное содержание ПХБ в атмосферном воздухе г. Обнинск.

Для приблизительной оценки сроков поступления пестицидов в окружающую среду было проанализировано соотношение их изомеров (рис. 2). Так ДДЕ, являющийся продуктом трансформации ДДТ, более устойчив, чем исходный продукт. Как видно из рис. 2б, соотношение суммы изомеров ДДТ/ДДЕ в отобранных пробах воздуха близко к единице, и соотношение суммы изомеров ДДТ к сумме изомеров ДДЕ и ДДД, начиная с 2015 г., также постоянно и близко к единице, что может свидетельствовать о сравнительно давнем сроке поступления пестицидов и отсутствии вблизи существенных точечных источников их поступления.

Соотношение изомеров ГХЦГ зависит от типа коммерческого препарата, применявшегося для обработки сельхозугодий. В настоящее время ГХЦГ ограниченно применяется в странах Азии и Китае (в основном  $\alpha$ -ГХЦГ, тогда как в России в основном применялся  $\gamma$ -изомер). Линдан ( $\gamma$ -изомер) менее устойчив, поэтому соотношение  $\alpha$ -ГХЦГ/ $\gamma$ -ГХЦГ во многих исследованиях используется для оценки времени поступлений линдана в окружающую среду. Как видно из рис. 3а, в ряде случаев содержание  $\gamma$ -ГХЦГ было ниже предела обнаружения, а соотношение  $\alpha$ -ГХЦГ/ $\gamma$ -ГХЦГ в последние годы в пробах атмосферного воздуха меньше единицы (рис. 3б), что свидетельствует об отсутствии недавних поступлений ГХЦГ.

Все обнаруженные соединения, в основном, находились в пробах, отобранных на сорбент PUF, т.е. в газовой фракции, что, по-видимому, сви-

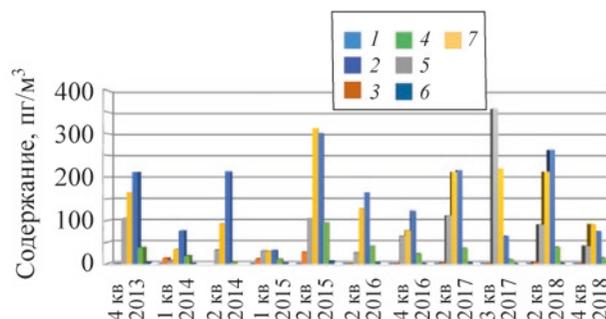


Рис. 5. Распределение концентраций конгенов ПХБ в атмосферном воздухе г. Обнинск в зависимости от количества атомов хлора в молекуле. (1) сумма моно-ХБ, (2) сумма пентаХБ, (3) сумма диХБ, (4) сумма гексаХБ, (5) сумма триХБ, (6) сумма гептаХБ, (7) сумма тетраХБ.

детельствует о том, что они попадают в воздух г. Обнинска за счет дальнего трансграничного переноса.

Зафиксированная суммарная концентрация конгенов токсафена (определялись три конгенера – 26, 50 и 62) в воздухе г. Обнинска за период наблюдений находилась в пределах 0.01–0.9  $\text{pg}/\text{m}^3$ . Основной вклад в суммарное содержание вносили токсафен 26 и токсафен 50. Все обнаруженные соединения находились в газовой фазе, что, по-видимому, свидетельствует о том, что они попадают в воздух г. Обнинска за счет дальнего трансграничного переноса. Содержание токсафенов, наблюдаемое в г. Обнинске, сопоставимо со среднегодовыми концентрациями токсафенов в атмосферном воздухе российской Арктики на побережье Чукотского моря [5] (см. таблицу).

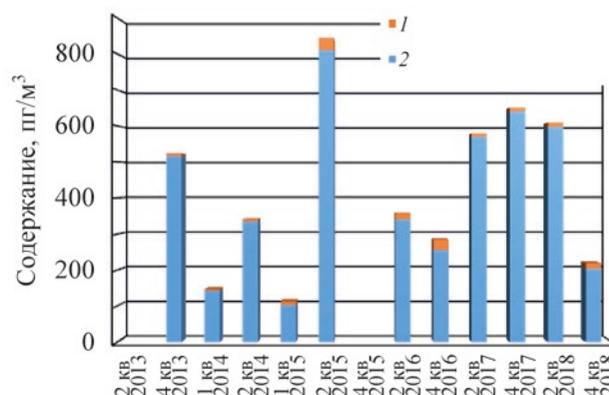


Рис. 6. Содержание ПХБ на (1) бумажных фильтрах (аэрозольная фракция) и (2) фильтрах PUF (газовая фракция) в пробах воздуха г. Обнинска.

Концентрации конгенов токсафенов в атмосферном воздухе г. Обнинска и территории российской Арктики.

Аналит	Концентрация, $\text{пг/м}^3$	
	г. Обнинск	Побережье Чукотского моря
Токсафен 26	0.42	0.27
Токсафен 50	0.18	0.14

Суммарное содержание ПХБ (60 конгенов) в г. Обнинске в период наблюдения (2013–2018 гг.) находилось в интервале  $109\text{--}843 \text{ пг/м}^3$  (рис. 4). Данные концентрации на один – два порядка выше фоновых значений, наблюдаемых в Арктике и Антарктике ( $0.005\text{--}0.06 \text{ нг/м}^3$  [5], но ниже среднего уровня, наблюдаемого на городских территориях ( $2\text{--}20 \text{ нг/м}^3$  [4, 6, 7]).

Наибольшее содержание ПХБ в атмосферном воздухе г. Обнинска за все годы преимущественно отмечалось при преобладании ветров западного направления.

На рис. 5 представлено распределение концентраций конгенов ПХБ в г. Обнинске в зависимости от количества атомов хлора в молекуле. Как видно, в основном, в воздухе преобладают тетра- и пентахлорированные ПХБ, содержание более высокохлорированных конгенов незначительно. Исключение составляет 4 квартал 2017 г., когда преобладали трихлорированные ПХБ.

Вероятно, ПХБ попадают в атмосферный воздух г. Обнинска как за счет трансграничного переноса, для которого характерно преобладание трихлорированных гомологов ПХБ [5], так и ча-

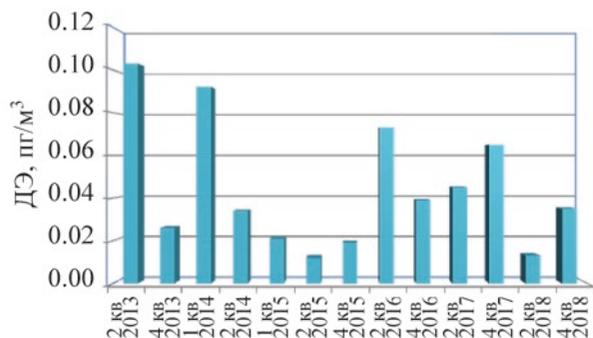


Рис. 7. Содержание ПХДД/ПХДФ в ДЭ в атмосферном воздухе г. Обнинска.

стично из локальных или региональных источников загрязнения.

Основная доля ПХБ (99–90%) находится в газовой фазе и адсорбируется на полиуретановом фильтре (рис. 6).

Главной задачей проведенного исследования являлся мониторинг содержания в атмосфере ПХДД/ПХДФ. Следует отметить, что до настоящего времени проводилось множество измерений содержаний этих супертоксикантов в атмосфере городов Европы и США, однако данные по долгосрочному мониторингу до сих пор отсутствуют.

Суммарное содержание ПХДД/ПХДФ в воздухе г. Обнинска за период наблюдений находилось в интервале от  $0.012$  до  $0.073 \text{ пг/м}^3$  в ДЭ, что соответствует  $0.1\text{--}0.25$  ПДК (рис. 7). Исключение составили 2 квартал 2013 г. и 3 квартал 2014 г., когда наблюдалось увеличение содержания ПХДД/ПХДФ до  $0.103$  и  $0.092 \text{ пг/м}^3$  соответственно, что вероятно, может быть связано с происходившими в этот период возгораниями свалки бытовых отходов находящейся в п. Тимашево (преобладали северо-западные, западные и юго-западные ветра). Основной вклад в суммарное содержание ПХДД/ПХДФ вносят ПХДФ и высокомолекулярные ПХДД (1,2,3,4,6,7,8-гептахлордибензо-*n*-диоксин и октахлордибензо-*n*-диоксин), которые находятся, в основном, в атмосферном воздухе в виде аэрозолей [7, 8].

Уровни загрязнения воздуха ПХДД/ПХДФ в г. Обнинске значительно ниже уровней, наблюдаемых в городах, имеющих крупные промышленные предприятия (Уфа, Архангельск, Новодвинск –

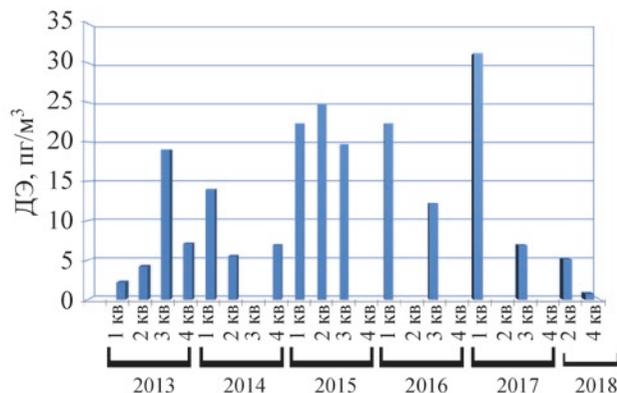


Рис. 8. Суммарное содержание ПБДЭ в атмосферном воздухе г. Обнинска.

1–40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  [9–11]), однако превышают значения, полученные для городов, в которых практически отсутствуют крупные промышленные объекты (Суздаль – 0.02  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  [9–11]). Отмечается [11], что в городах, где нет диоксиноопасных предприятий, одним из главных источников диоксинов может оказаться вклад автотранспорта, использующего некачественное топливо при неэффективно работающих двигателях и отсутствии систем дожигания. Возможно, этот источник является значимым и для г. Обнинска.

Значения концентраций ПХДД/ПХДФ в атмосферном воздухе г. Обнинска сопоставимы со значениями, полученными для ряда районов г. Москвы [12]. Так, в районах автоматической станции контроля загрязнения атмосферы (АСКЗА) “Кожухово” и “МГУ” содержание диоксинов в воздухе варьировалось от 0.04 до 0.11  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  и от 0.03 до 0.07  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  соответственно.

Суммарное содержание ПБДЭ в атмосферном воздухе г. Обнинска за период наблюдений находилось в интервале от 2.2 до 31.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (рис. 8). Основной вклад в суммарное содержание этих веществ в воздухе вносят конгенеры ПБДЭ 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 206, 207, 209. При этом основная доля ПБДЭ приходится на аэрозольную фракцию. Конгенерный состав проб атмосферного воздуха свидетельствует о преобладании пентабромированных и декабромированных ПБДЭ.

В 2007–2008 гг. НПО “Тайфун” проводились пилотные исследования загрязнения атмосферного воздуха городов Российской Федерации ПБДЭ. Среднее значение концентрации ПБДЭ в воздухе г. Обнинска в 2007–2008 гг. составило 13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , что сопоставимо с наблюдениями 2013–2018 гг. Помимо г. Обнинска, измерения проводились в Москве, Архангельске и на полярных метеостанциях [5]. Средние концентрации ПБДЭ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) в атмосферном воздухе уменьшались в следующем ряду: Москва (23) > Обнинск (13) > Архангельск (2) > полярные метеостанции (1). Характерно, что если в Москве и Обнинске основная доля ПБДЭ находилась в аэрозольной фракции, то в Арктических районах преобладали ПБДЭ в газовой фазе [5]. По-видимому, это свидетельствует о том, что содержание ПБДЭ в Обнинске и Москве связано с загрязнением от локальных источников,

а в Арктику они попадают путем трансграничного переноса.

## ВЫВОДЫ

Уровни содержания ПХДД/ПХДФ за период наблюдений составили 0.1–0.25 ПДК. Основным источником ПХДД/ПХДФ в атмосферном воздухе, вероятно, является автотранспорт. Некоторое увеличение концентраций во 2 квартале 2013 г. и 3 квартале 2014 г. совпадает с возгоранием свалки бытовых отходов в п. Тимашово.

Концентрация ХОП и токсафенов в атмосферном воздухе г. Обнинска близка к фоновой. Соотношение изомеров ДДТ и ГХЦГ свидетельствует о сравнительно давнем сроке поступления пестицидов и отсутствии вблизи существенных точечных источников их поступления.

Концентрации ПХБ на один – два порядка выше фоновых значений, наблюдаемых в Арктике и Антарктике, но ниже среднего уровня, наблюдаемого на небольших городских территориях.

ПХБ, ХОП и токсафены, в основном, находятся в газовой фазе, что, по-видимому, свидетельствует о том, что они могут попадать в воздух г. Обнинска за счет дальнего трансграничного переноса.

Суммарное содержание ПБДЭ в атмосферном воздухе г. Обнинска за период наблюдений находилось ниже уровней, измеренных в г. Москва, однако выше уровней, полученных для фоновых районов (российская Арктика). В пробах воздуха преобладают пента и декабромированные ПБДЭ, что более характерно для локального источника загрязнений.

Наблюдаемое в последние годы интенсивное экономическое развитие центрального региона, в рамках которого находится г. Обнинск, может привести к появлению новых источников СОЗ, поэтому мониторинг СОЗ в атмосферном воздухе г. Обнинска необходимо продолжать, провести отбор проб также и в различных точках города вблизи потенциальных источников загрязнения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.chm.pops.int>.
2. ГН 2.1.6.3492-17. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосфере-

- ном воздухе городских и сельских поселений (с изменениями на 31 мая 2018 г).
3. *ГОСТ ИСО/МЭК/17025-2009*. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.
  4. *Обзор фонового состояния окружающей природной среды на территории стран СНГ за 2013 г.* Москва, Институт глобального климата и экологии, 2014, 129 с.
  5. Коноплев, А.В., Волкова, Е.Ф., Кочетков, А.И., Первунина, Р.И., Самсонов, Д.П., *Хим. Физ.*, 2012, Т. 31, № 10, с. 1.
  6. Ровинский, Ф.Я., Воронин, Л.Д., Афанасьев, М.И., Денисова, А.В., Пушкарев, И.Г., *Фоновый мониторинг загрязнения экосистемы суши хлорорганическими соединениями*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1990, 270 С.
  7. *ГОСТ Р ИСО 16000-12-2011* Отбор проб полихлорированных бифенилов (ПХБ), полихлорированных дибензо-пара-диоксинов (ПХДД), полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).
  8. Трегер, Ю.А., *Вестник МИТХТ*, 2011, Т. 6, № 5, с. 87.
  9. Ключев, Н.А., Курляндский, Б.А., Ревич, Б.А., Филатов, Б.Н., *Диоксины в России*, Москва: Нефтяник, 2001, с. 46.
  10. Мамонтова, Е.А., Тарасова, Е.Н., Мамонтов, А.А., Кузьмин, М.И., Борисов, Б.З., Бульбан, А.П., Юрченко, С.П., Лепская, Е.В., Левшина, С.И., *Географ. Природ. Рес.*, 2012, № 4, с. 40.
  11. Худoley, В.В., Ливанов, Г.А., Колбасов, С.Е., Фридман, К.Б., *Диоксиновая опасность в городе*, СПб.: НИИ Химии СПбГУ, 2000, 173 С.
  12. Финаков, Г.Г., Белинская, Е.А., Зыкова, Г.В., Семёнов, С.Ю., *Росс. Мед. Ж.*, 2015, Т. 16, № 1, с. 278.

## Assessment of the Content of Resistant Organic Pollutant Substances in Atmospheric Air of Obninsk, Kaluga Region

D. P. Samsonov\*, G. M. Khomushku, E. M. Pasyukova, A. I. Kochetkov,  
A. G. Pantyukhina, A. S. Gusarov, and N. I. Kolesnikova

*Federal State Budgetary Institution Research and Production Association "Typhoon", Obninsk, 249038 Russia*

\*e-mail: samsonov@rpatyphoon.ru

**Abstract**—Findings that persistent organic pollutants (POPs) are widely distributed in the environment even in areas remote from the sources of POPs, have raised concerns about the potential risks of exposure to human health. Experimental results are presented of the estimation of levels of pollution of atmospheric air of the city of Obninsk, Kaluga Region with POPs, which were included to the list of Stockholm Convention (polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans, toxaphene and polybrominated diphenyl ethers). Air sampling for the analysis of POPs was carried out over a number of years, from 2013 to 2019, at a site located on the territory of the FSBI RPA "Typhoon". The ranges of POPs concentration are determined over the period of observation. It is demonstrated that the wide variation range of POPs concentration depends on environmental factors and on the POPs source (local sources or global transport).

**Keywords:** atmospheric air, persistent organic pollutants (POPs), polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans, toxaphene and polybrominated diphenyl ethers



*Экологическая химия 2020, 29(6); 313–320.*

## ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В МАКРОЗООБЕНТОСЕ И ДОННЫХ ОСАДКАХ ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЫ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ФИНСКОГО ЗАЛИВА

Р. Л. Левит, Т. Д. Шигаева\*, В. А. Кудрявцева

Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр РАН,

14-я линия В.О. 39, Санкт-Петербург, 199178 Россия

\*e-mail: t.sh54@mail.ru

Поступило в редакцию 12 августа 2020 г.

Определены концентрации Zn, Cd, Pb, Cu, Mn и Fe в донных осадках, придонных водах и бентосных макробеспозвоночных (*Amphipoda*, *Bivalvia*, *Gastropoda*, *Hirudinea* и *Oligochaeta*) шести прибрежных станций восточной части Финского залива чтобы раскрыть особенности биоаккумуляции тяжелых металлов в макрозообентосе. Показано, что бентосные макробеспозвоночные накапливают Mn, Fe и Zn активнее Pb, Cu и Cd, причем черви *Hirudinea* и *Oligochaeta* отличаются повышенной аккумуляционной способностью по сравнению с амфиподами и моллюсками. Обнаружена тесная взаимосвязь между концентрациями Zn и Pb в донных осадках и амфиподах, но для остальных элементов достоверная связь не наблюдается. Для химического мониторинга прибрежных акваторий рекомендуется использовать наряду с зообентосом организмы других трофических уровней и данные о концентрациях тяжелых металлов в донных осадках.

**Ключевые слова:** тяжелые металлы, макрозообентос, донные осадки, биоаккумуляция, Финский залив

### ВВЕДЕНИЕ

Антропогенное воздействие на водные экосистемы приводит к постоянному и неуклонному ухудшению качества воды и глубоким изменениям в гидрологических и биогеохимических циклах. Крайне важно отслеживать причины и последствия этих изменений, чтобы диагностировать процессы деградации и восстановления экосистем. Большую опасность для водных экосистем представляют тяжелые металлы (ТМ). Возросшее в последние десятилетия поступление тяжелых металлов в биосферу вызывает необходимость исследования процессов взаимодействия тяжелых металлов и живого вещества. Отличительная особенность ТМ, как токсикантов, – устойчивость и биомагнификация. Токсическое действие ТМ проявляется на всех уровнях организации биологических систем, от молекулярно-биохимического до биоценотического [1–3].

В водной среде ионы металлов связываются со взвешенными частицами и при их осаждении накапливаются в донных осадках (ДО), способствуя очищению воды, однако при значительном превышении фоновых уровней и возникновении определенных условий ДО могут быть источником вторичного загрязнения воды и экологической угрозы из-за миграции накопившихся веществ [4, 5].

Донные отложения – среда обитания и источник пищи для бентосных флоры и фауны. Тяжелые металлы, связанные с различными фракциями ДО, оказывают негативное влияние на физиологические процессы в бентосных организмах, которое зависит прежде всего от их биодоступности, а не от общей нагрузки тяжелых металлов. Согласно P.S. Rainbow [6], достоверным показателем биодоступности токсиканта следует считать количество токсиканта, попавшее в организм-мишень в процессе биоаккумуляции. Известно, что металлы

**Таблица 1.** Концентрации тяжелых металлов в прибрежных донных осадках станций восточной части Финского залива

Станции	Концентрации тяжелых металлов, мкг/л					
	Zn	Cd	Pb	Cu	Mn	Fe
S1	27.8 ± 2.5	0.18 ± 0.04	25.7 ± 4.9	13.4 ± 1.2	204 ± 16	8040 ± 643
S2	20.9 ± 2.5	0.10 ± 0.01	20.9 ± 1.8	1.32 ± 0.15	189 ± 17	4520 ± 362
S3	19.9 ± 3.4	0.08 ± 0.02	36.7 ± 6.9	2.98 ± 0.27	291 ± 26	7850 ± 628
S4	59.0 ± 6.5	0.29 ± 0.03	24.2 ± 2.1	5.91 ± 1.18	295 ± 21	8060 ± 791
S5	9.7 ± 1.2	0.03 ± 0.01	14.0 ± 2.2	1.01 ± 0.11	64 ± 7	9820 ± 982
S6	11.7 ± 1.9	0.05 ± 0.01	13.2 ± 2.1	1.25 ± 0.21	291 ± 32	8900 ± 632

в воде и ДО присутствуют в разных формах, отличающихся биодоступностью, при этом водоросли подвержены воздействию растворенных форм ТМ, а на зообентос влияют как растворенные формы, так и связанные со взвешьями, поэтому для оценки биодоступности необходимо использовать несколько организмов, чтобы учесть разные способы биоаккумуляции [7, 8].

Биоаккумуляция или концентрирование химических элементов, многие из которых принимают активное участие в разных физиологических процессах, служит одной из важнейших биогеохимических функций живых организмов. По мнению Л.Л. Деминой [9], биоаккумуляция ТМ в морских организмах осуществляется в ходе двух основных типов процессов – активных (метаболизм) и пассивных (адсорбция на поверхности как отдельных клеток, так и целых организмов). Важными активными процессами являются биоассимиляция, в ходе которой образуются металлоорганические внутрикомплексные органические соединения, и биоминерализация – процесс формирования минеральных форм живыми организмами.

В течение многих лет специалисты исследуют аккумуляцию ТМ зообентосом, являющимся важным элементом водных экосистем с многообразным таксономическим составом и способным накапливать ТМ в концентрациях на несколько порядков величин выше тех, которые наблюдаются в воде [1, 9]. Зообентос, как долгоживущий и стационарный компонент гидробиоценоза, может предоставлять ценную информацию о загрязнении и изменениях окружающей среды в течение значительного периода времени [10–12]. Благодаря способности концентрировать и выдерживать высокие концентрации металлов, а также относитель-

но большим размерам и удобству сбора, донные макробеспозвоночные и их сообщества являются хорошими биоиндикаторами загрязнения водных объектов тяжелыми металлами [3, 7, 13].

На биоаккумуляцию влияют как биологические, так и геохимические факторы. С одной стороны, накопление микроэлементов у макробентосных беспозвоночных регулируется их поступлением и выведением организмом, которые тесно зависят от его морфологии, физиологии и распределения металлов в клетках, поэтому биоаккумуляция зависит от вида организма и его трофического уровня [13, 14]. С другой стороны, биоаккумуляция ТМ в зообентосе определяется природой, концентрацией, биодоступностью ТМ, средой обитания, температурой, сезоном, рационом и другими факторами [11, 12, 15]. При этом многие организмы развили механизмы регулирования аккумуляцией микроэлементов в своих тканях при загрязнении металлами воды, донных осадков или пищи [16].

Хотя уровень накопления ТМ может до определенной степени регулироваться живыми организмами, однако это не означает его безвредности [17]. Сильное антропогенное загрязнение вызывает уменьшение численности и биомассы зообентоса (вплоть до полного исчезновения ряда таксонов), уменьшение биоразнообразия, деформацию раковин и эндокринные расстройства [12, 18]. Указанные негативные эффекты воздействия ТМ на организменном и популяционном уровнях являются основой биомониторинга водных объектов с использованием зообентоса. Однако, относительно использования зообентоса в химическом мониторинге (идентификация и количественная оценка загрязняющих веществ) и биомониторинге (оценка качества окружающей среды) имеются разные

**Таблица 2.** Концентрации тяжелых металлов в пробах воды станций прибрежной зоны восточной части Финского залива

Станции	Концентрации тяжелых металлов в пробах воды, мкг/л					
	Zn	Cd	Pb	Cu	Mn	Fe
S1	1.01 ± 0.22	0.038 ± 0.01	0.371 ± 0.071	1.83 ± 0.32	0.90 ± 0.33	16.3 ± 2.2
S2	0.83 ± 0.08	0.039 ± 0.02	0.322 ± 0.053	1.35 ± 0.24	0.81 ± 0.21	10.8 ± 1.4
S3	0.78 ± 0.07	0.033 ± 0.01	0.318 ± 0.048	2.33 ± 0.51	9.58 ± 1.46	17.5 ± 1.8
S4	1.15 ± 0.10	0.030 ± 0.01	0.337 ± 0.044	4.38 ± 0.59	1.22 ± 0.44	18.4 ± 2.0
S5	1.52 ± 0.23	0.053 ± 0.02	0.393 ± 0.082	1.92 ± 0.07	5.79 ± 0.88	16.1 ± 1.1
S6	2.16 ± 0.18	0.028 ± 0.01	0.481 ± 0.057	2.50 ± 0.44	3.84 ± 0.72	63.7 ± 3.8

точки зрения. Известно, что моллюски способны накапливать значительные количества металлов из окружающей среды, что не всегда резко сказывается на состоянии их здоровья. В свою очередь, измерение содержания ТМ в моллюсках не во всех случаях точно отображает уровни загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами [19].

В результате биоаккумуляции токсичных тяжелых металлов донными беспозвоночными происходит очистка водоемов от загрязнения, степень которой определяется как состоянием экосистемы, так и уровнем антропогенной нагрузки [9].

Цель работы – выявить особенности биоаккумуляции тяжелых металлов (Zn, Cd, Pb, Cu, Mn и Fe) в макрозообентосе прибрежной зоны восточной части Финского залива и установить характер связи с загрязнением тяжелыми металлами донных осадков.

Для достижения этой цели определены концентрации Zn, Cd, Pb, Cu, Mn и Fe в шести образцах донных осадков и придонной воды, а также пяти группах макрозообентоса (*Amphipoda*, *Bivalvia*, *Gastropoda*, *Hirudinea* и *Oligochaeta*), ассоциированных с этими донными осадками, проведен анализ биоаккумуляции Zn, Cd, Pb, Cu, Mn и Fe в сообществах макробеспозвоночных и рассчитаны коэффициенты корреляции между концентрациями указанных металлов в макрозообентосе и донных осадках.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

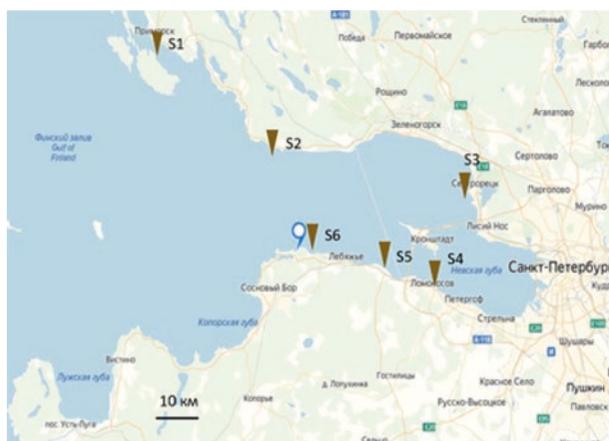
Образцы донных осадков и зообентоса отобраны в прибрежной мелководной зоне восточной части Финского залива. Расположение станций отбора показано на карте (см. рисунок).

Станции располагались на северном и южном побережье восточной части залива в местах со сложной экологической обстановкой: вблизи морских портов и терминалов (Приморск, Ломоносов, Большая Ижора), а также в эвтрофных прибрежных зонах с развитой водной растительностью и периодически возникающим цветением воды (мыс Флотский, Сестрорецк, Графская бухта).

Образцы ДО и воды отбирали на каждой станции на глубине 50 см, на расстоянии 20–30 м от берега пробоотборником Робур-ИЛ, а зообентос – специальными придонными сетями. Осадки с зообентосом промывали через сито с размером ячеек 0.333 мм и хранили в герметичных пластиковых пакетах, зафиксировав 4% раствором формалина. Отдельные особи бентосных беспозвоночных выбирали из промытого осадка в лабораторных условиях под микроскопом и подразделяли на систематические группы.

В данной работе исследовали способность накапливать ТМ пятью сообществами бентосных беспозвоночных (*Amphipoda*, *Bivalvia*, *Gastropoda*, *Hirudinea* и *Oligochaeta*).

*Amphipoda* (бокоплавы) – отряд высших раков из надотряда *Peracarida*. Число видов и их обилие в экосистеме Финского залива за счет вселения новых видов существенно выросло в последние годы и составляет 41% от всей биомассы макрозообентоса. Амфиподы относятся к всеядным организмам со смешанным типом питания и являются основными потребителями детрита растительного происхождения. Взрослые особи этих видов – активные хищники [20]. *Bivalvia* (двустворчатые моллюски) – класс малоподвижных моллюсков, являются большей частью фильтраторами. *Gastropoda* (брюхоно-



Карта восточной части Финского залива с указанием станций отбора образцов донных осадков, воды и зообентоса: Приморск (S1), мыс Флотский (S2), Сестрорецк (S3), Ломоносов (S4), Большая Изжора (S5), Графская бухта (S6).

гие моллюски или улитки) – самый многочисленный класс среди моллюсков, их рацион разнообразен, они употребляют в пищу и свежие растения, и детрит. *Hirudinea* (пиявки) и *Oligochaeta* (малощетинковые черви) относятся к подклассу кольчатых червей из класса поясковых. *Hirudinea* – сильно измененные потомки олигохет, питаются кровью животных, могут нападать на моллюсков и других

беспозвоночных. *Oligochaeta* питаются детритом, поглощаемым вместе с грунтом. Таким образом, по рациону перечисленные бентосные макро-беспозвоночные относятся к разным группам, среди них есть фильтраторы, детритофаги, эврифаги, падальщики, хищники и эктопаразиты.

Пробы донных осадков высушивали при 30°C и просеивали через пластиковое сито с диаметром пор 1 мм. Просеянную фракцию измельчали в агатовой ступке, навеску ДО помещали в тefлоновые стаканы и разлагали смесью кислот HCl/HF/HNO<sub>3</sub> (1:1:1) в микроволновой печи Mars 5 (СЕМ, США). Минерализаты разложившихся после обработки проб ДО выпаривали, фильтровали, переносили в мерные колбы и доводили до 25 мл деионизированной водой. Затем в полученных после пробоподготовки растворах солей определяли валовые концентрации Zn, Cd, Pb, Cu, Mn и Fe методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе “Agilent 7700x” (фирма “Agilent Technologies”, Япония). По этой же методике проводили пробоподготовку и анализ Zn, Cd, Pb, Cu, Mn и Fe в зообентосе. Анализ воды также выполняли методом ICP-MS. Все анализы проводили не менее чем в трехкратной повторности, относительные среднеквадратичные погреш-

**Таблица 3.** Концентрации тяжелых металлов в сообществах макробеспозвоночных, собранных на станциях прибрежной зоны восточной части Финского залива

Станции	Зообентос	Концентрация элемента, мкг/г					
		Zn	Cd	Pb	Cu	Mn	Fe
S1	<i>Amphipoda</i>	63.1±8.2	0.41±0.08	1.89±0.52	49.8±5.6	185±24	1370±270
S2		59.5±8.4	0.20±0.04	1.18±0.23	22.1±4.6	158±32	541±60
S3		61.3±12.0	0.33±0.08	2.94±0.51	22.1±6.8	152±23	1430±190
S4		72.6±19.3	0.17±0.03	2.83±0.59	55.5±5.1	101±14	550±110
S5		57.2±10.8	0.18±0.06	1.44±0.22	49.1±8.3	104±21	574±115
S6		58.1±5.5	0.13±0.05	1.50±0.38	39.9±6.5	173±35	1105±220
S1	<i>Bivalvia</i>	21.8±12.6	0.18±0.04	1.67±0.25	3.4±1.1	147±14	479±21
S4		24.8±9.3	0.14±0.03	1.52±0.33	8.10±4.2	200±31	541±84
S1	<i>Gastropoda</i>	27.7±3.7	0.33±0.04	1.81±0.41	26.2±7.3	155±22	731±90
S4		44.6±9.0	0.11±0.05	1.43±0.38	20.1±3.3	83±11	622±75
S1	<i>Hirudinea</i>	110±14.4	0.80±0.10	10.1±2.23	30.6±2.8	204±33	2580±240
S4		381±62	0.17±0.03	10.5±2.61	18.2±2.4	119±15	2590±320
S4	<i>Oligochaeta</i>	145±29	0.37±0.04	21.3±3.59	14.5±5.0	200±29	5020±620
S6		71.5±11	0.32±0.06	3.22±0.66	8.9±1.6	523±88	3830±440

**Таблица 4.** Средние концентрации тяжелых металлов в сообществах макробеспозвоночных исследованных станций прибрежной зоны восточной части Финского залива

Зообентос	Концентрация элемента, мкг/г					
	Zn	Cd	Pb	Cu	Mn	Fe
<i>Amphipoda</i>	62±6	0.24±0.11	2.0±0.7	40±15	146±35	928±420
<i>Bivalvia</i>	25±7	0.14±0.02	1.5±0.3	8.1±2.2	200±80	541±90
<i>Gastropoda</i>	36±8	0.22±0.11	1.6±0.2	23±3	119±40	676±50
<i>Hirudinea</i>	245±130	0.49±0.03	10.3±0.2	24±6	162±60	2585±320
<i>Oligochaeta</i>	108±36	0.35±0.03	12.3±9.1	12±3	362±160	4425±640

ности анализов не превышали 15%. Достоверность анализов гарантировалась проведением холостых опытов и использованием государственных стандартных образцов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным гранулометрического анализа, песчаная фракция верхнего слоя прибрежных ДО Финского залива составляла 90–99%, содержание органического вещества не превышало 0.8%, основной фазой являлся кварц с небольшими примесями силикатов [21]. Из-за высокого содержания песчаной фракции сорбционная способность ДО по отношению к ТМ во много раз меньше сорбционной способности природных почвенных сорбентов и составляла 4–10 мкмоль/г.

В табл. 1 и 2 представлены средние значения концентраций Zn, Cd, Pb, Cu, Mn и Fe в пробах прибрежных донных осадков и воды.

Средние величины концентраций металлов в прибрежных донных осадках залива образуют ряд: Cd < Cu < Pb << Zn < Mn < Fe, который несколько отличается от ряда средних концентраций металлов в воде: Cd < Pb < Zn < Cu < Mn < Fe (табл. 1 и 2). Как правило, концентрации ТМ в прибрежной зоне повышены по сравнению с открытыми участками из-за антропогенного и естественного факторов (поверхностные и речные стоки, абразия) [22], однако оценка экологической опасности прибрежных ДО показала, что в целом загрязнение прибрежных донных осадков этой части Финского залива тяжелыми металлами не достигло опасного уровня. Возможно, это объясняется плохой сорбционной способностью прибрежных донных осадков. Наибольшую опасность для водных экосистем, несмотря на низкую концентрацию, представляет Cd [23].

Концентрации металлов в 5 видах бентосных беспозвоночных (ракообразных, двусторчатых моллюсках, брюхоногих моллюсках, пиявках и малощетинковых червях), собранных в поверхностных осадках указанных станций, приведены в табл. 3.

Для всех исследованных сообществ бентосных макробеспозвоночных определяли общую концентрацию каждого металла, без разделения на раковины и мягкие ткани. Содержание металлов в целом организме с учетом весового вклада раковин, в биомассе которых сосредоточены многие токсичные металлы, точнее отражает реальную ситуацию с накоплением металлов [24]. Концентрации ТМ в зообентосе изменялись в пределах четырех порядков: от Cd (0.1–0.5 мкг/г) до Fe (500–5000 мкг/г) (табл. 3).

Средние концентрации ТМ в прибрежном макрзообентосе составили следующий восходящий ряд: Cd < Pb < Cu < Zn < Mn < Fe (табл. 4), который в разной степени соотносится как с содержанием металлов в ДО, так и с их биодоступностью и биопотребностью. Эта последовательность типична не только для макрзообентоса в целом, но и для каждого изученного сообщества в отдельности.

Способность бентосных беспозвоночных концентрировать металлы оценили с помощью коэффициентов биоаккумуляции ( $BSF_{water}$ ) (табл. 5), в качестве которых принимали отношения содержания элемента в организме к его содержанию в придонной воде [9].

Ряды биоаккумуляции тяжелых металлов, построенные в соответствии величинами  $BCF_{water}$ , незначительно различаются между исследованными нами зообентосными сообществами, и, в целом, способность бентосных макробеспозвоноч-

**Таблица 5** .Коэффициенты биоаккумуляции тяжелых металлов макрозообентосом прибрежной зоны восточной части Финского залива

Зообентос	Коэффициенты биоаккумуляции ( $BSF_{water}$ ) $\times 10^3$						БХА $\times 10^3$
	Zn	Cd	Pb	Cu	Mn	Fe	
<i>Amphipoda</i>	57	6.6	5.5	18	94	50	230
<i>Bivalvia</i>	22	4.7	4.5	1.9	164	29	226
<i>Gastropoda</i>	33	6.2	4.6	9.4	120	39	213
<i>Hirudinea</i>	220	13	29	10	162	150	585
<i>Oligochaeta</i>	80	12	35	3.4	150	166	446

ных накапливать ТМ снижается в соответствии с рядом:  $Mn > Fe \geq Zn > Pb > Cu \geq Cd$ . Согласно этому ряду, эссенциальные микроэлементы Mn, Fe и Zn аккумулируются в макробеспозвоночных активнее, чем Cd, Cu и Pb, что закономерно. Высокая биоаккумуляция Mn, вероятно, объясняется хорошей биодоступностью этого металла. При этом самые большие концентрации всех элементов (за исключением Cu) среди исследованных бентосных макробеспозвоночных обнаружены в организмах червей *Hirudinea* и *Oligochaeta* (табл. 3), что может быть связано с особенностями их физиологии, в частности, недоразвитием органов выведения опасных элементов. Можно также отметить повышенную аккумуляцию Cu амфиподами ( $BSF_{water} = 18 \times 10^3$ ) и Zn пиявками ( $BSF_{water} = 220 \times 10^3$ ).

Для количественного выражения общей способности вида к концентрации микроэлементов, А.Д. Айвазяном предложен специальный показатель, биогеохимическая активность вида (БХА), представляющий собой суммарную величину, получающуюся при сложении коэффициентов биологического накопления отдельных микроэлементов [25].

Наши исследования показали, что черви *Hirudinea* и *Oligochaeta* проявляют высокую биогеохимическую активность ( $БХА = (400-600) \cdot 10^3$ ), в то время как величина этого показателя у моллюсков и ракообразных ниже и практически одинакова [ $БХА = (210-230) \times 10^3$ ] (табл. 4), что согласуется с результатами работы [3], авторы которой

обнаружили высокую чувствительность олигохет и пиявок к загрязнению донных осадков тяжелыми металлами и повышенную способность к биоаккумуляции металлов по сравнению с другими макробеспозвоночными озера Тайху, Китай.

Сообщества донных беспозвоночных часто используют в качестве биоиндикаторов загрязнения прибрежных вод и эстуариев, при этом предпочтение отдается местным видам. Учитывая относительную простоту сбора ракообразных по сравнению с гастроподами и пиявками, хорошие биоаккумулятивные свойства и преобладание среди макрозообентоса прибрежья восточной части Финского залива [20] для биомониторинговых исследований выбраны амфиподы.

Чтобы установить взаимосвязь между уровнем загрязнения прибрежных акваторий тяжелыми металлами и накоплением металлов амфиподами, рассчитаны коэффициенты корреляции Пирсона ( $n = 6, p \leq 0,05$ ) между концентрациями Zn, Cd, Pb, Cu, Mn и Fe в донных осадках и амфиподах, отобранных на одних и тех же прибрежных станциях (табл. 6).

Учитывая достаточно высокие коэффициенты корреляции (табл. 6), можно предположить, что между концентрациями Zn и Pb в донных осадках и амфиподах существует тесная взаимосвязь, однако для остальных элементов связь слабая. Низкие коэффициенты корреляции в случае Mn и Fe, по-видимому, связаны с высоким содержанием этих элементов в ДО, которое мало соизмеримо с

**Таблица 6.** Коэффициенты корреляции между концентрациями тяжелых металлов (Zn, Cd, Pb, Cu, Mn, Fe) в амфиподах и донных осадках прибрежной зоны восточной части Финского залива

Коэффициенты корреляции по Пирсону между концентрациями тяжелых металлов в амфиподах и донных осадках ( $n = 6, p \leq 0.05$ )						
Zn	Cd	Pb	Cu	Mn	Fe	
0.992	0.163	0.772	0.460	0.283	0.205	

количеством необходимых зообентосу марганца и железа.

Из наших данных следует, что использование амфипод в качестве биоиндикаторов недостаточно для химического мониторинга прибрежных акваторий. Отсутствие статистически значимой корреляции между концентрациями металлов в макрозообентосе и донных осадках отмечается в ряде работ [26–29].

Можно предположить, что наряду с разными видами донных макробеспозвоночных следует использовать гидробионты-биоиндикаторы других трофических уровней. Например, для мониторинга загрязнения побережья восточной части Финского тяжелыми металлами рекомендуют использовать водоросли-перифитон *Cladophora glomerata* [30]. Биоаккумуляция (содержание элементов в живых организмах) не всегда отражает истинные уровни загрязнения окружающей среды, поэтому она должна рассматриваться в сочетании с данными о концентрациях металлов в абиотических компонентах экосистемы.

#### ВЫВОДЫ

Выявлены особенности биоаккумуляции тяжелых металлов в организмах бентосных беспозвоночных прибрежной зоны восточной части Финского залива (амфиподах, двустворчатых моллюсках, улитках, пиявках и малощетинковых червях). Определены концентрации Zn, Cd, Pb, Cu, Mn и Fe в донных осадках, придонных водах и макрозообентосе шести прибрежных станций, находящихся на северной и южной сторонах залива. Средние концентрации ТМ в прибрежном макрозообентосе составляют следующий восходящий ряд: Cd < Pb < Cu < Zn < Mn < Fe. Амфиподы отличаются повышенной способностью к аккумуляции Cu. Максимальные концентрации остальных элементов среди исследованных бентосных макробеспозвоночных обнаружены в организмах червей *Hirudinea* и *Oligochaeta*. Эссенциальные микроэлементы Mn, Fe и Zn аккумулируются в макробеспозвоночных намного активнее, чем Pb, Cu и Cd, что вполне закономерно. Показатели биогеохимической активности пиявок и малощетинковых червей практически в 2 раза выше, чем у моллюсков и ракообразных. Определение коэффициентов корреляции Пирсона между концентрациями Zn, Cd, Pb, Cu, Mn и Fe в донных осадках и

амфиподах показало наличие достоверной связи для Zn и Pb (коэффициенты корреляции 0.99 и 0.78 соответственно), но для остальных элементов достоверная связь не наблюдалась. Для химического мониторинга водных объектов следует использовать, наряду с разными видами макрозообентоса, организмы-биоиндикаторы других трофических уровней, а также данные о концентрациях металлов в донных осадках.

Авторы выражают благодарность А.С. Демчук, младшему научному сотруднику Зоологического института РАН, за сбор и классификацию зообентоса.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме Санкт-Петербургского Федерального исследовательского центра РАН (СПб ФИЦ РАН) “Разработка методов ранней диагностики и предупреждения угроз экологической безопасности экосистем северо-запада России”, № государственной регистрации АААА-А19-119020190122-6.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Brown, M.T., Depledge, M.H., *Metabolism of Trace Metals in Aquatic Organisms*. Bebianno M.J., Langston W.J., Eds., London: Chapman & Hall, 1998, p. 185.
2. Chiarelli R., Roccheri M.C., *Open J. Metal*, 2014, vol. 4, no. 4, p. 93. doi: 10.4236/ojmetal.2014.44011
3. Bian, B., Zhou, Y., Fang, B.B., *Ecological Indicators*, 2016, vol. 69, p. 348. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.04.048>
4. Линник, П. Н., Жежеря, В. А., Жежеря Т. П., *Экол. Хим.*, 2016., Т. 25, № 4, с. 222.
5. Yujun, Y., Zhifeng, Y., Shanghong, Z., *Environ. Pollut.*, 2011, vol. 159, no. 10, p. 2575. doi: 10.1016/j.envpol.2011.06.011
6. Rainbow, P.S., *Mar. Poll. Bull.*, 1995, vol. 31, nos. 4–12, p. 183. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00116-5](https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00116-5)
7. Amado-Filho, G.M., Salgado, L.T., Rebelo, M.F., Rezende, C.E., Karez, C.S, Pfeiffer, W.C., *Braz. J. Biol.*, 2008, vol. 68, no. 1, p. 95. doi: 10.1590/s1519-69842008000100013
8. Rodriguez, P., Mendez-Fernandez, L., Pardo, I., Costas, N., Martinez-Madrid, M., *Ecol. Indic.*, 2018, vol. 91, p. 395. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.04.004>
9. Демина, Л.Л., Галкин, С.В., Будько, Д.Ф., *Материалы XXI Международной конференции (Школы) по морской геологии “Геология морей и океанов”*, Т. IV. (Москва, 16–20 ноября 2015 г.). Москва, 2015, с. 23.

10. Boening, D.W., *Environ Monit Assess.*, 1999, vol. 55, p. 459. <https://doi.org/10.1023/A:1005995217901>
11. Webb, A.L., Hughes, K.A., Granda, M.M., Lohana, M.C., Peck, L.S., *Sci. Total Environ.*, 2020, vol. 698, Art. 134268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134268>
12. Dar, M.A., Belal, A.A., Madkour, A.G., *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 2018, vol. 44, no. 4, p. 291. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2018.11.008>
13. Kiffney, P.M., Clements, W.H., *Environ. Toxicol. Chem.*, 1993, vol. 1, no. 8, p. 1507.
14. Pastorino, P., Pizzul, E., Bertoli, M., Perilli, S., Brizio, P., Salvi, G., Esposito, G., Abete, M.C., Prearo, M., Squadrone S., *Environ Sci Pollut Res.*, 2020, vol. 27, p. 5958. doi: 10.1007/s11356-019-07325-x
15. Pastorino, P., Bertoli, M., Squadrone, S., Brizio, P., Piazza, G., Noser, A.G.O., Prearo, M., Abete, M.C., Pizzul, E., *Ecohydrol. Hydrobiol.*, 2019, vol. 19, no. 3, p. 428. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2019.04.006>
16. Kalantzi, I.; Papageorgiou, N., Sevastou, K., Black, K.D., Pergantis S.A., Karakassis I., *Sci. Total Environ*, 2014, vols. 470–471, p. 742. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.10.020
17. Kesavan, K., Murugan, A., Venkatesan, V., Vijay Kumar, B.S., *Thalassas*, 2013, vol. 29, no. 2, p.15.
18. Takarina, N.D., Adiwibowo A., *J. Coast. Develop.*, 2011, vol. 14, no. 2, p. 168.
19. Zuykov, M., Pelletier, E., Harper, D.A.T., *Chemosphere*, 2013, vol. 93, no. 2, p. 201. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.05.001
20. Березина, Н.А., Максимов А.А., *Ж. Суб. Фед. Универ.: Биология*, 2016, Т. 9, № 4, с. 409. <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/30325>
21. Поляк, Ю.М., Шигаева, Т.Д., Кудрявцева, В.А., Конаков, В.Г., *Вода: химия и экология*, 2017, № 1, с. 11.
22. Бутько, Д.Ф., Мартынова, Д.М., *Океанология*, 2019, Т. 59, № 1, с. 33. DOI: [https://doi.org/10.31857/S\\_0030-15745933-44](https://doi.org/10.31857/S_0030-15745933-44)
23. Левит, Р.Л., Попова, Т.А., *Вода: химия и экология*, 2019, № 1–2, с. 3.
24. Демина, Л.Л., Гордеев, В.В., Галкин, С.В., Кравчишина, М.Д., Алексанкина, С.П., *Океанология*, 2010, Т. 50, № 5, с. 771.
25. Добровольский, В.В., *Основы биогеохимии*. Москва: Академия, 2003, 400 с.
26. Kong, M., Hang, X., Wang, L., Yin, H., Zhang Y., *Water Sci. & Technology*, 2016, vol. 73, no. 1, p. 203. doi: 10.2166/wst.2015.483
27. Fan, W., Ren, J., Wu, C., Tan, C., Wang, X., Cui, M., Wu, K., Li, X., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014, vol. 21, no. 24, p. 14069. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3325-6>
28. Холодкевич, С.В., Шаров, А.Н., Чуйко, Г.М., Кузнецова, Т.В., Гапеева, М.В., Ложкина, Р.А., *Водные ресурсы*, 2019, Т. 46, № 2, с. 214. doi: 10.31857/S0321-0596462214-224
29. Søberg, L.C., Vollertsen J., Blecken, G.-T., Nielsen, A.H., Viklander, M., *Urban Water Journal*, 2016, vol. 13, no. 7, p. 697. <https://doi.org/10.1080/1573062X.2015.1024689>
30. Gubelit, Y., Polyak, Y., Dembska, G., Pazikowska-Sapota, G., Zegarowski, L., Kochura, D., Krivorotov, D., Podgornaya, E., Burova, O., Maazouzi, C., *Sci. Total Environ.*, 2016, vol. 550, p. 806. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.122.

## Metals in Macrozoobenthos and Sediments of the Coastal Zone of the Eastern Gulf of Finland

R. L. Levit, T. D. Shigaeva\*, and V. A. Kudryavtseva

*St. Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199178 Russia*

\*e-mail: [t.sh54@mail.ru](mailto:t.sh54@mail.ru)

**Abstract**—Concentrations of Zn, Cd, Pb, Cu, Mn and Fe in sediments, bottom waters and benthic macroinvertebrates (*Amphipoda*, *Bivalvia*, *Gastropoda*, *Hirudinea*, and *Oligochaeta*) of six coastal stations in the Eastern part of the Gulf of Finland were determined to reveal the features of heavy metals bioaccumulation in the macrozoobenthos. It was shown that benthic macroinvertebrates accumulate Mn, Fe and Zn more active than Pb, Cu and Cd, while the worms *Hirudinea* and *Oligochaeta* have an increased accumulative capacity compared to amphipods and mollusks. A close relationship was found between Zn and Pb concentrations in sediments and amphipods, however, a reliable relationship is not observed for the other elements. It is recommended to use organisms of other trophic levels along with zoobenthos and data on heavy metal concentrations in sediments for chemical monitoring of coastal waters.

**Keywords:** heavy metals, macrozoobenthos, sediments, bioaccumulation, Gulf of Finland



*Экологическая химия 2020, 29(6); 321–330.*

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ  
“ДЕТРИТ–РАСТВОРЕННОЕ  
ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО–БАКТЕРИИ–  
ВОДОРОСЛИ” В ПРЕСНОВОДНЫХ  
ЭКОСИСТЕМАХ РАЗЛИЧНЫХ  
ТРОФИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ:  
ФОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ**

**А. П. Садчиков, С. А. Остроумов\***

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия  
\*e-mail: ostroumov@mail.bio.msu.ru*

Поступило в редакцию 18 сентября 2020 г.

Изучали природную экосистему нескольких пресноводных водоемов центрального региона Европейской части России. Статья является итогом исследований, проводившихся авторами несколько десятилетий. Среди прочих вопросов изучался процесс образования растворенного органического вещества (РОВ) после смерти клеток фитопланктона в экспериментах с природными образцами воды. После смерти клеток фитопланктона разрушение мертвых клеток и переход части содержимого клеток в водную среду в качестве растворенного органического вещества происходит в течение одной недели. В первые трое суток бактерии потребляют около 50% выделившегося в среду РОВ, в последующие дни – до 30–35%. Опыты с планктоном природных образцов воды, собранными с июня по сентябрь, показали следующее. Из того органического вещества, которое выделяют живые клетки фитопланктона, около 70% потребляется бактериопланктоном. Из того органического вещества, которое выделяется в воду после смерти клеток фитопланктона, около 40% потребляется бактериопланктоном. Изучались также многие другие аспекты взаимодействий между РОВ, фитопланктоном, бактериями и детритом. Впервые получены подробные количественные данные о количестве частиц детрита в водной среде пресноводных экосистем, об образовании и окислительной биодеструкции РОВ планктоном и многие другие количественные данные.

**Ключевые слова:** бактериопланктон, детрит, растворенное органическое вещество (РОВ), цианобактерии, водоросли, гетеротрофная активность, деструкционные процессы, минерализация органического вещества

#### ВВЕДЕНИЕ

Изучению органического детрита в водных экосистемах посвящено много работ. Большинство из них связаны с изучением детрита в морских и эстуарных экосистемах. В пресноводных водоемах таких работ значительно меньше [1–5].

Отмечено, что в большинстве пресных водоемов детрит по массе заметно преобладает над жи-

вым веществом планктона и в силу этого является важнейшим структурным компонентом водных экосистем [6–13]. Некоторые микроорганизмы обитают на поверхности детритных частиц, взвешенных в водной толще экосистемы. Кроме того, на детрите может сорбироваться растворенное органическое вещество (РОВ), биогенные вещества, осуществляются ферментативные процессы.

Однако, все эти процессы в водных экосистемах изучены недостаточно [14].

Цель исследований – установить роль бактерий и взвеси (в частности, детрита) в деструкционных процессах (биологическом окислении органических веществ) и самоочищении водоемов. Изучение деструкционных процессов в водоемах осуществляли с учетом размерной структуры бактериального сообщества и детрита. В статье представлены обобщенные результаты многолетних исследований на ряде водоемов разного трофического уровня.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работу проводили на мезотрофном Можайском водохранилище и нескольких прудах разной трофности (ponds of different trophic level) (Московская область). Изученные пруды находились в Можайском районе Московской области.

Изучение количественных и структурных характеристик бактериопланктона и детрита осуществляли стандартными гидробиологическими методами [9, 12, 13, 15].

Учет численности окрашенных флуоресцирующим красителем акридиновым оранжевым (fluorescent dye acridine orange) одиночных и колониальных бактерий, подсчет численности частиц детрита и прикрепленных к ним бактерий осуществляли на мембранных фильтрах (размер пор – 0.2 мкм). Использовали эпифлюоресцентный микроскоп ЛЮОМAM-1И (увеличение 1200×). На фильтрах подсчитывали не только бактерий, но и частицы детрита, его размерные фракции.

Изучение деструкционных процессов осуществляли кислородным и радиоуглеродным методами [15].

В экспериментах с микроорганизмами использовали два варианта.

Вариант 1 – в сосудах находилась суммарная фракция фитопланктон + бактериопланктон.

Вариант 2 – в сосудах находился только бактериопланктон.

При использовании  $^{14}\text{C}$ -метода в опытные сосуды с микроорганизмами (фито- и бактериопланктон и отдельно бактериопланктон) добавляли меченое по  $^{14}\text{C}$  органическое вещество в виде:

(а) гидролизата белка;

(б) экскретированного водорослями РОВ (DOM excreted by living algae);

(в) РОВ, выделенного мертвыми водорослями (DOM from dead algae).

После экспозиции анализировали его потребление этими микроорганизмами [16–20].

В фильтрате после удаления взвеси определяли количество неиспользованного меченого органического вещества. Интенсивность дыхания определяли по разнице между количеством внесенного в сосуды меченого  $^{14}\text{C}$  органического вещества, включенного в метаболизм микроорганизмов, и оставшегося в среде [19, 20–22]. Другие методические вопросы подробно освещены в статьях [19, 20].

Термин “детрит” в данной статье используется для обозначения взвешенных в воде детритных частиц. Термин “отмирание водорослей, фитопланктона” (death of algae, death of phytoplankton) относится к природному естественному процессу отмирания клеток в нормальной, незагрязненной воде, взятой из водоема.

Термин “деструкционные процессы” в этой статье означает деструкцию (разрушение) органического вещества в ходе метаболизма водных организмов.

Уточним еще некоторые термины, употребляемые в этой публикации. Размерная фракция планктона, обогащенная фитопланктоном, для краткости обозначается термином “фитопланктон” или “водоросли”. Соответственно, размерная фракция, содержащая бактерии, обозначается термином “бактериопланктон” или “бактерии”.

Выражение “вегетационный сезон” в этой работе означает период времени с июня по сентябрь.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования на мезотрофном Можайском водохранилище и четырех прудах разного трофического уровня показали, что в толще воды, в основном, находятся частицы детрита размером до 50 мкм:

(а) детритные частицы, размер которых был менее 10 мкм, составляли 52–56% общего количества детрита.

(б) детритные частицы размером 10–50 мкм составляли 42–55% от общего количества детрита.

Детритные частицы размером более 50 мкм представлены незначительно (всего 1–3%) и появлялись в толще воды, в основном сразу же после отмирания фитопланктона.

В водоемах разного трофического уровня количество частиц детрита в течение вегетационного сезона изменялось в среднем от 2 до 253 тысяч в 1 мл воды.

В мезотрофной водной экосистеме в 1 мл воды содержалось – 2–20 тыс. частиц/мл. В воде эвтрофной водной экосистемы содержание частиц было 4–46 тыс./мл. В воде гипертрофного пруда содержание частиц было – 67–253 тыс./мл. С повышением трофического уровня водоемов количество частиц возрастает.

Численность частиц детрита интересно сопоставить с количеством частиц сестона (табл. 1) [9, 10, 23–25].

Лабораторные эксперименты показали, что при отмирании и разрушении фитопланктона (зеленых водорослей, цианобактерий и природного фитопланктона) размерность частиц детрита в течение 15-суточных экспериментов распределялась следующим образом:

(а) в среднем 60% частиц имели размер до 10 мкм.

(б) частицы размером 10–50 мкм составляли около 40 % от общего числа частиц.

(в) частицы размером более 50 мкм так же, как и в водоемах, не превышали 3–5% общего количества детрита.

Начиная с 1–2 дня опыта, поверхность образовавшегося в эксперименте детрита заселялась бактериальными клетками. Максимальная их численность в экспериментах достигала нескольких десятков клеток на одной частице.

В природных водоемах число бактерий на одной частице детрита в среднем составляло 10–20 клеток.

Интенсивность деструкции органического вещества в водоеме зависит от общей поверхности детрита. Большая суммарная площадь поверхности частиц обеспечивает его высокую сорбционную способность. По нашим расчетам, в мезотрофном Можайском водохранилище и в эвтрофном пруду суммарная площадь поверхности частиц планктонного детрита достигает 8–10 м<sup>2</sup> в 1 м<sup>3</sup> воды.

В Можайском водохранилище детрит оседает со скоростью около 1 м в сутки. Оседающий детрит достигает глубины 7–8 м (на этой глубине находится верхний слой гипolimниона [hypolimnion]) приблизительно за одну неделю.

За это время количество углерода в нем снижалось в 3–4 раза, азота – в 7 раз, фосфора – в десятки раз. В лабораторных экспериментах убитый сестон (нагреванием до 50°C и замораживанием до –18°C) всего за одни сутки терял большую часть лабильных соединений (в частности, фосфора и азота). Таким образом, отмершие водоросли всего за несколько дней превращаются в трудноусвояемое органическое вещество (organic matter which is not easily uptaken and metabolized by plankton) [26–29].

В мелководном эвтрофном пруду (глубиной 2–3 м), собранный у дна взвешенный в воде детрит содержал приблизительно такое же количество азота, фосфора и углерода, что и детрит из поверхностного слоя. В мелких водоемах небольшая глубина и отсутствие термоклина приводит к тому, что детрит по мере его оседания в толще воды не успевает полностью разложиться.

Детрит Можайского водохранилища и эвтрофного пруда, в основном, имеет альгогенное происхождение (algogenic origin) [24, 25]. Это подтверждается тем, что во времени пик развития фитопланктона и пики образования планктонного детрита чаще всего совпадают. Увеличение количества седиментационного детрита (sedimenting detritus) наблюдается сразу же после отмирания в водоемах водорослей. В природных условиях наблюдаются пики численности водорослей, а после пиков происходит отмирание некоторого количества клеток водорослей и увеличение количества детрита. Наибольшее количество новообразованного детрита регистрируется в верхних слоях водоемов, где находится основная масса фитопланктона.

Специалисты обычно выделяют в водоемах три группы бактериопланктона:

(а) одиночные клетки;

(б) агрегированные бактерии (в основном колонийные);

(в) бактерии, обитающие на детрите, так называемые детритно-бактериальные ассоциации (ДБА) (detritus-bacteria associations).

Исследования численности бактерий в Можайском водохранилище и эвтрофном пруду показали следующее. На долю одиночных клеток приходится 75–85% общего числа бактерий. На долю колоний бактерий приходится 10–20% общего числа клеток бактерий. На долю ДБА – приходится 5–15% общего числа бактерий.

Были проведены аналогичные исследования на четырех прудах разной трофности (при численности бактерий от 2 до 52 млн. кл./мл). В результате этих исследований какой-либо разницы (между прудами) в структуре этих групп бактерий не обнаружено. Одиночные бактерии составляли 80–90% всего бактериопланктона, колониальные бактерии – 10–15%, ДБА – всего 1–5%.

Установлено [30], что часть бактерий находится в малоактивном состоянии и не принимает участия в деструкционных процессах. Это было обнаружено при изучении бактериопланктона в мезотрофном водохранилище и эвтрофном пруду. В воде мезотрофного Можайского водохранилища (при численности бактерий в пределах 1–3 млн. кл./мл) и в воде эвтрофного пруда (при численности около 5 млн. клеток./мл) доля физиологически активных клеток составляет в среднем 75–85%.

В периоды максимальной численности бактериопланктона доля активных клеток среди бактерий снижается, но в разной степени в разных экосистемах.

Во время максимальной численности бактерий доля активных клеток в воде экосистемы эвтрофного пруда уменьшалась до 50%; а в воде экосистемы водохранилища доля активных клеток уменьшалась – до 65–80%. Это связано с тем, что при исчерпании доступных пищевых ресурсов часть бактерий переходит в малоактивное состояние.

В результате происходит снижение продукции и численности бактерий. Вероятно, именно этим можно объяснить причину уменьшения продукции бактерий в расчете на одну бактериальную клетку в периоды максимальной численности бактерий в водоемах [14, 31].

В воде Можайского водохранилища бактерии выполняют в среднем до 60% деструкции органического вещества планктонным сообществом (принимая за 100% суммарные деструкционные процессы, осуществляемые всем планктонным сообществом, включая в том числе фитопланктон и зоопланктон). В отдельные периоды времени этот показатель достигает 90%.

Интенсивность деструкционных процессов в водохранилище и количество детрита чаще всего находятся в прямой зависимости [14].

Для выяснения роли поверхности (детрита) в осуществлении деструкционных процессов были проведены следующие лабораторные эксперимен-

ты. Внесение в воду из Можайского водохранилища мелкодисперсных глины, мела, активированного угля увеличивает деструкционные процессы на 15–75%. При этом величины деструкции возрастали пропорционально увеличению концентрации частиц. Одновременно с ростом концентрации частиц и их численности происходит увеличение суммарной площади их поверхности. Суммарная площадь поверхности является сорбционной поверхностью для сорбции бактерий на взвешенных в воде частицах.

Наличие взвеси в среде положительно сказывается и на ферментативной активности. В сосудах с детритом она возрастала в 8–12 раз по сравнению с контролем (без взвеси), с активированным углем – в 6–11 раз, с глиной – в 4–7 раз. Это связано с тем, что на взвеси сорбируется не только РОВ, но и ферменты. Из-за этого скорость ферментативного гидролиза (в частности, протеазная активность) возрастала в несколько раз [32, 33].

Продукты гидролиза частично поступают в среду. Это дает возможность утилизировать их гидробионтами, непосредственно не связанными с детритом. Так, добавление фильтрата, содержащего продукты ферментативного гидролиза белков, приводит к увеличению гетеротрофной активности (по потреблению  $^{14}\text{C}$ -глутаминовой кислоты). Установлено увеличение гетеротрофной активности конкретного вида водорослей (*Chlorella vulgaris*), конкретного вида бактерий (*Bacillus subtilis*), фитопланктона в целом, а также бактериопланктона в целом.

Увеличение гетеротрофной активности составило (в процентах):

*Chlorella vulgaris* – в среднем на 41%, *Bacillus subtilis* – на 36%, природного фитопланктона – на 7%, бактериопланктона – на 53%. То есть, наблюдается увеличение гетеротрофного питания этих водных организмов (гидробионтов) (these aquatic organisms) как результат поступления в среду продуктов ферментативного гидролиза высокомолекулярных соединений.

Таким образом, деструкционные процессы в присутствии детрита возрастают не только за счет повышения концентрации РОВ на детрите и его бактериальной деградации, но и “подключения” к этому процессу других гидробионтов (aquatic organisms), к примеру, таких, как фитопланктон [29, 34, 35, 36, 37].

Количество частиц детрита в прудах разного трофического уровня. Образцы воды для определения численности частиц отбирали в течение четырех месяцев в период с июня по сентябрь из поверхностного слоя воды (0–20 см) три раза в месяц. Количество проб воды для анализа sestона составляло 6, для анализа детрита – 3. Число проб sestона, для которых рассчитаны средние значения, составило 72. Средние значения для детрита рассчитаны для 36 проб.

Пруды	Среднее количество sestона в сухой массе (мг/л)	Среднее количество частиц детрита (тыс./мл)	Разброс значений количества детрита (тыс./мл)
№ 1 (мезотрофный)	3.2	9.4	4–13
№ 2 (мезотрофный)	6.4	9.3	2–20
№ 3 (эвтрофный)	8.6	13.2	4–46
№ 4 (гипертрофный)	77.5	166.4	67–253

Для выявления физиологической активности структурных групп бактерий были проведены эксперименты по изучению прижизненных и посмертных выделений водорослей одиночными и агрегированными клетками. Как показали исследования, они обладают разной физиологической активностью.

Колониальные бактерии и ДБА (детритно-бактериальные ассоциации) Можайского водохранилища обладают более высокой гетеротрофной активностью, чем одиночные клетки. Одна из причин – повышенная концентрация органического вещества на детрите за счет его сорбции, что стимулирует гетеротрофную активность бактерий. Подтверждением этого являются наши эксперименты, показавшие следующее: гетеротрофная активность бактерий в расчете на одну бактериальную клетку на детрите в 35–40 раз выше, чем аналогичный показатель гетеротрофной активности тех же бактерий, находившихся в свободном состоянии.

В воде Можайского водохранилища агрегированные бактерии составляют не более 25–30% от общего числа клеток, однако, их роль в деструкции была соизмерима с таковой одиночных клеток. Во время отмирания фитопланктона и поступления в среду большого количества органического вещества – роль агрегированных бактерий даже превосходит роль одиночных клеток. Это объясняет причину увеличения деструкционных процессов при высоких концентрациях в водоеме детрита или иной взвеси.

В опытах с культурами зеленых водорослей (*Scenedesmus obliquus* Kutz., *S. quadricauda* Breb., *Ankistrodesmus falcatus* Ralf., *Chlorella vulgaris* Beijer., *Ch. zofingiensis* Donz., *Stichococcus chloran-*

*tus* Krug., *Chlamydomonas gyrus* Pash.) по изучению потребления сопутствующими бактериями прижизненно экскретированного ими РОВ показано следующее: агрегированные бактерии потребляют меченое органическое вещество в 2–3 раза интенсивнее, чем одиночные клетки [29]. Различия в потреблении меченого РОВ этими группами бактерий были большими при низких концентрациях добавленного РОВ (при измерении концентрации РОВ по углероду С, это соответствовало 0.5–2 мкг С/л), чем при более высоких концентрациях добавленного РОВ (5–7 мкг С/л).

Это связано с тем, что даже при низких концентрациях меченого РОВ одиночные бактерии не могут в полной мере его утилизировать, тогда как агрегированные бактерии потребляют сорбированное на детрите органическое вещество. Микроорганизмы способны потреблять экскретированное водорослями РОВ, в результате концентрация РОВ снижалась до ничтожно малых концентраций его в водной среде. При измерении концентрации РОВ по углероду С, концентрация РОВ снижалась до 0.1–0.6 мкг С/л.

Интенсивность потребления РОВ во многом зависит от присутствия агрегированных бактерий и детрита. Когда в среде преобладают одиночные бактерии, неиспользованное меченое РОВ остается на уровне 1–1.5 мкг С/л. Когда в среде преобладают агрегаты (бактерии, ассоциированные с детритом), то неиспользованное меченое РОВ снижается почти в 10 раз. Это означает значительный рост потребления РОВ в случаях, когда бактерии ассоциированы с частицами детрита. Это может объясняться двумя факторами: 1) активной сорбцией органического вещества на детрите и 2) высокой физиологической активностью агрегиро-

ванных бактерий (т.е. бактерий, ассоциированных с детритом), которые поглощают и метаболизируют РОВ.

В течение вегетационного сезона бактериопланктон экосистемы мезотрофного Можайского водохранилища потреблял 45–70% (в среднем 60%) выделенных фитопланктоном органических веществ. Сходные результаты были получены и для экосистемы эвтрофного пруда.

Значительная часть потребленных бактериями прижизненных экскретов фитопланктона минерализовалась. В обеих экосистемах – в Можайском водохранилище и эвтрофном пруду – величина минерализации потребленных бактериями экскретов живых клеток фитопланктона (living phytoplankton cell excretates) составляла около 60%.

Таким образом, эта величина не зависела от трофического уровня водных экосистем. Близкие результаты получены и при изучении минерализации посмертных выделений фитопланктона в двух этих водоемах.

В лабораторных экспериментах по изучению утилизации одиночными и агрегированными бактериями прижизненных экскретов некоторых зеленых водорослей также было минерализовано около 70% потребленного РОВ. Таким образом, только 1/3 потребленного органического вещества используется на прирост бактериальной массы. Остальное (около 70%) минерализуется. Образовавшееся  $\text{CO}_2$  может далее поглощаться всеми водными фотосинтезирующими организмами [38, 39].

При отмирании фитопланктона большая часть вещества его клеток (клеточные оболочки и содержимое клеток фитопланктона) поступает в среду в течение 3–7 дней. Скорость оседания отмерших водорослей составляет около 1 м в сутки. Этого времени вполне достаточно, чтобы в глубоких водоемах (в частности, в Можайском водохранилище) всё содержимое клеток отмерших водорослей оказалось в воде прежде чем клеточные оболочки осядут на дно.

Скорость потери содержимого клеток отмерших водорослей во многом зависит от видового состава фитопланктона.

Так, при доминировании в планктоне цианобактерии *Aphanizomenon flos-aquae* в среду из отмершего фитопланктона в течение одной недели

поступало в 2.5 раза больше РОВ, чем в случае доминирования других биологических видов фитопланктона: динофитовой водоросли (dinoflagellate species) *Ceratium hirundinella*. Кроме того, необходимо учитывать, что многие цианобактерии (cyanobacteria) при отмирании всплывают к поверхности. В результате отмершие клетки цианобактерий обогащают органическим веществом верхний, наиболее теплый слой водоема.

Клетки динофитовой водоросли (dinoflagellate species) *C. hirundinella*, в отличие от цианобактерий (cyanobacteria), оседают относительно быстро (из-за своих размеров) и обогащают органическим веществом более глубокие слои водоема [40].

Интенсивность потребления посмертных выделений фитопланктона бактериями зависит от концентрации этого РОВ в среде. В большинстве опытов наиболее высокая гетеротрофная активность бактерий наблюдается на 3–7 сутки эксперимента, когда в среду поступало наибольшее количество РОВ.

Однако, в некоторых случаях отмершие водоросли выделяли максимальное количество РОВ в течение первых трех суток. Бактерии сразу же начинали активно его утилизировать. В этих экспериментах уже в первые сутки опыта общая численность бактерий увеличивается в 3–11 раз (при исходной численности бактерий – в пределах 1–2 млн кл/мл). Прирост агрегированных бактерий происходил значительно быстрее, чем одиночных клеток.

*Заключение.* В среднем за вегетационный сезон бактериопланктон экосистемы Можайского водохранилища и экосистемы эвтрофного пруда потребляет около 40% посмертных выделений фитопланктона и около 70% прижизненных экскретов фитопланктона. Это связано с тем, что прижизненные экскреты, в основном, представлены легкоусвояемыми органическими веществами (organic substances which are easily uptaken by bacteria) [41, 42].

Детрит, присутствующий в воде экосистем, сорбирует на своей поверхности РОВ из воды. Бактерии, находящиеся на частицах детрита, активно потребляют сорбированное органическое вещество. Мы уже отмечали, что на детрите сорбируются также и ферменты, которые гидролизуют находящееся там органическое вещество.

Скорость ферментативных процессов (в частности, протеазная активность) на детрите значитель-

но выше, чем непосредственно в воде. Продукты гидролиза поступают в воду и потребляются всеми присутствующими там организмами. Таким образом, за счет “подключения” к деструкционным процессам тех видов гидробионтов (*those species of aquatic organisms*), которые утилизируют только низкомолекулярные соединения, скорость суммарного разрушения растворенного органического вещества резко возрастает [32–36].

Необходимо подчеркнуть, что вопросы оседания детритных частиц и трансформации РОВ с его минерализацией важны для познания самоочищения воды и формирования качества воды [43–55].

В исследованных водоемах разного трофического уровня количество взвешенных в воде частиц детрита в течение вегетационного сезона изменялось в среднем от 2 до 253 тыс. в 1 мл воды. В толще водоемов, в основном, находятся частицы размером до 50 мкм: до 10 мкм – 52–56% общего количества детрита, 10–50 мкм – 42–55%. С повышением трофности водоемов количество частиц детрита возрастает.

Детрит в водоемах, в основном, имеет альгогенное происхождение. Из-за этого его размеры крайне малы. Оседает он со скоростью около 1 м в сутки. Глубины 7–8 м (верхний слой гипolimниона, *hypolimnion*) достигает приблизительно за одну неделю. За это время количество углерода в нем снижается в 3–4 раза, азота – в 7 раз, фосфора – в десятки раз. Скорость оседания в спокойной воде не зависит от трофности водоема.

В бактериопланктоне часть клеток являются одиночными клетками, часть клеток представлены колониями или агрегатами бактерий, часть клеток ассоциированы с частицами детрита (детритно-бактериальные ассоциации, ДБА). В бактериопланктоне исследованных водоемов на долю одиночных клеток приходится 75–85% общего числа бактерий, на долю колоний – 10–20% бактерий, а в составе ДБА – 5–15% общего количества бактерий.

Часть бактерий находится в малоактивном состоянии и не принимает участия в деструкционных процессах. Доля физиологически активных клеток составляет в среднем 75–85% бактерий. Однако, во время максимальной численности бактерий доля активных клеток уменьшается до 50%. Это связано с тем, что при исчерпании доступных пищевых ресурсов часть бактерий пере-

ходит в малоактивное состояние. С повышением трофического уровня водоемов понижается доля физиологически активных бактерий [38].

Показано, что деструкционные процессы на 60–90% осуществляются за счет жизнедеятельности бактерий (изучалось с использованием кислородного метода). Интенсивность деструкционных процессов и количество детрита чаще всего находятся в прямой зависимости. Добавление в экосистемы минеральной взвеси (глина, мел, активированный уголь) приводит к увеличению деструкции на 15–75%. Величина деструкции возрастает пропорционально величине суммарной сорбционной поверхности частиц.

Наличие взвеси положительно сказывается и на ферментативной активности (в частности, протеазной) в образцах природной воды из водных экосистем. Она повышается в 4–12 раз по сравнению с контролем (без взвеси). Увеличение протеазной активности способствует увеличению гетеротрофного питания гидробионтов (по потреблению  $^{14}\text{C}$ -глутаминовой кислоты).

Агрегированные бактерии (колониальные бактерии и ДБА) обладают более высокой гетеротрофной активностью по сравнению с одиночными клетками. С повышением трофности водоемов роль агрегированных бактерий повышается. Гетеротрофная активность агрегированных бактерий в пересчете на 1 клетку в 35–40 раз выше, чем гетеротрофная активность бактерий, находящихся в свободном состоянии.

Микроорганизмы способны потреблять экскретированное водорослями РОВ (прижизненные выделения). В результате потребления РОВ, содержание оставшегося в воде РОВ снижалось до ничтожно малых концентраций в водной среде (до 0.1–0.6 мкм С/л). Интенсивность потребления этого РОВ во многом зависит от присутствия в среде агрегированных бактерий и детрита.

В течение вегетационного сезона (июнь–сентябрь) бактериопланктон в толще воды потребляет 45–70% (в среднем 60%) внеклеточной продукции фитопланктона. Значительная часть потребленных экскретов водорослей минерализовалась. Величина минерализации составляла около 60% и не зависела от трофического уровня водоемов. На прирост бактериальной массы используется только около 30% поглощенного бактериями РОВ.

После смерти клеток фитопланктона происходит постепенное разрушение клеток и выход их содержимого в водную среду. После смерти клеток фитопланктона погибшие клетки выделяют органическое вещество в водную среду в течение приблизительно одной недели. При этом в первые трое суток находящиеся в водной среде бактерии потребляют около 50% выделившегося РОВ, в последующие дни бактерии потребляют до 30–35% РОВ, выделенного погибшим фитопланктоном. Это, скорее всего, связано с поступлением в среду легкоусвояемых органических веществ (easy-to-uptake organic substances), которые потребляются бактериями.

В среднем за вегетационный сезон бактериопланктон потребляет около 40% посмертных выделений фитопланктона и до 70% прижизненных экскретов. Это связано с тем, что прижизненные экскреты, в основном, представлены легкоусвояемыми органическими веществами (easy-to-uptake organic substances). Новая информация об активности бактерий весьма важна, поскольку бактерии являются важной группой микроорганизмов, принимающих участие в формировании качества воды [10, 13, 20, 23–28, 38].

Полученная в данной работе научная информация дополняет данные других авторов по вопросам изучения взвешенных в воде детритных частиц, растворенного органического вещества и комплекса смежных вопросов [56–60].

Полученные новые результаты о взаимодействии РОВ, детрита, бактерий и водорослей вносят вклад в познание того, что в публикации [61] было названо интегральным метаболизмом водной экосистемы. В данном случае мы достигаем более полного понимания интегрального метаболизма РОВ в пресноводных экосистемах. Новая информация вносит вклад в развитие наших знаний на стыке экологии, гидробиологии и биохимии – т.е. в развитие новой области науки, названной в работах [62, 63] биохимической экологией.

### ВЫВОДЫ

(а) Получен большой объем новых количественных данных о содержании в природной воде взвешенных детритных частиц (далее для краткости используется слово “детрит”).

В исследованных водоемах количество детрита в течение вегетационного сезона изменялось в

среднем от 2 до 253 тыс. в 1 мл воды, в основном частицы размером до 50 мкм: до 10 мкм – 52–56% общего количества детрита, 10–50 мкм – 42–55%. С повышением трофности водоемов количество частиц возрастает. Детрит, в основном, имеет альгогенное происхождение.

(б) Детрит оседает со скоростью около 1 м в сутки и глубины 7–8 м (верхний слой гипolimниона) достигает за одну неделю. За это время количество углерода в нем снижалось в 3–4 раза, азота – в 7 раз, фосфора – в десятки раз.

(в) Часть бактерий находится в малоактивном состоянии и не принимает участия в деструкционных процессах. В водных экосистемах, изученных в этой работе, доля физиологически активных клеток составляла в среднем 75–85% бактерий. Однако, во время максимальной численности бактерий доля активных клеток уменьшалась до 50%.

(г) В изученных в этой работе экосистемах деструкционные процессы на 60–90% осуществляются за счет жизнедеятельности бактерий и находятся в прямой зависимости с количеством детрита (взвешенных в воде детритных частиц, взвешенного органического вещества).

(д) В среднем за вегетационный сезон бактериопланктон потребляет около 40% посмертных выделений фитопланктона и около 70% прижизненных экскретов.

(е) Выделение РОВ из погибших клеток фитопланктона продолжается около одной недели. В первые трое суток бактерии потребляют около 50% выделившегося РОВ, в последующие дни – до 30–35%.

(ж) Полученные новые результаты вносят вклад в познание того, что в публикации [61] было названо интегральным метаболизмом водной экосистемы. Достигнуто более полного понимания интегрального метаболизма РОВ в пресноводных экосистемах. Новая информация вносит вклад в развитие новой области науки, названной в работах [62, 63] биохимической экологией.

(з) Основная часть полученных количественных данных и сделанных на их основе выводов, насколько известно авторам, получены впервые.

Благодарность. Авторы выражают благодарность аспирантам, студентам, стажерам,

инженерам Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова (МГУ) за участие в экспериментах, сотрудникам МГУ за консультации.

## ЛИТЕРАТУРА

- Crawshaw, J., O'Meara, T., Savage, C., Thomson, B., Baltar, F., Thrush, S.F., *Biogeochemistry*, 2019, vol. 145(3), p. 315.
- Filbee-Dexter, K., Pedersen, M.F., Fredriksen, S., Norderhaug, K.M., Rinde, E., Kristiansen, T., Albretsen, J., Wernberg, T., *Oecologia*, 2020, vol. 192(1), p. 213.
- Lesser, M.P., Mueller, B., Pankey, M.S., Macartney, K.J., Slattery, M., de Goeij, J.M., *Limnology and Oceanography*, 2020, vol. 65(6), p. 1200.
- Gounand, I., Little, C.J., Harvey, E., Altermatt, F., *Global Ecology and Biogeography*, 2020, vol. 29, p. 1139.
- Hrycik, A.R., Shambaugh, A. and Stockwell, J.D., *Journal of Plankton Research*, 2019, vol. 41(6), p. 849.
- Остапеня, А.П., *Сб. Продукционно-гидробиологические исследования водных экосистем*, Ленинград: Наука, 1987, с. 109.
- Сушня, Л.М., *Гидробиол. журн.*, 1968, Т. 4, № 2, с. 77.
- Schindler, J.E., Alberts, I.I., *Arch. Hydrobiol.*, 1974, vol. 74, no 4, p. 429.
- Садчиков, А.П., Остроумов, С.А., *Экологическая химия*, 2017, Т. 26, № 5, с. 262.
- Садчиков, А.П., Остроумов, С.А., *Рыбное хозяйство*, 2017, № 2, с. 65.
- Садчиков, А.П., Остроумов, С.А., *Экология промышленного производства*, 2018, № 2, с. 22.
- Садчиков, А.П., Остроумов, С.А., *Рыбное хозяйство*, 2019, № 5, с. 60.
- Садчиков, А.П., Остроумов, С.А., *Рыбное хозяйство*, 2019, № 2, с. 65.
- Садчиков, А.П., *Диссертация на соискание ученой степени доктора биологических наук*, Москва: МГУ, 1997, Т. 1, 2, 591 С.
- Романенко, В.И., Кузнецов, С.И., *Экология микроорганизмов пресных водоемов: Лабораторное руководство*, Ленинград: Наука, 1974, 194 С.
- Садчиков, А.П., Френкель, О.А., *Гидробиол. журн.*, 1990, Т. 26, № 1, с. 84.
- Садчиков, А.П., Френкель, О.А., *Информ. Бюлл. Биология внутренних вод АН СССР*, 1990, № 89, с. 81.
- Садчиков, А.П., Остроумов, С.А., *Экологическая химия*, 2019, Т. 28, № 6, с. 291.
- Садчиков, А.П., Остроумов С.А., *Рыбное хозяйство*, 2020, № 2, с. 41.
- Садчиков, А.П., Остроумов, С.А., *Рыбное хозяйство*, 2020, № 3, с. 58.
- Садчиков, А.П., Куликов, А.С., *Биологич. науки*, 1992, № 7. с. 29.
- Садчиков, А.П., Куликов, А.С., *Гидробиол. журн.*, 1992, Т. 28, № 5, с. 16.
- Садчиков, А.П., Котелевцев, С.В., Остроумов, С.А., *The Caucasus*, 2017, Т. 18, № 3, с. 50.
- Садчиков, А.П., Котелевцев, С.В., Остроумов, С.А. *Вода-Magazine*, 2017, № 7 (119), с. 8.
- Садчиков, А.П., Котелевцев, С.В., Остроумов, С.А., *Black Sea Scientific Journal of Academic Research*, 2017, Т. 19, № 4, с. 31.
- Остроумов, С.А., Садчиков, А.П., *Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение*, 2020, № 5, с. 14.
- Остроумов, С.А., Садчиков, А.П., *Экологическая химия*, 2018, Т. 27, № 4, с. 201.
- Ostroumov, S.A., Sadchikov, A.P., *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, vol. 88 (13), p. 2912. <https://www.researchgate.net/publication/331099556>.
- Садчиков, А.П., Остроумов, С.А., *The Caucasus*, 2019, Т. 34, № 7, с. 14.
- Инкина, Г.А., *Сб. Структура и функционирование сообществ водных микроорганизмов*, Новосибирск: Наука, 1986, с. 28.
- Драбкова, В.Г., *Зональное изменение интенсивности микробиологических процессов в озерах*. Ленинград: Наука, 1981, 128 С.
- Садчиков, А.П., Френкель, О.А., Дмитровский, Л.Г., Еремин, С.А., *Гидробиол. журн.*, 1993, Т. 29, № 3, с. 71.
- Садчиков, А.П., Френкель, О.А., *Гидробиол. журн.*, 1993, Т. 29, № 4. с. 83.
- Садчиков, А.П., Френкель, О.А., Скобеева, Т.Н., *Гидробиол. журн.*, 1992, Т. 28, № 6. с. 51.
- Садчиков, А.П., Френкель, О.А., *Гидробиол. журн.*, 1998, Т. 34, № 3. с. 123.
- Дмитровский, Л.Г., Садчиков, А.П., *Гидробиол. журн.*, 1994, Т. 30, № 1. с. 53.
- Садчиков, А.П., Котелевцев, С.В., Остроумов, С.А., *Рыбное хозяйство*, 2017, № 6, с. 52.
- Куликов, А.С., Садчиков, А.П., Максимов, В.Н., *Микробиол. журн.*, 1989, Т. 51, № 5. с. 7.
- Садчиков, А.П., Куликов, А.С., *Гидробиол. журн.*, 1990, Т. 26, № 6, с. 13.
- Садчиков, А.П., Филиппова, Т.Г., Куликов, А.С., *Микробиол. журн.*, 1982, Т. 44, Вып. 1, с. 28.
- Садчиков, А.П., Макаров, А.А., Максимов, В.Н., *Гидробиол. журн.*, 1995, Т. 31, № 6, с. 44.
- Chrost, R.J., *Acta microbiologica Pol.*, 1978, vol. 27. p. 139.
- Ostroumov, S.A., *Rivista di Biologia*, 1998, vol. 91(2), p. 221. <https://www.academia.edu/1900925/>.
- Ostroumov, S.A., *Hydrobiologia*, 2002, vol. 469(1), p. 203. <http://www.academia.edu/1900592/>.
- Ostroumov, S.A., *Doklady Biological Sciences*, 2004, vol. 396, p. 206. <https://www.academia.edu/40842047>.

46. Остроумов, С.А., *Доклады академии наук (ДАН)*, 2004, Т. 396, № 1, с.136. <https://www.academia.edu/958920/>.
47. Остроумов, С. А., *Успехи современной биологии*, 2004, Т. 124, no 5, с.,429. <https://www.academia.edu/790429/>.
48. Ostroumov, S.A., *Russian Journal of Ecology*, 2005, vol. 36(6), p. 414. <https://www.academia.edu/1893226/>.
49. Ostroumov, S.A., *Water Resources*, 2005, vol. 32(3), p.305. <https://www.academia.edu/790308/>.
50. Ostroumov, S.A., *International Journal of Oceans and Oceanography*, 2006, vol. 1(1), p.111.
51. Ostroumov, S.A., *Contemporary Problems of Ecology*, 2008, vol. 1, Is. 1, p. 147. <https://www.academia.edu/1892721/>.
52. Остроумов, С.А., Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии, 2010, Т. 19 (4), с. 4. <https://www.academia.edu/43807546/>.
53. Ostroumov, S.A., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, vol. 80, p. 2754. <https://www.academia.edu/1892485/>.
54. Ostroumov, S.A., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87(13), p. 3199. <https://doi.org/10.1134/S107036321713014X>; <https://www.researchgate.net/publication/323404014> ;
55. Остроумов, С.А., *Экологическая химия*, 2017, Т. 26(4), с. 175. <https://www.academia.edu/38001239/>.
56. Mao, R., Zhang, X.H., Song, C.C., *Environmental Pollution*, 2020, vol. 260, p. 114030.
57. Chen, X., Zheng, M., Zhang, G., Li, F., Chen, H., Leng, Y., *Chemosphere*, 2020, vol. 252, p. 126465.
58. Deirmendjian, L., Lambert, T., Morana, C., Bouillon, S., Descy, J.P., Okello, W., Borges, A.V., *Biogeochemistry*, 2020, vol. 150, p. 61.
59. Zhang, L., Fang, W., Li, X., Gao, G., Jiang, J., *Science of The Total Environment*, 2020, vol. 719, p. 137387.
60. Stadler, M., Ejarque, E., Kainz, M.J., *Limnology and Oceanography*, 2020, vol. 65, p. 1554.
61. Остроумов, С. А., Гидробионты в самоочищении вод и биогенной миграции элементов, Москва: МАКС-Пресс, 2008, 200 С.
62. Остроумов, С.А., *Введение в биохимическую экологию*, Москва: МГУ, 1986, 176 С. <https://www.academia.edu/40201215/>.
63. Ostroumov, S.A., *Contemporary Problems of Ecology*, 2008, vol. 1, no. 2, p. 238. <https://www.academia.edu/1892577/>.

## Interactions in System “Detritus–Dissolved Organic Matter–Bacteria–Algae” in Freshwater Ecosystems of Different Trophic Levels: Water Quality Formation

A. P. Sadchikov, and S. A. Ostroumov\*\*

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

\*e-mail: [ostroumov@mail.bio.msu.ru](mailto:ostroumov@mail.bio.msu.ru)

**Abstract**—We studied the natural ecosystem of several freshwater ecosystems in the central region of the European part of Russia. The article is the result of research conducted by the authors for several decades. Among other issues, the process of formation of dissolved organic matter (DOM) after death of phytoplankton cells was studied in experiments with natural water samples. After the death of phytoplankton cells, the destruction of dead cells and the release of some part of the cell contents to the aquatic environment as dissolved organic matter occurred within one week. In the first three days, bacteria consumed about 50% of the DOM released into the aquatic environment, in the following days bacteria consumed up to 30–35%. Experiments with plankton of natural water samples collected from June to September showed the following. Of the organic matter secreted by living phytoplankton cells, about 70% is consumed by bacterioplankton. Of the organic matter released into the water after the death of phytoplankton cells, about 40% is consumed by bacterioplankton. Many other aspects of interactions between DOM, phytoplankton, bacteria, and detritus were also studied. For the first time, detailed quantitative data on the amount of detritus particles in the aquatic environment of freshwater ecosystems, and some data on the formation and oxidative biodegradation of DOM by plankton, as well as many other quantitative data were obtained.

**Keywords:** bacterioplankton, detritus, dissolved organic matter (DOM), cyanobacteria, algae, heterotrophic activity, destruction processes, mineralization of organic matter



*Экологическая химия 2020, 29(2); 331–337.*

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 12-БРОМ- И 12-СУЛЬФОДЕГИДРОАБИЕТИНОВОЙ КИСЛОТ И ИХ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ

Л. М. Попова<sup>а,\*</sup>, О. Б. Иванченко<sup>а</sup>, А. О. Анисимова<sup>а</sup>,  
С. В. Вершилов<sup>б</sup>, А. С. Цырульникова<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Высшая школа биотехнологий и пищевых производств,  
ул. Новороссийская 48, Санкт-Петербург, 194021 Россия  
\*e-mail: lorapopova@mail.ru

<sup>б</sup> ФГУП “Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева”,  
ул. Гапсальская 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия

Поступило в редакцию 1 сентября 2020 г.

Проведено исследование антимикробной активности производных смоляных кислот. Выявлено, что наибольшим ингибирующим действием в отношении клеток микроорганизмов *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* обладают изомеризованная канифоль (**1а**), 12-бромдегидроабиетиновая кислота (**1б**), как и их калиевые соли (**2а**, **2б**); 12-сульфодегидроабиетат калия (**2в**) незначительно подавляет рост клеток дрожжей *Candida tropicalis*.

Расчет PASS online показал, все производные смоляных кислот и их калиевые соли (**1**, **2**) обладают высоким протекторным действием для слизистых оболочек (Pa 93–98%) и выраженной противовирусной (грипп) защитой (Pa 70–80%).

**Ключевые слова:** антимикробная активность, диспропорционированная канифоль, смоляные кислоты, 12-бромдегидроабиетиновая кислота, 12-сульфодегидроабиетиновая кислота, калиевые соли смоляных кислот, расчет PASS online

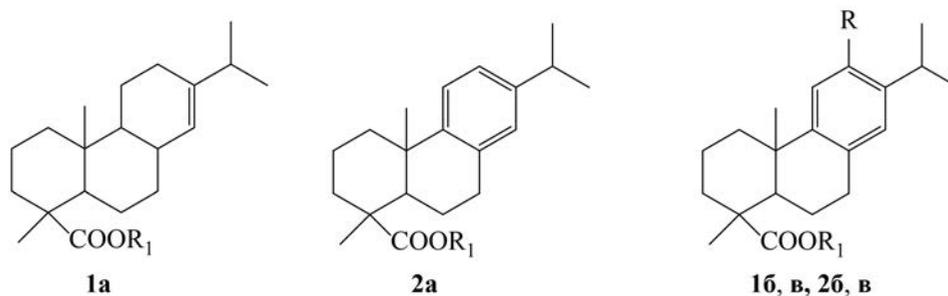
### ВВЕДЕНИЕ

Производные канифоли, в частности, смоляные кислоты обладают широчайшим спектром биологической активности [1, 2]. Природные дитерпены и их синтетические аналоги вызывают интерес исследователей с точки зрения их физиологической активности и негативного влияния на экологическую безопасность окружающей среды. Так, например, производные дегидроабиетиновой кислоты (ДАК) характеризуются антибактериальным действием в отношении штамма *Staphylococcus aureus* и штаммов с множественной лекарственной

устойчивостью [3–5], проявляют антимикробную [6], противовоопухолевую активность на уровне коммерческого 5-фторурацила [7–9], а также бактерицидную и фунгицидную активность [10–12].

Данные литературы свидетельствуют о загрязняющем действии на биоценоз побочных продуктов целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП), в состав которых входят дитерпены, жирные кислоты, лигнин и др. [13–15]. Выявлено, что ДАК вызывает клеточные и молекулярные повреждения у водных животных, в частности, у золотой рыбки уже в концентрации 20 мг/л [16].

Схема 1.



$R_1 = H$  (**1a**),  $K$  (**2a**);  $R = Br$ ,  $R_1 = H$  (**1b**);  $R = SO_3H$ ,  $R_1 = H$  (**1v**);  $R = Br$ ,  $R_1 = K$  (**2b**);  $R = SO_3K$ ,  $R_1 = H$  (**2v**).

Сообщается, что смоляные кислоты обнаружены в желчи рыб в количестве от 120 до 330 мкг/л и от 13 до 620 мкг/л в тканях мозга [17]. Высказано предположение, что смоляные кислоты, в том числе ДАК, входящие в состав картонной упаковки для пищевых продуктов, могут быть потенциально опасными для здоровья человека [18].

В то же время имеются данные об омолаживающем действии ДАК, влияющей на продолжительность жизни человека посредством активации SIRT1 [19].

Авторами [20] предлагается использовать ДАК для создания экологически безопасных полимерных материалов (ПВХ) с улучшенными эксплуатационными свойствами. Интенсивно ведутся исследования по изучению процесса биodeградации ДАК для защиты окружающей среды под воздействием *Rhodococcus actinobacteria* [21].

Целью настоящей работы являлось изучение антимикробной активности диспропорционированной канифоли (**1a**), широко используемой в качестве эмульгатора в процессах получения синтетических каучуков и включающей в свой состав дигидроабиетиновую кислоту (до 65% ДАК), а также 12-бром- (**1b**), 12-сульфо- (**1v**) дегидроабиетиновые кислоты и их калиевые соли (**2a–v**), являющиеся промежуточными соединениями синтеза перспективных БАВ и проведение расчета биологической активности соединений (**1, 2**) с использованием пакета программ “PASS online” (схема 1).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры спиртовых растворов исследуемых препаратов получены на спектрофотометре

СФ-2000 при концентрации соединений  $10^{-4}$  моль/л, толщина поглощающего слоя 1 см. Спектр ЯМР  $^1H$  регистрировали на приборе Bruker 500 с рабочей частотой 500 МГц в растворе  $CDCl_3$ .

В качестве объектов исследования в работе были использованы диспропорционированная канифоль (Pd/C) (**1a**), 12-бром- (**1b**), 12-сульфо- (**1v**) дегидроабиетиновые кислоты (ДАК), а также калиевые соли диспропорционированной канифоли (**2a**), 12-бром- (**2b**) и 12-сульфо-ДАК (**2v**), полученные из соответствующих кислот (**1a–v**). Диспропорционированная канифоль (**1a**) по своему составу является смесью дегидро- и дигидроабиетиновой кислот. 12-Бром-ДАК (**1b**) синтезирован по способу, приведенному в работе [22]: т. пл. 197–199°C; УФ спектр (EtOH), нм (lgε): 210 (6.11) 276 (плечо); спектр ЯМР  $^1H$ , δ, м. д.: 6.90 (с. 1H,  $C_{ар.}^{14}H$ ), 7.35 (с. 1H,  $C_{ар.}^{11}H$ ). 12-СульфодАК (**1v**) получен из диспропорционированной канифоли обработкой серной кислотой на основе метода [23]: т. пл. 330°C; УФ спектр (EtOH), нм (lgε): 206 (4.53); спектр ЯМР  $^1H$ , δ, м. д.: 6.08 (1H,  $C_{ар.}^{14}H$ ), 7.64 (с. 1H,  $C_{ар.}^{11}H$ ).

**Синтез калиевых солей ДАК (2a–v).** Общая процедура состояла в следующем: калиевые соли диспропорционированной канифоли (**1a**), 12-бром- (**1b**) и 12-сульфо- (**1v**) ДАК были синтезированы взаимодействием эквимольных количеств поташа ( $K_2CO_3$ ) с водными растворами соответствующих производных ДАК (**1a–v**) при умеренном нагревании до полного растворения карбоната калия.

Определение влияния изучаемых препаратов по отношению к микроорганизмам проводили с

**Таблица 1.** Бактериостатические свойства препаратов **1, 2** по отношению к *Escherichia coli*

Соединение	Зона подавления роста, мм				
	Концентрация препарата, мг/мл				
	1	5	10	25	50
<b>1а</b>	— <sup>а</sup>	1.0 ± 0.14	6.1 ± 0.02	6.1 ± 0.02	7.3 ± 0.02
<b>1б</b>	0.9 ± 0.10	2.0 ± 0.07	7.6 ± 0.03	4.6 ± 0.05	— <sup>б</sup>
<b>1в</b>	—	—	—	—	—
<b>2а</b>	—	1.0 ± 0.14	2.9 ± 0.09	4.6 ± 0.07	9.9 ± 0.02
<b>2б</b>	—	—	—	1.7 ± 0.15	2.9 ± 0.05
<b>2в</b>	—	—	—	—	—

<sup>а</sup> “—” – отсутствие зоны подавления роста, <sup>б</sup> “—” – раствор не диффундировал.

использованием тестерных штаммов *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* и *Candida tropicalis*, являющихся не только естественными обитателями природных биоценозов, но и входящие в микробиоценоз человека [24].

Используемые бактерии выбраны как представители грамположительной и грамотрицательной микрофлоры биоценозов. Штаммы предоставлены из коллекции музея культур ВШБиПП СПбПУ.

Антимикробные свойства веществ изучали диско-диффузным методом в соответствии с МУК 4.2.1890–04 [25, 26]. За 12–15 ч до проведения эксперимента культуру штамма переносили стерильно со скошенного агара в пробирки с 5 мл питательной среды для получения “ночной культуры”. В качестве питательной среды для развития клеток бактерий использовали мясопептонный агар (МПА), а для дрожжей – среду Сабуро. Культуры бактерий инкубировали в термостате при температуре 37°C, а дрожжей при 32°C.

Растопленный МПА разливали стерильно в

чашки Петри и равномерно распределяли по дну чашки, накрывали крышкой и оставляли на столе до полного его застывания. На чашки с МПА делали посев газоном, внося культуру штамма в количестве 0.5 мл и равномерно распределяя её шпателем. Чашки оставляли на 60–90 мин для подсыхания культуры.

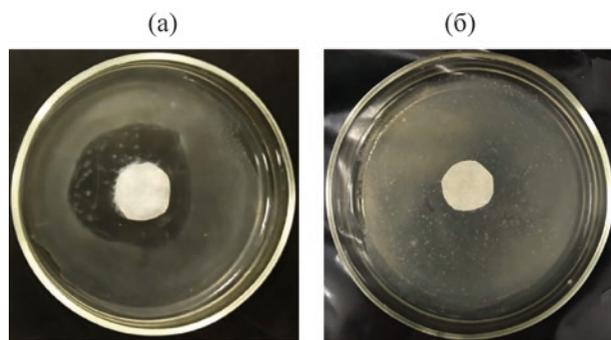
Препараты производных ДАК (**1–2**) предварительно растворяли и наносили на диски полученный раствор, используя его последовательные разведения. В качестве растворителя для производных ДАК (**1а–в**) использовали диметилсульфоксид (ДМСО). В качестве растворителя для их калиевых солей (**2а–в**) использовали воду.

В середину чашки на поверхность газона помещали стерильный бумажный диск, который пропитывали раствором исследуемого соединения и инкубировали в течение 24 ч при 37°C (*E. coli* и *B. subtilis*) и в течение 48 ч при 32°C (*Candida tropicalis*). После окончания инкубации измеряли зоны ингибирования или стимуляции роста

**Таблица 2.** Бактериостатические свойства препаратов **1, 2** по отношению к *Bacillus subtilis*

Соединение	Зона подавления роста, мм				
	Концентрация препарата, мг/мл				
	1	5	10	25	50
<b>1а</b>	— <sup>а</sup>	1.0 ± 0.15	3.4 ± 0.06	6.2 ± 0.04	8.5 ± 0.04
<b>1б</b>	3.1 ± 0.25	9.5 ± 0.05	9.7 ± 0.04	10.5 ± 0.03	— <sup>б</sup>
<b>1в</b>	—	—	—	—	—
<b>2а</b>	2.0 ± 0.16	3.9 ± 0.09	7.9 ± 0.02	8.9 ± 0.05	12.1 ± 0.05
<b>2б</b>	—	—	1.0 ± 0.02	3.2 ± 0.03	4.8 ± 0.09
<b>2в</b>	—	—	—	—	—

<sup>а</sup> “—” – отсутствие зоны подавления роста, <sup>б</sup> “—” – раствор не диффундировал.



Зона подавления роста *E.coli*: (а) – раствор 12-бром-ДАК (**1б**) в ДМСО (конц. 25 мг/л); (б) – раствор 12-сульфо-ДАК (**2в**) в ДМСО (конц. 25 мг/л).

микроорганизмов вокруг диска в опытном и контрольном образцах и делали заключение о степени токсичности соединений.

В качестве контроля использовали диски обработанные растворителем (ДМСО). Эксперименты проводили в трехкратной повторности.

Расчеты потенциальной биологической активности смоляных кислот и их калиевых солей проводили с использованием пакета программ “PASS online” (Prediction of Activity Spectra for Substances) [27, 28], в котором процесс поиска перспективных соединений осуществляется при помощи виртуального скрининга. Как известно, PASS не предсказывает биологические активности соединения *in situ*, а лишь указывает на вероятность ( $P_a$ ) наличия у соединения определенного вида биологической активности. При этом считается, что при  $P_a > 0.5$  вероятность экспериментального подтверждения предсказанной биологической активности высокая.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2. В контрольных вариантах зона вокруг диска не зарегистрирована.

*Escherichia coli* является представителем грамотрицательных бактерий. Особенностью этих клеток является отсутствие многослойной клеточной стенки. Основным компонентом клеточной стенки бактерий является пептидогликан (муреин). Грамотрицательные бактерии имеют тонкую (по сравнению с грамположительными бактериями) клеточную стенку. В грамположительных

бактериях муреиновая сеть составляет, в среднем, 40 слоев, в состав которых также входят тейхоевые кислоты. Грамотрицательные же бактерии содержат всего 1–2 слоя муреина. Кроме того, у этих клеток, кроме внутренней мембраны, окружающей непосредственно цитоплазму, поверх пептидогликанового слоя расположена дополнительная, или внешняя мембрана. Причем её толщина превышает размеры монослоя пептидогликана. Цитоплазматическая мембрана имеет сложную трехслойную структуру и для неё характерна выраженная избирательная проницаемость, что, несомненно, может вносить вклад в особенности проявления активности изучаемых производных ДАК (**1**, **2**) на клетках бактерий (табл. 1, 2).

По результатам исследований выявлено, что наиболее выраженное бактериостатическое действие в отношении клеток *Escherichia coli* продемонстрировали диспропорционированная канифоль (**1а**), ее калиевая соль (**2а**) и 12-бром-ДАК (**1б**) при концентрациях, соответственно, 25, 10 и 50 мг/мл, наименьшую – калиевая соль 12-бром-ДАК (**2б**), в то время как препараты на основе 12-сульфо-ДАК (**1в** и **2в**) не проявили бактериостатического действия (табл. 1).

В качестве примера на рисунке приведены зоны подавления роста *E.coli*: препаратами 12-бром-ДАК (**1б**) в ДМСО (конц. 25 мг/л) (фото 1 л.ч.) и 12-сульфо-ДАК (**2в**) в ДМСО (конц. 25 мг/л) (фото 2 п.ч.) – подавление роста отсутствует.

Клетки *Bacillus subtilis* оказались наиболее чувствительными к 12-бром-ДАК (**1б**) и к калиевой соли диспропорционированной канифоли (**2а**) (зоны подавления роста микроорганизма наблюдались при всех концентрациях 1–50 мг/мл), небольшая бактериостатическая активность зарегистрирована при воздействии диспропорционированной канифоли (**1а**) и калиевой соли 12-бром-ДАК (**2б**). Препараты 12-сульфо-ДАК (**1в** и **2в**) не проявили ингибирующего действия (табл. 2).

Как видно, во всех проведенных вариантах опыта более чувствительными оказались клетки грамположительных бактерий *Bacillus subtilis*, что зарегистрировано в больших зонах ингибирования роста вокруг диска. Таким образом, говоря о перспективах использования исследуемых сое-

**Таблица 3.** PASS-прогнозирование спектра биологической активности производных смоляных кислот: диспропорционированной канифоли (**1а**), 12-бром-ДАК (**1б**), 12-сульфо-ДАК (**1в**), калиевой соли диспропорционированной канифоли (**2а**), калиевой соли 12-бром-ДАК (**2б**), калиевой соли 12-сульфо-ДАК (**2в**)

Вид биологической активности	Вероятность $P_a$ , %						
	Эталон АК <sup>а</sup>	<b>1а</b>	<b>1б</b>	<b>1в</b>	<b>2а</b>	<b>2б</b>	<b>2в</b>
Противовирусная (грипп)	72	76	77	80	–	70	–
Протектор слизистых оболочек	– <sup>б</sup>	98	96	93	97	93	98
Ингибитор тестостерона 17-бетадегидрогеназы (НАДФ +)	84	91	86	75	86	81	72
Субстрат для цитохрома P450	–	88	81		88	79	–
Антигиперхолестеролемическая	59	88		85	75	–	–
Ингибитор оксидоредуктазы	87	87	80	86	83	–	–
Ингибитор алкенилглице-рофосфохолингидролазы	–	83			75	–	–
Ингибитор уреазы	61	81	–	–	70		85
Антиэкзематозная	81	82	73	–	80	–	–
Регулятор липидного обмена	80	78	–	–	–	–	–
Гиполипидемическая	–	75	–	–	–	–	–
Ингибитор гастриина	70	74	–		71		71
Ингибитор липазы	–	75	–		70	–	–
Лечение острых неврологических расстройств	–	74	–	84	–	–	–
Ингибитор мембранной проницаемости	70	74	–	78	–	–	–
Противозудная	67	71	–	–	–	–	–

<sup>а</sup> Эталон – абиетиновая кислота; <sup>б</sup> “–” – отсутствие биологической активности

динений как биологически активных веществ, за исключением, 12-сульфо-ДАК (**1в** и **2в**), они могут быть рассмотрены как бактериостатические препараты по отношению к грамположительным бактериям.

Подавление роста клеток *Candida tropicalis* обнаружено только у калиевой соли 12-бром-ДАК (**2б**), зона подавления роста составила  $1.1 \pm 0.24$  и  $1.9 \pm 0.16$  мм при концентрациях 25 и 50 мг/мл соответственно, то есть *Candida tropicalis* проявил наибольшую устойчивость по отношению к препаратам (**1**, **2**), что также можно предположить связано с особенностями строения и компонентным составом клеточной оболочки дрожжей.

Из данных, представленных в табл. 3 следует, что при переходе от абиетиновой кислоты (АК)

(эталон), имеющей в своей структуре аннулярные двойные связи, к ДАК, характеризующейся наличием ароматического кольца, наблюдается повышение биологической активности, например, с 72 до 80% (противовирусная активность) и появление у производных ДАК протекторного действия для слизистых оболочек (до 98%), которое вовсе отсутствует у АК.

Протекторное действие для слизистых оболочек у диспропорционированной канифоли (**1а**) достигает 98%; у 12-бром-ДАК (**1б**) – 97, для 12-сульфо-ДАК (**1в**) – 96, а у калиевой соли диспропорционированной канифоли (**2а**) – 93%.

Ингибиторное действие в отношении тестостерона 17-бета-дегидрогеназы (НАДФ +) у диспропорционированной канифоли (**1а**) составляет 91;

у 12-бром- (**1б**) – 86, 12-сульфо- (**1в**) – 75; а у калиевой соли диспропорционированной канифоли (**2а**) снижается до 86%.

Антигиперхолестеролевое действие для диспропорционированной канифоли (**1а**) характеризуется значением 88%, для 12-бром-ДАК (**1б**) – 83%, у калиевой соли диспропорционированной канифоли (**2а**) снижается до 75%.

В солях 12-бром- (**2б**) и 12-сульфо- (**2в**) ДАК, наоборот, присутствие иона калия увеличивает вероятность появления биологической активности. Так, например, протекторное действие слизистых оболочек для соединений (**2б**) составляет 93, а для соединения (**2в**) достигает 97%.

Диспропорционированная канифоль (**1а**) и ее калиевая соль (**2а**) могут проявлять свойства субстрата для цитохрома P450 с вероятностью (P) равной 88%, для 12-сульфо-ДАК (**1в**) она составляет 81%, а в случае 12-бром-ДАК (**1б**) – 79%,

Появление атома брома- (б) и сульфо- (в) группы в положении 12 молекулы ДАК незначительно снижает вероятность проявления биологической активности, например, в случае ингибирования тестостерона 17-бетадегидрогеназы (НАДФ +) с 91 (**1а**) до 82 (**2а**) и 72% (**2в**). Протекторное действие в отношении слизистых оболочек у диспропорционированной канифоли (**1а**) составляет 98, для 12-сульфо- (**1в**) – 96, а для калиевой соли 12-бром-ДАК (**2б**) – 93%.

### ВЫВОДЫ

Наиболее выраженное бактериостатическое действие в отношении клеток *Escherichia coli* продемонстрировали диспропорционированная канифоль (**1а**), ее калиевая соль (**2а**) и 12-бром-ДАК (**1б**) и при концентрациях, соответственно, 25, 10 и 50 мг/мл, наименьшую – калиевая соль 12-бром-ДАК (**2б**), в то время как 12-сульфо-ДАК (**1в**) и ее калиевая соль (**2в**) не проявили антимикробное действие.

Для клеток штамма *Bacillus subtilis* наиболее действенными были исследуемые концентрации 12-бром-ДАК (**1б**) и ее калиевой соли (**2б**) (зоны подавления роста микроорганизма наблюдались при всех концентрациях 1–50 мг/мл). Менее токсичным оказались диспропорционированная канифоль (**1а**) и калиевая соль 12-бром-ДАК (**2б**);

12-сульфо-ДАК и ее калиевая соль (**1в**, **2в**) не проявили ингибирующего действия.

Подавление роста клеток *Candida tropicalis* обнаружено только у препарата калиевой соли 12-бром-ДАК (**2б**). Таким образом, клетки штамма *Candida tropicalis* проявили наибольшую устойчивость по отношению к препаратам (**1а–в**, **2а**), что связано, вероятно, с особенностями строения наружных клеточных структур.

Проведен расчет биологической активности соединений (**1**, **2**) с использованием пакета программ “PASS online”. Установлено, что все производные ДАК (**1**, **2**) являются перспективными в качестве средств защиты слизистых оболочек (Pа 93–98%) и как противовирусных (грипп) средств (Pа 70–80%), результаты расчета дают основания для продолжения исследований по поиску новых высокоэффективных препаратов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Толстикова, Г.А., Толстикова, Т.Г., Шульц, Э.Э., Толстикова, С.Е., Хвостов, М.В., *Смоляные кислоты хвойных России. Химия, фармакология*, Новосибирск: Гео, 2011, 395 С.
2. Gonzales, M.A., *Eur. J. Med. Chem.*, 2014, vol. 87, p. 834.
3. Manner, S., Vahermo, M., Skogman, M.E., Krogerus, S., Vuorela, P.M., Yli-Kauhaluoma, J., Fallerero, A., Moreira, V.M., *Eur. J. Med. Chem.*, 2015, vol. 102, p. 68.
4. Helfenstein, A., Vahermo, M., Nawrot, D.A., Demirci, F., Iscan, G., Krogerus, S., Yli-Kauhaluoma, J., Moreira, V.M., Tammela, P., *Bioorg. Med. Chem.*, 2017, vol. 25, p. 132.
5. Zhang W-M., Yang T., Pan X-Y., Liu X-L., Lin H-X., Gao, Z-B., Yang, C-G., Cui, Y-M., *Eur. J. Med. Chem.*, 2017, vol. 127, p. 917.
6. Savluchinske, S., Curto, M., Gigante, B., Roseiro, C., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2006, vol. 72, p. 430.
7. Abdulla, M.M., *Monatsh. Chem.* 2008, vol. 139, p. 697.
8. Huang, X., Huang, R., Liao, Z., Pan, Y., Gou, S., Wang, H., *Eur. J. Med. Chem.*, 2016, vol. 108, p. 381.
9. Huang, R-Z., Liang, G-B., Huang, X-C., Zhang, B., Zhou, M-M., Liao, Z-H., Wang, H-S., *Eur. J. Med. Chem.*, 2017, vol. 138, p. 979.
10. Жао, С., Сонг, Д., Кушнир, С.П., Радбиль, А.Б., Радбиль, Б.А., *XPC*, 2008, № 2, с. 91.
11. Feio, S.S., Nunes, L., Pereira, P.T., Silva, A.M., Roseiro, J.C., Gigante, B., Curto, M.J.M., *J. Microbiol. Methods*, 2007, vol. 70, no. 3, p. 465.

12. Popova, L.M., Nyanikova, G.G., Gaidukov, I.N., Shabrina, O.P., Vershilov, S.V., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2013, vol. 83, no. 13, p. 2738.
13. Valto, P., Knuutinen, J., Alen, R., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2008, vol. 88, no. 13, p. 969.
14. Ohmori, K., Kawamura, Y., *Food Addit. Contam. Part A: Chem. Anal. Control Risk*, 2009, vol. 26, no. 4, p. 568.
15. Fraser, D.S., O'Halloran, K., van den Heuvel, M.R., *Chemosphere*, 2009, vol. 74, no. 5, p. 660.
16. Xing, L., Gutierrez-Villagomes, J.M., Da Fonte, D.F., Venables, M.J., Trudeau, V.L., *Aquat. Toxicol.*, 2016, vol. 180, p. 78.
17. Черемных К.М., *Вест. Пермского универ.*, 2014, № 3, с. 57.
18. Rosenmai, A.K., Bengtstrom, L., Taxvig, C., Trier, X., Petersen, J.H., Svinger, T., Binderup, M-L., Alice, van V-L.B.M., Dybdahl, M., Granby, K., Vinggaard, A.M., *Food Chem. Toxicol.*, 2017, vol. 106, p. 250.
19. Kim, J., Kang, Y-G., Lee, J-Y., Choi, D-H., Cho, Y-U., Shin, J.M., Park, J.S., Lee, J.H., Kim, W.G., Seo, D.B., Lee, T.R., Miyamoto, Y., No, K.T., *Mol. Cell. Endocrinol.*, 2015, vol. 412, p. 216.
20. Jia, P., Ma, Y., Feng, G., Hu, L., Zhou, Y., *J. Clean. Prod.*, 2019, vol. 227, p. 662.
21. Cheremnykh, K.M., Luchnikova, N.A., Grishko, V.V., *J. Nazar. Mater.*, 2018, vol. 346, p. 103.
22. Campbell, W.P., Morgana, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, vol. 63, p. 1838.
23. Fieser, L.F., Campbell, W.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, vol. 60, p. 2631.
24. Wikswo J.P., *Exp. Biol. Med.*, 2014, vol. 239, no. 9, p. 1061.
25. МУК 4.2.1890 – 04. *Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам. Методические указания.* Москва: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004, 92 с.
26. Иванченко, О.Б., Хабибуллин, Р.Э., Хусаинова, Х.Р., *Вест. Казан. Технол. Универ.*, 2006, № 4, с. 157.
27. Филимонов, Д.А., Лагунин, А.А., Глоризова, Т.А., Рудик, А.В., Дружиловский, Д.С., Погодин, П.В., Поройков, В.В., *ХГС*, 2014, № 3, с. 483.
28. Базарнова, Ю.Г., Попова, Л.М., Аронова, Е.Б., *XXI ВЕК: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс*, 2019, Т. 8, № 2, с. 150.

## Research of Biological Activity and Prospects of Use of 12-Bromo- and 12-Sulfo-dehydroabietinic Acids and Their Potassium Salts

L. M. Popova<sup>a,\*</sup>, O. B. Ivanchenko<sup>a</sup>, A. O. Anisimova<sup>a</sup>,  
S. V. Vershilov<sup>b</sup>, and A. S. Tsyrunnikova<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 194021 Russia

\*e-mail: lorapopova@mail.ru

<sup>b</sup> Academician S.V. Lebedev Scientific Research Institute of Synthetic Rubber, St. Petersburg, 198035 Russia

**Abstract**—The antimicrobial activity of resin acids derivatives was studied. It was discovered that isomerized rosin (Ia), 12-bromodehydroabietinic acid (DAK (Ib)), as well as their potassium salts (IIa, IIb), have the largest inhibiting effect against microorganisms *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*. Potassium 12-sulfodehydroabietate (IIc) slightly inhibits the growth of *Candida tropicalis* cells. PASS online calculation showed that all of resin acids derivatives and their potassium salts (I-II) have a high mucomembranous (Pa 93–98%) and pronounced antiviral (influenza) protection (Pa 70–80%).

**Keywords:** antimicrobial activity, disproportionated rosin, resin acids, 12-bromodehydroabietinic acid, 12-sulfodehydroabietinic acid, potassium salts of resin acids, calculation PASS online



*Экологическая химия 2020, 29(6); 338–343.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КАМНЕЙ ОКСАЛАТОВ, ГИДРОФОСФАТОВ МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

И. Я. Киселев\*

*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова,  
пер. Институтский 5, Санкт-Петербург, 194021 Россия  
\*e-mail: lta4455@yandex.ru*

Поступило в редакцию 10 марта 2020 г.

Исследована возможность образования камней в организме человека с участием ионов *d*-элементов марганца Mn(II), железа Fe(II), кобальта Co(II) и оксалат-ионов  $C_2O_4^{2-}$ , гидрофосфат-ионов  $HPO_4^{2-}$ . Они могут выборочно поступать в поджелудочную железу, желчный пузырь, почки. Синтезированы простые и двойные кристаллы оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта в слабокислой среде при pH 4 и температуре 36–37°C. Выполнен анализ физико-химическими методами выделенных камней из поджелудочной железы, методом лапароскопии, желчного пузыря, методом эндоскопии, почек, методом лазерного дробления. Методом сравнения результатов анализа камней с синтезированными кристаллами оксалатов марганца, железа, кобальта установлен химический состав выделенных камней из поджелудочной железы, желчного пузыря, почек. Экспериментально доказана возможность образования камней оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта в организме человека.

**Ключевые слова:** оксалат, гидрофосфат марганца, железа, кобальта, пузырьная желчь, почечная жидкость, ферментная жидкость, лапароскопия, эндоскопия, лазерное дробление

### ВВЕДЕНИЕ

Научный интерес представляет исследование возможности образования камней в организме человека с участием ионов *d*-элементов марганца Mn(II), железа Fe(II), кобальта Co(II) и оксалатионов  $C_2O_4^{2-}$ , гидрофосфат-ионов  $HPO_4^{2-}$ .

Поступление в организм человека марганца, железа, кобальта, щавелевой кислоты, фосфора с продуктами питания и питьевой водой.

**Марганец.** Содержание марганца в организме взрослого человека 12–20 мг. Дневная норма потребления 2 мг/день. Токсичная доза марганца в день для человека считается 40 мг. Марганец поступает в организм с продуктами питания живот-

ного происхождения, содержание его в котором составляет от 0 до 5 мг/100г. Марганец поступает в организм с питьевой водой. В питьевой воде должно содержаться марганца  $\leq 0.1$  мг/л. При распаде соединений марганца в организме могут выделяться в свободном виде и накапливаться ионы марганца  $Mn^{2+}$ .

**Железо.** В организме человека железо входит в состав гемоглобина и ряда окислительно-восстановительных ферментов (каталаза, пероксидаза, цитохромы). Железо поступает в организм с продуктами питания животного происхождения, содержание его в которых составляет от 3 до 20 мг/100г. Железо поступает также в организм с питьевой водой, в которой может содержаться

гидрокарбонат железа  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ . Питьевая вода должна содержать железа  $< 0.3$  мг/л. При распаде соединений железа в организме могут выделяться в свободном виде и накапливаться ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Кобальт.** Присутствие кобальта в организме человека  $0.2$  мг/кг массы человека. Кобальт способствует синтезу белков, мышц, нуклеиновых кислот. Кобальт входит в состав витамина  $\text{B}_{12}$ . Источниками витамина  $\text{B}_{12}$  служат только продукты питания животного происхождения. Суточная потребность витамина  $\text{B}_{12}$  ( $2 \times 10^{-3}$ – $5 \times 10^{-3}$ ) мг. Кобальт поступает в организм человека с питьевой водой. Содержание кобальта в питьевой воде должно быть  $\leq 0.1$  мг/л. При распаде соединений кобальта в организме могут выделяться в свободном виде и накапливаться ионы кобальта  $\text{Co}^{2+}$ .

**Щавелевая кислота.** Щавелевая кислота содержится во всех фруктах и ягодах от  $4$  до  $15$  мг/100 г. Особенно много щавелевой кислоты содержится в овощах и зелени, от  $40$  до  $100$  мг/100 г. При распаде соединений щавелевой кислоты, в организме могут выделяться в свободном виде и накапливаться оксалат – ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

**Фосфор.** В организме человека фосфор содержится в виде различных соединений фосфорной кислоты: в биологических жидкостях, фосфатной буферной системе, фосфолипидах клеточных мембран, костной ткани. Фосфор поступает в организм с продуктами питания: овощами до  $60$  мг/100г, зеленью до  $100$  мг/100 г. Питьевая вода содержит полифосфатов  $\leq 3.5$  мг/л, гидрофосфат – ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  до  $0.2$  мг/л. При распаде соединений фосфорной кислоты в организме могут выделяться в свободном виде и накапливаться гидрофосфат – ионы  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Таким образом, в организме человека свободные ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  могут выборочно поступать в желчный пузырь, почки, поджелудочную железу.

Реакционная способность катионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и анионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  зависит от электронного строения и напряженности электрического поля ионов. Для катионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  характерно и наиболее выражено горизонтальное химическое сходство однотипных соединений, в частности, оксалатов, гидрофосфатов по значени-

**Таблица 1.** Численные значения стандартных энтальпий образования оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта

$\text{MC}_2\text{O}_4(\text{к})$	$\text{MnC}_2\text{O}_4$	$\text{FeC}_2\text{O}_4$	$\text{CoC}_2\text{O}_4$
$-\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	1043	912	892
$\text{MnHPO}_4(\text{к})$	$\text{MnHPO}_4$	$\text{FeHPO}_4$	$\text{CoHPO}_4$
$-\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	1518	1381	1366

ям стандартных энтальпий образования, данные табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что марганец, железо, кобальт сходны между собой по химическим свойствам. Реакционная способность анионов по отношению к катионам увеличивается в ряду  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-}$ . Таким образом, возможно образование соединений оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта, где химическая связь образуется только за счет сил главной валентности. Прочность таких ионных соединений определяется энергией кристаллической решетки.

В природных соединениях часто бывают катионы d-элементов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и анионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Реакционная способность анионов по отношению к катионам  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  увеличивается в ряду  $\text{CO}_3^{2-} < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-}$ . При этом, в природных соединениях при определенных условиях возможно замещение аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  анионами  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  или  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Например:  $\text{FeCO}_3(\text{к}) \downarrow + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{р}) \leftrightarrow \text{FeC}_2\text{O}_4(\text{к}) \downarrow + \text{CO}_3^{2-}(\text{р})$  ( $\Delta G_f^\circ = -165$  кДж/моль).

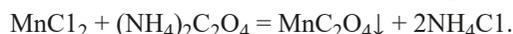
Цель работы. Исследование возможности образования камней оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта в организме человека.

Основной задачей при синтезе соединений является подбор концентрации реагирующих веществ, pH среды, температуры.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза соединений оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта.

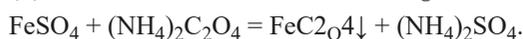
(а) Синтез оксалата марганца  $\text{MnC}_2\text{O}_4$ .



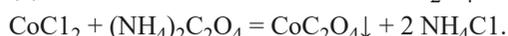
**Таблица 2.** Наблюдаемый цвет, ПР кристаллов оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта

Кристалл	ПР	Наблюдаемый цвет
Оксалаты		
MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.6×10 <sup>-15</sup>	Белый
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2.0×10 <sup>-7</sup>	Желтый
CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4.0×10 <sup>-8</sup>	Розовато-красный
Гидрофосфаты		
MnHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2.5×10 <sup>-17</sup>	Светло-розовый
FeHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4.8×10 <sup>-16</sup>	Сине-зеленый
CoHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.0×10 <sup>-17</sup>	Красный

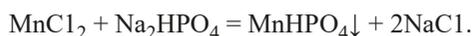
(б) Синтез оксалата железа FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



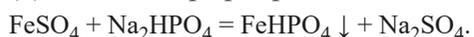
(в) Синтез оксалата кобальта CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



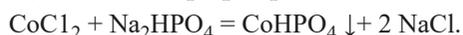
(г) Синтез гидрофосфата марганца MnHPO<sub>4</sub>



(д) Синтез гидрофосфата железа FeHPO<sub>4</sub>.



(е) Синтез гидрофосфата кобальта CoHPO<sub>4</sub>.



Готовили по 100 мл раствора, в котором содержалось 0.0025 моля растворенной соли. Затем два приготовленных раствора по 100 мл для получения определенного соединения смешивали в стакане емкостью 300 мл при температуре 36–37°C и медленно перемешивали в течение 60 мин. При этом при pH 4 образуется осадок. После отстаивания раствор отделяли от осадка. Осадок помещали на бумажный складчатый фильтр и промывали дистиллированной водой для удаления из осадка свободных ионов до pH 5 промывных вод. Затем осадок высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу при 40°C для получения сухого порошка.

В табл. 2 помещены синтезированные кристаллы оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта, ПР и наблюдаемый цвет кристаллов.

Из данных табл. 2 видно, что наблюдаемый цвет кристаллов зависит от химического состава. Оксалат и гидрофосфат марганца менее растворимы по сравнению с оксалатами и гидрофосфатами железа и кобальта вследствие малых численных значений ПР.

**Свойства.** В слабокислой среде pH 4 образуются труднорастворимые в воде кристаллы оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта. Наблюдаемый цвет кристаллов определяли при комнатной температуре и естественном освещении.

**Двойные кристаллы.** Синтезированы двойные кристаллы оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта и помещены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что наблюдаемый цвет двойных кристаллов зависит также от химического состава.

**Свойства.** Высокая прочность двойных кристаллов оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта обусловлена сходством по химическим свойствам и высокой энергией электростатического притяжения обоих кристаллов. Двойные кристаллы более прочные, чем простые кристаллы. Прочность кристаллов определяется энергией кристаллической решетки.

**Анализ физико-химическими методами.**  
*Рентгенофазовый анализ.* Для подтверждения кристаллической структуры, проведено исследование синтезированных соединений оксалата марганца MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и гидрофосфата марганца MnHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O в виде порошка на рентгеновском рефрактометре Bruker D8 в пределах углов от 5 до 70°.

Результаты исследования следующие: основная часть порошка оксалата марганца и гидрофосфата марганца находится в кристаллическом состоянии, небольшая часть находится в аморфном состоянии. Возможно наличие наноразмерных кристаллов.

**Таблица 3.** Наблюдаемый цвет двойных кристаллов оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта

Двойной кристалл	Наблюдаемый цвет
$MnC_2O_4 \cdot FeC_2O_4$ оксалаты марганца, железа	Лимонно-желтый
$MnC_2O_4 \cdot CoC_2O_4$ оксалаты марганца, кобальта	Розовый
$FeHPO_4 \cdot MnHPO_4$ гидрофосфаты железа, марганца	Серый
$CoHPO_4 \cdot MnHPO_4$ гидрофосфаты кобальта, марганца	Розовато-фиолетовый
$FeHPO_4 \cdot CoHPO_4$ гидрофосфаты железа, кобальта	Сине-зеленый

Таким образом, подтверждена кристаллическая структура порошка оксалата марганца и гидрофосфата марганца и, следовательно, всех оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта.

*Инфракрасная спектроскопия.* ИК-спектры камней были сняты на приборе ИК-Фурье спектрометре фирмы Shimadzu FTIR – 8400Sc с разрешением 400–7800  $cm^{-1}$ .

Спектры сняты на приставке НПВО – нарушенного, полного, внутреннего отражения. Определены волновые числа  $\gamma = 1/\lambda$   $cm^{-1}$  максимумов пропускания (валентные колебания) в спектрах камней, удаленных из поджелудочной железы, почек, желчного пузыря, которые оказались, соответственно, равными,  $cm^{-1}$ : 1608, 1610, 1612.

Таким образом, обнаруженные волновые числа максимумов пропускания соответствуют группе  $=C=O$ .

Следовательно, в камне поджелудочной железы, почек, желчного пузыря содержится оксалатион  $C_2O_4^{2-}$ .

*Электронная спектроскопия.* На спектрофотометре UV – 2550 Shimadzu с приставкой ISR–2200 с разрешением 200–850 нм были сняты электронные спектры отражения и поглощения кристаллов оксалатов марганца, железа, кобальта и камней, в зависимости от электронных состояний катионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ .

Электронные конфигурации в основном состоянии катионов в электрическом поле кристалла составляют:  $d^5$  конфигурация  $Mn^{2+}$ ,  $d^6$  конфигурация  $Fe^{2+}$ ,  $d^7$  конфигурация  $Co^{2+}$ .

Электронный спектр возникает в результате квантовых переходов, при которых изменяется энергия электронной оболочки катиона в кристалле при переходе из основного состояния в возбужденное.

*Процесс поглощения.* Катион ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) в кристалле поглощает электромагнитное излучение только определенной энергии или определенной длины волны. Поглощение катионом излучения может сопровождаться изменением энергии электронов электронной оболочки катиона, вследствие чего возникают электронные переходы. Для возбуждения электронных переходов необходима большая энергия излучения. Поэтому, поглощение ультрафиолетового и видимого излучения вызывает электронные переходы в катионе кристалла (электронный переход).

Поглощение ( $\epsilon$ ) зависит от длины волны ( $\lambda$ ) излучения.

$$\frac{\lambda \text{ увеличивается}}{\epsilon \text{ уменьшается}}$$

Очень важно знать длину волны максимального поглощения (спектр поглощения).

Обычно для проведения анализа выбирают длину волны в той области электронного спектра, где определяемое соединение характеризуется максимальным поглощением.

Проявляется связь электронных спектров поглощения, численных значений волнового числа с электронным строением катиона в возбужденном состоянии.

В спектре принимают частоту, при которой интенсивность поглощения максимальна.

В табл. 4 приведены волновые числа, характеристики полос поглощения кристаллов оксалатов и камней.

Из данных табл. 4 видно, что каждый кристалл имеет определенные численные значения волнового числа (поглощение  $\epsilon$ , длина волны излучения  $\lambda$ ).

Так, методом сравнения установлено, что в камне поджелудочной железы содержится только

**Таблица 4.** Волновые числа, характеристики полос поглощения кристаллов оксалатов и камней марганца, железа, кобальта

Наименование	Кристалл	$\lambda$ , нм	$\epsilon$
Камень поджелудочной железы	$MnC_2O_4$	222.00	35.000
	$FeC_2O_4$	270.00	28.000
	$CoC_2O_4$	300.00	24.000
	$MnC_2O_4$	223.00	34.000
Камень желчного пузыря	$MnC_2O_4$	224.00	33.000
	$CoC_2O_4$	310.00	23.000
Камень почек	$MnC_2O_4$	225.00	32.000
	$FeC_2O_4$	268.00	30.000

кристалл оксалата марганца. В камне желчного пузыря содержится двойной кристалл оксалатов марганца, кобальта. В камне почек содержится также двойной кристалл оксалатов марганца, железа.

Таким образом, в камне поджелудочной железы, желчного пузыря, почек т.е. во всех камнях обнаружен кристалл оксалата марганца  $MnC_2O_4$ .

**Доказательство возможности образования камней.** В организме человека в процессе усвоения продуктов питания могут выделяться и накапливаться свободные ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ .

В желчный пузырь, почки, поджелудочную железу выборочно поступают ионы  $Mn^{2+}$ ,  $C_2O_4^{2-}$  и принимают участие в химической реакции образования кристалла. В желчном пузыре при pH 6.5 пузырной желчи, в почках при pH 6 почечной жидкости и в поджелудочной железе при pH 2 ферментной жидкости при медленном перемешивании в некоторых точках возникает пересыщение ионами. Под воздействием энергии электростатического взаимодействия между ионами возникает химическая связь за счет сил главной валентности, вследствие чего образуется молекула оксалата марганца  $MnC_2O_4$  ( $PP = 1.6 \times 10^{-15}$ ).

Электростатическое притяжение способствует столкновению молекул. На границе раздела молекул происходит изменение электронных, поверхностных состояний, вследствие чего образуется устойчивый электрический контакт, что способствует образованию кристалла  $MnC_2O_4$ . Так возникает центр кристаллизации образования камня в желчном пузыре, почках, поджелудочной железе.

Электростатическая устойчивость кристалла  $MnC_2O_4$  способствует его росту. Экспериментально

установлено, что камень, удаленный из поджелудочной железы методом лапароскопии представляет собой кристалл оксалата марганца  $MnC_2O_4$  белого цвета. Камень образуется овальной формы с шипами, вследствие локальной точечной кристаллизации оксалата марганца. Встречаются камни удаленные из почек, желчного пузыря, которые состоят также из кристалла оксалата марганца  $MnC_2O_4$  белого цвета.

В химический состав кристалла оксалата марганца может входить простой кристалл оксалата железа  $FeC_2O_4$ , сходный по химическим свойствам и обладающий высокой энергией электростатического притяжения. Так образуется двойной кристалл оксалатов марганца, железа. Камни, удаленные из почек методом лазерного дробления, из желчного пузыря методом эндоскопии состояли из двойного кристалла оксалатов марганца, железа  $MnC_2O_4 \cdot FeC_2O_4$  лимонно-желтого цвета.

Экспериментально установлено, что при передозировки поливитаминов, витамина  $B_{12}$  в желчном пузыре образуется камень, который состоит из двойного кристалла оксалатов марганца, кобальта  $MnC_2O_4 \cdot CoC_2O_4$  розового цвета.

Таким образом, оксалаты марганца, железа, кобальта склонны к образованию двойных кристаллов (табл. 3).

В желчном пузыре при медленном перемешивании пузырной желчи камень приобретает форму шара с гладкой поверхностью и свободно перемещается в пузырной желчи.

На образование камня и его прочность влияют условия кристаллизации: концентрация определенных ионов, температура  $36.5^\circ C$ , химиче-

ский состав и pH среды, время кристаллизации. Прочность камня определяется энергией кристаллической решетки. По наблюдаемому цвету удаленного камня из желчного пузыря, почек, поджелудочной железы можно определить химический состав кристалла, который содержится в камне (табл. 2, 3).

Анализом физико-химического метода подтвержден химический состав кристаллов камней поджелудочной железы, желчного пузыря, почек.

Основной задачей исследования является разработка способа растворения камней в поджелудочной железе, желчном пузыре, почках.

#### ВЫВОДЫ

(а) Синтезированы простые и двойные кристаллы оксалатов, гидрофосфатов марганца, железа, кобальта в слабокислой среде при pH 4 и температуре 36–37°C.

(б) Выполнен анализ физико-химическими методами выделенных камней из поджелудочной железы методом лапароскопии, желчного пузыря методом эндоскопии, почек методом лазерного дробления.

(в) Методом сравнения результатов анализа камней с синтезированными кристаллами оксалатов марганца, железа, кобальта установлен химический состав выделенных камней из поджелудочной железы, желчного пузыря, почек (табл. 4).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чернеховская Н.Е., Андреев В.Г., Поваляев А.В., *Оперативная лапароскопия*, МЕДпресс-информ, 2010, с. 192.
2. Палевская С.А., Короткевич А.Г., *Эндоскопия желудочно-кишечного тракта*, ГЭО ТАР – Медиа, 2020, с. 752

## Investigation of the Possibility of Formation of Oxalate Stones, Hydrophosphates of Manganese, Iron, and Cobalt in Human Body

I. Y. Kiselev\*

*Sto Petersburg State Forest Technical University, Saint Petersburg, 194021 Russia*

*\*e-mail: lta4455@yandex.ru*

**Abstract**—The possibility of stone formation in the human body with the participation of d-element ions of manganese Mn(II), iron Fe (II), cobalt Co(II) and oxalate ions  $C_2O_4^{2-}$ , hydrophosphate ions  $HPO_4^{2-}$  was investigated. They can selectively enter the pancreas, gall bladder, and kidneys. Simple and double crystals of oxalates, hydrophosphates of manganese, iron, and cobalt were synthesized in a slightly acidic medium at pH 4 and temperature 36–37°C. The analysis of isolated stones from the pancreas, by laparoscopy, gall bladder, by endoscopy, kidney, by laser crushing, was performed using physical and chemical methods. The chemical composition of isolated stones from the pancreas, gall bladder, and kidneys was determined by comparing the results of the analysis of stones with synthesized crystals of manganese, iron, and cobalt oxalates.

**Keywords:** oxalate; hydrogen phosphate of manganese, iron, cobalt; gallbladder bile; kidney fluid; enzymatic fluid; laparoscopy; endoscopy; laser crushing



*Экологическая химия 2020, 29(6); 344–348.*

## ДЕГРАДАЦИЯ ГЛЮФОСИНАТА АММОНИЯ В КАРТОФЕЛЕ

**В. В. Человечкова<sup>а,б,\*</sup>, Н. С. Волосатова<sup>а,б</sup>, А. С. Комарова<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup> *Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений,  
и. Подбельского, 3, Санкт-Петербург, Пушкин, 196608 Россия*

<sup>б</sup> *ООО “Инновационный центр защиты растений”,  
ул. Пушкинская, 20А, Санкт-Петербург, Пушкин, 196607 Россия*

*\*e-mail: vchlovechkova@mail.ru*

Поступило в редакцию 16 июля 2020 г.

Проведено определение остаточного содержания глюфосината аммония и его метаболита в картофеле в условиях Ленинградской, Тамбовской и Астраханской областях после обработки вегетирующих растений препаратом *Лайфлайн, ВР*. Изучена динамика его деградации. Показано, что использование препарата *Лайфлайн, ВР* на картофеле с соблюдением всех регламентов применения является безопасным.

**Ключевые слова:** картофель, глюфосинат аммония, метаболит, деградация, остаточные количества пестицидов

### ВВЕДЕНИЕ

Картофель является одной из важных сельскохозяйственных культур, применяемых для пищевых, кормовых и технических целей. Сохранение урожайности этой культуры в период дождливой и холодной погоды можно решить с помощью десикации, позволяющей ускорить созревание картофеля и облегчить процесс уборки урожая. Применение десиканта также способствует частичному уничтожению сорняков [1].

Выбор десикантов на сегодняшний день не очень велик. До последнего времени в мире широко применялись неселективные десиканты на основе глифосата [2, 3]. Глифосат, являясь системным препаратом, проникает в зеленую массу и быстро распространяется по всему растению. На смену глифосату пришли препараты, полученные на основе глюфосината аммония (ГФА) [4]. Глюфосинат аммония (также известный как фосфинотрицин) обладает свойствами контактного десиканта с ограниченной системной активностью и передвигается только внутри обработанных ли-

стьев. В воде и растениях он подвержен разрушению с образованием токсикологически значимого метаболита – 3-метилфосфинопропионовой кислоты (МФПК).

Содержания глюфосината аммония в клубнях картофеля нормируется и максимально допустимый уровень (МДУ) составляет 0.5 мг/кг (ГН 1.2.3539-18) [5]. Нормативы по содержанию метаболита отсутствуют.

Чрезмерное использование пестицидов приводит к серьезным отрицательным побочным действиям, для предотвращения этого явления создаются новые препараты селективного действия, безопасные для человека и окружающей среды [6]. Чтобы контролировать риски негативного влияния пестицидов на организм человека, необходимо разрабатывать безопасные регламенты применения и отслеживать уровень их остаточных количеств в сельскохозяйственных растениях и продукции.

Целью данной работы было изучение динамики деградации глюфосината аммония и его метаболита, определение их остаточных количеств в

пробах картофеля после обработки препаратом *Лайфлайн, ВР* (280 г/л) в условиях Ленинградской, Тамбовской и Астраханской областей и оценка экотоксикологической безопасности применяемого десиканта.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты были заложены в Ленинградской, Тамбовской и Астраханской областях в 2018 г. на следующих сортах: Невский, Гала и Ред Скарлет. Применялось двукратное направленное опрыскивание вегетирующих растений картофеля за 12 дней до уборки урожая с разницей в 5–6 дней, норма применения по препарату 1.5 л/га (по действующему веществу 420 г/га) с использованием ранцевого опрыскивателя с расходом рабочей жидкости 200–300 л/га.

Отбор проб проводился в соответствии с “Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания, объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов”, утвержденными 21.08.79 г. № 2051–79 [7]. Пробы картофеля отбирали отдельно с каждой повторности опыта, из них готовили средний образец, который замораживали и хранили в морозильной камере при  $-18^{\circ}\text{C}$ . Отбор проходил по следующей схеме: день обработки (через 2 ч после обработки), 4, 8, 10, 12 сутки [8].

Анализ образцов на содержание глюфосината аммония (ГФА) и 3-метилфосфинопропионовой кислоты (МФПК) в ботве и клубнях картофеля проводился по разработанной нами методике “Определение остаточных количеств глюфосината аммония и его метаболита 3-метилфосфинопропионовой кислоты в ботве и клубнях картофеля, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием”, которая прошла метрологическую экспертизу и утверждена руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека главным санитарным врачом А.Ю. Поповой. Метод основан на экстракционном извлечении определяемых компонентов из проб анализируемых объектов подкисленным метанолом, дальнейшей очистке сорбентом для

твердофазной экстракции на основе силикагеля с привитыми пропиламинными группами и последующем анализе экстракта методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием масс-спектрометрического детектора.

Пробы для анализа готовили следующим образом. Измельченную пробу ботвы или клубней картофеля (5 г) помещали в полипропиленовую центрифужную пробирку объемом 50 мл, добавляли 10 мл раствора соляной кислоты в метаноле в соотношении 1:99 (по объёму). Пробирку помещали в перемешивающее устройство на 15 мин, затем на 10 мин в центрифугу. После этого, 6 мл экстракта переносили во вторую пробирку объемом 15 мл, содержащую 0.180 г сорбента PSA, вновь помещали на 10 мин в перемешивающее устройство и центрифугировали в течение 10 мин. Затем отбирали 1 мл экстракта и переносили в круглодонную колбу, упаривали на ротационном испарителе досуха. Сухой остаток растворяли в 1 мл 0.5% раствора муравьиной кислоты в воде и хроматографировали.

Количественное определение проводили с помощью хромато-масс-спектрометра Bruker EVOQ Cube (Bruker), состоящего из высокоэффективного жидкостного хроматографа Bruker Advanced UHPLC и масс-спектрометра Bruker модели EVOQ Cube, снабженного аналитической колонкой Termo Acclaim RSLC (100×2.1) мм, 2.2 мкм. Температура колонки  $40^{\circ}\text{C}$ . Скорость потока элюента 0.15 мл/мин. Объем вводимой пробы 5 мкл. Подвижная фаза: 0.5% муравьиная кислота–метанол в соотношении 99:1. Масс-спектрометрические условия: ионный источник HESI (электроспрей). Режим сканирования: мониторинг заданных реакций (MRM) для ГФА 180→63, 180→85, 180→95; для МФПК 151→63, 151→107, 151→133.

Количественное определение глюфосината аммония и его метаболита проводилось методом абсолютной калибровки по матрице. Избирательность метода обеспечивалась сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

Диапазон определяемого содержания пестицида и его метаболита составил 0.025–0.2 мг/кг. Относительное стандартное отклонение результатов не превышало 6%.

Результаты определения содержания глюфосината аммония и его метаболита в ботве и клубнях картофеля при применении десиканта Лайфлайн, ВР (280 г/л) в разных климатических зонах в 2018 г.

Сроки отбора проб, дней	Анализируемый объект	Ленинградская область, мг/кг		Тамбовская область, мг/кг		Астраханская область, мг/кг	
		Глюфосината аммония	Метаболит	Глюфосината аммония	Метаболит	Глюфосината аммония	Метаболит
0	ботва	1.40	0.20	1.02	0.30	1.78	0.40
4	клубни	0.53	не обнаружено	0.99	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено
8	клубни	0.06	не обнаружено	0.06	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено
10	клубни	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено
12	клубни	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено

Поведение глюфосината аммония и его деградация активно изучается в объектах окружающей среды [9–11] и гораздо меньше внимания уделяется его поведению в сельскохозяйственных культурах.

В своей работе мы исследовали поведение глюфосината аммония в ботве и клубнях картофеля после обработки препаратом *Лайфлайн, ВР* в условиях трех почвенно-климатических зон в 2018 г. Результаты проведенных анализов представлены в таблице.

Проведенные исследования показали, что содержание глюфосината аммония в ботве картофеля было максимальным в день обработки и находилось на уровне 1–2 мг/кг.

Через 4 дня после обработки в пробах клубней картофеля из Ленинградской и Тамбовской областей было обнаружено 0.53 и 0.99 мг/кг, соответственно, тогда как в клубнях картофеля из Астраханской области искомого пестицида не зафиксировали. Основываясь на известном ограниченном системном механизме действия глюфосината аммония следует полагать, что он не может опускаться в клубни. Однако, наличие глюфосината аммония в клубнях картофеля, вероятно, можно объяснить оттоком системных соков из ботвы в клубни в связи с засушливой погодой, наблюдающейся в эти сроки в этих регионах.

На 8 сутки содержание глюфосината аммония в клубнях картофеля из Ленинградской и Тамбовской областей значительно уменьшилось и составило 0.06 мг/кг, что практически на порядок меньше МДУ – 0.5 мг/кг. В пробах, отобранных на 10 сут. и в урожае во всех трех опытах, глюфосинат аммония отсутствовал. Метаболит обнаруживался только в день обработки и его количество не превышало 0.4 мг/кг.

В литературе [12] имеются данные по определению остаточного содержания ГФА в почве пальмовых плантаций. Самые высокие концентрации наблюдались в день обработки действующим веществом (0.054 мкг/кг), и затем его уровень заметно снижался до 0.003 мкг/кг на 15 день после обработки. В последующие дни отбора проб пестицид не обнаруживался [13].

Ранее [14] нами так же была изучена деградация глюфосината аммония в пробах рапса после обработки вегетирующего растения препаратом *Мортал, ВР* и показано равномерное снижение количества действующего вещества, а также присутствие метаболита только в день обработки. Полученные данные по деградации ГФА в картофеле хорошо коррелируются с опубликованными данными [14] по рапсу: также наблюдается значительное снижение его содержания и наличие метаболита только в “нулевой” день.

Аналогичные исследования деградации глюфосината аммония проводятся на различных сельскохозяйственных культурах [14, 15] и на объектах окружающей среды во всем мире. Как правило, ГФА достаточно быстро разлагается и не детектируется в урожае и в продуктах его переработки.

### ВЫВОДЫ

Глюфосинат аммония достаточно быстро разлагается в растении картофеля и уже на 10 сутки после обработки не обнаруживается в клубнях. Его метаболит был зафиксирован только в ботве в день обработки. Учитывая полученные данные по содержанию глюфосината аммония и его метаболита в картофеле, можно утверждать, что использование препарата *Лайфлайн*, ВР (280 г/л) на картофеле с соблюдением всех регламентов применения является безопасным для использования в сельском хозяйстве.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Редюк, С.И., *Вест. зашит. Растен.*, 2019, vol. 1(99), с. 48.
2. Carlisle, S.M., *Water Air Soil Pollut.*, 1988, vol. 39, p. 409.
3. Franz, J.K., Мао, М.К., Sikorski, J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, no. 4, p. 65.
4. Евстигнеева, З.Г., Соловьева, Н.А, Сидельникова, Л.И., *Прикл. Биохим. Микробиол.*, 2003, Т. 39, № 6, с. 613.
5. *Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень)*. Гигиенические нормативы 1.2.3539-18.
6. Шпаар, Д., Бурт, У., Ветцел, Т., Витт, Г., Гинапп, Х., Гуче, Ф., Долженко, В., Захаренко, А., Захаренко, В., Исаичев, В., Кирюшин, В., *Защита растений в устойчивых системах земледелия*, Торжок: Вариант, 2003, Кн. 2. 371 С.
7. МУ № 2051-79. *Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов*, Москва: Минздрав СССР, 1979, 32 С.
8. Долженко, В.И., Лаптиев, А.Б., Буркова, Л.А., Долженко, О.В., Кунгурцева, О.В., *Методические указания по регистрационным испытаниям пестицидов в части биологической эффективности. Общая часть*, Москва: Минсельхоз России, 2018, 64 С.
9. Bartsch, K., Tebbe, C.C., *Appl. Environ. Microbiol.*, 1989, vol. 55, no. 3, p. 711.
10. Veiga, F., Zapata, J.M., Fernandez Marcos, M.L., Alvarez, E., *Soils with Mediterranean Type of Climate*, 1999, p. 161.
11. Zhang, Y., Wang, K., Wu, J., Zhang, H., *Int. J. Analyt. Chem.*, 2016. doi 10.1155/2014/256091
12. Tayeb, M. A., Ismail, B. S., Khairiatul-Mardiana, J., *Environmental monitoring and assessment*, 2017, Т. 189, №. 11, с. 551.
13. Halim, N., Kuntom, A., *J. Oil Palm Res.*, 2013, vol. 25, no. 1, p. 84
14. Волосатова, Н.С., Человечкова, В.В., *Материалы 9 международной научно-практической конференции: "Защита растений от вредных организмов"*, Краснодар, 2019, с. 49.
15. Человечкова, В.В., Волосатова, Н.С., *Агрохимия*, 2020, № 5, с. 80.

## Degradation of Glufosinate Ammonium in Potatoes

V. V. Chelovechkova<sup>a,b,\*</sup>, N. S. Volosatova<sup>a,b</sup>, and A. S. Komarova<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> FSBSI All-Russian Institute of Plant Protection, St. Petersburg, Pushkin, 196608 Russia

\*e-mail: vchelovechkova@mail.ru

<sup>b</sup> Innovation Center of Plant Protection Ltd., St. Petersburg, Pushkin, 196607 Russia

**Abstract**—It was carried out glufosinate ammonium and its metabolite determination in potatoes after treatment of vegetative plants with the *Lifeline*, WS in Leningrad, Tambov and Astrakhan regions. There was investigated glufosinate ammonium degradation. It was shown that the application of the *Lifeline*, WS on potatoes is safe if all application regulations were kept.

**Keywords:** potatoes, glufosinate ammonium, metabolite, degradation, pesticide residues