

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

Получение и инсектицидная активность
первого фторорганического
инсектицида

Ртуть и метилртуть в донных отложениях
озера Байкал

Очистка дренажных сточных вод
полигона ТКО с помощью
композиционных мембран

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. Экоотоксикология 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

| | |
|--|-----|
| Получение и инсектицидная активность первого фторорганического инсектицида на основе моносахарида β -D-рибофуранозида <i>В. В. Белахов, И. В. Бойкова, И. Л. Краснобаева, В. А. Колодязная</i> | 233 |
| Изучение токсичности спав-содержащих смесевых препаратов при взаимодействии с растительными гидробионтами в условиях лабораторных биосистем <i>В. А. Поклонов, В. В. Глебов, Д. А. Аскарлова, В. В. Ерофеева, Е. В. Аникина</i> | 241 |
| Очистка дренажных сточных вод полигона ТКО с помощью композиционных мембран <i>Д. Д. Фазуллин, Л. И. Фазуллина, Г. В. Маврин, И. Г. Шайхиев</i> | 252 |
| Влияние полигона твёрдых коммунальных отходов на содержание тяжёлых металлов в почвах сопредельных территорий <i>Н. А. Черных, Ю. И. Баева, А. Тхома</i> | 262 |
| Ртуть и метилртуть в донных отложениях озера Байкал <i>Т. Н. Моршина, Н. Н. Лукьянова, Т. Б. Мамченко, Е. П. Вирченко, Л. П. Копылова</i> | 270 |
| Потенциальные трансформации растворенных органических веществ и их комплексов с металлами в поверхностных водах под действием солнечной радиации <i>П. Н. Линник, В. А. Жежеря, Р. П. Линник</i> | 278 |



Экологическая химия 2021, 30(5); 233–240.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИНСЕКТИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕРВОГО ФТОРОРГАНИЧЕСКОГО ИНСЕКТИЦИДА НА ОСНОВЕ МОНОСАХАРИДА β -D-РИБОФУРАНОЗИДА

В. В. Белахов^{а,*}, И. В. Бойкова^б, И. Л. Краснобаева^б, В. А. Колодязная^с

^аТехнион - Израильский институт технологии (химический факультет), Хайфа, 3200008 Израиль

*e-mail: chvalery@technion.ac.il

^бВсероссийский институт защиты растений, Санкт-Петербург,
ш. Подбельского, 3, Санкт-Петербург, 196608 Россия

^сСанкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
ул. Профессора Попова, 14, Санкт-Петербург, 197376 Россия

Поступило в редакцию 8 июля 2021 г.

Разработан метод синтеза фторорганического производного β -D-рибофуранозиды. Биологические испытания показали, что полученное соединение обладало высокой инсектицидной активностью и имело низкую токсичность.

Ключевые слова: фторорганические инсектициды, моносахариды, рибоза, инсектицидная активность, токсичность

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных классов современных пестицидов являются фторорганические соединения, в ряду которых найдены вещества с различной биологической активностью и высокой избирательностью действия, в том числе фунгициды, инсектициды, акарициды, гербициды, нематициды и регуляторы роста растений [1–3]. Фторорганические инсектициды проявляют высокую активность в отношении различных насекомых, в том числе вредных членистоногих, имеют малый расход препаратов, отличаются высокой скоростью воздействия на вредителей растений, характеризуются быстрым протеканием метаболизма в организме позвоночных, отсутствием способности накапливаться в их тканях и широким диапазоном персистентности соединений [4–9]. Кроме того, большой интерес

к фторорганическим инсектицидам объясняется тем, что большинство этих соединений легко разлагаются в почве с образованием веществ, практически не оставляющих токсичных остатков в окружающей среде [10–13]. Однако, целый ряд фторорганических инсектицидов проявляет высокую токсичность для человека, животных, рыб и пчел, что требует соответствующих мер предосторожности при их использовании. С целью уменьшения токсического действия фторорганических пестицидов, в том числе инсектицидов, созданы специальные препаративные формы, способствующие более безопасному их применению, а также проводится широкий скрининг новых высокоактивных малотоксичных фторорганических соединений, способных заменить применяемые наиболее токсичные препараты [14–20].

В настоящее время в сельском хозяйстве используется более 420 фторорганических пестицидов, относящихся к различным классам фторсодержащих соединений, причем инсектициды среди них составляют около 50% [3, 10, 21]. Однако, углеводы и, в частности, фторорганические моносахариды практически полностью отсутствуют в ассортименте химических средств защиты сельскохозяйственных растений. Ранее нами было показано, что арилзамещенные [22, 23], тиофосфатные [24], фосфатные [25] и фосфонатные [26] производные ксилитозы и рибозы проявили высокую инсектицидную активность. Ввиду этого, продолжение исследований по поиску новых высокоэффективных малотоксичных инсектицидов с использованием моносахаридов, является актуальным и перспективным научно-практическим направлением.

Целью настоящей работы является получение первого потенциального фторорганического инсектицида на основе моносахарида рибозы и изучение его инсектицидного действия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная химическая часть. В работе использовали реагенты производства “Sigma-Aldrich” (США) или “Fluka” (Швейцария) без предварительной очистки. Органические растворители перед применением очищали по методикам, описанным в [27].

Спектры ЯМР (^1H и ^{13}C) получены на приборе “Bruker Avance III” (Германия) с рабочей частотой 600 МГц. Исследовали 10–15% растворы в CDCl_3 , внутренний эталон – ТМС. Спектры ^{19}F ЯМР получены на приборе “Bruker Avance AV” (Германия) с рабочей частотой 188.29 МГц. Химические сдвиги δ ^{19}F определены относительно внешнего стандарта трифторуксусной кислоты. Масс-спектры сняты методом MALDI-TOF на спектрометре MALDI Micromass (США). В качестве матрицы использовалась α -циано-4-гидроксикоричная кислота. ИК-спектры регистрировали на приборе “Bruker vector 22” (Германия) в таблетках КВг. Контроль за ходом реакции и индивидуальность полученных соединений проводили с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Silica Gel 60 F₂₅₄ (0.25 мм, “Merck”, Германия). В качестве сорбента использовали Silica Gel 60 (63–200 мкм, “Merck”, Германия). Вещества определяли на хроматограммах с помощью специального про-

являющего раствора, содержащего молибдат аммония 120 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 5 г церий (IV) аммония нитрат $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в 10% серной кислоте H_2SO_4 . Температуру плавления определяли с помощью прибора Electrothermal IA9300 (Великобритания).

Экспериментальная биологическая часть.

Исследование инсектицидной активности.

Определение инсектицидной активности соединения **4** проводили в лабораторных условиях на виковой тле (*Medoura viciae* Buckt.) при контактном способе обработки. В опытах использовали лабораторные популяции вредителя, выделенные в природных условиях. Популяции виковой тли разводили и поддерживали на растениях бобов. Токсичность препаратов в отношении тлей определяли в чашках Петри диаметром 40 мм, обрабатывая вложенную в чашку фильтровальную бумагу 0.5% раствором при норме расхода раствора 0.3 мл на чашку. Для улучшения растворимости, соединение **4** растворяли в 0.01% растворе неонола АФ 9–10 ([α -(изононилфенил)- Ω -гидрокси-полиокси-1,2-этандиил]) [28, 29]. На обработанную поверхность подсаживали тест-насекомых в количестве 30 особей на одну повторность (в опыте использовали 5 повторностей для соединения **4**), выдерживали при температуре 23–25°C и через 2, 4 и 24 ч оценивали долю погибших насекомых с учетом гибели в контрольных чашках, обработанных водопроводной водой или водопроводной водой с неололом АФ 9–10 в той же концентрации, что и в опытных вариантах. Неолол АФ 9–10 широко используется в микробиологическом производстве для получения препаративных форм [30, 31].

Инсектицидную активность соединения **4** рассчитывали по формуле (1) [32]:

$$\mathcal{E} = \frac{C}{B} \times 100, \quad (1)$$

где \mathcal{E} – инсектицидная активность вещества (%); C – число живых насекомых после обработки; B – число живых насекомых до обработки.

Биологическую эффективность с учетом смертности в контроле рассчитывали по формуле (2):

$$\mathcal{E} = \frac{C_0 - C_k}{100 - C_k} \times 100, \quad (2)$$

где \mathcal{E} – биологическая эффективность с учетом смертности в контроле (%); C_0 – смертность

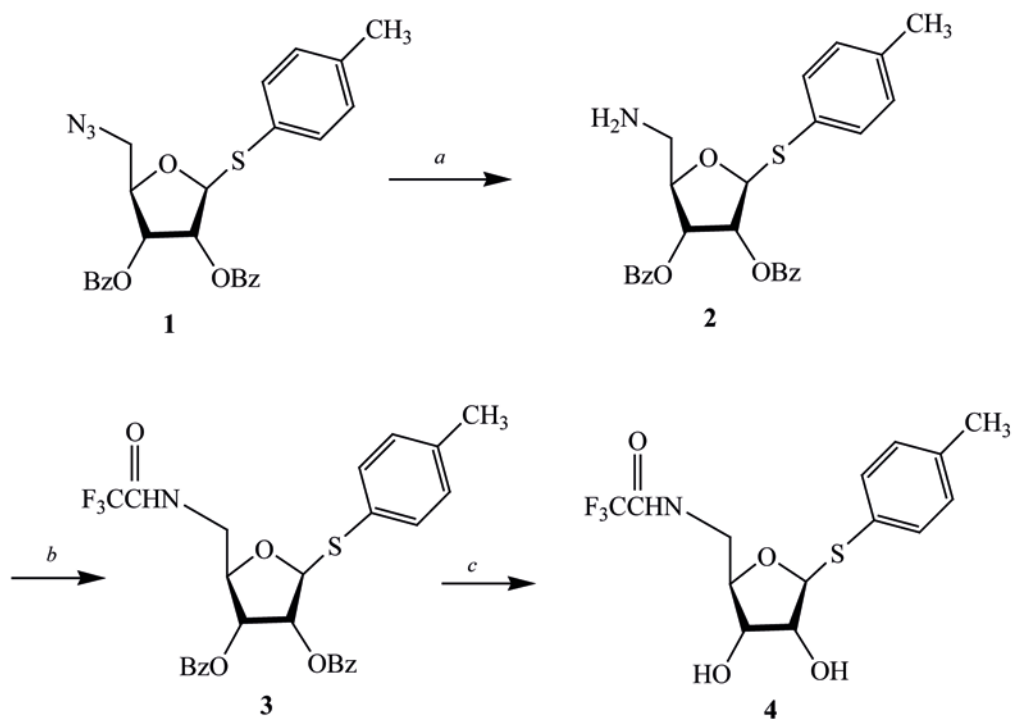
тест-объектов в опыте (%); C_K – смертность тест-объектов в контроле (%).

Определение острой токсичности. Острую токсичность (LD_{50}) соединения **4** изучали на беспородных белых мышах-самцах массой 18–20 г, которые содержались на стандартном рационе питания в условиях естественного освещения помещения при комнатной температуре. Группы животных были составлены из 10 особей, продолжительность наблюдений 5 суток. Соединения разбавляли 0.5% водным раствором карбоксиметилцеллюлозы и в виде суспензии испытывали при внутривентральном введении. По результатам испытаний рассчитывали LD_{50} соединения **4** методом Кербера [33, 34]. Фармакологические эксперименты проведены в полном соответствии с Европейской конвенцией по защите позвоночных

животных, используемых для экспериментальных или других научных целей (ЕТС № 123, Страсбург, 18.03.1986 г.) [35].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходного соединения использовали *n*-метилфенил-[5-деокси-5-азидо-(2,3-ди-*O*-бензоил)]-1-тио- β -D-рибофуранозид (соединение **1**), которое получали по методу, описанному в работах [36, 37] (схема 1). Для получения первичной аминогруппы в положении 5 соединения **1** применяли синтетический метод Штаудингера с использованием триметилфосфина (PMe_3) в слабой щелочной среде (0.05 М NaOH) в смеси растворителей тетрагидрофуран-вода (ТГФ- H_2O , 3:1) [38–40]. Реакцию соединения **2**, содержащего первичную аминогруппу в положении 5, с ангидридом трифторуксусной кислоты проводили в безводном пи-



a: PMe_3 , NaOH (0.05 М), ТГФ- H_2O (3:1), 0°C; *b*: ангидрид трифторуксусной кислоты, C_5H_5N , ДМАП (кат.), 0–20°C; *c*: $MeNH_2$ (8 Н EtOH), 0°C.



Схема. Получение фторорганического производного β -D-рибофуранозида **4**.

ридине (C_5H_5N) в присутствии каталитического количества диметиламинопиридина (ДМАП), в результате которой получили соответствующий амид **3**. Удаление бензоатных групп проводили в мягких условиях, и с этой целью соединение **3** обрабатывали метиламином (8 Н раствор $MeNH_2$ в безводном этаноле EtOH) при $0^\circ C$ в течение 3 ч, в результате чего получали соединение **4**.

Структура полученных производных 1-тио- β -D-рибофуранозидов **2–4** подтверждена с помощью методов ЯМР (1H , ^{13}C и ^{19}F). В спектрах ЯМР 1H синтезированных соединений протоны у аномерного атома углерода резонируют дуплетными сигналами в области 5.94–6.05 м.д., а константа спин-спинового расщепления $J_{1,2}$ варьировалась в области 2.5–2.7 Гц, что подтверждает β -конфигурацию полученных моносахаридов [41, 42] и соответствует параметрам спектров ЯМР 1H различных функционально-замещенных производных рибозы, полученных нами ранее [43–45]. Сигналы протонов фенильного кольца, имеющего заместители в *para*-положении (S-толильный фрагмент), образуют систему двух пар химически эквивалентных, но магнитно неэквивалентных ядер ABA^1B^1 и представлены двумя дублетными сигналами в области 6.69–7.19 м.д. с константой спин-спинового расщепления J_{HH} равной 8.2 Гц, что согласуется с аналогичными параметрами спектров ЯМР, опубликованными в работах [46, 47].

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **3** и **4** присутствуют сигналы атомов углерода группы CF_3 в области 125.57–125.62 м.д., что соответствует литературным данным при условии, что CF_3 -группа сопряжена с кето-группой $C=O$ [48–50].

Химические сдвиги δ_F синтезированных фторпроизводных 1-тио- β -D-рибофуранозидов **3** и **4** представлены синглетными сигналами и составляли 9.57 и 9.65 м.д., соответственно, что характерно для N-трифторацильных производных органических соединений, относящихся к различным классам [51–53]. В ИК-спектрах соединений **3** и **4** обнаружены интенсивные полосы поглощения в области 1335–1340 и 3405–3425 cm^{-1} , характерные для групп CF_3 и N–H, соответственно [54].

n-Метилфенил-[(5-деокси-5-амино-(2,3-ди-O-бензоил)]-1-тио- β -D-рибофуранозид (2). К раствору 5.0 г (0.01 моль) соединения **1** в 60 мл смеси растворителей ТГФ– H_2O (3:1) добави-

ли 12 мл 0.05 М NaOH при $0^\circ C$, реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин, а затем добавили 12.7 мл триметилфосфина (PMe_3 1М раствор в ТГФ). Реакцию проводили при $0^\circ C$ в течение 1.5 ч, контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ в системе хлороформ–метанол–метиламин (8 Н раствор $MeNH_2$ в EtOH), 80:17:3. По окончании реакции концентрировали реакционный раствор при пониженном давлении, полученную маслянистую жидкость желтого цвета очищали на колонке с силикагелем с использованием следующей схемы элюентов: ТГФ, этилацетат, этилацетат–метанол (в соотношении 1:1), метанол, метанол–метиламин (8 Н раствор $MeNH_2$ в EtOH) (в соотношении 19:1). Элюаты, содержащие целевой продукт, объединяли и концентрировали при пониженном давлении, остаток сушили в вакууме при $20^\circ C$ в течение 5 ч. Полученный аморфный порошок растворяли в воде, полученный раствор охлаждали до $0^\circ C$ и с помощью катионита Dowex 50W \times 8 (H^+ -форма, 50–100 мкм) доводили pH раствора до 7.0, который фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Получали соединение **2** в виде аморфного некристаллизующегося порошка желтого цвета, который разлагается при нагревании. Выход 79 %, R_f 0.49 (хлороформ–метанол–метиламин (8 Н раствор $MeNH_2$ в EtOH), 80:17:3. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.82–1.85 м (2H, NH_2), 2.33 с (3H, $\underline{CH}_3-C_6H_4S$), 3.57 д.д (1H, H-5a, $J_{4,5a} = 4.5$ Гц, $J_{5a,5b} = 9.5$ Гц), 4.15 д.д (1H, H-5b, $J_{4,5b} = 5.2$ Гц, $J_{5b,5a} = 9.5$ Гц), 4.41 д.д.д (1H, H-4, $J_{4,3} = 5.5$ Гц, $J_{4,5a} = 4.5$ Гц, $J_{4,5b} = 5.2$ Гц), 5.09 т (1H, H-2, $J_{2,3} = 5.0$ Гц), 5.36 т (1H, H-3, $J_{3,4} = 5.5$ Гц), 5.94 д (1H, H-1, $J_{1,2} = 2.5$ Гц), 6.78 д (2H, $J = 8.2$ Гц, $\underline{CH}_3-C_6H_4S$), 7.12 д (2H, $J = 8.2$ Гц, $\underline{CH}_3-C_6H_4S$), 7.33–8.17 м (10 H, $\underline{C}_6H_5C(O)$ – протоны бензоатных групп). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м.д.: 21.17 ($\underline{CH}_3-C_6H_4S$), 54.39 (C-5), 72.26 (C-3), 75.18 (C-2), 82.04 (C-4), 90.63 (C-1), 128.49 (фенильные атомы углерода), 128.85 (фенильные атомы углерода), 129.12 (фенильные атомы углерода), 129.64 (фенильные атомы углерода), 130.26 (фенильные атомы углерода), 131.40 (фенильные атомы углерода), 164.87 [$\underline{C}_6H_5C(O)$], 165.36 [$\underline{C}_6H_5C(O)$]. Масс-спектр (MALDI TOF), m/z : 463.17 [M] $^+$ (вычислено для $C_{26}H_{25}NO_5S$: 463.15).

n-Метилфенил-[(5-деокси-5-N-трифторацетил-(2,3-ди-O-бензоил)]-1-тио- β -D-рибофуранозид (3). К раствору 5.0 г (0.011 моль) соединения

2 в 50 мл безводного пиридина добавили 2.26 г (0.011 моля) ангидрида трифторуксусной кислоты и каталитическое количество ДМАП при 0°C в атмосфере аргона. Реакцию проводили при 0°C в течение 1 ч, а затем ещё 3 ч при 20°C. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ в системах: 1) хлороформ–метанол–метиламин (8 Н раствор MeNH₂ в EtOH), 80:17:3; 2) хлороформ–метанол, 9:1. По окончании реакции реакционную смесь охладили до 0°C, добавили этилацетат, органическую фазу обрабатывали 5% раствором серной кислоты, концентрированными растворами бикарбоната натрия и хлорида натрия. После этого органическую фазу сушили безводным сульфатом магния и концентрировали при пониженном давлении, полученный аморфный порошок очищали на колонке с силикагелем, используя элюент хлороформ–метанол, 5:1. Элюаты, содержащие целевой продукт, объединяли и концентрировали при пониженном давлении, остаток сушили в вакууме при 20°C в течение 5 ч. Перекристаллизовывали высушенное соединение **3** из смеси дихлорометан–метанол, 3:1 и получали соединение **3** в виде мелких кристаллов светло-желтого цвета. Выход 82%, т. пл. 127–128°C (дихлорометан–метанол, 3:1), *R_f* 0.57 (хлороформ–метанол, 9:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.19 шс (1H, NH). 2.37 с (3H, CH₃–C₆H₄S), 3.54 д.д (1H, H-5a, *J*_{4,5a} = 4.5 Гц, *J*_{5a,5b} = 9.5 Гц), 4.11 д.д (1H, H-5b, *J*_{4,5b} = 5.2 Гц, *J*_{5b,5a} = 9.5 Гц), 4.39 д.д.д (1H, H-4, *J*_{4,3} = 5.5 Гц, *J*_{4,5a} = 4.5 Гц, *J*_{4,5b} = 5.2 Гц), 5.12 т (1H, H-2, *J*_{2,3} = 5.0 Гц), 5.38 т (1H, H-3, *J*_{3,4} = 5.5 Гц), 6.02 д (1H, H-1, *J*_{1,2} = 2.7 Гц), 6.81 д (2H, *J* = 8.2 Гц, CH₃–C₆H₄S), 7.15 д (2H, *J* = 8.2 Гц, CH₃–C₆H₄S), 7.30–8.13 м (10 H, C₆H₅C(O) – протоны бензоатных групп). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м.д.: 21.20 (CH₃–C₆H₄S), 54.42 (C-5), 72.33 (C-3), 75.26 (C-2), 82.28 (C-4), 90.57 (C-1), 125.57 (CF₃), 130.61 (фенильные атомы углерода), 132.93 (фенильные атомы углерода), 133.24 (фенильные атомы углерода), 134.95 (фенильные атомы углерода), 136.44 (фенильные атомы углерода), 137.60 (фенильные атомы углерода), 163.99 [C₆H₅C(O)], 166.05 [(C₆H₅C(O)], 169.27 [CF₃C(O)NH]. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ_F 9.57 м.д. Масс-спектр (MALDI TOF), *m/z*: 573.17 [M]⁺ (вычислено для C₂₉H₂₆F₃NO₆S: 573.14).

***n*-Метилфенил-[(5-деокси-5-*N*-трифторацетил-(2,3-дигидрокси)]-1-тио-β-D-рибофуранозид (**4**). 2.0 г соединения **3** растворяли в 10 мл без-**

водного этанола, полученный раствор охлаждали до 0°C и добавляли 30 мл метиламина (8 Н раствор MeNH₂ в безводном EtOH). Реакцию проводили при 0°C в течение 3 ч при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона. Контроль за ходом реакции проводили с помощью ТСХ в системе хлороформ–метанол, 9:1. По окончании реакции концентрировали реакционный раствор при пониженном давлении, полученный аморфный порошок очищали на колонке с силикагелем, используя элюент хлороформ–метанол–метиламин (8 Н раствор MeNH₂ в EtOH), 90:9:1. Элюаты, содержащие целевой продукт, объединяли и концентрировали при пониженном давлении, остаток сушили в вакууме при 20°C в течение 5 ч. Получали соединение **4** в виде аморфного некристаллизующегося порошка светло-желтого цвета, который разлагается при нагревании. Выход 75%, *R_f* 0.33 (хлороформ–метанол, 9:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.14 ш.с (1H, NH), 2.35 с (3H, CH₃–C₆H₄S), 3.55 д.д (1H, H-5a, *J*_{4,5a} = 4.5 Гц, *J*_{5a,5b} = 9.5 Гц), 4.13 д.д (1H, H-5b, *J*_{4,5b} = 5.2 Гц, *J*_{5b,5a} = 9.5 Гц), 4.41 д.д.д (1H, H-4, *J*_{4,3} = 5.5 Гц, *J*_{4,5a} = 4.5 Гц, *J*_{4,5b} = 5.2 Гц), 5.10 т (1H, H-2, *J*_{2,3} = 5.0 Гц), 5.40 т (1H, H-3, *J*_{3,4} = 5.5 Гц), 6.05 д (1H, H-1, *J*_{1,2} = 2.7 Гц), 6.79 д (2H, *J* = 8.2 Гц, CH₃–C₆H₄S), 7.13 д (2H, *J* = 8.2 Гц, CH₃–C₆H₄S). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м.д.: 21.29 (CH₃–C₆H₄S), 54.48 (C-5), 72.36 (C-3), 75.29 (C-2), 82.33 (C-4), 90.61 (C-1), 125.62 (CF₃), 131.79 (фенильные атомы углерода), 133.05 (фенильные атомы углерода), 134.27 (фенильные атомы углерода), 170.19 [CF₃C(O)NH]. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ_F 9.65 м.д. Масс-спектр (MALDI TOF), *m/z*: 365.11 [M]⁺ (вычислено для C₁₅H₁₈F₃NO₄S: 365.09).

Фармакологическими исследованиями было показано, что острая токсичность LD₅₀ фторорганического производного β-D-рибофуранозида **4** составляет 1215 мг/кг (белые мыши, внутрибрюшинно), что позволяет его отнести к малотоксичным соединениям [21, 55, 56].

Известно, что при оценке токсичности препарата учитываются не только уровень острой токсичности (LD₅₀), но и его стойкость, разнообразные условия попадания в организм, возможные превращения в другие соединения в процессе обмена, а также принимаются во внимание и физико-химические свойства, такие как смачиваемость, удерживаемость на поверхности, размер и форма ча-

стиц, упругость паров действующего начала и др. [57–59]. Таким образом, требования к разработке новых пестицидов в настоящее время ориентированы на поиск высокоэффективных, малотоксичных, легко деградируемых в почве и экологически безопасных соединений.

Как уже было отмечено выше, фторорганические соединения проявляют высокую инсектицидную активность, и поиск новых экологически безопасных инсектицидных препаратов, содержащих фторорганические группы, продолжается [14–20]. Известно, что фторорганические инсектициды широко используются в сельском хозяйстве для защиты растений от различных насекомых и, в частности, от вредных членистоногих [1–9].

Следует подчеркнуть, что контролирование численности вредных членистоногих, главным образом, опасной группы сосущих, таких как оранжерейная белокрылка, тли, трипсы, обыкновенный паутинный клещ, листоблошки и др., наносящих огромный ущерб сельскому хозяйству, является сложной актуальной задачей [60–62]. Это обусловлено их значительной вредоносностью, связанной с высоким потенциалом размножения и широкой полифагией [63–65]. В связи с биологическими особенностями сосущих членистоногих вредителей, для успешной борьбы с ними необходимы эффективные препараты контактного действия, быстро проникающие через кутикулу.

В качестве тест-объекта при анализе инсектицидной активности использовали виковую тлю *Megoura viciae* Buckt. Полученные результаты показали, что гибель виковой тли через 2, 4 и 24 ч после обработки 0.5% раствором соединения **4** составляла, соответственно, 56.7%, 60.0% и 96.7%. При этом гибель виковой тли в контроле с водой через 24 ч составила 3.3%, а в контроле с неолоном гибель вредителя составила 10.0%. Биологическая эффективность обработки виковой тли с учетом гибели в контроле через 24 ч составила 96.3%.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволили выявить высокую инсектицидную активность нового фторорганического производного β -D-рибофуранозида **4**, что в совокупности с низкой токсичностью делает это соединение весьма перспективным для создания на его основе эффективных препаратов для борьбы с вредны-

ми членистоногими, наносящими огромный вред сельскохозяйственным растениям.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Theodoridis, G., In Book: *Advances in Fluorine Science, Issue Fluorine and Environmental: Agrichemicals, Archaeology, Green Chemistry and Water*; Tressaud, A., Ed., 1st Ed., New York: Elsevier Science, 2006, vol. 2, p. 121. [https://doi.org/10.1016/S2872-0358\(06\)02004-5](https://doi.org/10.1016/S2872-0358(06)02004-5)
2. Murphy, M.B., Loi, E.I.H., Kwok, K.Y., Lam, P.K.S., In Book: *Topics in Current Chemistry, Issue Fluorine Chemistry*, Horvath, I.T., Ed., Berlin-Heidelberg: Springer, 2012, vol. 308, p. 339. https://doi.org/10.1007/128_2011_273
3. Ogawa, Y., Tokunaga, E., Kobayashi, O., Hirai, K., Shibata, N., *iScience*, 2020, vol. 23, no. 9, p. 101467. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101467>
4. Joshi, K.C., Tholia, M.K., *Pesticide Science*, 1973, vol. 4, no. 5, p. 701. <https://doi.org/10.1002/ps.2780040511>
5. Knowles, C.O., *Environmental Health Perspectives*, 1976, vol. 14, p. 93. <https://doi.org/10.1289/ehp.761493>
6. Yu, S.J., *The Toxicology and Biochemistry of Insecticides*, 2nd ed., Boca Raton (FL, USA): CRC Press - Taylor & Francis Group, 2014, 358 P.
7. Cartwright, D., In Book: *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*, Banks, R.E., Smart, B.E., Tatlow, J.C., Eds., New York: Springer Science + Business Media, 1994, p. 237.
8. Lang, R.W., In Book: *ACS Monograph, Issue Chemistry of Organic Fluorine Compounds II*, Hudlicky, M., Pavlath, A.E., Eds., Washington: Publisher American Chemical Society, 1995, vol. 187, p. 1143.
9. Hiyama, T., Yamamoto, H., In Book: *Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications*, Ed., Hiyama, T., Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2000, p. 137.
10. Maienfisch, P., Hall, R.G., *Chimia*, 2004, vol. 58, no. 3, p. 93. <https://doi.org/10.2533/000942904777678091>
11. Dolbier, W.R., *J. Fluorine Chem.*, 2005, vol. 126, no. 2, p. 157. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2004.09.033>
12. Murphy, C.D., *Biotechnol. Lett.*, 2010, vol. 32, no. 3, p. 351. <https://doi.org/10.1007/s105529-009-0174-3>
13. Fuge, R., *Appl. Geochem.*, 2019, vol. 100, p. 393. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.016>
14. Uner, N., Oruc, E., Sevgiler, Y., *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 2005, vol. 20, no. 1, p. 99. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2004.11.006>

15. Uner, N., Oruc, E., Sevgiler, Y., *Drug and Chem. Technol.*, 2006, vol. 29, no. 2, p. 157. <https://doi.org/10.1080/01480540600561403>
16. Yuk, J., Simpson, M.J., Simpson, A.J., *Environ. Chem.*, 2011, vol. 8, no. 3, p. 281. <https://doi.org/10.1071/EN11033>
17. Li, Y., Yang, N., Wei, X., Ling, Y., Yang, X., Wang, Q., *J. Insect Science (Madison, WI, USA)*, 2014, vol. 14, p. 104/1. <https://doi.org/10.1093/jis/14.1.104>
18. Park, W., Lim, W., Park, S., Whang, K.-Y., Song, G., *Environ. Pollution (Oxford, UK)*, 2020, vol. 257, p. 113480. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113480>
19. Martins, F.A., Dare, J.K., Freitas, M.P., *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 2020, vol. 199, p. 110679. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110679>
20. Pazenok, S., Leroux, F.R., In Book: *Frontiers of Organofluorine Chemistry*, Ojima, I, Ed., Singapore (Singapore): World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2020, p. 695. https://doi.org/10.1142/9781786347336_0016
21. *The Pesticide Manual*, J.A. Turner, J.A., Ed., 18th Ed., Hampshire (UK): BCPC (British Crop Production Council), 2018, 1408 p.
22. Belakhov, V.V., Garabadzhiu, A.V., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 13, pp. 3002-3007. <https://doi.org/10.1134/S1070363216130120>
23. Belakhov, V.V., Garabadzhiu, A.V., Boikova, I.V., Novikova, I.I., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 13, p. 3151. <https://doi.org/10.1134/S1070363217130072>
24. Belakhov, V.V., Garabadzhiu, A.V., Boikova, I.V., Antonova, I.A., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, no. 3, p. 456. <https://doi.org/10.1134/S1070363217031448>
25. Belakhov, V.V., Boikova, I.V., Krasnobaeva, I.L., Kolodyaznaya, V.A., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, no. 7, p. 1249. <https://doi.org/10.1134/S1070363220070129>
26. Belakhov, V.V., Boikova, I.V., Kolodyaznaya, V.A., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, no. 10, p. 1845. <https://doi.org/10.1134/S1070363220100060>
27. Armarego, W.L.F., Chai, C.L.L., *Purification of Laboratory Chemicals*, Oxford: Butterworth-Heinemann Press, 2012, 1024 P.
28. Mobius, D., Miller, R., Fainerman, V.B., *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*, 1st Ed., Amsterdam: Elsevier Science, vol. 13, 2001, 678 P.
29. Неонолы. ТУ 2483-077-05766801-98.
30. Старостина, В.К., Курбатова, Е.А., Погорелова, З.П., Пат. РФ 2160311 (2000), *Бюлл. "Изобретения. Полезные модели"*, № 2, 2001.
31. Бадаева, Н.В., Пат. РФ 2314691 (2008), *Бюлл. "Изобретения. Полезные модели"*, № 5, 2008.
32. *Методы определения эффективности инсектицидов, акарицидов, регуляторов развития и репеллентов, используемых в медицинской дезинсекции.* Информационная система МЕГАНОРМ. Режим доступа: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293852/4293852303.htm> (дата обращения: 27.05.2021).
33. Ашмарин, И.П., Воробьев, А.А., *Статистические методы в микробиологических исследованиях*, Ленинград: Медгиз, 1962, 180 С.
34. Бельский, М.Л., *Элементы количественной оценки фармакологического эффекта*, 2-е изд., Ленинград: Медгиз, 1963, 146 С.
35. *European Convention for the Protection of Vertebrate Animals Used for Experimental and Other Scientific Purposes*, European Treaty Series, no. 123, 18.03.1986, Strasbourg (France): Publisher Council of Europe, 1986, 11 P.
36. Fridman, M., Belakhov, V., Lee, L.V., Liang, F.-S., Wong, C.-H., Baasov, T., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, vol. 44, no. 3, p. 447. <https://doi.org/10.1002/anie.200462003>
37. Nudelman, I., Rebibo-Sabbah, A., Shallom-Shezifi, D., Hainrichson, M., Stahl, I., Ben-Yosef, T., Baasov T., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2006, vol. 16, no. 24, p. 6310. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2006.09.013>
38. van Berkel S.S., van Eldijk, M.B., van Hest, J.C.M., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, vol. 50, no. 38, p. 8806. <https://doi.org/10.1002/anie.201008102>
39. Liu, S., Edgar, K.J., *Biomacromolecules*, 2015, vol. 16, no. 9, p. 2556. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00855>
40. Morodo, R., Bianchi, P., Monbaliu, J.-C.M. *Eur. J. Org. Chem.*, 2020, no. 33, p. 5236. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202000430>
41. Bubb, W.A., *Concepts in Magnetic Resonance*, Part A, 2003, vol. 19A, no. 1, pp. 1-19. <https://doi.org/10.1002/cmr.a.10080>
42. Duus, J.O., Gotfredsen, C.H., Bock, K., *Chem. Rev.*, 2000, vol. 10, no. 12, p. 4589. <https://doi.org/10.1021/cr990302n>
43. Fridman, M., Belakhov, V., Yaron, S., Baasov, T., *Org. Lett.*, 2003, vol. 5, no. 20, p. 3575. <https://doi.org/10.1021/ol035213i>
44. Hainrichson, M., Pokrovskaya, V., Shallom-Shezifi, D., Fridman, M., Belakhov, V., Shachar, D., Yaron, S., Baasov, T., *Bioorg. Med. Chem.*, 2005, vol. 13, no. 20, p. 5797. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2005.05.058>
45. Kandasamy, J., Atia-Glikin, D., Belakhov, V., Baasov, T., *Med. Chem. Commun.*, 2011, vol. 2, no. 3, p. 165. <https://doi.org/10.1039/c0md00195c>
46. Эмсли, Д., Финей, Д., Сатклиф, Л., *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения*, Москва: Мир, 1968, Т. 1, 630 С.

47. Леви, Г., Нельсон, Г., *Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков*, Москва: Мир, 1975, 295 С.
48. Berger, S., In Book: *NMR: Basic Principles and Progress*, Diehl, P., Fluck, E., Gunther, H., Kosfeld, R., Seelig, J., Eds., Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1990, p. 1.
49. Marival-Hodebar, L., Tordeux, M., Wakselman, C., *Magn. Reson. Chem.*, 1999, vol. 37, no. 8, p. 579. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-458X\(199908\)37:8<1;579::AID-MRC497>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-458X(199908)37:8<1;579::AID-MRC497>3.0.CO;2-X)
50. Gimenez, D., Phelan, A., Murphy, A., Murphy, C.O., Cobb, S.L., *Beilstein J. Org. Chem.*, 2021, vol. 17, p. 293. <https://doi.org/10.3762/bjoc.17.28>
51. Ионин, Б.И., Ершов, Б.А., Кольцов, А.М., *ЯМР-спектроскопия в органической химии*, Ленинград: Химия, 1983, с. 42.
52. Jameson, C.J., In Book: *Multinuclear NMR*, Mason, J., Ed., New York: Plenum Press, 1987, chapt. 16, p. 437.
53. Vovey, F.A., Jelinski, L., Mirau, P.A., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2nd Ed., 1988, San Diego (CA, USA), chapt. 9, p. 437.
54. Гордон, А., Форд, Р., *Спутник химика*, Москва: Мир, 1976, с. 212.
55. Мельников, Н.Н., *Пестициды. Химия, технология и применение*, Москва: Химия, 1987, с. 399.
56. Мельников, Н.Н., Новожилов, К.В., Белан, С.Р. *Пестициды и регуляторы роста растений*, Москва: Химия, 1995, с. 323.
57. Lopez, O., Fernandez, J.G., Gil, M.V., In Book: *RSC Green Chemistry Series*, Lopez, O., Fernandez, J.G., Eds., London: Royal Society of Chemistry, 2012, vol. 11, Issue Green Trends in Insect Control, chapt. 2, p. 53. <https://doi.org/10.1039/9781849732901-00053>
58. Ulrich, E.M., Morrison, C.N., Goldsmith, M.R., Foreman, W.T., In Book: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Whitacre, D.M., Ed., New York: Springer-Verlag, 2012, vol. 217, p. 1. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2329-4_1
59. Storm, J.E., In Book: *Patty's Toxicology*, Bingham, E., Cohns, B., Eds. Hoboken (NJ, USA): John Wiley & Sons, Inc., 2012, vol. 4, p. 1077. <https://doi.org/10.1002/0471435139.tox095.pub2>
60. Oerke, E.-C., *J. Agricultural Science*, 2006, vol. 144, no. 1, p. 31. <https://doi.org/10.1017/S0021859605005708>
61. Sanchez-Bayo, F., Wyckhuys, A.G. *Biological Conservation*, 2019, vol. 232, p. 8. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2019.01.020>
62. Russo, D., Bosso, L., Ancilloto, L., *Agriculture, Ecosystem & Environment*, 2018, vol. 266, p. 31. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2018.07.024>
63. Zehnder, G., Gurr, G.M., Kuhne, S., Wade, M.R., Wratten, S.D., Wyss E., *Annual Reviews of Entomology*, 2007, vol. 52, p. 57. <https://doi.org/10.1146/annurev.ento.52.110405.091337>
64. Mitchell, M.G.E., Bennett, E.M., Gonzalez, A., *Agriculture, Ecosystem & Environment*, 2014, vol. 192, p. 144. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.04.015>
65. Culliney, T., In Book: *Integrated Pest Management*, Pimentel, D., Pershin, R., Eds., 2014, vol. 3, Dordrecht (Netherlands): Springer, p. 201. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7796-5>

Preparation and Insecticidal Activity of the First Organofluorine Insecticide Based on β -D-Ribofuranoside Monosaccharide

V. V. Belakhov^{a,*}, I. V. Boikova^b, I. L. Krasnobaeva^b, and V. A. Kolodyaznaya^c

^aSchulich Faculty of Chemistry, Technion – Israel Institute of Technology, Haifa 3200008 Israel

*e-mail: chvalery@technion.ac.il

^bMicrobiological Plant Protection Laboratory, All-Russian Institute of Plant Protection, St. Petersburg, 196608 Russia

^cDepartment of Biotechnology, Saint-Petersburg State Chemical-Pharmaceutical University, St. Petersburg, 197376 Russia

Abstract—The method of synthesis of organofluorine derivative of β -D-ribofuranoside has been developed. Biological tests showed that prepared compound possessed high insecticidal activity and had low toxicity.

Keywords: organofluorine insecticides, monosaccharides, ribose, insecticidal activity, toxicity



Экологическая химия 2021, 30(5); 241–251.

ИЗУЧЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ СПАВ-СОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С РАСТИТЕЛЬНЫМИ ГИДРОБИОНТАМИ В УСЛОВИЯХ ЛАБОРАТОРНЫХ БИОСИСТЕМ

В. А. Поклонов^{а*}, В. В. Глебов^б, Д. А. Аскарлова^в, В. В. Ерофеева^в, Е. В. Аникина^в

^а *Международный независимый эколого-политологический университет,
Варшавское ш. 23, Москва, 117105 Россия*

^б *Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева,
ул. Тимирязевская 49, г. Москва, 127550 Россия*

^в *Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая 6, Москва, 117198 Россия
e-mail: warvir@rambler.ru

Поступило в редакцию 24 мая 2021 г

СПАВ (синтетические поверхностно-активные вещества) – важнейший компонент выпускаемых промышленностью коммерческих детергентов (поверхностно-активное вещество). От загрязнений СПАВ страдают организмы, поэтому возникает необходимость получения информации об устойчивости макрофитов к данным загрязняющим веществам. Выявлены новые биологические эффекты воздействия СПАВ в составе СПАВ–содержащих смесевых препаратов (Frosch, Tide) на высшие водные растения *Ceratophyllum demersum*, *Elodea Canadensis*, *Chara fragilis* и *Callitriche palustris*. Детергент Frosch характеризуется как безвредное для окружающей среды моющее средство. В опытах Frosch демонстрировал высокую токсичность по отношению ко всем макрофитам. Полученные результаты могут быть использованы на практике при разработке новых биотехнологий с целью снижения опасности загрязнения водной среды средствами СПАВ в составе синтетических моющих средств (СМС), что входит в число приоритетов современной экологии. Проведенное биотестирование на макрофитах может служить примером для проведения сертификации новых СПАВ веществ. Полученные данные исследования могут быть полезны при подборе организмов для биотестирования загрязняющих веществ (на токсичность).

Ключевые слова: микрокосмы, водные макрофиты, инкубация, синтетические поверхностно-активные вещества, детергент, фитотоксичность, фиторемедиация, фитотехнология, сапробность, пресная вода

ВВЕДЕНИЕ

Макрофиты являются важными компонентами экосистем, участвующими в очищении воды и поддержании ее качества, что особенно важно в условиях загрязнения водоемов и водотоков [1].

Одним из классов загрязняющих веществ являются поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) – важнейший компонент выпускаемых промышленностью коммерческих детергентов и моющих средств. Свидетельством недостаточной изученности СПАВ и сравнительно небольшого внимания к ним является и тот факт, что число публикаций об экологической опасности и биологи-

ческих эффектах этих веществ значительно ниже, чем для других групп загрязняющих веществ – например, для более подробно изученных пестицидов [2].

В данной статье приводятся несколько примеров о токсичности поверхностно-активных веществ в составе моющих смесей при воздействии на различные виды организмов.

Например, скорость фильтрации воды моллюсками (*Mytilus edulis*, *Mytilus galloprovincialis*, *Crassostrea gigas*) практически полностью останавливалась (через полчаса после начала взаимодействия) при воздействии додецилсульфата натрия (АПАВ) в концентрации 5 мг/л. Синтетическое моющее средство “Лотос” подавляло сукцинатоксидазу и цитохромоксидазу в тканях жабр голяна из озера Байкал [2].

Моющие средства пагубно влияют и на рыб, в частности на их рост и выживаемость [3].

При воздействии препарата “Кристалл” на *Gymnodinium kovalevskii* 100% потеря подвижности происходит при концентрации 140 мг/л, что свидетельствует о довольно высокой устойчивости клеток этого вида. Показано стимулирование роста морского фитопланктона (*Dunaliella tertiolecta*, *Platymonas sp.*) при концентрации ПАВ – содержащих препаратов 1–10 мг/л [4].

При содержании синтетического моющего средства “Кристалл” 0.5 мг/мл рост *Euglena gracilis* полностью прекращался. При концентрации 0.01 мг/мл наблюдали некоторое отставание численности клеток по сравнению с контролем. При воздействии синтетического моющего средства “Кристалл” на *Euglena gracilis* в концентрации 0.02 мг/мл наблюдали слабый ингибирующий эффект. При концентрации 0.3 мг/мл рост Эвглен прекращался в течение 65 часов [2].

Поверхностно-активные вещества действуют и на людей. Удаление липидов рогового слоя кожи ПАВ-ми в составе моющих средств ускоряет трансэпидермальную потерю воды и нарушает барьерную функцию эпидермиса, что обостряет, либо вызывает атопический дерматит (у склонных к этой болезни людей) [5].

СПАВ – содержащие препараты имеют в своем составе АПАВ (анионные поверхностно – активные вещества), НПАВ (неионогенные поверхност-

но – активные вещества), как самые распространенные СПАВ. Во многих детергентах имеются катионогенные поверхностно - активные вещества (КПАВ) и амфотерные ПАВ. Изучалась токсичность некоторых КПАВ для рыб и беспозвоночных. ЛК₅₀ (48–96 ч) для рыб составляет 0.6–2.6 мг/л, для *Daphnia magna* 0.16–1.7 мг/л (48 ч), для личинок *Chironomus riparius* 14.6 мг/л (48 ч) [2].

Поверхностно-активные вещества (АПАВ и КПАВ) накапливающиеся в донных отложениях не разлагались в течение 24 лет. Донные отложения собирались в заливе Ямайка каждые 12 лет. Этот залив сильно загрязнен сточными водами Нью-Йорка [6]. Это свидетельствует о высокой стойкости этого класса веществ в определенных условиях.

Изучено действие детергента Losk automat intensive в концентрациях 0.025 г/л, 0.1 г/л, 0.4 г/л на макрофит (*Ceratophyllum demersum L.*). Добавки делались раз в неделю в течение 8 недель. В концентрации 0.025 г/л фитотоксичности не наблюдалось. В остальных концентрациях высшее водное растение погибло [7]. Были проведены исследования в которых показано, что Роголистник (*C. demersum*) имеет способность поглощать и накапливать СПАВ в больших количествах [8].

СПАВ – вещества, биологические эффекты которых изучались многими авторами, но были охарактеризованы недостаточно для четких выводов о степени их опасности. Свидетельством недостаточной изученности СПАВ и сравнительно небольшого внимания к ним является и тот факт, что число публикаций об экологической опасности и биологических эффектах этих веществ значительно ниже, чем для других групп загрязняющих веществ – например, для более подробно изученных пестицидов и биоцидов [2].

Эффективность очистки вод от НПАВ на сооружениях механической и биологической очистки мала. Около 60% НПАВ, которые поступают с загрязненными водами на такие сооружения, проходят их насквозь и выходят в окружающую среду с так называемыми очищенными водами, причем около 85% этих веществ могут несколько трансформироваться, что затрудняет их количественный анализ загрязнения среды НПАВ. В одной работе исследовался детергент (с тремя видами ПАВ в своем

составе), который оказывал токсичное воздействие на высшие водные растения [9]. На основе работ по изучению воздействия СПАВ-содержащих смесевых препаратов, выявления и сопоставления толерантности организмов различных таксонов предложено использовать покрытосеменные растения для исследований средоулучшающих фитотехнологий (фиторемедиация) [2]. Эксперименты показали, что СПАВ-содержащий смесевой препарат Amway (с большой долей НПАВ в своем составе) подавлял проростки *L. sativum* (кресс-салат), *V. radiata* (маш), *P. vulgaris* (фасоль белая) и *L. culinaris* (чечевица) во всех концентрациях [10]. Ранее отмечалось, что НПАВ подавляет рост клеток красной водоросли *Porphyridium purpureum* при концентрации 5–20 мг/л [11].

В других биотестах на выявление токсичности детергентов использовали концентрации от 0.019 до 116.9 мг/л. Чувствительность организмов к детергентам в опыте была показана при помощи ранжирования (от наиболее чувствительной до наименее чувствительной) остракоды > микроводоросли > амфиподы > кладоцеры > рыбы > макрофиты. Было построено ранжирование по токсичности моющих средств (от наиболее токсичных до наименее токсичных) была > средство для мытья посуды > средство для стирки в автомате > средство для стирки вручную. При сравнении чувствительности организмов, обитающих в зонах умеренного климата ($T = 18^{\circ}\text{C}$), с чувствительностью организмов, обитающих в тропических зонах ($T > 25^{\circ}\text{C}$), было доказано, что виды, обитающие в тропиках, более чувствительны к детергентам [12].

Водный раствор жидкого моющего средства Фрош (производитель Werner & Mertz, Германия) в концентрации 0.25 мл/л (и при более высоких концентрациях) ингибировал удлинение проростков высшего растения вида *Lens culinaris*. Впервые установлена фитотоксичность синтетического катионного поверхностно-активного вещества (додецилтриметиламмоний бромида). Это поверхностно-активное вещество ингибирует удлинение проростков в концентрации 4 мг/л. Методы фитотестирования способствовали поиску альтернативных методов изучения токсичности химических веществ и расширили возможности тестирования токсичности без использования животных, что важно с точки зрения требований

биоэтики [13]. В одной из работ по изучению фитотоксичности экотоксикантов использовались высшие растения *Sinapis alba* (Горчица белая) и *Fagopyrum esculentum* (Гречиха посевная). СПАВ-содержащие препараты проявляли ингибирование роста и развития организмов [14].

Поверхностно-активные вещества могут активизировать и усиливать токсичные эффекты других веществ. Известно, что ксенобиотик аминокантрацен незначительно ингибирует развитие проростков (на 20–28%), в то время как ПАВ и ПАВ совместно с аминокантраценом существенно ингибируют это развитие. Изучение экстрактов проростков показало, что в присутствии концентрации 250 мг/л ПАВ (додецилсульфат натрия) аминокантрацен накапливается в проростках в более значительных количествах [15].

Некоторая концентрация ПАВ в речной воде (0.05–0.1 мг/л) достаточна, чтобы активизировать токсичные вещества, адсорбированные на донных осадках. Вода, просачивающаяся в почву, и скопления сточных вод, содержащих тензиды, также могут привести к активации токсичных соединений. Именно в этом видят некоторые авторы серьезную угрозу ПАВ для грунтовых вод [16]. Поверхностно-активные вещества (в составе моющих средств), которые медленно разлагаются в водной среде, ведут к цветению водоемов и размножению нитчатых водорослей [17].

При этом, некоторые авторы не включают СПАВ в список приоритетных загрязняющих веществ и считают, что экологической опасности для водных экосистем они не представляют [18].

При всем многообразии существующих методов в области биотестирования, имеется острая необходимость разработки новых методов биотестирования и совершенствования имеющихся методов, а также ускорения работы по биотестированию синтезированных химических веществ, что обусловлено 10-ю миллионами уникальных химических веществ (по данным каталога the Chemical Abstract Services, 1990 г.). Имеется отставание работ по биотестированию новых веществ от работ по созданию новых химических веществ [2]. Для этого необходимо продолжение изучения и сопоставления фактов о взаимодействии растений (как перспективных тест-организмов) с различными видами ксенобиотиков [1].

Целесообразно проводить биотестирование не только на организменном уровне, но и модельных экосистем [2]. При использовании таких экосистем были выяснены многие вопросы экотоксикологии. Например, при взаимодействии дедецилсульфата натрия с *Potamogeton crispus* L. было обнаружено значение сезонности для устойчивости макрофитов к ПАВ. Весной данный вид растений относительно более устойчив к загрязнению ПАВ, чем осенью [1].

К настоящему времени изучены многие вопросы о влиянии различных веществ на высшие водные растения (включая тяжелые металлы, нефть, фенолы и др.). Есть данные о количественном содержании в тканях растений загрязняющих веществ. Описаны пути формирования качества вод под влиянием высших водных растений. В настоящее время активно разрабатывается вопрос о допустимых объемах выбросов химических веществ.

При этом в научной литературе практически не имеется данных о допустимых нагрузках загрязняющих веществ на высшие водные растения, то есть о допустимой массе загрязняющих веществ, поступающих в систему в интервал времени, отнесенной к единице объема системы и приходящейся на единицу массы высших водных растений (сырого веса).

В связи с этим, возникает необходимость получения информации об устойчивости (толерантности) различных видов водных растений к загрязняющим веществам.

При определении количественной характеристики допустимых нагрузок неизбежно встает вопрос не только о количестве поступающих в водную систему химических веществ, но и том, за какой период времени эти вещества поступают. Это делает необходимым проведение экспериментов по выявлению реакции компонентов водной системы на добавление в воду тех или иных химических веществ в форме нагрузки, распределенной на протяжении определенного периода времени [19].

Цель исследовательской работы заключается в исследовании длительного воздействия детергентов Frosch и Tide (отличающихся по составу ПАВ) на жизнеспособность высших водных растений *Ceratophyllum demersum*, *Chara fragilis*, *Callitriche palustris* и *Elodea canadensis*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводился в пресноводных микрокосмах. Всего было 36 микрокосмов.

В микрокосмах инкубировались побеги высших водных растений *Ceratophyllum demersum* L. (Роголистник темно-зеленый, семейство: Роголистниковые-*Ceratophyllaceae* G.), *Elodea canadensis* M. (Элодея канадская, семейство: Водокрасовые-*Hydrocharitaceae* Mchk.), *Chara fragilis* L. (Хара ломкая, семейство: Харовые-*Characeae* L.), *Callitriche palustris* (Болотник болотный, семейство: подорожниковые – *Plantaginaceae* J.).

До проведения опытов эти виды макрофитов содержались в условиях оранжереи, в ботаническом саду Московского Государственного университета, в больших резервуарах с водой, прошедшей обработку фильтрацией через мембраны.

Frosch ecological. Жидкое СМС (синтетическое моющее средство) для стирки цветного белья. Состав: 5–15% НПАВ, мыло, < 5% АПАВ, фосфонаты, энзимы (протеаза, амилаза), ароматизирующие добавки (лимонен, линалоол, цитронеллол, амил циннамал, гексил циннамал, бензил салицилат, прочие отдушки. Прочие компоненты: соль яблочной кислоты, в незначительных количествах пищевые красители, вещества для защиты цвета.

Произведено: Вернер и Мерц Гмбх, Рейналлея 96, 55120, Майнц/Германия. ГОСТ: е22436.

Frosch ecological характеризуется как безвредное для окружающей среды моющее средство, так как полностью разлагается в почве [20].

Tide альпийская свежесть. Порошковое СМС для стирки белья. Состав: < 5% НПАВ, 5–15% АПАВ, поликарбонилаты, оптические отбеливатели, цеолиты, энзимы, ароматизирующие добавки, отбеливающие вещества на основе кислорода. Произведено: ООО “Проктер энд Гэмбл-Новомосковск”, 301650, г. Новомосковск Тульской области, Комсомольское шоссе 64, Россия. ТУ:2381-066-00204300-97.

Приготовленные исходные водные растворы СМС Frosch и Tide (концентрация 2 мг/мл) добавляли в сосуды с интервалом 7 суток на протяжении 190 суток. Добавляли СМС Frosch: 50 мл в микрокосмы № 1, 2 с побегами *C. demersum*, № 9, 10 с побегами *E. canadensis*, № 17, 18 с побе-

Таблица 1. Состав микрокосмов

| № микрокосма | Название детергента | Добавка детергента, мл | Название растения | Сырой вес, г | Объем ОБВ, мл |
|--------------|---------------------|------------------------|--|--------------|---------------|
| 1 | Frosch | 50 | <i>Ceratophyllum demersum</i> | 20.2 | 1000 |
| 2 | Frosch | 50 | <i>Ceratophyllum demersum</i> | 20.6 | 1000 |
| 3 | Frosch | 100 | <i>Ceratophyllum demersum</i> | 20.5 | 1000 |
| 4 | Frosch | 100 | <i>Ceratophyllum demersum</i> | 19.2 | 1000 |
| 5 | Tide | 50 | <i>Ceratophyllum demersum</i> | 19.7 | 1000 |
| 6 | Tide | 50 | <i>Ceratophyllum demersum</i> | 17.8 | 1000 |
| 7 | Tide | 100 | <i>Ceratophyllum demersum</i> | 19.0 | 1000 |
| 8 | Tide | 100 | <i>Ceratophyllum demersum</i> | 20.5 | 1000 |
| 9 | Frosch | 50 | <i>Elodea canadensis</i> | 24.6 | 1000 |
| 10 | Frosch | 50 | <i>Elodea canadensis</i> | 26.9 | 1000 |
| 11 | Frosch | 100 | <i>Elodea canadensis</i> | 23.6 | 1000 |
| 12 | Frosch | 100 | <i>Elodea canadensis</i> | 22.3 | 1000 |
| 13 | Tide | 50 | <i>Elodea canadensis</i> | 23.7 | 1000 |
| 14 | Tide | 50 | <i>Elodea canadensis</i> | 19.2 | 1000 |
| 15 | Tide | 100 | <i>Elodea canadensis</i> | 21.1 | 1000 |
| 16 | Tide | 100 | <i>Elodea canadensis</i> | 23.9 | 1000 |
| 17 | Frosch | 50 | <i>Chara fragilis</i> | 29.8 | 1000 |
| 18 | Frosch | 50 | <i>Chara fragilis</i> | 25.2 | 1000 |
| 19 | Frosch | 100 | <i>Chara fragilis</i> | 24.7 | 1000 |
| 20 | Frosch | 100 | <i>Chara fragilis</i> | 25.8 | 1000 |
| 21 | Tide | 50 | <i>Chara fragilis</i> | 33.1 | 1000 |
| 22 | Tide | 50 | <i>Chara fragilis</i> | 35.2 | 1000 |
| 23 | Tide | 100 | <i>Chara fragilis</i> | 31.4 | 1000 |
| 24 | Tide | 100 | <i>Chara fragilis</i> | 29.2 | 1000 |
| 25 | Frosch | 50 | <i>Callitriche palustris</i> | 13.8 | 1000 |
| 26 | Frosch | 50 | <i>Callitriche palustris</i> | 15.7 | 1000 |
| 27 | Frosch | 100 | <i>Callitriche palustris</i> | 12.1 | 1000 |
| 28 | Frosch | 100 | <i>Callitriche palustris</i> | 12.5 | 1000 |
| 29 | Tide | 50 | <i>Callitriche palustris</i> | 13.9 | 1000 |
| 30 | Tide | 50 | <i>Callitriche palustris</i> | 15.0 | 1000 |
| 31 | Tide | 100 | <i>Callitriche palustris</i> | 12.7 | 1000 |
| 32 | Tide | 100 | <i>Callitriche palustris</i> | 11.5 | 1000 |
| 33 | Нет детергента | Нет детергента | <i>Ceratophyllum demersum</i> (контроль, без добавления СПАВ) | 16.8 | 1000 |
| 34 | Нет детергента | Нет детергента | <i>Elodea canadensis</i> (контроль, без добавления СПАВ) | 14.5 | 1000 |
| 35 | Нет детергента | Нет детергента | <i>Chara fragilis</i> (контроль, без добавления СПАВ) | 12.9 | 1000 |
| 36 | Нет детергента | Нет детергента | <i>Callitriche palustris</i> (контроль, без добавления СПАВ) | 19.1 | 1000 |

Таблица 2. Воздействие СПАВ-содержащих смесевых препаратов Frosch ecological и Tide альпийская свежесть на *Ceratophyllum demersum*

| Календарное число | Концентрация СМС Frosch | | | |
|-------------------|---|---|---|---|
| | 0.05 г/л | | 0.1 г/л | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 10.09.15 | Нет признаков фитотоксичности | Нет признаков фитотоксичности | Небольшие признаки фитотоксичности: несколько листьев отделилось от стеблей | Нет признаков фитотоксичности |
| 14.09.15 | Без изменений от 10.09.15 | Без изменений от 10.09.15 | 5% листьев отделилось от стеблей | 3% листьев отделилось от стеблей |
| 21.09.15 | 35% бледных побегов, появление нитчатых водорослей | 5% бледных побегов, появление нитчатых водорослей | 35% бурых побегов, появление нитчатых водорослей | 45% бурых побегов, появление нитчатых водорослей |
| 5.10.15 | 35% бледных побегов | 20% бледных побегов | 70% бурых побегов | 75% бурых побегов |
| 20.10.15 | 45% бледных побегов | 25% бледных побегов | 100% бурых побегов, гибель | 90% бурых побегов |
| 23.11.15 | 50% бледных побегов | 25% бледных побегов | – | 100% бурых побегов, гибель |
| 28.12.15 | 70% бледных побегов | 40% бледных побегов | – | – |
| 8.02.16 | 95% бледных побегов | 70% бледных побегов | – | – |
| 16.03.16 | 100% бледных побегов | 90% бледных побегов | – | – |
| Календарное число | Концентрация СМС Tide | | | |
| | 0.05 г/л | | 0.1 мг/л | |
| | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 10.09.15 | Нет признаков фитотоксичности | Нет признаков фитотоксичности | Нет признаков фитотоксичности | Нет признаков фитотоксичности |
| 14.09.15 | 5% бурых побегов | Нет признаков фитотоксичности | 5% бурых побегов | 10% бурых побегов |
| 21.09.15 | Растения побледнели, 30% бурых побегов, появляются нитчатые водоросли | Растения побледнели, 35% бурых побегов, появляются нитчатые водоросли | Растения побледнели, 35% бурых побегов, появляются нитчатые водоросли | Растения побледнели, 40% бурых побегов, появляются нитчатые водоросли |
| 5.10.15 | 35% бурых побегов | 45% бурых побегов | 65% бурых побегов | 70% бурых побегов |
| 12.10.15 | 50% бурых побегов | 50% бурых побегов | 70% бурых побегов | 80% бурых побегов, выпал детрит |
| 20.10.15 | 65% бурых побегов, много детрита на дне | 70% бурых побегов, много детрита на дне | 90% бурых побегов, много детрита на дне | 100% бурых побегов, гибель |
| 23.11.15 | 75% бурых побегов | 80% бурых побегов | 100% бурых побегов, гибель | – |
| 11.01.16 | 90% бурых побегов | 95% бурых побегов | – | – |
| 8.02.16 | 90% бурых побегов | 100% бурых побегов, гибель | – | – |
| 16.03.16 | 90% бурых побегов | Бурый детрит лежит на дне во всех микрокосмах | | |

Таблица 3. Воздействие СПАВ-содержащих смесевых препаратов Frosch ecological и Tide альпийская свежесть на *Elodea canadensis*

| Календарное число | Концентрация СМС Frosch | | | |
|-------------------|---|---|---|--|
| | 0.05 г/л | | 0.1 г/л | |
| | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 10.09.15 | Нет признаков фитотоксичности | Нет признаков фитотоксичности | Небольшие признаки фитотоксичности: несколько листьев отделилось от стеблей | Нет признаков фитотоксичности |
| 14.09.15 | Пена на поверхности воды | Пена на поверхности воды | Пена на поверхности воды | Пена на поверхности воды |
| 21.09.15 | Пена на поверхности воды, 20% бурых побегов | Пена на поверхности воды, 25% бурых побегов | 60% бурых побегов | 75% бурых побегов |
| 29.09.15 | Без изменений | Без изменений | 90% бурых побегов | 100% бурых побегов, гибель |
| 5.10.15 | 20% бледных побегов | 25% бледных побегов | Гибель, множество бурых побегов | – |
| 20.10.15 | 50% бледных побегов | 40% бледных побегов | – | – |
| 23.11.15 | 75% бледных побегов | 70% бледных побегов | – | – |
| 28.12.15 | 75% бледных побегов | 80% бледных побегов | – | – |
| 11.01.16 | 85% бледных побегов | 85% бледных побегов | – | – |
| 18.01.16 | 85% бледных побегов | 55% бледных побегов | – | – |
| 8.02.16 | 90% бледных побегов | 85% бледных побегов | – | – |
| 16.03.16 | 100% бледных побегов, гибель | 90% бледных побегов | – | – |
| Календарное число | Концентрация СМС Tide | | | |
| | 0.05 г/л | | 0.1 мг/л | |
| | 13 | 14 | 15 | 16 |
| 10.09.15 | Нет признаков фитотоксичности | Нет признаков фитотоксичности | Нет признаков фитотоксичности | Нет признаков фитотоксичности |
| 14.09.15 | 5% бурых побегов | 5% бурых побегов | 15% бурых побегов | 10% бурых побегов |
| 21.09.15 | Пена на поверхности воды, 15% бурых побегов | Пена на поверхности воды, 10% | Растения побледнели, 25% бурых побегов, | Растения побледнели, 20% бурых побегов |
| 29.09.15 | 15% бурых побегов | 20% бурых побегов | Гибель, множество бурых побегов | 60% бурых побегов |
| 5.10.15 | 65% бурых побегов | 70% бурых побегов | 100% бурых побегов, гибель | 100% бурых побегов, гибель |
| 23.11.15 | 75% бурых побегов | 80% бурых побегов | – | – |
| 28.12.15 | 95% бурых побегов | 100% бурых побегов, гибель | – | – |
| 11.01.16 | 95% бурых побегов | гибель | – | – |
| 8.02.16 | 100% бурых побегов, гибель | – | – | – |
| 16.03.16 | Бурый детрит лежит на дне во всех микрокосмах | | | |

Таблица 4. Воздействие СПАВ-содержащих смесевых препаратов Frosch ecological и Tide альпийская свежесть на *Chara fragilis*

| Календарное число | Концентрация СМС Frosch | | | |
|-------------------|---|---|--|---|
| | 0.05 г/л | | 0.1 г/л | |
| | 17 | 18 | 19 | 20 |
| 10.09.15 | Нет признаков фитотоксичности | Нет признаков фитотоксичности | Небольшие признаки фитотоксичности: несколько листьев отделилось от стеблей | Нет признаков фитотоксичности |
| 14.09.15 | Небольшие признаки фитотоксичности – 3% бледных побегов | Небольшие признаки фитотоксичности – 3% бледных побегов | Есть признаки фитотоксичности – 10% бледных побегов | Признаки фитотоксичности – 8% бледных побегов |
| 21.09.15 | Пленка на поверхности воды, 6% бледных побегов | Пленка на поверхности воды, 5% бледных побегов | 15 % бледных побегов | 15% бледных побегов |
| 29.09.15 | 12% бледных побегов | 15% бледных побегов | 25% бледных побегов | 30% бледных побегов |
| 28.12.15 | 15% бледных побегов | Без изменений от 29.09.15 | 35% бледных побегов | 45% бледных побегов |
| 8.02.16 | 25% бледных побегов, появились нитчатые водоросли | 30% бледных побегов | 55% бледных побегов | 75% бледных побегов |
| 16.03.16 | 45% бледных побегов | 55% бледных побегов, появились нитчатые водоросли | 100% бледных побегов, легкий запах гнили, вода мутная, на дне сосудов много детрита, все побеги бледные (мертвые) и лежат на дне | |
| Календарное число | Концентрация СМС Tide | | | |
| | 0.05 г/л | | 0.1 мг/л | |
| | 21 | 22 | 23 | 24 |
| 10.09.15 | 5% бледных побегов | 5% бледных побегов | 15% бледных побегов | 15% бледных побегов |
| 14.09.15 | 5% бледных побегов | 5% бледных побегов | 35% бледных побегов | 30% бледных побегов |
| 21.09.15 | 45% бледных побегов | 40% бледных побегов | 50% бледных побегов | 50% бледных побегов |
| 23.11.15 | 45% бледных побегов | 50% бледных побегов, появились нитчатые водоросли | 80% бледных побегов | 85% бледных побегов |
| 28.12.15 | 50% бледных побегов, появились нитчатые водоросли | 60% бледных побегов, гибель | 90% бледных побегов | 95% бледных побегов |
| 11.01.16 | 60% бледных побегов | 65% бледных побегов | Гибель побегов | Гибель побегов |
| 8.02.16 | 70% бледных побегов | 75% бледных побегов | – | – |
| 16.03.16 | 90–95% бледных и бурых побегов В микрокосмах бледные и бурые побеги затянуты плотной зеленой пленкой | | – | – |

Таблица 5. Воздействие СПАВ-содержащих смесевых препаратов Frosch ecological и Tide альпийская свежесть на *Callitriche palustris*

| Календарное число | Концентрация СМС Frosch | | | |
|-------------------|---|---|---|--|
| | 0.05 г/л | | 0.1 г/л | |
| | 25 | 26 | 27 | 28 |
| 10.09.15 | Нет признаков фитотоксичности | Нет признаков фитотоксичности | Запах гнили, ослабление тургора, бледность побегов | Запах гнили, ослабление тургора, бледность побегов |
| 13.09.15 | Все побеги стали бледными – гибель растений | Половина побегов стали бледными, вторая половина бурыми – гибель растений | Гнилостный запах, вода мутная, все листья бледные, фиксируется полная гибель растений | Гнилостный запах, вода мутная (темная), все листья бледные, фиксируется полная гибель растений |
| Календарное число | Концентрация СМС Tide | | | |
| | 0.05 г/л | | 0.1 мг/л | |
| | 29 | 30 | 31 | 32 |
| 10.09.15 | Нет признаков фитотоксичности | Нет признаков фитотоксичности | Нет признаков фитотоксичности, запах моющего средства | Нет признаков фитотоксичности, запах моющего средства |
| 14.09.15 | 30% бледных и 30% бурых побегов – гибель растений | 50% бледных и 30% бурых побегов – гибель растений | Слабый гнилостный запах, 50% бледных и 50% бурых побегов – гибель растений | Слабый гнилостный запах, все побеги бледные – гибель растений |
| 21.09.15 | Отчетливый неприятный запах, ослабленный тургор, побеги черные, мутная вода во всех сосудах. Полная гибель растений | | | |

гами *C. fragilis* и № 25, 26 с побегами *C. palustris*; 100 мл добавляли в № 3, 4 с побегами *C. demersum*, № 11, 12 с побегами *E. canadensis*, № 19, 20 с побегами *C. fragilis* и № 27, 28 с побегами *C. palustris*.

Добавляли СМС Tide: 50 мл в микрокосмы № 5, 6 с побегами *C. demersum* и № 13, 14 с побегами *E. canadensis*, № 21, 22 с побегами *C. fragilis* и № 29, 30 с побегами *C. palustris*; 100 мл добавляли в № 7, 8 с побегами *C. demersum*, № 15, 16 с побегами *E. canadensis*, № 23, 24 с побегами *C. fragilis* и № 31, 32 с побегами *C. palustris*. Объем отстоянной водопроводной воды в каждом сосуде 1000 мл.

В качестве контроля были взяты сосуды 33, 34, 35 и 36 с каждым видом растения (табл. 1).

Опыты проводились при температуре 12–25°C при естественном фотопериоде с 8.09.2015 по 16.03.2015 (190 суток). Использовали визуальный метод определения фитотоксичности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрация СМС Frosch ecological и Tide альпийская свежесть в 100 мл (добавка каждую неделю) оказалась летальной для *C. demersum*, *C. fragilis*, *C. palustris* и *E. canadensis* (табл. 2–5).

В сосудах с 1 по 8 с *C. demersum* и Frosch под конец эксперимента находилось много детрита, все побеги были бурыми. В микрокосмах 1, 2, 5, 6 было много разных видов водорослей различающихся по цвету и форме: сине-зеленые, нитчатые и т.д. Побеги *C. demersum* в сосуде № 2 находящиеся с концентрацией Frosch 50 мл смогли выжить 190 суток по ходу эксперимента с большими признаками неблагополучия (всего 10% жизнеспособных побегов). Такая же ситуация сложилась с побегами *C. demersum* в микрокосме № 5 находящимися с концентрацией Tide 50 мл (10% жизнеспособных побегов) (табл. 2).

Элодея не смогла пережить загрязнения СМС Tide в 50 мл (добавка каждую неделю) на протяже-

нии всего эксперимента (190 суток). В одном микрокосме № 10 с растением *E. canadensis*, побеги смогли выжить в эксперименте при загрязнении 50 мл СМС Frosch с большими признаками фитотоксичности (табл. 3). В микрокосмах № 9 и 10 было замечено много нитчатых водорослей. В 8 раз нитчатые водоросли в сосуде № 10 превосходили по массе оставшиеся живые побеги (табл. 3).

Хара (*C. fragilis*) не смогла пережить загрязнения СМС Tide в 100 мл (добавка каждую неделю) на протяжении всего эксперимента (190 суток). В микрокосмах № 17, 18, 21, 22 (50 мл детергентов) с растением *C. fragilis*, оставшиеся жизнеспособные побеги были покрыты плотной зеленой пленкой водорослей, которые было трудно отделить. Нитчатые водоросли превосходили (в 2–3 раза) по массе оставшиеся живые побеги *C. fragilis* (табл. 4).

Для Болотника концентрации детергентов Frosch ecological и Tide оказались летальными. Побеги *C. palustris* погибли меньше чем за неделю. От детергента Frosch гибель побегов наступила на 5 сутки, от детергента Tide на 6 сутки во всех концентрациях одновременно (табл. 5).

Полученные результаты дополняют существующие сведения о толерантности растений к воздействию СПАВ и в перспективе могут представить интерес в связи с фиторемедиацией загрязненных компонентов среды.

Описанное в этой статье исследование продолжает ранее проведенный комплекс экспериментов по изучению фиторемедиационного потенциала, чувствительности к поллютантам и выявления верхней границы диапазона толерантности макрофитов. В предыдущих работах изучались водные растения более чем 10 семейств.

ВЫВОДЫ

Данные исследования дополнительно характеризуют чувствительность и толерантность растений *Ceratophyllum demersum*, *Elodea canadensis*, *Chara fragilis* и *Callitriche palustris* при воздействии СПАВ-содержащих смесевых препаратов. Интересно отметить, что погибшая биомасса побегов *C. demersum*, *E. Canadensis* и *C. palustris* превращалась в детрит в отличие от растений *C. fragilis*, у которых не было процессов детрито-

образования. В итоге проведенные исследования подтверждают и расширяют сведения о токсичности детергентов при воздействии на водную растительность.

Детергенты Frosch ecological и Tide интенсивно стимулировали рост нитчатых водорослей в микрокосмах с *C. demersum*, *C. fragilis* и *E. canadensis*, куда делалась добавка детергентов 50 мл каждые 7 суток (на протяжении 190 дней). В контрольных микрокосмах без добавления детергентов не наблюдался рост нитчатых водорослей. По-видимому рост нитчатых водорослей связан со снижением иммунитета водных растений, т.е. макрофиты не могли в полной мере выполнять свои функции по поддержанию качества воды в условиях загрязнения СПАВ-ми.

Практическое значение обусловлено тем, что в загрязняемые водные объекты СПАВ могут поступать со сточной водой периодическими выбросами. Изучение устойчивости водных растений к загрязняющим веществам в экспериментальных биосистемах – необходимый компонент в планировании научных основ биотехнологий (фиторемедиация) с использованием макрофитов. Таким образом, полученные данные представляют интерес в связи с возможностью определять устойчивость очистительных фитосистем к максимальным нагрузкам СПАВ.

Этот эксперимент доказывает, что все участвующие в нем СПАВ-содержащие смесевые препараты опасны для окружающей среды, в частности, для представителей высших водных растений — Роголистника (*Ceratophyllum demersum* L.), Элодеи (*Elodea canadensis* M.), Хары (*Chara fragilis* L.) и Болотника (*Callitriche palustris* J.). В опыте показано, что *C. palustris* оказался самым чувствительным видом к действию детергентов, чем остальные виды использованных растений.

Концентрация 0.1 г/л действовала токсичнее концентрации 0.05 г/л обоих детергентов на все виды растений. Степень действия токсичных веществ возрастала с увеличением уровня их содержания в водной среде микрокосмов.

Полученные нами данные в ходе исследования показывают на увеличение опасности загрязнения окружающей среды СПАВ. Исследования токсичных эффектов СПАВ дают новый материал для анализа антропогенного загрязнения водоемов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соломонова, Е.А., Остроумов, С.А., *Вестник МГУ. Сер. 16, Биология*, 2007, № 4, с. 39.
2. Остроумов, С.А., *Биологические эффекты при воздействии поверхностно-активных веществ на организмы*. 2001, Москва: МАКС Пресс, 344 С.
3. Isyaku, B., Solomon, J. R., *Tropical J. Zoology*. 2016, vol. 4, № 12, p. 351.
4. Айздайчер, Н.А., 1999, *Биол. Моря*, Т. 25. № 2, с. 87.
5. Deguchi, H., Aoyama, R., Takahashi, H., Isobe, Y., Tsutsumi, Y., *Case Reports in Dermatological Medicine*, 2015, vol. 2015, p. 1.
6. Li, X., Doherty, A.C., Brownawell, B., Lara-Martin, P., *Environmental Pollution*, 2018, vol. 242 (Part A), p. 209.
7. Поклонов, В.А., *Вода: химия и экология*, 2015, № 10, с. 82
8. Al-Ani, R.R., Nameed, A., Al-Obaidy, M.J., Hassan, F.M., *Indian J. Ecology*, 2019, vol. 46, № 2, p. 417.
9. Поклонов, В. А., *Вестник СВФУ*, 2017, № 2, с. 28.
10. Поклонов, В.А., Остроумов, С.А., *Экологическая химия*, 2019, Т. 28, № 5, с. 244.
11. Nyberg, H., Koskimies – Soininen, K., *Phytochemistry*, 1984, vol. 23, № 11, p. 2489.
12. Sobrino-Figueroa, A., *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25, p. 13283.
13. Остроумов, С.А., *Экологическая химия*, 2016, Т. 25, № 1, с. 5.
14. Остроумов, С.А., Ломоченкова, К. И., *Black sea scientific journal of academic research*, 2015, Т. 22, № 4, с. 51.
15. Поклонов, В.А., *Автореф. дисс. канд. биол. наук*. Москва: РУДН, 2013, 26 С.
16. Квеситадзе, Г.И., Евстигнеев, З.Г., 2005, *Экологический потенциал высших растений*, Ин-т биохимии им. Баха. Москва: Наука, 2005, 197 С.
17. Ramachandra, T.V., Mahapatra, D.M, Asulabha, K. S., Varghese, S., *Energy & Wetlands Research Group*, 2017, № 108, p. 1.
18. Fendinger, N., Versteeg, D., Weeg, E., Dyer, S., Rapaport, R. 1994, *Environmental Chemistry of lakes and reservoirs*, Washington D.C, p. 527.
19. Соломонова, Е.А., *Дисс. канд. биол. наук*. Москва: ИМБП РАН, 2009, 152 С.
20. chistydom.ru/catalogue/brendy/frosch [Электронный ресурс]. 2018. URL: <http://chistydom.ru/catalogue/brendy/frosch>. (дата обращения 08.07.2020).

Research of the Toxicity of Detergents in Interaction on Aquatic Plants under Laboratory Biosystems

V. A. Poklonov^{a*}, V. V. Glebov^b, D. A. Askarova^c, V. V. Erofeeva^c, and E. V. Anikina^c

^a International Independent Ecological and Political University, Moscow, 117105 Russia

*e-mail: warvir@rambler.ru

^b Russian State Agrarian University-Timiryazev Moscow Agricultural Academy, Moscow, 127550 Russia

^c Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 117198 Russia

Abstract—SSAS (synthetic surface-active substances) is a component of detergents. Many organisms including higher water plants suffer from synthetic surface-active substances pollution. Due to it, there is a need in information about resistance of macrophytes to the polluting substances. New biological effects of the action of surfactants (Frosch, Tide) on aquatic plants *Ceratophyllum demersum*, *Elodea Canadensis*, *Chara fragilis* and *Callitriche palustris* were revealed. The Frosch detergent is characterized as an environmentally friendly detergent. In experiments, Frosch showed high toxicity in relation to all macrophytes. The results obtained can be used to develop new biotechnologies for the removal of detergents. This bioassay can be used for certification of new substances. The data obtained are useful in the selection of organisms for biotesting of pollutants.

Keywords: microcosms, aquatic macrophytes, incubation, synthetic surface-active substances, detergent, phytotoxicity, phytoremediation, phytotechnology, saprobity, fresh water



Экологическая химия 2021, 30(5); 252–261.

ОЧИСТКА ДРЕНАЖНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПОЛИГОНА ТКО С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН

Д. Д. Фазуллин^{а*}, Л. И. Фазулина^а, Г. В. Маврин^а, И. Г. Шайхиев^б

^а Казанский федеральный университет, пр. Мира, 68/19, Набережные Челны, 423810 Россия

^б Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Карла Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

*e-mail: denr3@yandex.ru

Поступило в редакцию 2 июня 2021 г.

Для очистки дренажных сточных вод полигона твердых коммунальных отходов (ТКО) получена композиционная мембрана нанофильтрации нейлон-ацетат целлюлозы (нейлон-АЦЗ) на подложке из микрофильтрационной полимерной мембраны из нейлона. Поверхностный слой мембраны формировался путем погружения подложки из нейлона в 3% раствор АЦ в ацетоне. После получения композиционной мембраны исследованы поверхностные свойства и установлены параметры процесса нанофильтрации при очистке сточных вод полигона ТКО по ряду показателей. В сточной воде полигона ТКО выявлено превышение по следующим показателям: содержание железа общего, ионов цинка, общего азота, ХПК и БПК₅. Выявлено превышение концентрации ионов цинка в фильтрате после коммерческой мембраны ОПМН-П; в фильтрате после мембраны нейлон-АЦ превышений не выявлено. Установлено, что уровень загрязненности сточных вод полигона ТКО соответствует категории “загрязненная”, после очистки с помощью мембран нанофильтрации качество фильтратов соответствует уровню “условно чистая”. Композиционная мембрана нейлон-АЦЗ обладает селективностью в отношении анионов, ионов тяжелых металлов и по показателям ХПК и БПК₅, задерживающая способность по которым превышает 80%.

Ключевые слова: полигон бытовых отходов, сточные воды, композиционная мембрана, ацетат целлюлозы, нанофильтрация, уровень загрязненности, степень очистки

ВВЕДЕНИЕ

Негативное воздействие полигона захоронения твердых коммунальных отходов (ТКО) на водные объекты обусловлено фильтрационными дренажными водами, образующимися за счет инфильтрации атмосферных осадков через тело полигона, биохимических процессов разложения отходов [1, 2]. Возрастающие требования к обеспечению санитарного состояния населенных пунктов и охране водных объектов приводят к необходимости разработки эффективных и малоотходных технологий по очистке фильтрационных вод полигонов ТКО. Выбор технического решения и технологии очистки дренажных вод определяется химическим и микробиологическим составом сточных вод, эта-

пом жизненного цикла полигона ТКО, мощностью и площадью объекта.

Наибольшее влияние на водный баланс оказывают климатические условия, первоначальная влажность отходов и вода, образующаяся при биохимических процессах.

Фильтрат и стоки полигонов ТКО отличаются от прочих сточных вод и тем самым создают трудности при выборе технологии их очистки. Специфической стороной фильтрационных вод являются:

(а) многокомпонентный химический состав, который неодинаков на разных этапах жизненного цикла полигона;

(б) зависимость объема и состава фильтрата от возраста, площади и мощности полигона, морфологической структуры ТКО;

(в) наличие токсичных веществ и трудно окисляемых соединений;

(г) содержание в стоках патогенных микроорганизмов.

Для очистки фильтрационных вод могут быть использованы комплексные технологии, сочетающие механические, биохимические и физико-химические методы - коагуляцию, флокуляцию, адсорбцию, микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию, обратный осмос, озонирование, ультрафиолетовое излучение и др. [2–6].

При выборе технологии очистки фильтрационных вод необходимо учитывать этап жизненного цикла полигона и мощность объекта. В связи с этим все полигоны целесообразно разделить на следующие группы:

(а) вновь строящиеся;

(б) находящиеся на стадии активной эксплуатации;

(в) находящиеся на стадии закрытия.

Для каждой выделенной группы необходима разработка соответствующей технологии очистки фильтрата. Этап жизненного цикла полигона и стадия биodeградации отходов могут быть определены по индикаторным показателям загрязнения фильтрационных вод. К таковым относится значение рН, соотношение величин БПК к ХПК, содержание ионов металлов. Дренажная вода на ацетогенной фазе биодеструкции коммунальных отходов характеризуются следующими значениями индикаторных показателей: рН = 4.5–6.5, БПК/ХПК – 0.8–0.6; содержание ионов железа – 50–100 мг/дм³, ионов цинка (II) – до 70 мг/дм³. Дренажная вода полигонов на метаногенной фазе биодеструкции коммунальных отходов характеризуется следующими значениями индикаторных показателей: рН = 7.5–8.5, БПК/ХПК – 0.6–0.06; содержание ионов железа – 5–10 мг/дм³, ионов цинка – 0.1–3 мг/дм³ [2].

Таким образом, выбор технологии очистки фильтрационных растворов осуществляется с учетом их особенностей, химического состава и возраста полигона.

Фильтрационные воды полигона ТКО обладают высокой минерализацией, повышенной кон-

центрацией ионов тяжелых металлов. К наиболее эффективным методам для очистки данных типов сточных вод можно отнести мембранные методы, в частности баромембранные процессы – нанофильтрацию и обратный осмос. В следующих исследованиях представлены результаты очистки фильтрационных вод полигона с помощью мембран нанофильтрации. В работе [7] исследованы параметры процесса очистки фильтрата полигона методом нанофильтрации, предварительно очищенного физико-химическим способом. Выявлено, что после очистки сточной воды полигона с помощью коммерческих мембран нанофильтрации, значение показателя ХПК снизилось в 10 раз. Также определено [8], что степень очистки сточных вод полигона ТКО методом нанофильтрации по показателю ХПК составил 88–95%, от ионов аммония – 80%. В других исследованиях найдено, что эффективность метода нанофильтрации при очистке фильтрационных вод полигона ТКО от загрязняющих веществ составила более 95% при большом объеме очищенного фильтрата и низких капитальных затратах. Однако, авторы выявили недостаток метода – это необходимость утилизации концентрата мембран [9]. В работе [10] исследовались параметры комплексной системы очистки дренажных сточных вод полигона, которая включает следующие стадии очистки: отстаивание, биологические методы, ультрафильтрацию и нанофильтрацию. Степень очистки дренажных сточных вод по показателю ХПК составила 98%, по показателю общая минерализация – 51%, по ионам аммония – до 99%. Также авторами отмечено, что мембранные процессы наиболее эффективны при удалении из сточных вод производных фенолов, пестицидов, ионов тяжелых металлов.

Таким образом, мембраны нанофильтрации находят широкое применение в процессах очистки дренажных сточных вод как одна из ступеней в составе системы очистки или как самостоятельный способ удаления поллютантов из сточных вод полигона ТКО.

Цель работы заключается в исследовании параметров очистки дренажных сточных вод полигона ТКО с помощью композиционных мембран нанофильтрации от ионов тяжелых металлов и органических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для очистки дренажных сточных вод полигона ТКО использовали коммерческую мембрану нанофильтрации марки ОПМН-П и композиционную мембрану нанофильтрации нейлон-АЦЗ, полученную на подложке из нейлона. Мембраны из нейлона-66 обладают высокой пористостью и гидрофильными свойствами. Поэтому, для получения мембраны в качестве подложки использовалась микрофильтрационная полимерная мембрана из нейлона (Нейлон 66) (производитель – “Phenex Filter Membranes”) со средним размером пор 0.45 мкм и диаметром 47 мм.

Композиционный слой мембраны получили из 3% раствора ацетата целлюлозы АЦ в ацетоне. Поверхностный слой мембраны формировали путем погружения подложки из нейлона в 3% раствор АЦ в ацетоне. Заключительной стадией получения мембраны является сушка мембраны, которая проводится сначала при комнатной температуре, затем при температуре 40°C в сушильном шкафу.

Толщина получаемой пленки полимера регулируется концентрацией раствора и количеством повторно нанесенных композиционных слоев. Так, в результате нанесения методом погружения нескольких слоев ацетата целлюлозы получены многослойные композитные мембраны состоящие из двух и трех слоев АЦ: АЦ-2, АЦ-3, где цифра – количество слоев АЦ.

От размера частиц АЦ, образующего поверхностный слой мембраны, зависят размеры пор мембраны. Методом динамического светорассеяния с помощью анализатора марки “Nano Brook Omni” определили размеры частиц АЦ в растворе ацетона.

Процентное содержание АЦ в мембране определяли гравиметрическим методом по массе мембраны до и после модифицирования с помощью аналитических весов марки “Adventurer RV 214”.

Краевой угол смачивания дистиллированной водой поверхности исходной и композиционной мембраны определяли методом лежащей капли с помощью анализатора марки “Kruss DSA 20E”.

Общая пористость мембран измерялась путем пропитки образца мембраны дистиллированной водой и определением массы до и после пропитки.

По полученным данным рассчитывалась общая пористость по формуле:

$$\Pi = \frac{m_k - m_0}{V\rho_{ж}} \times 100\% = \frac{\frac{m_k - m_0}{\rho_{ж}}}{\frac{m_k - m_0}{\rho_{ж}} + \frac{m_0}{\rho_{т}}} \times 100\%,$$

где: $\rho_{ж}$ – плотность жидкости; $\rho_{т}$ – плотность мембраны; m_0 – масса исходной мембраны; m_k – масса мембраны после пропитки дистиллированной водой.

Микрофотографии исходной подложки и композиционной мембраны нейлон-АЦ получили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки “LEO-1430 VP”.

Полученная мембрана нанофильтрации нейлон-АЦЗ и коммерческая мембрана нанофильтрации марки ОПМН-П использовалась для очистки дренажных сточных вод полигона ТКО. Основные технические характеристики мембран – это удельная производительность и задерживающая способность. Эксперименты по установлению удельной производительности мембран по дистиллированной и сточной воде проводились на лабораторной установке мембранного разделения. Процесс мембранного разделения проводился в следующих условиях: исследуемая проба – дренажная сточная вода полигона ТКО; удельная электрическая проводимость (УЭП) сточной воды – 4270 мкСм/см; водородный показатель – 8.7 ед. рН; рабочее давление – 0.6–0.7 МПа; температура сточной воды – 24.3°C. Удельная производительность определялась как отношение количества образующегося фильтрата к произведению площади мембраны и времени процесса в пересчете на $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$.

Задерживающая способность мембраны устанавливалась по ряду показателей, характеризующих качественно-количественный состав дренажных сточных вод полигона ТКО. К таковым относятся: химическое потребление кислорода (ХПК), биологическое потребление кислорода (БПК₅), рН, общая минерализация, содержание ионов тяжелых металлов, ионов Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Задерживающая способность мембран вычислялась как отношение содержания поллютантов в сточной воде и в фильтратах после прохождения мембран.

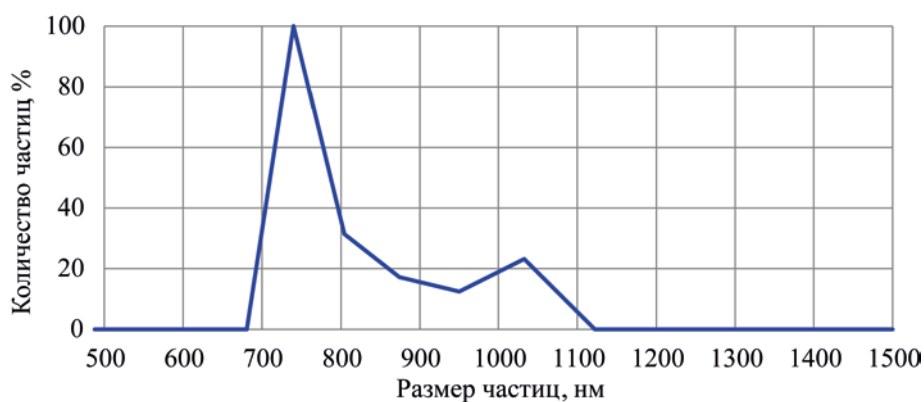


Рис. 1. График распределения размера частиц ацетата целлюлозы в 3% растворе ацетона

Содержание ионов в сточной воде и в пермеате определялось методом ионной хроматографии на хроматографической системе “Стайер-CD” с кондуктометрическим детектированием на аналитической колонке для катионов марки “Shodex IC YS-50”. Содержание анионов определялось с аналитической колонкой марки “Star-Ion A300”.

Концентрация ионов тяжелых металлов в сточной воде и в пермеатах определялась методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на приборе марки “Квант Z.ЭТА”.

Титриметрический метод измерения величины значений ХПК основан на окислении органических веществ избытком бихромата калия в растворе серной кислоты при нагревании в присутствии катализатора – сульфата серебра. Остаток бихромата калия находят титрованием раствором соли Мора и по разности определяется количество бихромата калия, израсходованное на окисление органических веществ.

Биохимическое потребление кислорода определяется количеством кислорода в мг/дм³, которое

требуется для окисления находящихся в воде углеродсодержащих органических веществ в аэробных условиях в результате биохимических процессов. После измерения концентрации растворенного кислорода до и после инкубационного периода, рассчитывается масса кислорода, поглощенного из 1 дм³ воды. Величина уменьшения кислорода в склянке, умноженная на степень разведения, дает численную величину БПК, выраженную в мгО/дм³.

Определение водородного показателя воды производилось потенциометрическим методом с помощью иономера/рН-метра марки “Анион 4100”.

УЭП проб сточной воды определялась методом прямой кондуктометрии с помощью кондуктометра марки “АНИОН-7020”. Пересчет значений УЭП в значения общей минерализации по хлориду натрия производился прибором автоматически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение размеров частиц АЦ в ацетоне представлено на рис. 1.

Таблица 1. Свойства мембран

| Мембрана | Количество слоев АЦ | Содержание ацетата целлюлозы, % (по массе) | Общая пористость, % | Водопоглощение, % |
|------------|---------------------|--|---------------------|-------------------|
| Нейлон | – | – | 44.4 | 67.7 |
| Нейлон-АЦ1 | 1 | 12.5 | 43.5 | 63.0 |
| Нейлон-АЦ2 | 2 | 27.9 | 30.9 | 39.3 |
| Нейлон-АЦ3 | 3 | 53.1 | 29.2 | 38.4 |
| ОПМН-П | – | – | 37.6 | 42.3 |

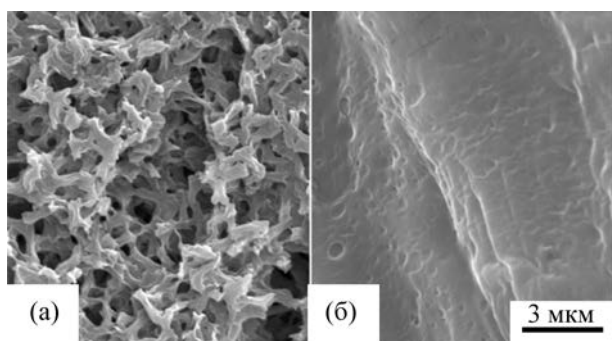


Рис. 2. Электронные микрофотографии мембран: (а) подложка из нейлона; (б) композитная мембрана нейлон-АЦ3 (увеличение в 4000 раз).

По результатам исследования, при концентрации АЦ в ацетоне 3%, размеры частиц составляют 680–1122 нм. Также установлено абсолютное значение ζ -потенциала раствора АЦ в ацетоне которое составляет -0.10 мВ.

В результате нанесения АЦ из 3%-ного раствора ацетона на подложку микрофильтрационной полимерной мембраны из нейлона получены композитные мембраны, некоторые свойства которых представлены в табл. 1.

По данным табл. 1, содержание АЦ в мембране нейлон-АЦ1 составило 12.5%, после нанесения третьего слоя, содержание АЦ увеличилось до 53.1%. Установлено снижение водопоглощения мембран с увеличением количества слоев АЦ из-за уплотнения структуры мембраны. Также выявлено снижение общей пористости мембран с увеличением количества слоев.

Краевой угол смачивания дистиллированной водой исходной подложки из нейлона составляет 63.2° , после нанесения композитного слоя АЦ

мембрана становится более гидрофобной, наблюдается увеличение краевого угла смачивания до 69.7° .

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии подложки из нейлона и композиционной мембраны нейлон-АЦ3.

По результатам исследования мембран методом СЭМ установлено, что мембрана из нейлона обладает пористой и шероховатой поверхностью, а после нанесения композиционного слоя из АЦ поверхность мембраны становится гладкой, пористость мембраны снижается (рис. 2б).

Для установления изменений в составе композиционных мембран после нанесения слоя АЦ, анализировались ИК-спектры поглощения образцов, которые представлены на рис. 3.

По данным рис. 3, характерными для нейлона являются полосы поглощения 1370 , 1475 , 2855 , 2869 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи $-\text{CH}_2-$, полоса поглощения с волновым числом 1640 см^{-1} характеризует деформационные колебания карбонильной группы, а полоса при 1540 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связи $\text{N}-\text{H}$. Полоса поглощения, характеризующаяся волновым числом 3050 см^{-1} , связана с деформационными колебаниями связи $\text{N}-\text{H}$ вторичного амида, а полоса поглощения 3300 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи $\text{N}-\text{H}$ вторичных аминов. После нанесения композиционного слоя появляются более интенсивные и характерные для АЦ полосы поглощения: 1038 , 1186 , 1343 , 1742 см^{-1} , соответствующие связям $\text{C}=\text{O}$ - групп сложных эфиров.

Исследовалось влияние количества слоев АЦ у полученных композитных мембран на производи-

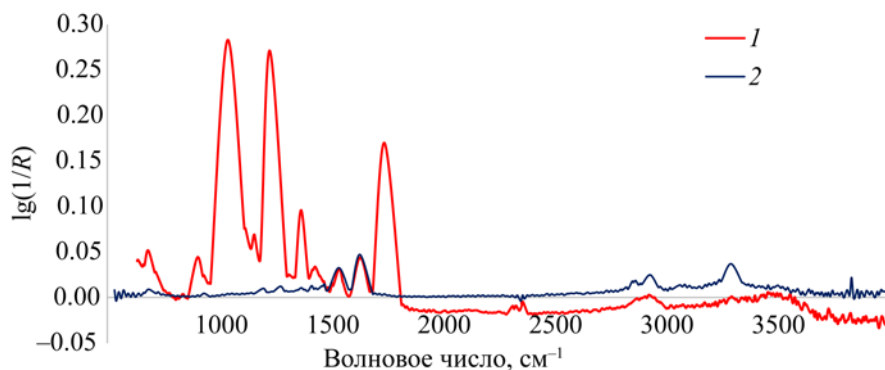


Рис. 3. ИК-спектры поглощения исследуемых образцов мембран: нейлон и нейлон-АЦ1Ж (1) нейлон-АЦ-1, (2) нейлон.

Таблица 2. Удельная производительность мембран по дистиллированной воде

| Наименование мембраны | Количество слоев АЦ, шт. | Рабочее давление, МПа | Удельная производительность по дистиллированной воде, $\text{дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ |
|-----------------------|--------------------------|-----------------------|---|
| Нейлон | – | 0.4 | 18560 |
| Нейлон-АЦ1 | 1 | 0.4 | 3713 |
| Нейлон-АЦ2 | 2 | 0.4 | 603 |
| Нейлон-АЦ3 | 3 | 0.4 | 150 |
| Нейлон-АЦ3 | 3 | 0.7 | 432 |
| ОПМН-П | – | 0.4 | 94,5 |
| ОПМН-П | – | 0.7 | 441 |

тельность последних по дистиллированной воде. В качестве образцов сравнения использовались исходные мембраны из нейлона и коммерческая нанофильтрационная мембрана марки “ОПМН-П” производства НТП ЗАО “Владипор”, г. Владимир. Полученные данные приведены в табл. 2.

Удельная производительность мембраны из нейлона при давлении 0,4 МПа составляет $18560 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$, в результате нанесения первого поверхностного слоя АЦ, производительность снизилась в 5 раз до значения $3713 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$, после нанесения трех слоев – снизилась до значения $150 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$. Тем не менее, названные значения производительности превосходят данный показатель для нанофильтрационной коммерческой мембраны марки “ОПМН-П”, равный $94.5 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ (табл. 2). Выявлено, что при увеличении рабочего давления с 0.4 до 0.7 МПа, производительность мембран нанофильтрации повысилась более чем в 3 раза.

Очистка дренажных сточных вод полигона ТКО проводилась с помощью коммерческой мембраны нанофильтрации марки “ОПМН-П” и композиционной мембраны нейлон-АЦ3 при рабочем давлении 0.7 МПа. Сточная вода предварительно была очищена методом микрофильтрации с помощью мембраны из нейлона.

По данным табл. 3 очевидно, что удельная производительность мембраны из нейлона по дренажной сточной воде составляет $9177 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ при рабочем давлении 0.4 МПа, что в 2 раза ниже производительности по дистиллированной воде. При разделении сточной воды, производительность мембран нанофильтрации также снижается по сравнению с процессом фильтрации дистиллированной воды более чем в 2 раза. Также выявлено, что производительность у коммерческой мембраны оказалось несколько выше, чем у мембраны нейлон-АЦ3.

Степень очистки сточной воды оценивалась по ряду показателей, концентрации которых в сточной воде и в фильтраатах мембран устанавливались с помощью аттестованных методик. Результаты измерений представлены в табл. 4.

В табл. 4 представлен состав дренажных сточных вод полигона ТКО по индикаторным показателям (рН, ионы железа, ионы цинка, ионы аммония), из которого следует, что данный полигон находится в метаногенной фазе биодеструкции коммунальных отходов [2]. После очистки сточной воды композиционной мембраной нейлон-АЦ3 и коммерческой мембраной ОПМН-П, концентрация поллютантов снижается. По данным табл. 4,

Таблица 3. Удельная производительность мембран по сточной воде

| Наименование мембраны | Количество слоев АЦ, шт. | Рабочее давление, МПа | Удельная производительность по сточной воде, $\text{дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ |
|-----------------------|--------------------------|-----------------------|--|
| Нейлон | – | 0.4 | 9177 |
| Нейлон-АЦ3 | 3 | 0.7 | 176 |
| ОПМН-П | – | 0.7 | 247 |

Таблица 4. Концентрация поллютантов в сточной воде полигона ТКО и в пермеатах мембран нейлон-АЦЗ и ОПМН-П

| Показатель | Концентрация | | | Норматив ^а | Норматив ^б |
|--|--------------|------------|--------|-----------------------|-----------------------|
| | Исходная | Пермеат | | | |
| | | нейлон-АЦЗ | ОПМН-П | | |
| рН, ед. рН | 8.7 | 8.5 | 8.5 | 6–9 | – |
| УЭП, мкСм/см | 4270 | 1399 | 1562 | – | – |
| Cl ⁻ , мг/дм ³ | 619 | 374 | 459 | 1000 | 300 |
| NO ₃ ⁻ , мг/дм ³ | 47.4 | < 0.1 | < 0.1 | – | 40 |
| SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³ | 45.1 | 5.8 | 2.5 | 1000 | 100 |
| PO ₄ ²⁻ , мг/дм ³ | 10,0 | 0.73 | 0,16 | 12 | 0.2 |
| NH ₄ ⁺ , мг/дм ³ | 575 | 107 | 139 | – | 0.5 |
| K ⁺ , мг/дм ³ | 264 | 197 | 163 | – | 50 |
| Na ⁺ , мг/дм ³ | 575 | 141 | 174 | – | 120 |
| Ca ²⁺ , мг/дм ³ | 77,6 | 38.6 | 58.3 | – | 180 |
| Mg ²⁺ , мг/дм ³ | 149 | 87.3 | 93.3 | – | 40 |
| Fe _{общ} , мг/дм ³ | 7.86 | 1.63 | 1.99 | 5 | 0.1 |
| Cu ²⁺ , мг/дм ³ | 0.365 | 0.056 | 0.150 | 1 | 0.001 |
| Pb ²⁺ , мг/дм ³ | 0.027 | 0.007 | 0.007 | 0.25 | 0.006 |
| Mn ²⁺ , мг/дм ³ | 0.114 | 0.029 | 0.031 | 1 | 0.01 |
| Cd ²⁺ , мг/дм ³ | 0.003 | 0.0005 | 0.0014 | 0.015 | 0.005 |
| Cr ³⁺ , мг/дм ³ | 0.104 | 0.057 | 0.063 | 0.5 | 0.07 |
| Zn ²⁺ , мг/дм ³ | 2.25 | 0.319 | 1.17 | 1 | 0.01 |
| ХПК, мгО ₂ /дм ³ | 1742 | 187 | 206 | 500 | – |
| БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³ | 716 | 72.8 | 83.0 | 300 | 2.1 |
| Азот общий | 475 | 83 | 107 | 50 | – |

^а Максимально допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в сточных водах по постановлению Правительства РФ от 03.11.2016 N 1134. ^б Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воде объектов рыбохозяйственного значения

концентрации по следующим показателям в сточной воде полигона ТКО превышают допустимые концентрации, установленные по постановлению Правительства РФ от 03.11.2016 №1134: содержание ионов железа, цинка, общего азота, ХПК и БПК₅. При сравнении концентрации поллютантов в сточной воде полигона ТКО с ПДК вредных веществ в воде объектов рыбохозяйственного значения, превышения не выявлены только по показателям – содержание сульфат-ионов, ионов кальция, кадмия и хрома, по остальным показателям концентрации поллютантов превышены. Для оценки уровня загрязненности воды произведен расчет кратности превышения ПДК сточных вод и индекс загрязненности воды (ИЗВ₆) по шести приоритетным показателям: содержание общего азота, ио-

нов цинка, железа, фосфат-ионов, значения ХПК, БПК₅ (табл. 5).

Установлено, что уровень загрязненности сточных вод полигона ТКО соответствует категории “загрязненная”, после очистки с помощью мембран нанофильтрации качество фильтратов соответствует уровню “условно чистая”. Также по данным таблицы 5 выявлено превышение концентрации ионов цинка в фильтрате после мембраны ОПМН-П, в фильтрате после мембраны нейлон-АЦЗ превышения не установлены.

С целью оценки эффективности параметров мембранного процесса разделения рассчитана степень очистки сточной воды по ряду показателей, результаты представлены в табл. 6.

Таблица 5. Кратность превышения ПДК и индекс загрязнения воды (ИЗВ₆) по шести приоритетным загрязняющим веществам

| Показатель | Кратность превышения ПДК | | | Норматив ^а |
|--|--------------------------|----------------|----------------|-----------------------|
| | Исходная | Пермеат | | |
| | | нейлон-АЦЗ | ОПМН-П | |
| Cl ⁻ | 0.62 | 0.37 | 0.46 | 1000 |
| SO ₄ ²⁻ | 0.05 | 0.01 | 0.003 | 1000 |
| PO ₄ ²⁻ | 0.83 | 0.06 | 0.01 | 12 |
| Fe _{общ} | 1.57 | 0.33 | 0.40 | 5 |
| Cu ²⁺ , мг/дм ³ | 0.37 | 0.06 | 0.15 | 1 |
| Pb ²⁺ , мг/дм ³ | 0.11 | 0.03 | 0.03 | 0.25 |
| Mn ²⁺ , мг/дм ³ | 0.11 | 0.03 | 0.03 | 1 |
| Cd ²⁺ , мг/дм ³ | 0.20 | 0.03 | 0.09 | 0.015 |
| Cr ³⁺ , мг/дм ³ | 0.21 | 0.11 | 0.13 | 0.5 |
| Zn ²⁺ , мг/дм ³ | 2.25 | 0.32 | 1.17 | 1 |
| ХПК | 3.48 | 0.37 | 0.41 | 500 |
| БПК ₅ | 2.39 | 0.24 | 0.28 | 300 |
| Азот общий | 9.50 | 1.66 | 2.14 | 50 |
| ИЗВ ₆ | 3.30 | 0.55 | 0.81 | – |
| Характеристика состояния загрязненности воды | Загрязненные | Условно чистые | Условно чистые | – |

^а Максимально допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в сточных водах по постановлению Правительства РФ от 03.11.2016 N 1134.

Таблица 6. Степень очистки сточной воды полигона ТКО с помощью мембран нейлон-АЦЗ и ОПМН-П

| Показатель | Исходная концентрация | Степень очистки мембран, % | |
|--|-----------------------|----------------------------|--------|
| | | нейлон-АЦЗ | ОПМН-П |
| Cl ⁻ , мг/дм ³ | 619 | 39.6 | 25.8 |
| NO ₃ ⁻ , мг/дм ³ | 47.4 | 100.0 | 100.0 |
| SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³ | 45.1 | 87.1 | 94.5 |
| PO ₄ ²⁻ , мг/дм ³ | 10.0 | 92.7 | 98.4 |
| NH ₄ ⁺ , мг/дм ³ | 575 | 81.4 | 68.9 |
| K ⁺ , мг/дм ³ | 264 | 25.4 | 38.3 |
| Na ⁺ , мг/дм ³ | 575 | 75.5 | 69.7 |
| Ca ²⁺ , мг/дм ³ | 77.6 | 50.3 | 24.9 |
| Mg ²⁺ , мг/дм ³ | 149 | 41.4 | 37.4 |
| Fe _{общ} , мг/дм ³ | 7.86 | 79.3 | 74.7 |
| Cu ²⁺ , мг/дм ³ | 0.365 | 84.7 | 58.9 |
| Pb ²⁺ , мг/дм ³ | 0.027 | 74.1 | 74.1 |
| Mn ²⁺ , мг/дм ³ | 0.114 | 74.6 | 72.8 |
| Cd ²⁺ , мг/дм ³ | 0.003 | 83.3 | 53.3 |
| Cr ³⁺ , мг/дм ³ | 0.104 | 45.2 | 39.4 |
| Zn ²⁺ , мг/дм ³ | 2.25 | 85.8 | 48.0 |
| ХПК, мгО ₂ /дм ³ | 1742 | 89.3 | 88.2 |
| БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³ | 716 | 89.8 | 88.4 |
| Азот общий | 475 | 82.5 | 77.5 |
| Средняя степень очистки | – | 72.7 | 64.9 |

Средняя степень очистки сточной воды полигона ТКО композиционной мембраной нейлон-АЦЗ составила 72.7%, что эффективнее, чем средняя степень очистки сточной воды с коммерческой мембраной марки ОПМН-П (64.9%).

Средняя задерживающая способность ионов композиционной мембраной нейлон-АЦЗ составила 65.9%, что выше средней задерживающей способности коммерческой мембраны ОПМН-П, равной 62%. Определено, что селективность мембраны нейлон-АЦЗ высока по отношению к ионам NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , NH_4^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} и низкая по отношению к ионам K^+ , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Cl^- . Если сравнивать среднюю задерживающую способность мембран по признаку валентности ионов, то по многовалентным и одновалентным ионам селективность мембраны составляет 67.8% и 64.4%, соответственно. У коммерческой мембраны марки ОПМН-П задерживающая способность по отношению двухвалентных и одновалентных ионов близка и составляет 63.8% для многовалентных и 60.5% для одновалентных ионов, соответственно. Избирательность композиционной мембраны по анионам и катионам отличается, задерживающая способность по анионам составляет 79.8%, по катионам – 54.8%. Таким образом, на основании проведенных исследований, композитная мембрана нейлон-АЦЗ обладает селективностью в отношении анионов, ионов тяжелых металлов и по показателям ХПК и БПК₅, задерживающая способность по которым составляет более 80%.

ВЫВОДЫ

Для процессов очистки сточных вод получена композиционная мембрана нанофильтрации нейлон-АЦЗ. Мембрана получена методом погружения подложки из нейлона в раствор АЦ в ацетоне. У полученной мембраны исследованы физико-химические свойства и установлены параметры нанофильтрации. В качестве образца сравнения использовалась коммерческая мембрана марки “ОПМН-П”. Удельная производительность мембраны нейлон-АЦЗ составила 150 $\text{дм}^3/\text{м}^2\text{ч}$, что лучше показателя коммерческой мембраны, у которой данный показатель составляет 94.5 $\text{дм}^3/\text{м}^2\text{ч}$. Проведена очистка дренажных сточных вод полигона ТКО с помощью мембраны ОПМН-П и композиционной мембраны нейлон-АЦЗ при рабочем давлении 0.7 МПа. Сточная вода предварительно

очищалась с помощью мембраны из нейлона методом микрофильтрации. В сточной воде полигона ТКО превышены допустимые концентрации по следующим показателям: содержание ионов железа, цинка и общего азота, значения ХПК и БПК₅. После мембранной очистки, концентрация поллютантов снижается, выявлено превышение концентрации ионов цинка в фильтрате после мембраны ОПМН-П. В фильтрате после прохождения мембраны нейлон-АЦЗ превышения содержания загрязняющих веществ не установлены. По расчетам определено, что уровень загрязненности сточных вод полигона ТКО соответствует категории “загрязненные”, после очистки с помощью мембран нанофильтрации качество фильтратов соответствует категории “условно чистые”. С целью оценки эффективности параметров мембранного разделения рассчитана степень очистки сточной воды по ряду показателей. Средняя степень очистки сточной воды полигона ТКО композиционной мембраной нейлон-АЦЗ составила ~73%, что эффективнее, чем средняя степень очистки сточной воды с коммерческой мембраной марки ОПМН-П.

Таким образом, на основании проведенных исследований выявлено, что композитная мембрана нейлон-АЦЗ обладает селективностью в отношении анионов, ионов тяжелых металлов и по показателям ХПК и БПК₅, задерживающая способность по которым составляет более 80%. В связи с этим, предлагается использовать полученные мембраны для доочистки предварительно очищенных сточных вод полигона ТКО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Унифицированные методы исследования качества вод, Москва, СЭВ, ч. 1, 1987.
2. Абрамов, Н.Ф., Рекомендации по сбору, очистке и отведению сточных вод полигонов захоронения твердых бытовых отходов, 2003, Москва: ФГУП Федеральный центр благоустройства и обращения с отходами, с. 49.
3. Fazullin, D.D., Mavrin, G.V., Salakhova, A. N., *Membranes and Membrane Technologies*, 2020, vol. 2, № 2, p. 115.
4. Fazullin, D.D., Mavrin, G.V., Shaikhiev, I. G., *Petroleum Chemistry*, 2018, vol. 58, № 2, p. 145.
5. Фазуллин, Д.Д., Фазуллина, Л.И., Маврин, Г.В., Шайхиев, И.Г., Дряхлов, В.О., *Перспективные материалы*, 2021, № 2, с. 32.

6. Fazullin, D.D., Mavrin, G.V., *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2020, vol. 56, № 4, p. 517.
7. Almeida, R, Couto, J.M.D., Gouvea, R.M., Oroski, F.D., *Waste management & research*, 2020, vol. 38, Issue 10, p. 1119.
8. Reis, B. G., Silveira, A. L., Lebron, Y. A. R., Moreira, V. R., *Process safety and environmental protection*, 2020, vol. 143, p. 121.
9. Keyikoglu, R., Karatas, O., Rezanian, H. *Separation and purification technology*, 2021, vol. 259, article number: 118182.
10. Argun, M. E., Akkus, M., Ates, H., *Science of the total environment*, 2020, vol. 748, article number: 141423.

Purification of Drainage Waste Water of the TKO Landscape Using Composite Membranes

D. D. Fazullin^{a*}, L. I. Fazullina^a, G. V. Mavrin^a, I. G. Shaikhiev^b

^aKazan Federal University, prosp. Mira, 68/19,
Naberezhnye Chelny, 423810 Russia

^bKazan National Research Technological University, Karl Marx, 68, Kazan, 420015 Russia
*e-mail: denr3@yandex.ru

Abstract—For the purification of drainage wastewater from a solid municipal waste (MSW) landfill, a composite nanofiltration membrane nylon-cellulose acetate (nylon-AC3) was obtained on a substrate made of a microfiltration polymer membrane made of nylon. The surface layer of the membrane was formed by immersing a nylon substrate in a 3% solution of AC in acetone. After obtaining the composite membrane, the surface properties were investigated and the parameters of the nanofiltration process during the wastewater treatment of the MSW landfill were established for a number of indicators. In the waste water of the MSW landfill, an excess was found in the following indicators: the content of total iron, zinc ions, total nitrogen, COD and BOD₅. An excess of the concentration of zinc ions in the filtrate after the commercial membrane OPMN-P was revealed; no excess was found in the filtrate after the nylon-AC membrane. It was found that the level of wastewater pollution in the MSW landfill corresponds to the “contaminated” category; after purification with nanofiltration membranes, the quality of the filtrate corresponds to the “conditionally clean” level. The composite membrane nylon-AC3 has selectivity for anions, heavy metal ions and for COD and BOD₅, the retention capacity for which exceeds 80%.

Keywords: household waste landfill, waste water, composite membrane, cellulose acetate, nanofiltration, pollution level, degree of purification



Экологическая химия 2021, 30(5); 262–269.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИГОНА ТВЁРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ НА СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ СОПРЕДЕЛЬНЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Н. А. Черных^{а,б}, Ю. И. Баева^{б*}, А. Тхома^б

*^аМосковский государственный институт международных отношений (университет) МИДРФ
пр.Вернадского 76, Москва, 119454 Россия*

^бРоссийский университет дружбы народов ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

**e-mail: baeva-yui@rudn.ru*

Поступило в редакцию 31 мая 2021 г.

Определены уровни содержания тяжёлых металлов (Cr, Cu, Zn, Ni и Pb) в почвах территорий, прилегающих к полигону твёрдых коммунальных отходов “Шарра”, расположенному примерно в 7 км к юго-западу от центра г. Тираны (Республика Албания). Почвы исследуемого района – субтропические коричневые. Для отбора проб выбрано 14 участков, на каждом из которых расположено по три площадки размером 100x100 м: 12 участков в зоне действия полигона, один участок – “условно фоновый” – на расстоянии 0.8 км от него и один участок – фоновый – на расстоянии 1.5 км от полигона. “Условно фоновый” участок расположен на территории, имеющей аналогичные формы рельефа, геологическое строение и характер почвенного покрова. Фоновый участок характеризуется максимально приближёнными к территории полигона почвенно-геологическими условиями. В ходе исследований установлено, что содержание Ni и Cr во всех пробах в 2.2–4 и 2–4.3 раза выше действующих в Албании нормативных значений, при этом по Cu, Zn и Pb превышений не зафиксировано. При удалении на 800 м от полигона содержание Ni и Cr снижается примерно в два раза, но при этом остаётся выше значений ПДК. Содержания Cu и Zn во всех пробах превышают как фоновые, так и “условно фоновые” значения; концентрация Pb при этом колеблется на уровне фоновых значений. Кроме этого, для всех изучаемых металлов характерна высокая вариабельность содержания в верхнем почвенном горизонте, не свойственная природным коричневым почвам, что также свидетельствует о наличии загрязнения почвенного покрова. Таким образом, достоверно обоснован тот факт, что полигон твёрдых коммунальных отходов “Шарра” является источником загрязнения почв: в значительной степени Ni и Cr, в меньшей степени Cu и Zn.

Ключевые слова: почвы, химическое загрязнение, тяжёлые металлы, полигон, твёрдые коммунальные отходы

ВВЕДЕНИЕ

Тирана – столица Республики Албания, самый крупный по площади и численности населения город в стране, ее культурный, политический и экономический центр. В последние годы за счёт притока мигрантов в городе отмечается непрерывный рост населения. Так, с 90-х годов прошлого столетия численность жителей Тираны увеличи-

лась почти в 4 раза и в настоящее время достигла 828 тысяч человек, что составляет около 1/3 всего населения Албании [1, 2].

Сложная демографическая ситуация в мегаполисе, в свою очередь, обусловила значительный рост объёмов твёрдых коммунальных отходов (ТКО). При этом серьёзной экологической проблемой стало интенсивное воздействие полигона

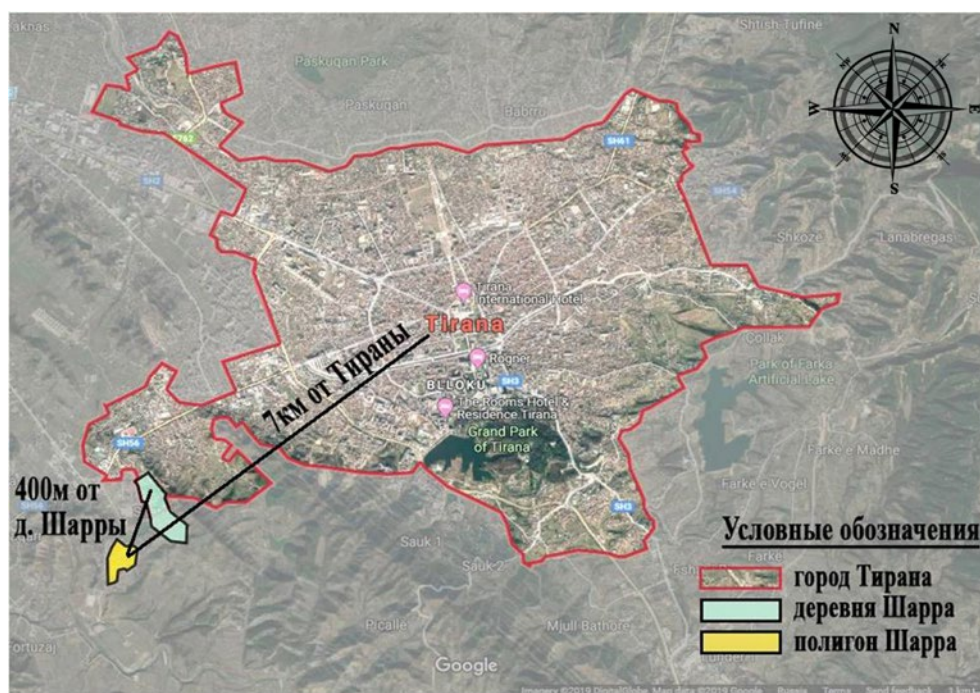


Рис. 1. Пространственный вид полигона Шарра

ТКО “Шарра”, расположенного в непосредственной близости от столицы, на состояние экосистем близлежащих территорий.

До начала 90-х годов прошлого века территория, прилегающая к деревне Шарра, использовалась, в основном, для размещения промышленных отходов. В дальнейшем она превратилась в неконтролируемую открытую свалку, куда свозились все отходы города Тирана. В 2008 г. был разработан проект по созданию полигона ТКО в соответствии с европейскими стандартами, предусматривающий расширение границ действующей на тот момент площадки захоронения отходов. В 2015 г. в рамках нового проекта на территории полигона была построена станция для сбора и сортировки твердых коммунальных отходов, а в 2017 г. принято решение о создании целого комплекса по утилизации городских отходов, включающего в себя полигон для захоронения, мусороперерабатывающий завод и станцию очистки городских сточных вод [3].

Несмотря на все принимаемые меры, полигон ТКО “Шарра” в настоящее время является источником негативного воздействия на все компоненты окружающей среды региона: атмосферный воздух,

почвенный покров, подземные и поверхностные водные объекты, растительный и животный мир [4–8]. Объем накопленных на полигоне отходов увеличивается с каждым годом. Так, в 2016 г. он составил 270 тыс. т, в 2017 г. – 336 тыс. т, в 2019 г. – 365 тыс. т. [3]. Ежедневно сюда вывозится 688 т городских отходов, в составе которых преобладают: пластик, бумага, картон, текстиль – 64%; органические отходы – 16%; древесина, металл, стекло, камень, керамика – 16%; иные категории, в том числе медицинские, промышленные (неопасные и опасные) и строительные отходы – 4% [1, 2]. Кроме этого, непосредственно в окрестностях полигона находятся 46 незаконных свалок, образовавшихся стихийно без соблюдения каких-либо экологических требований и технических условий [1]. Всё вышеперечисленное усугубляется еще и географическим расположением “Шарры” – на территории водосбора р. Эрзен в непосредственной близости от Средиземного моря [3, 5].

Важной экологической проблемой, связанной с захоронением отходов на полигоне, является загрязнение почвенного покрова сопредельных территорий токсичными веществами. Наряду с атмосферным переносом они поступают в почвы с фильтрационными водами. В основном, это рас-

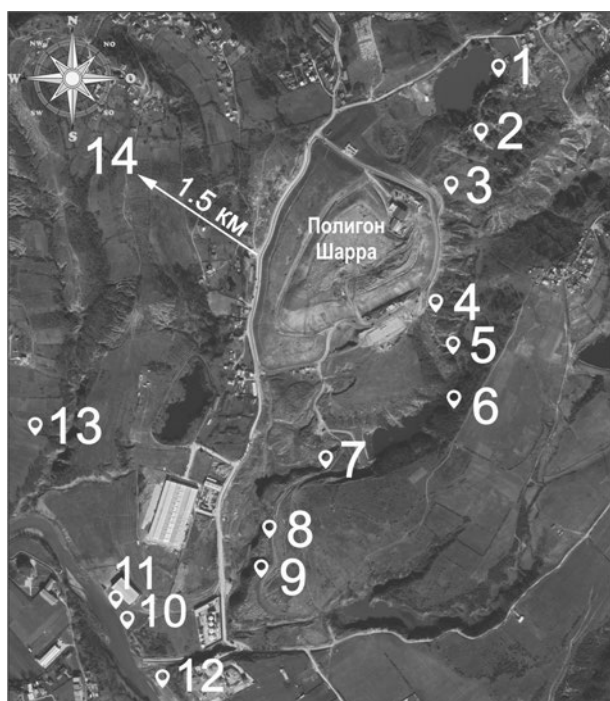


Рис. 2. Схема расположения участков отбора проб почвы.

творённые и взвешенные органические и неорганические вещества – хлориды, сульфаты, нитраты, поверхностно-активные вещества (ПАВ), нефтепродукты, тяжёлые металлы (ТМ) и их производные [9–11].

Целью настоящего исследования явилась оценка воздействия полигона захоронения твёрдых коммунальных отходов “Шарра” на уровни содержания ряда тяжёлых металлов (Cr, Cu, Zn, Ni и Pb) в почвах прилегающих территорий.

Следует отметить, что в настоящее время из-за отсутствия регулярного контроля и системы экологического мониторинга, как на самом полигоне ТКО “Шарра”, так и в зоне его влияния, наблюдается острый дефицит информации по его возможному негативному воздействию на окружающую среду. Все имеющиеся данные малочисленны, разрозненны и не дают общего представления об экологической ситуации в регионе. Поэтому, исследования по выявлению загрязнения почвенного покрова вблизи объекта захоронения городских отходов весьма своевременны и полезны. Кроме того, результаты проведённых изысканий могут быть использованы при создании системы контроля и принятии руководящих решений в области

устойчивого управления городскими отходами в Албании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследований – почвенный покров территории, прилегающей к полигону ТКО “Шарра” (г. Тирана, Албания). Полигон расположен примерно в 7 км к юго-западу от центра г. Тираны и примерно в 400–500 м к юго-западу от деревни Шарра. Данная область отделена от Тираны невысоким холмом Шарра, который поднимается на 250–300 м над уровнем моря (рис. 1).

Климат изучаемой территории – средиземноморский, с жарким летом, продолжительной тёплой осенью и умеренной зимой. Почвенный покров исследуемого района представлен субтропическими коричневыми почвами, занимающими низменности, речные долины и горные элементы рельефа до 300–600 м высотой. Почвообразующими породами служат элювиально-делювиальные карбонатные суглинки [12]. Кислотность почв близка к нейтральной, содержание гумуса составляет 4.5%, ёмкость катионного обмена (ЕКО) – 29–32 мг-экв./100 г.

Для отбора проб выбрано 14 участков, на каждом из которых расположено по три площадки размером 100 x 100 м: 12 участков в зоне действия полигона, один участок – “условно фоновый” – на расстоянии 0.8 км от него и один участок – фоновый – на расстоянии 1.5 км от полигона (рис. 2). “Условно фоновый” участок расположен на территории, имеющей аналогичные формы рельефа, геологическое строение и характер почвенного покрова. Фоновый участок характеризуется максимально приближёнными к территории полигона почвенно-геологическими условиями. Образцы почвы отбирали с глубины 0–20 см с учётом особенностей рельефа местности в соответствии с существующими методическими рекомендациями [13]. Объединённую смешанную почвенную пробу с каждой площадки формировали из пяти точечных проб, отобранных методом конверта.

Химический анализ почвенных проб на содержание валовых форм тяжёлых металлов проводился на базе лаборатории химического анализа национального исследовательского центра “Курчатовский институт” в научном институте Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН)

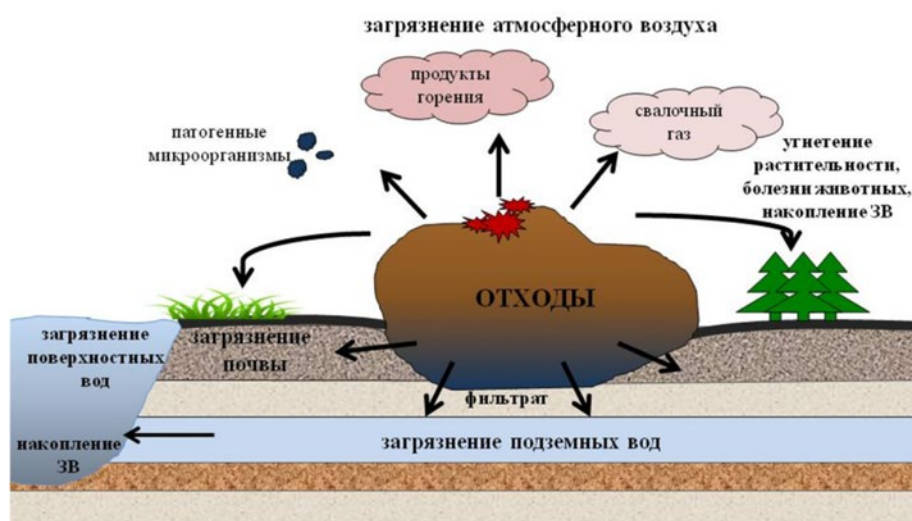


Рис. 3. Схема влияния объекта размещения отходов на окружающую природную среду.

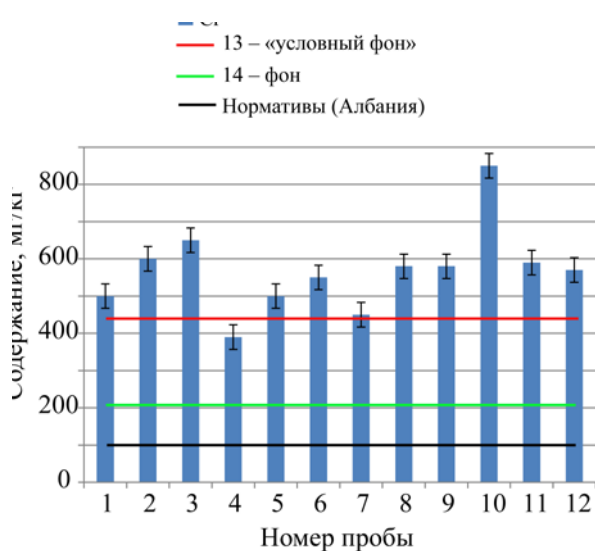


Рис. 4. Содержание хрома в почвенных пробах.

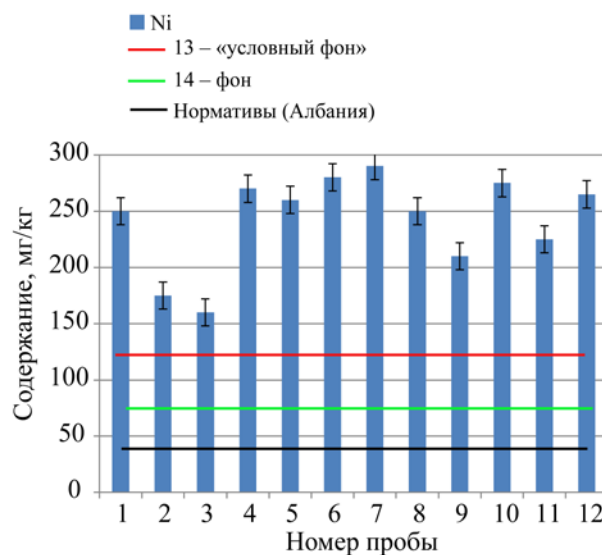


Рис. 5. Содержание никеля в почвенных пробах.

методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и рентгеноспектрального флуоресцентного анализа по методикам НСАМ ФГБУ “Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского” [14, 15].

Все анализы проводились в трехкратной повторности. На рисунках представлены средние значения и стандартные ошибки (SE). Все статистические анализы проводились с помощью MS Excel 2007 (Microsoft Office XP) с использованием уровня значимости $\alpha = 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объекты размещения и захоронения отходов являются потенциальными источниками негативного воздействия на все компоненты окружающей природной среды: атмосферный воздух, почвенный покров, подземные и поверхностные водные объекты, растительный и животный мир [16–18]. При этом интенсивному локальному загрязнению в первую очередь подвергаются почвы сопредельных с полигонами территорий (рис. 3).

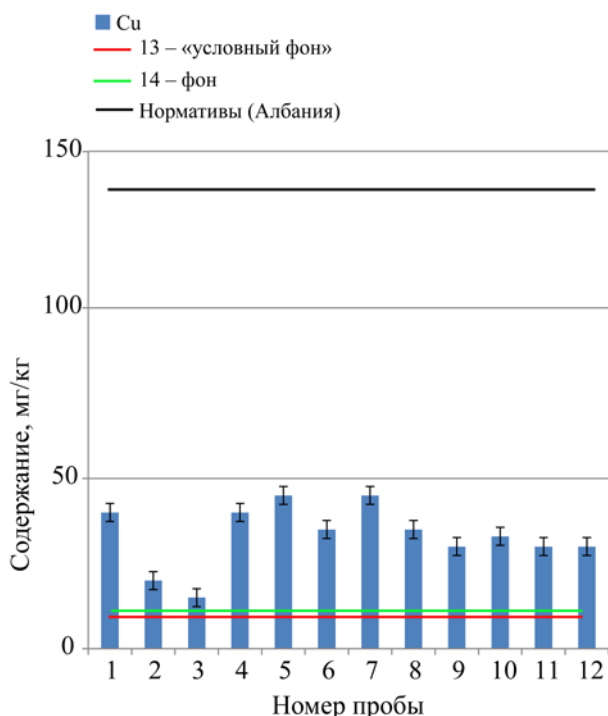


Рис. 6. Содержание меди в почвенных пробах.

Экспериментальные данные по содержанию ТМ в почвах вблизи полигона ТКО «Шарра» представлены на рис. 4–8.

Хром (Cr). В результате исследований установлено, что во всех образцах почв содержание Cr превышает не только фоновые значения, но и предельно допустимые (рис. 4). При этом его содержание в почвенных пробах варьируется в широких пределах и выше действующих в Албании нормативных значений в 2–4.3 раза [19]. Максимальные значения концентрации хрома зафиксированы в юго-западной части исследуемой территории – на участке № 10.

Никель (Ni). Превышения ПДК наблюдаются во всех отобранных пробах почвы. Наибольшее количество никеля содержится в почве на участке № 7, то есть в южной части рассматриваемой территории. По аналогии с хромом, содержание данного элемента в почвенных пробах варьируется в широких пределах и выше нормативных значений в 2.2–4 раза (рис. 5).

Медь (Cu) и цинк (Zn). Значения концентраций элементов выше фоновых установлены практически во всех почвенных пробах, при этом максимальное содержание наблюдается на участках,

расположенных в южной и юго-восточной частях исследуемой территории. Однако следует отметить достаточно высокие концентрации в почвах на северо-востоке от полигона – на участке № 1 (рис. 6 и 7).

Свинец (Pb). Как следует из полученных данных, содержание свинца в почвах всех исследуемых участков колеблется от фоновых значений до значений «условного фона», то есть концентрации вблизи полигона, на расстоянии 800 м и 1500 м от него варьируются в одинаковом диапазоне. При этом превышений предельно допустимого уровня не зафиксировано (рис. 8).

Таким образом, валовое содержание большинства изученных в ходе проведенного исследования элементов превышает фоновые значения и характеризуется высокой вариабельностью. Такая картина, как правило, не характерна для естественных коричневых почв, где ведущую роль в формировании количественных уровней элементов играет их содержание в материнской породе, а также направленность и интенсивность процессов почвообразования. Высокие концентрации ТМ, значительно превышающие фоновые значения при отсутствии других источников загрязнения, свидетельствуют об их техногенном поступлении с полигона ТКО «Шарра».

Основными причинами загрязнения почвенного покрова в зоне влияния объектов размещения и захоронения отходов являются атмосферный перенос, горизонтальная миграция свалочного газа в почвенной толще и образование фильтрата.

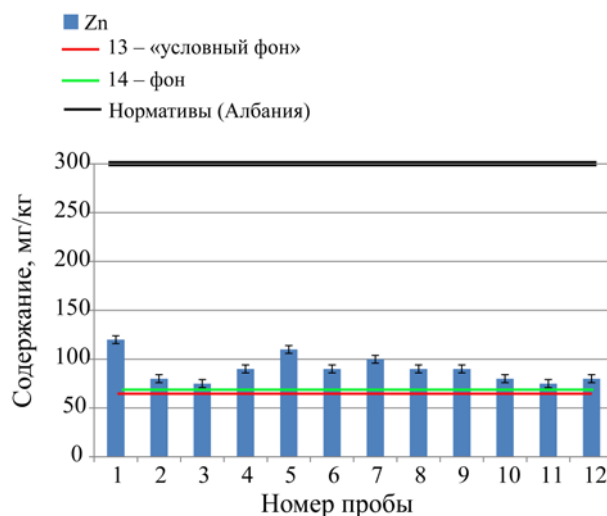


Рис. 7. Содержание цинка в почвенных пробах.

Свалочный газ – это смесь более чем 50 газовых компонентов, основными из которых являются метан (46–66%), диоксид углерода (35–55%), аммиак, оксиды азота и сероводород. Однако, при самовозгорании свалочного тела в атмосфере выделяется также целый комплекс токсичных веществ, среди которых присутствуют и ТМ [20, 22]. Так, К. Gjoka и др. (2012) было отмечено высокое содержание взвешенных веществ, SO_2 , NO_2 , формальдегида, а также наличие Pb, As и Hg в выбросах, образовавшихся в результате сжигания твердых отходов на полигоне “Шарра” [23].

Несмотря на то, что ТКО считаются относительно безопасными для окружающей среды, в их составе могут присутствовать также опасные и токсичные компоненты, которые вымываются атмосферными осадками и мигрируют в составе фильтрата по почвенному профилю и гидрологической сети. При этом уровень загрязнений в фильтрате в большинстве случаев в 10–20 раз превышает показатели, характерные для бытовых сточных вод. Например, содержание взвешенных веществ может колебаться от 800 мг/л до 1600 мг/л, меди – от 0.1 мг/л до 9 мг/л, никеля – до 0.8 мг/л, свинца – до 0.37 мг/л [9, 11, 24]. В работе Cela E. и соавторов (2012) отмечается высокое содержание тяжелых металлов в фильтрационных водах, отобранных непосредственно из-под тела полигона ТКО “Шарра”: марганца – 0.91 мг/л, хрома – 0.47 мг/л, меди – 0.02 мг/л и цинка – 0.32 мг/л [5]. В поверхностных водах вблизи полигона концентрации тяжелых металлов также превышают допустимые пределы и составляют: Ni – 0.002–0.08 мг/л, Mn – 0.6 мг/л, Cr – 0.19–0.33 мг/л и Fe – 0.2–3.5 мг/л [4].

Основным источником загрязнения ТМ со свалками территорий считается устаревшее электротехническое и электронное оборудование. По экспертным оценкам, порядка 70% элементов поступают непосредственно из этих отходов [25]. Хотя в структуре ТКО города Тирана данный вид отходов в настоящее время занимает небольшую долю (всего 0.5%), его размещение на полигоне “Шарра” из-за сложного материального состава и присутствия токсичных веществ создает угрозу для окружающей среды. Проблема усугубляется стремительным ростом количества подобных отходов: в среднем каждые 12–15 лет их масса увеличивается вдвое [7].

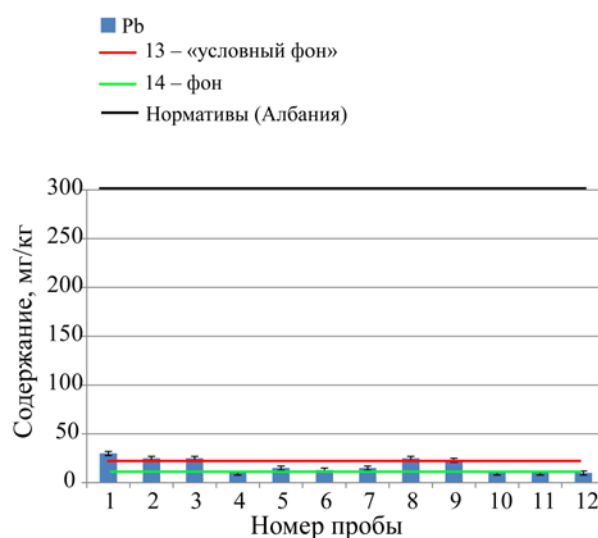


Рис. 8. Содержание свинца в почвенных пробах.

Следует обратить особое внимание на тот факт, что территория полигона “Шарра” до 90-х годов прошлого века использовалась для захоронения отходов промышленности. Кроме того, в настоящее время на полигон также вывозится до 4% подобных отходов. При этом основным источником поступления ТМ в окружающую среду является именно промышленность. Так, например, в пыли металлургических производств концентрация тяжелых металлов может быть повышена по сравнению с литосферой на несколько порядков (до 10^{12}) [26]. Отходы предприятий цветной металлургии, заводов лакокрасочной промышленности и железобетонных конструкций обогащены ртутью. В пыли машиностроительных заводов повышена концентрация W, Cd и Pb [17]. В отходах различных отраслей промышленности даже формируются техногенные ассоциации химических элементов: цветная металлургия – Pb, Zn, Cu, Hg, Mn; черная металлургия – Ni, Mn, Pb, Zn, Cu; энергетика – B, Sb, As, Se; нефтяная отрасль – Ni, Mn, Pb, Zn, Cu [16].

Опасность, исходящая от объектов захоронения отходов, не ограничивается временем их активной эксплуатации, а сохраняется в течение десятилетий даже после закрытия. Данный факт свидетельствует о необходимости создания системы мониторинга за состоянием полигона “Шарра”, а также разработке технических мероприятий по предотвращению дальнейшего негативного воздействия

на окружающую среду в зоне его непосредственного влияния.

ВЫВОДЫ

Анализ результатов проведенных исследований почвенных образцов, отобранных вблизи полигона ТКО “Шарра”, показал существенное превышение содержания хрома и никеля не только фоновых значений для данной территории в 3–7 раз, но и ПДК, установленных в настоящее время в Республике Албания, в 2–4 раза. Превышений концентраций меди, цинка и свинца над нормативными значениями в почвах не обнаружено. Однако, высокие по сравнению с фоновыми значениями уровни содержания Си и Zn (до 2.5 раз), а также значительная вариабельность их концентраций в почвах, указывают на тот факт, что причиной накопления данных металлов в почвенном покрове, также как Cr и Ni, являются техногенные источники. При этом, главную роль в загрязнении почвенного покрова ТМ играет полигон ТКО “Шарра”, а именно наличие в его теле как современных электротехнических и электронных отходов, так и промышленных отходов, захороненных еще в середине прошлого века.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sustainable development strategy of the Municipality of Tirana 2018–2022. General directorate of strategic planning and human resources Municipality of Tirana.* URL: <https://www.tirana.al/> (Дата обращения: 25.05.2021г.)
2. *The open data portal of the Municipality of Tirana.* URL: <https://opendata.tirana.al/> (Дата обращения: 25.05.2021)
3. *Regional Development Concept for the Region of Tirana.* URL: <http://www.qarkutirane.gov.al/> (Дата обращения: 25.05.2021)
4. Bani, A., Brahusi, F., Cela, E., Mustafaj, S., Jojic, E., *Alban. J. Agricult. Scien.*, 2011, vol. 10, 1, p. 31, doi: 10.13140/2.1.4634.1766
5. Cela, E., Bani, A., Molla, A., Gjenci, D., Brahusi, F., *BALWOIS (Ohrid, Republic of Macedonia, 28 May – 2 June 2012).* Ohrid, 2012, p. 1.
6. Manastirliu, O., Lazo, P., *International Journal of Ecosystems and Ecology Science*, 2012, vol. 2, 3, p. 217.
7. Alcani M., Dorri A., *International Journal of Ecosystems and Ecology Sciences*, 2013, vol. 3, 4, p. 697.
8. Chernykh, N. A., Thoma, A., Baeva, Yu.I., *20th International Multidisciplinary Scientific Geoconfer- ence (SGEM 2020) (Albena, Bulgaria 18–24 August, 2020).* Sofia, 2020, 20 (5.1), p. 123, doi: 10.5593/sgem2020/5.1/s20.016
9. *Рекомендации по сбору, очистке и отведению сточных вод полигонов твердых бытовых отходов.* Москва: Госстрой РФ, 2003, 45 С.
10. Баева, Ю.И., Остапенко, М.А., *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия Экология и безопасность жизнедеятельности*, 2013, № 4, с. 68.
11. Черных, Н.А., Баева, Ю.И., *Химия биосферы и экологическая безопасность: уч. пособие в 2 частях. Часть I. Химия окружающей среды в условиях техногенеза.* Москва: РУДН, 2019, 283 С.
12. *UNEP – Feasibility study for urgent risk reduction measures at Sharra landfill in Albania.* URL: <https://postconflict.unep.ch/publications/feasibilitysharra.pdf> (Дата обращения: 25.05.2021)
13. *ГОСТ 17.4.4.02-2017. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.* Москва: Стандартинформ, 2018, 12 С.
14. *НСАМ 499-АЭС/МС. Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами,* Москва: ВИМС, 2015.
15. *НСАМ 451-РС. Определение примесных элементов в почвах, донных осадках и горных породах рентгенофлуоресцентным методом,* Москва: ВИМС, 2015.
16. Мотузова, Г.В., Карпова, Е.А. *Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия,* Москва: Изд-во Московского университета, 2013, 304 С.
17. Черных, Н.А., Баева, Ю.И., *Химия биосферы и экологическая безопасность: уч. пособие в 2 частях. Часть II. Химия окружающей среды в условиях техногенеза,* Москва: РУДН, 2019, 304 С.
18. Баева, Ю.И., Камалетдинова, К.Р., *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия Экология и безопасность жизнедеятельности*, 2020, Т. 28, № 2, с. 142, doi 10.22363/2313-2310-2020-28-2-142-152
19. *Report status in environment 2014, National Environment Agency report.* URL: <http://akm.gov.al/assets/raporti-2014-i-perfunduar.pdf> (Дата обращения: 25.05.2021)
20. *Рекомендации по расчету образования биогаза и выбору систем дегазации полигонов захоронения*

- твердых бытовых отходов*, Москва: Госстрой РФ, 2003, 27 С.
21. Подлипский, И.И. *Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук*, СПб.: СПбГУ, 2010, 22 С.
 22. Джамалова, Г.А., *Известия СПбГТИ(ТУ)*, 2013, № 22 (48), с. 92.
 23. Gjoka, K., Shehi, T., Nepravishta, F., *J. Environmental Science and Engineering*, 2012, В1, p. 1239.
 24. *Аналитический вестник № 23(622) “О реализации Федерального закона “Об отходах производства и потребления”*, Москва, 2016, 76 С.
 25. *DEWHA: Waste Technology and Innovation Study, Final Report*. 2009
 26. Соколов, О.А., Черников, В.А., Лукин, С.В., *Атлас распределение тяжелых металлов в объектах окружающей среды*, Белгород: КОНСТАНТА, 2008, 188 С.

Influence of Municipal Solid Waste Landfill on Heavy Metal Content in Soils of Adjacent Territories

N. A. Chernykh^{a, b}, Yu. I. Baeva^{b, *}, and A. Thoma^b

^a*Moscow State Institute of International Relations (University) of the Ministry of Foreign Affairs of the Russian Federation (MGIMO), Moscow, 119454 Russia*

^b*Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University) Moscow, 117198 Russia*

**e-mail: baeva_yulya@mail.ru*

Abstract—The levels of heavy metals (Cr, Cu, Zn, Ni, Pb) in the soil of the areas adjacent to the Sharra municipal solid waste landfill, located about 7 km south–west of the centre of Tirana (Republic of Albania), have been determined. The soil of the study areas is subtropical brown. Fourteen plots of land were selected for sampling, each of which has three sites of 100 x100 m in size: Of the twelve plots in the area of the landfill, one plot is “conditionally background” – at a distance of 0.8 km and one plot is “background” – at a distance of 1.5 km from the landfill. The “conditionally background” section is located in an area with similar terrain, geological structure and soil cover. The “background” area is characterized by soil and geological conditions as close as possible to the territory of the landfill. In the course of studies it was found that the content of Ni and Cr in all samples is 2.2–4 and 2–4.3 times higher than the normative values, while no excesses of Cu, Zn and Pb have been recorded. At a distance of 800 m from the site, the Ni and Cr content decreases by almost half, but at the same time remains above MAC values. The content of Cu and Zn in all samples exceeds both “background” and “conditionally background” values; concentration of Pb in this case fluctuates at the level of background values. In addition, all the metals studied are characterized by high variability in the content of the upper soil horizon, not typical of natural brown soils, which also indicates the presence of contamination of the soil cover. Thus, the Sharra landfill of solid municipal waste is a source of soil contamination: largely Ni and Cr, to a lesser extent Cu and Zn.

Keywords: soils, chemical pollution, heavy metals, landfill, solid municipal waste



Экологическая химия 2021, 30(5); 270–277.

РТУТЬ И МЕТИЛРТУТЬ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕРА БАЙКАЛ

**Т. Н. Моршина*, Н. Н. Лукьянова, Т. Б. Мамченко, Е. П. Вирченко,
Л. П. Копылова**

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

Поступило в редакцию 24 июня 2021 г.

Впервые приведены результаты многолетних исследований содержания общей ртути и метилртути в донных отложениях озера Байкал. Исследования показали, что уровни ртути и метилртути в донных отложениях озера находятся в диапазоне концентраций незагрязненных пресноводных водоемов. Выявлены факторы, влияющие на накопление ртути и метилртути в верхнем слое донных отложений, отмечена их взаимосвязь с содержанием органического углерода и гранулометрических фракций.

Ключевые слова: ртуть, метилртуть, озеро Байкал, донные отложения

ВВЕДЕНИЕ

Ртуть признана глобальным загрязнителем окружающей среды, поскольку переносится на большие расстояния через атмосферу и водотоки и обладает стойкостью в окружающей среде [1]. Экологические и токсикологические эффекты ртути сильно зависят от ее химической формы. В донных отложениях ртуть обычно находится в двухвалентной форме в комплексах с хлоридами, сульфидами или органическим веществом. Основной проблемой загрязнения окружающей среды ртутью является превращение неорганической ртути в органические виды, наиболее токсичные для живых организмов. В окружающей среде около 90% органических форм ртути приходится на метилртуть. Метилртуть относится к сильным нейротоксинам с липофильными и протеин-связы-

вающими свойствами, легко накапливается водной биотой по мере продвижения по пищевой цепи [2]. Растворимые неорганические соединения ртути служат субстратом для процессов метилирования и могут быть преобразованы в алкильные формы в результате естественных процессов, происходящих в окружающей среде [3].

Скорости метилирования и деметилирования ртути являются основными процессами, влияющими на судьбу и распределение ртути в водных системах, и зависят от ряда физико-химических и геохимических факторов, включая рН, окислительно-восстановительный потенциал, температуру, размер частиц, содержание органических веществ, оксидов и сульфидов металлов. В конечном счете, метилирование ртути в осадках лимитируется доступностью иона ртути для метилирования и активностью микроорганизмов [4].

Доля метилртути в различных типах донных отложений составляет от 0.01 до 10% от общего содержания ртути, но обычно не превышает 1–1.5%, однако, ее токсичность на порядок выше токсичности неорганических соединений ртути [4, 5]. Поскольку различные организмы живут в донных отложениях или контактируют с ними, донные отложения могут выступать в качестве важного пути воздействия на водную биоту.

Уникальным природным объектом для исследования поведения ртути в гидросфере является озеро Байкал. В литературе имеется сравнительно небольшой объем информации о содержании ртути в донных отложениях озера, данные о содержании метилртути отсутствуют.

Целью нашей работы явилось изучение содержания и распределения общей ртути и метилртути в донных отложениях озера Байкал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы донных отложений оз. Байкал отбирались в 2015–2019 гг. в соответствии с программой наблюдений в ходе экспедиционных съемок, организованных ФГБУ “Иркутское УГМС” и ФГБУ “ГХИ” в районах антропогенного воздействия. Пробы были отобраны в южной части озера в районе выпуска коммунальных очищенных стоков города Байкальска (зона воздействия бывшего Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК)), в районе Селенгинского мелководья и на севере озера, в том числе вдоль трассы Байкало–Амурской магистрали (БАМ). Схемы отбора проб приведены в [6]

На севере озера Байкал ежегодно отбиралось по 17 проб донных отложений в прибрежной полосе вдоль западного, северного и восточного берегов на станциях отбора, расположенных на расстоянии от 0.5 до 1.0 км от берега, в пределах глубин 15–240 м. В районе Селенгинского мелководья ежегодно отбиралось по 12 проб на глубинах 25–50 м. В районе бывшего БЦБК в разные годы было отобрано от 33 до 40 проб на расстояниях до 5 км от берега, на глубинах от 15 до 700 м.

Пробы донных отложений отбирали с помощью дночерпателя “Океан-0.05” из поверхностного слоя донных отложений мощностью до 10 см, для химического анализа отбирали верхний 2-сантиметровый слой.

Определение общей ртути и метилртути (в пересчете на ртуть) в донных отложениях проводили методом атомной абсорбции в холодном паре на ртутной приставке VGA 77 к атомно-абсорбционному спектрометру Varian AA 140. Валовую ртуть извлекали смесью азотной, серной и хлорной кислот при нагревании; органическую – экстракцией раствором бромида калия в серной кислоте в присутствии сульфата меди с последующей экстракцией в толуол, реэкстракцией в тиосульфат натрия и разложением смесью кислот. Предел обнаружения при определении общей ртути составляет 5 мкг/кг, метилртути – 0.15 мкг/кг [7, 8].

Для внутреннего контроля качества аналитических работ при определении общей ртути и метилртути использовался сертифицированный образец донных отложений ERM-CC580 (эстуарные отложения, Бельгия). Полученные нами данные ($n = 10$) находились в хорошем соответствии с сертифицированными значениями: определяемое содержание общей ртути составило 125 ± 9 мкг/кг (сертифицировано: 132 ± 3 мкг/кг); содержание метилртути 70 ± 10 мкг/кг (сертифицировано: 75 ± 4 мкг/кг). Правильность определения ртути была также подтверждена при участии в международной калибровке МАГАТЭ (IAEA-MESL-ILC-TE-SEDIMENT-2018). Аттестованное значение содержания ртути в образце для контроля – 29.9 мкг/кг, измеренное – 28.2 мкг/кг.

Гранулометрический анализ проб донных отложений проводили методом лазерной дифракции на анализаторе размеров частиц (модель SALD 2300, производитель Shimadzu). Прибор позволяет проводить измерение размеров частиц в диапазоне от 0.017 до 2500 мкм.

Органический углерод определяли с помощью анализатора углерода Shimadzu TOC-LCSN совместно с модулем для анализа твердых образцов SSM-5000A. Метод измерения общего углерода основан на высокотемпературной (900°C) деструкции проб донных отложений. Предел обнаружения органического углерода составляет 0.1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гранулометрический состав донных отложений и содержание органического углерода. Донные отложения представляют собой дисперсные системы, состоящие из минеральных частиц различной

крупности. При описании гранулометрического состава, нами за основу была принята классификация донных отложений Института океанологии [9], согласно которой фракции с размером зерен < 0.01 мм соответствуют глинистым илам (пелиты); $0.05-0.01$ мм – алевритовым илам (алеvриты мелкие); $0.1-0.05$ мм – алевритам (алеvриты крупные); $1-0.1$ мм – песчаным отложениям (пески).

Диаграммы распределения фракционного состава донных отложений в разных районах озера показали, что основными гранулометрическими фракциями в большинстве исследованных проб являются алевритовые фракции и пески, доля пелитового ила не превышает 17% (рис. 1). Доминирование алевритовых фракций происходит, в основном, за счет вклада мелкоалеvритовых частиц размером $0.05-0.01$ мм.

Процентное содержание мелкодисперсных фракций (частицы размером менее 0.05 мм) в составе донных отложений возрастает с глубиной водоема (рис. 2). Такое распределение донных от-

ложений по размеру частиц в крупных водоемах происходит в процессе механической дифференциации осадочного материала, в результате чего от периферии бассейна к его центру идет постепенное уменьшение размера частиц слагающих осадки [10].

В районах БАМа и БЦБК на глубинах свыше 100 м доля мелкодисперсных фракций составляет от 38 до 76%. В донных отложениях Селенгинского мелководья (глубины $25-50$ м), при отсутствии механической дифференциации осадочного материала по глубине, доля мелкодисперсных фракций изменяется от 14 до 69%.

По содержанию органического углерода исследованные донные отложения относятся к минеральным осадкам. Содержание органического углерода в пробах варьировалось в широких пределах ($0.05-5.1\%$). Среднее содержание органического углерода в районе БАМа составило $2.1 \pm 1.3\%$, на Селенгинском мелководье – $2.0 \pm 0.6\%$, в районе БЦБК – $1.6 \pm 0.7\%$.

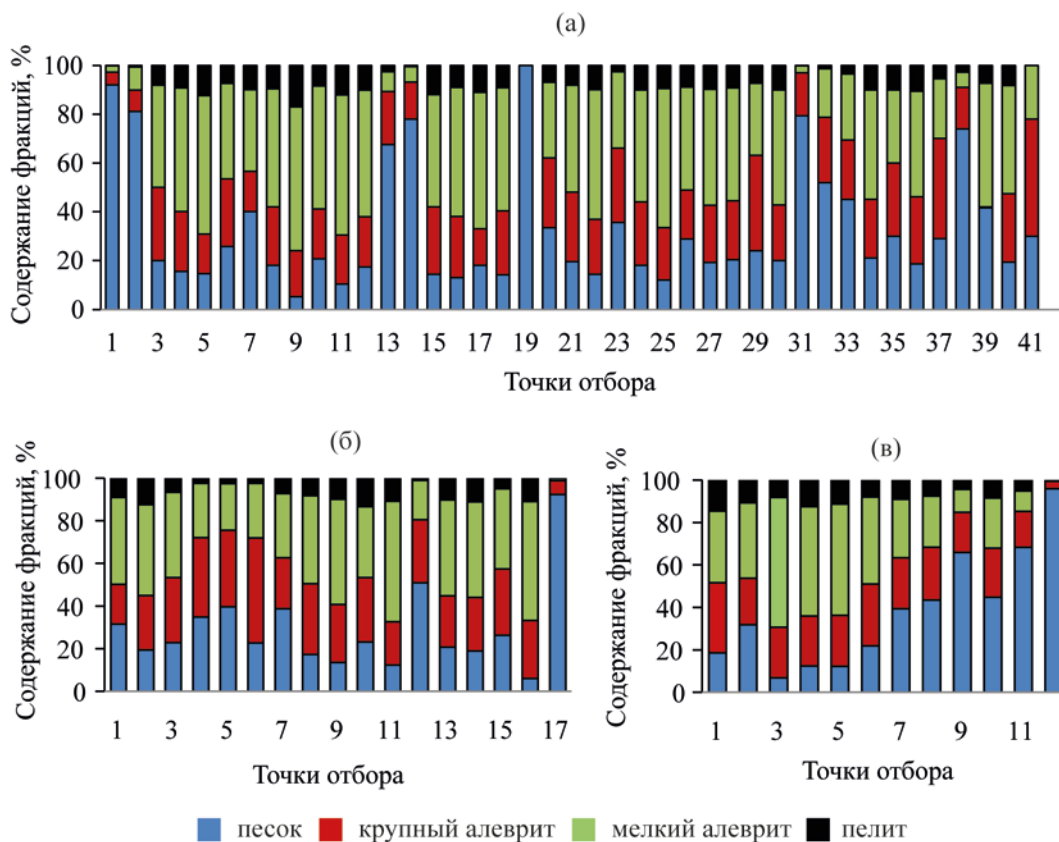


Рис. 1. Гранулометрический состав донных отложений в разных районах озера (а) БЦБК, (б) БАМ, (в) Селенгинское мелководье

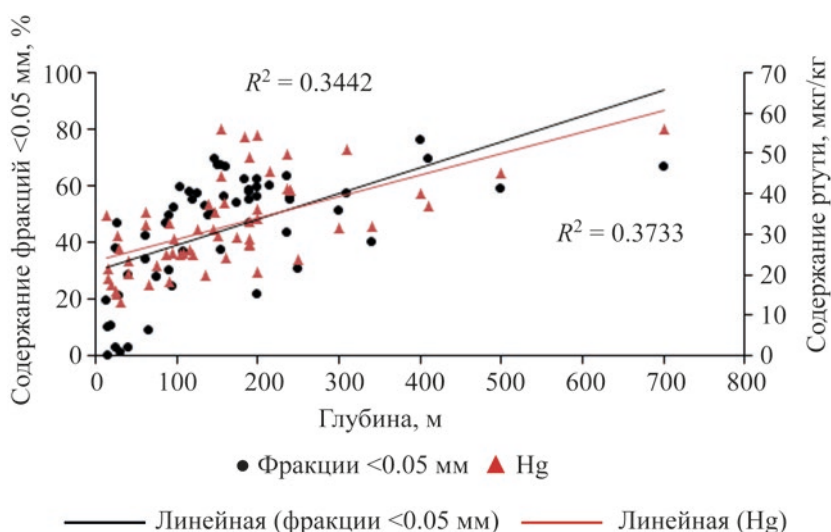


Рис. 2. Содержание мелкодисперсных фракций (< 0.05 мм) и общей ртути в зависимости от глубины озера

Содержание ртути и метилртути в донных отложениях. В табл. 1, 2 представлены усредненные результаты анализа донных отложений на содержание общей ртути и метилртути по годам и районам обследования. Среднее содержание ртути за период наблюдения в пределах одного района изменялось незначительно и связано с естественными процессами механического перераспределения осадков, коэффициенты вариации не превышали 60%. Содержание общей ртути в донных отложениях обследованной территории по данным за пять лет варьировалось от 5.0 до 93.1 мкг/кг, с достаточно близкими средними значениями в разных районах озера (30.3–32.8 мкг/кг). В районах БЦБК и БАМа с ростом глубины, наряду с накоплением мелкодисперсных фракций (мелкого алеврита и пелита), отмечено увеличение уровней общей ртути (рис. 2).

Наши данные сопоставимы с результатами исследований, полученных в 1961–1981 гг. [11], в 1990–1993 гг. [12] и в 2013 г. [13]. По данным [11], содержание ртути в 10-сантиметровом слое пелитовых донных отложений, отобранных на 37 станциях, расположенных в глубоководных районах озера, составляет 70 мкг/кг, на Селенгинском мелководье донные отложения содержат от менее 20 до 180 мкг/кг ртути, в районе бывшего БЦБК от 7 до 14 мкг/кг. По данным [12], содержание ртути в поверхностных отложениях, взятых в различных бассейнах озера, варьировалось от 6 до 75 мкг/кг. На мелководье у дельты Селенги и районе Верхней

Ангары современные концентрации ртути близки к 50 мкг/кг [13].

Содержание метилртути в донных отложениях изменялось от < 0.15 до 1.76 мкг/кг (табл. 2), коэффициенты вариации были выше, чем для общего содержания ртути (29–79%). Уровни ниже предела обнаружения были отмечены в 34 из 316 (примерно в 10%) проанализированных проб. При уровнях метилртути ниже предела обнаружения в качестве расчетной концентрации использовалось значение 1/2 предела обнаружения. Относительно более высокое среднее содержание метилртути (0.40 мкг/кг) наблюдалось в донных отложениях в районе БЦБК. Среднее содержание метилртути в донных отложениях Селенгинского мелководья составило 0.31 мкг/кг, в районе БАМа – 0.33 мкг/кг. Вклад метилртути в общее содержание ртути на обследованной территории составляет от 0.1 до 5.3%. В среднем в донных отложениях в районе БЦБК в метилированной форме находится 1.4 ± 1.0 % ртути, в районе БАМа – 1.2 ± 0.8 %, на Селенгинском мелководье – 1.0 ± 0.6 %.

Для оценки степени вероятности возникновения неблагоприятных биологических эффектов в водной биоте, которые включают летальность, снижение оплодотворения и нарушения в развитии бентоса на ранних стадиях жизни, в некоторых странах разработаны нормативы качества донных отложений. В соответствии с канадскими нормативами качества [4], пороговый уровень (побочные эффекты возникают редко) содержания общей ртути

Таблица 1. Статистические показатели содержания общей ртути в донных отложениях. мкг/кг сухого веса

| Показатель | 2015 г. | 2016 г. | 2017 г. | 2018 г. | 2019 г. | Среднее значение 2015–2019 гг. |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|--------------------------------|
| БЦБК | | | | | | |
| Среднее значение, мкг/кг | 26.3 | 31.0 | 27.7 | 36.9 | 29.5 | 30.3 |
| Коэффициент вариации, % | 46.4 | 49.0 | 34.3 | 46.3 | 53.6 | 14.6 |
| Медиана, мкг/кг | 23.3 | 28.5 | 26.9 | 32.7 | 27.0 | 28.2 |
| Минимум, мкг/кг | 11.6 | 5.0 | 13.8 | 15.1 | 5.3 | 5.0 |
| Максимум, мкг/кг | 52.5 | 69.6 | 56.1 | 93.0 | 85.0 | 93.0 |
| Количество проб | 34 | 35 | 35 | 35 | 38 | 177 |
| БАМ | | | | | | |
| Среднее значение, мкг/кг | 19.8 | 39.4 | 32.6 | 39.7 | 31.4 | 32.7 |
| Коэффициент вариации, % | 35.8 | 40.4 | 35.0 | 46.9 | 59.6 | 16.3 |
| Медиана, мкг/кг | 20.0 | 36.4 | 35.6 | 31.2 | 28.3 | 29.4 |
| Минимум, мкг/кг | 5.8 | 20 | 6.5 | 19.6 | 12.6 | 5.8 |
| Максимум, мкг/кг | 32.8 | 77.1 | 52.2 | 77.6 | 78.9 | 78.9 |
| Количество проб | 16 | 16 | 17 | 17 | 15 | 81 |
| Селенгинское мелководье | | | | | | |
| Среднее значение, мкг/кг | 20.1 | 26.8 | 47.0 | 32.9 | 37.2 | 32.8 |
| Коэффициент вариации, % | 54.2 | 45.5 | 22.3 | 9.8 | 54.0 | 15.2 |
| Медиана, мкг/кг | 18.5 | 28 | 48.2 | 32.9 | 33.6 | 33.3 |
| Минимум, мкг/кг | 9.3 | 9.1 | 24 | 25.7 | 19.6 | 9.1 |
| Максимум, мкг/кг | 43.1 | 45.7 | 65 | 40.4 | 93.1 | 93.1 |
| Количество проб | 12 | 11 | 12 | 12 | 11 | 58 |

Таблица 2. Статистические показатели содержания метилртути в донных отложениях. мкг/кг сухого веса

| Показатель | 2015 г. | 2016 г. | 2017 г. | 2018 г. | 2019 г. | Среднее значение 2015–2019 гг. |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|--------------------------------|
| БЦБК | | | | | | |
| Среднее значение, мкг/кг | 0.54 | 0.22 | 0.31 | 0.38 | 0.50 | 0.40 |
| Коэффициент вариации, % | 78.8 | 77.3 | 29.0 | 73.7 | 70.0 | 0.31 |
| Медиана, мкг/кг | 0.39 | 0.16 | 0.31 | 0.30 | 0.38 | 0.31 |
| Минимум, мкг/кг | < 0.15 | < 0.15 | 0.18 | 0.18 | < 0.15 | < 0.15 |
| Максимум, мкг/кг | 1.76 | 0.7 | 0.50 | 1.71 | 1.28 | 1.76 |
| Количество проб | 34 | 27 | 36 | 32 | 36 | 165 |
| БАМ | | | | | | |
| Среднее значение, мкг/кг | 0.34 | 0.19 | 0.33 | 0.42 | 0.37 | 0.33 |
| Коэффициент вариации, % | 52.9 | 63.2 | 63.6 | 42.9 | 73.0 | 0.21 |
| Медиана, мкг/кг | 0.34 | 0.18 | 0.30 | 0.34 | 0.31 | 0.3 |
| Минимум, мкг/кг | < 0.15 | < 0.15 | < 0.15 | 0.21 | < 0.15 | < 0.15 |
| Максимум, мкг/кг | 0.63 | 0.42 | 1.11 | 0.81 | 1.25 | 1.25 |
| Количество проб | 16 | 15 | 17 | 17 | 18 | 83 |
| Селенгинское мелководье | | | | | | |
| Среднее значение, мкг/кг | 0.29 | 0.14 | 0.33 | 0.31 | 0.49 | 0.31 |
| Коэффициент вариации, % | 72.4 | 42.9 | 30.3 | 29.0 | 49.0 | 0.19 |
| Медиана, мкг/кг | 0.28 | 0.15 | 0.32 | 0.275 | 0.41 | 0.28 |
| Минимум, мкг/кг | < 0.15 | < 0.15 | 0.22 | 0.24 | 0.27 | < 0.15 |
| Максимум, мкг/кг | 0.58 | 0.21 | 0.55 | 0.56 | 1.13 | 1.13 |
| Количество проб | 12 | 11 | 12 | 12 | 11 | 58 |

Таблица 3. Содержание ртути и метилртути в донных отложениях по литературным данным

| Район отбора проб | Общая ртуть, мкг/кг | Метилртуть, мкг/кг | Литература |
|------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| оз. Байкал, Россия | 5.0–93.1 | < 0.15–1.76 | Собственные данные |
| оз. Байкал, Россия | 7–180 | – | [11] |
| оз. Байкал, Россия | 6–75 | – | [12] |
| оз. Байкал, Россия | 50 | – | [13] |
| оз. Телецкое, Россия | 30–240 | 0.36–1.21 | [14] |
| оз. Балатон, Венгрия | 9–160 | 0.07–0.84 | [15] |
| озера Северного Египта | 15–171 | 0.002–0.023 | [16] |
| оз. Шихва, Корея | 20–280 | < 0.026–0.67 | [17] |
| озера Канады | 10–159 | 1.09–2.32 | [18] |
| озера Аляски | 102–239 | 0.33–2.38 | [19] |

Таблица 4. Корреляционные связи между содержанием общей ртути, метилртути, органического углерода и фракционным составом донных отложений

| Показатель | Hg | MeHg | C _{орг} | Песок | Крупный алеврит | Мелкий алеврит | Пелит |
|------------------|-------|-------|------------------|-------|-----------------|----------------|-------|
| БЦБК, n = 39 | | | | | | | |
| Hg | 1 | | | | | | |
| MeHg | 0.57 | 1 | | | | | |
| C _{орг} | 0.76 | 0.56 | 1 | | | | |
| Песок | –0.60 | –0.29 | –0.46 | 1 | | | |
| Крупный алеврит | 0.00 | –0.10 | 0.13 | –0.50 | 1 | | |
| Мелкий алеврит | 0.69 | 0.37 | 0.48 | –0.93 | 0.14 | 1 | |
| Пелит | 0.62 | 0.37 | 0.44 | –0.85 | 0.09 | 0.89 | 1 |
| БАМ, n = 17 | | | | | | | |
| Hg | 1 | | | | | | |
| MeHg | 0.50 | 1 | | | | | |
| C _{орг} | 0.55 | 0.22 | 1 | | | | |
| Песок | –0.47 | –0.30 | –0.47 | 1 | | | |
| Крупный алеврит | –0.15 | –0.12 | 0.08 | –0.27 | 1 | | |
| Мелкий алеврит | 0.61 | 0.40 | 0.48 | –0.93 | 0.03 | 1 | |
| Пелит | 0.42 | 0.26 | 0.37 | –0.84 | –0.11 | 0.84 | 1 |
| Селенга, n = 12 | | | | | | | |
| Hg | 1 | | | | | | |
| MeHg | 0.56 | 1 | | | | | |
| C _{орг} | 0.69 | 0.09 | 1 | | | | |
| Песок | –0.87 | –0.67 | –0.61 | 1 | | | |
| Крупный алеврит | 0.61 | 0.72 | 0.11 | –0.82 | 1 | | |
| Мелкий алеврит | 0.90 | 0.59 | 0.69 | –0.96 | 0.63 | 1 | |
| Пелит | 0.65 | 0.52 | 0.37 | –0.86 | 0.85 | 0.72 | 1 |

ти в донных отложениях пресноводных водоемов составляет 170 мкг/кг, а вероятный уровень эффекта (побочные эффекты возникают часто) – 486 мкг/кг. Средние уровни содержания ртути в донных отложениях оз. Байкал в пять раз ниже порогового уровня воздействия и сопоставимы с данными, полученными другими авторами для незагрязненных пресноводных осадков (табл. 3) [14–19].

Для выявления факторов, влияющих на накопление ртути и метилртути в верхнем слое донных отложений, проведен корреляционный анализ их взаимосвязей с содержанием органического углерода и гранулометрических фракций (табл. 4).

Корреляционный анализ выявил статистически значимые связи между общим содержанием ртути и органического углерода ($r = 0.76$ при $p < 0.01$; $r = 0.55–0.69$ при $p < 0.05$). Во всех районах озера отмечена отрицательная связь общего содержания ртути с песчаной фракцией донных отложений, в районе БЦБК и БАМа общая ртуть связана с мелкоалевритовой и пелитовой фракциями, размер зерен < 0.05 мм ($r = 0.69–0.62$ при $p < 0.01$; $r = 0.42–0.61$ при $p < 0.05$). На Селенгинском мелководье ртуть распределена между алевритовой и пелитовой фракциями, размер зерен < 0.1 мм ($r = 0.61–0.90$ при $p < 0.05$). Для наиболее тонкодисперсных отложений (мелкого алеврита и пелита) характерно повышенное содержание органического углерода.

Уровни метилртути показывают достоверную положительную корреляцию с общим содержанием ртути ($r = 0.57$ при $p < 0.01$; $r = 0.50–0.56$ при $p < 0.05$;) во всех районах озера. Корреляция с содержанием органического углерода (табл. 4) отмечена только в районе БЦБК ($r = 0.56$ при $p < 0.01$), что может быть связано с большей мобильностью органического вещества в этом районе. По данным [20, 21], содержание органического вещества является важной составляющей при метилировании, т.к. растворенные органические вещества усиливают активность микроорганизмов. Корреляционных связей метилртути с органическим углеродом в районе БАМа и Селенгинского мелководья не отмечено, вероятно, в этих районах метилирование ртути регулируется количеством мобильной неорганической ртути в связи с другими физическими и биогеохимическими факторами.

ВЫВОДЫ

Результаты многолетних исследований показали, что уровни содержания общей ртути (5.0–93.1 мкг/кг) и метилртути ($< 0.15–1.76$ мкг/кг) в донных отложениях оз. Байкал находятся в диапазоне концентраций незагрязненных пресноводных водоемов. С ростом глубины озера отмечено увеличение содержания общей ртути, связанной с мелкодисперсными фракциями (< 0.05 мм) донных отложений, обогащенных органическим углеродом.

В метилированной форме в донных отложениях разных районов озера находится в среднем от 1.0 до 1.4% ртути, что указывает на благоприятные условия для метилирования.

Содержание метилртути в донных отложениях Байкала находится в статистически значимой связи с общим содержанием ртути, а уровни ртути – с содержанием органического углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петросян, В.С., В кн.: Россия в окружающем мире. Под ред. Н.Н. Марфенин. Москва: МНЭПУ, 2007, с. 149.
2. Fitzgerald, W.F., Clarkson, T.W., *Environ Health Perspect*, 1991, vol. 96, p. 159.
3. Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Hurley, J., Hanson, A.K., Donaghay, P.L., Sieburth, J.M., *Limnol. Oceanogr.*, 1993, vol. 38(6), p. 1227.
4. *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*. In: Canadian Environmental quality guidelines, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, 1999, 5 p.
5. Ullrich, S.M., Tanton, T.W., Abdrashitova, S.A., *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2001, vol. 31 (3), p. 241.
6. Р 52.24.815-2014 Организация и проведение отбора проб донных отложений и зообентоса в озере Байкал для определения в них содержания полициклических ароматических углеводородов и хлорорганических пестицидов. Москва: Росгидромет, 2014, 12 С.
7. РД 52.18.827-2016 Массовая доля ртути в пробах почв, грунтов, донных отложений и биологического материала. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии “холодного пара”. Нижний Новгород: ООО “Кириллица”, 2017, 31 С.
8. РД 52.18.843-2016 Массовая доля ртути органических соединений в пробах почв, донных отложений и биологического материала. Методика измерений методом атомно-абсорбционной

- спектрокопии “холодного пара”. Нижний Новгород: ООО “Кириллица”, 2017, 36 С.
9. Безруков, П.Л., Лисицын, А.П., *Труды ИО АН СССР*, 1960, Т. 3 2, с. 3.
 10. Страхов, Н.М., Бродская, Н.Г., Князева, Л.М., *Образование осадков в современных водоемах*. Москва: Акад. Наук СССР, 1954, 792 С.
 11. Vetrov, V. A., *J. Geosci. Environ. Prot.*, 2018, vol. 6, p. 66.
 12. Leermakers, M., Menleman, C., Baeyens, W., *In: Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. Edited by Baeyens, W.W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. NATO ASI, 1996, ser. 2, vol. 21, p. 303.
 13. Roberts, S.J., Adams, K., Mackay, A.W., Swann, G.E.A., McGowan, S., Rose, N.L., Panizzo, V., Yang, H., Vologina, E., Sturm, M., Shchetnikov, A.A., *Environmental Pollution*, 2020, vol. 259, p. 113814.
 14. Baeyens, W., Dehandschutter, B., Leermakers, M., Bobrov, V., Hus, R., Baeyens-Volant, D., *Water Air and Soil Pollution*, 2003, vol. 142(1), p. 375.
 15. Nguyen, H. L., Leermakers, M., Kurunczi, S., Bozo, L., Baeyens, W., *The Science of the Total Environment*, 2005, vol. 340, p. 231.
 16. Shreadah, M.A., Ghani, S.A.A., Taha, A.A.S., Ahmed, M.M.A.E., Hawash, H.B.I., *J. Envir. Prot.*, 2012, vol. 3, p. 254.
 17. Sehee, O., Moon-Kyung, K., Seung-Muk Y., Kyung-Duk, Z., *Science of the Total Environment*, 2010, vol. 408 (5), p. 1059.
 18. Lockhart, W.L., Wilkinson, P., Billeck, B.N., Danell, R.A., Hunt, R.V., Brunskill, G.J., Delaronde, J., Louis, V. St., *Biogeochemistry*, 1998, vol. 40, p. 163.
 19. Hammerschmidt, C.R., Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., Balcom, P.H., Tseng, C.M., *Environ. Sci. Technol.*, 2006, vol. 40, p. 1204.
 20. Bigham, G.N., Murray, K.J., Masue-Slowey, Y., Henry, E.A., *Integr. Environ. Assess. Manag.*, 2017, vol.13, p. 249.
 21. Meng, B., Feng, X., Qiu, G., Li, Z., Yao, H., Shang, L., Yan, H., *Environ. Toxicol. Chem.*, 2016, vol. 35, p. 191.

Mercury and Methylmercury in Sediments of Lake Baikal

T. N. Morshina*, N. N. Lukyanova, T. B. Mamchenko ,
E. P. Virchenko, and L. P. Kopylova

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

**e-mail: morshina@rpatyphoon.ru*

Abstract—For the first time, the results of long-term studies of the content of total mercury and methylmercury in the bottom sediments of Lake Baikal are presented. Studies have shown that the levels of mercury and methylmercury in bottom sediments of the lake are within the range of concentrations of those in uncontaminated freshwater bodies. The factors affecting the accumulation of mercury and methylmercury in the upper layer of bottom sediments are revealed. Relationship with the content of organic carbon and particle-size fractions is noted.

Keywords: Total mercury, methyl mercury, particle size, Baikal, sediment



Экологическая химия 2021, 30(5); 278–290.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛАМИ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛНЕЧНОЙ РАДИАЦИИ

П. Н. Линник^{а,*}, В. А. Жежеря^а, Р. П. Линник^{б,}**

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

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

^б *Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская 64/13, Киев, 01601 Украина*

***e-mail: linnik_ros@univ.kiev.ua*

Поступило в редакцию 21 мая 2021 г.

В статье обобщены результаты исследований молекулярно-массового распределения гумусовых веществ и углеводов как наиболее распространенных групп природных органических соединений в поверхностных водах. Исследования проводились на разнотипных водных объектах (верхний участок Каневского водохранилища, реки Южный Буг, Десна, Рось, Серет, Горный Тикич, малые водоемы урбанизированной территории, в частности верхний Китаевский и Ореховатский пруды, г. Киев). Для разделения указанных веществ на фракции с различной молекулярной массой использован метод эксклюзивной хроматографии. Показано, что трансформация гумусовых веществ и увеличение массовой доли соединений с меньшей молекулярной массой (≤ 5 кДа и <1 кДа) происходит в весенне-летний период года в результате прямого фотолиза под действием солнечной радиации. Наиболее вероятно, подобная трансформация углеводов происходит за счет повышения температуры воды и активизации микробиологической активности. Однако, массовая доля углеводов с меньшей молекулярной массой, в частности <1 кДа, летом была низкой, что объясняется их ассимиляцией гидробионтами. Вместе с тем не исключается и фотохимическая деградация углеводов с участием гумусовых веществ как фотосенсибилизаторов. Указанные преобразования как гумусовых веществ, так и углеводов влияют на соотношение различных по молекулярной массе комплексных соединений металлов с этими природными органическими лигандами. В весенне-летний период возрастает доля комплексов со сравнительно невысокой молекулярной массой (≤ 5 кДа), что было установлено на примере железа и меди. Таким образом, трансформации природных органических соединений в поверхностных водах могут влиять не только на их потенциальную биодоступность, но и биодоступность металлов.

Ключевые слова: гумусовые вещества, углеводы, молекулярно-массовое распределение, сезонные изменения, трансформация органических веществ, фотохимические процессы, комплексы металлов, водохранилища, реки, водоемы урбанизированной территории

ВВЕДЕНИЕ

Природные органические вещества поверхностных водных объектов – это основной источник органического углерода и ряда других питательных элементов, в частности азота, фосфора, кремния и железа. Они существенным образом влияют на химический состав поверхностных вод и определяют качество водной среды как среды обитания гидробионтов. Самой распространенной группой растворенных органических веществ (РОВ) считаются гумусовые вещества (ГВ), которые по своему происхождению относятся, преимущественно, к терригенным органическим соединениям [1–3]. Определенная часть ГВ образуется и в самих водоемах (так называемый “водный гумус”), но их доля в общем балансе гораздо ниже той, что поступает с поверхностным стоком. Важное место занимают также органические вещества-экзометаболиты, выделяемые фитопланктоном и высшей водной растительностью в процессе развития и отмирания. Прежде всего, это углеводы и соединения белковой природы [4, 5].

Указанные органические соединения играют важную роль в миграции металлов, поскольку образуют с ними комплексные соединения и обеспечивают их нахождение в растворенном состоянии. Именно за счет комплексообразования происходит детоксикация металлов вследствие существенного снижения концентрации их “свободных” ионов, как потенциально токсичной формы для водных организмов [3, 6–8]. Эта детоксикация связана с образованием устойчивых комплексных соединений, а также высокомолекулярных комплексов, вследствие чего биодоступность металлов снижается. Поэтому, изучение и объяснение путей миграции и биодоступности металлов в природной водной среде невозможны без учета влияния ГВ, углеводов, белковоподобных веществ. К этому следует добавить, что наличие ГВ в воде способствует детоксикации органических ксенобиотиков (например, пестицидов) вследствие образования с ними аддуктов, а также металлоидов, в частности мышьяка [9].

Как известно, самые стойкие комплексы с металлами образуют ГВ, поэтому большая часть металлов в поверхностных водных объектах связана именно с ними [6, 10–12]. Обусловлено это еще и тем, что группа ГВ в общем балансе РОВ составля-

ет от 50 до 80% [1, 2, 13–17]. Считается также, что ГВ относятся к стойким органическим соединениям природных вод, поскольку мало испытывают бактериальную деградацию в отличие от других органических веществ, таких как углеводы, белковоподобные вещества и т.д. [18, 19]. Благодаря этому, их концентрация в поверхностных водах остается длительное время довольно высокой. Однако известно, что ГВ сильно поглощают ультрафиолетовое (УФ) излучение солнечного света и фотохимически меняются [18, 20]. Снижается их концентрация, а заодно и способность к поглощению УФ-света. Происходит, в частности, трансформация высокомолекулярных фракций ГВ в соединения с меньшей молекулярной массой, образование низкомолекулярных органических кислот, таких как муравьиная, уксусная, пировиноградная, щавелевая, малоновая и янтарная, а также высвобождение углеводов, аминокислот и других соединений, которые были связаны с ГВ [18, 21]. Вследствие этого они становятся биодоступными, ассимилируются гидробиотой и способствуют бактериальному росту [22]. При наличии ГВ в воде, находящейся под влиянием солнечной радиации, генерируется образование активных форм кислорода (АФК), к которым относятся синглетный кислород (1O_2), супероксид ($O_2^{\cdot-}$), гидроксильный радикал ($\cdot OH$), пероксид водорода (H_2O_2), перокси-радикалы ($ROO\cdot$) и гумусовые структуры, возбужденные в триплетное состояние. Итак, ГВ становятся фотосенсибилизаторами и способствуют фотохимической деградации других органических соединений не способных поглощать УФ-свет, в том числе и различного рода ксенобиотиков [23, 24].

Углеводы относят ко второй, не менее важной группе РОВ, концентрация которых в поверхностных водных объектах зависит во многом от интенсивности развития фитопланктона и высшей водной растительности, одним словом, от биопродуктивности водоемов [25]. Эти органические соединения относятся к легкоокисляемым и испытывают, прежде всего, бактериальную деструкцию при повышенной температуре воды и активизации микробиологической активности. Однако, имеются данные, что в присутствии ГВ углеводы также фотодegradируют [26]. Известно также, что органические вещества-экзометаболиты, включая углеводы, образуют комплексные соединения с ионами металлов [25, 27–31], а это значит, что

они также влияют на их состояние и миграционную способность в водной среде, биодоступность и токсичность. Например, в одной из работ [16] было показано, что устойчивые комплексные соединения металлов образуются при участии органических веществ высокотрофного озера, то есть таких, которые авторы относят к лигандам биологического происхождения.

Целью настоящей работы явилось обобщение результатов многолетних исследований, касающихся трансформации природных органических веществ и их комплексов с металлами в разное время года, в частности молекулярно-массового распределения, как одной из важных характеристик. Особенно это становится актуальным в летний период, когда фотохимические процессы в поверхностных водных объектах проявляются в наибольшей степени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованиями РОВ поверхностных вод и комплексных соединений металлов с отдельными их группами были охвачены разнотипные водные объекты, в частности верхний участок Каневского водохранилища, реки Южный Буг, Десна, Рось, Горный Тикич, озера и пруды урбанизированной территории в пределах города Киева. Большая часть исследований была выполнена в 2011–2013 и 2016–2017 гг.

Пробы воды отбирали из поверхностного горизонта на глубине ≈ 0.5 м с помощью батометра Рутнера или модифицированного батометра-бутылки [32] и переносили в полипропиленовые емкости. Для удаления взвешенных веществ отобранные пробы воды в сжатые сроки пропускали через мембранные фильтры “Synpro” (Чехия) с диаметром пор 0.4 мкм.

Разделение РОВ на отдельные группы, а также комплексов металлов с ними, достигалось с помощью метода ионообменной хроматографии¹. Для его реализации использовали колонки, заполненные ионообменными целлюлозами ДЭАЭ (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза) производства фирмы “SERVA”. Параметры колонок: длина – 27.5 см, диаметр –

2.5 см, высота слоя сорбента – 4.5 см. Свободный объем колонки – 12.5 мл. Десорбцию органических веществ из колонки с ДЭАЭ-целлюлозой осуществляли в три стадии: 0.3 моль/л раствором NaOH (первая стадия), 0.025 моль/л раствором H₂SO₄ (вторая стадия) и снова 0.3 моль/л раствором NaOH (третья стадия). Необходимость в трехстадийной десорбции обусловлена тем, что во многих случаях полное извлечение металлов из колонки на первой стадии не достигается. Десорбцию органических веществ основной группы проводили с помощью 0.1 моль/л раствора HCl. В результате последовательного пропускания фильтрата природной воды (0.5–1.0 л) через колонки с указанными ионообменниками получали кислотную, основную и нейтральную группы РОВ, в которых доминировали, соответственно, ГВ и анионные комплексы металлов с ними, белковоподобные вещества и катионные комплексы, углеводы и нейтральные комплексы металлов.

Для исследования молекулярно-массового распределения ГВ и анионных комплексов металлов, углеводов и нейтральных комплексов металлов использовали стеклянные колонки, заполненные, соответственно, гелями TOYOPEARL HW-50F и HW-55F (Япония). Предварительно колонки калибровали с помощью веществ с известной молекулярной массой (полиэтиленгликоли – 1.0, 2.0, 15.0 и 20.0 кДа, глюкоза – 0.18 кДа и декстран – 70.0 кДа). Параметры колонок: для ГВ – длина – 82 см, диаметр – 2.8 см, высота столбика геля – 62 см, свободный объем колонки (V_0) – 160 мл; для углеводов – длина – 81.0 см, диаметр – 2.8 см, высота столбика геля – 60.5 см, свободный объем (V_0) – 138 мл. В качестве элюента использовали 0.025 моль/л фосфатный буферный раствор с pH 7.0.

Концентрацию ГВ определяли по градуировочному графику “Оптическая плотность при длине волны 254 нм – концентрация ГВ, мг/л” или “Цветность воды, °Сг-Со-шкалы, – концентрация ГВ, мг/л”. Определение концентрации углеводов проводилось фотометрическим методом в сильно-кислой среде с применением антронового реагента [33]. Для построения калибровочного графика использовался раствор глюкозы.

При определении растворимых форм металлов необходима стадия разрушения РОВ, которая обе-

¹ Разделение РОВ на группы и фракции с помощью методов ионообменной и гель-хроматографии выполнено Я.С. Иванечко.

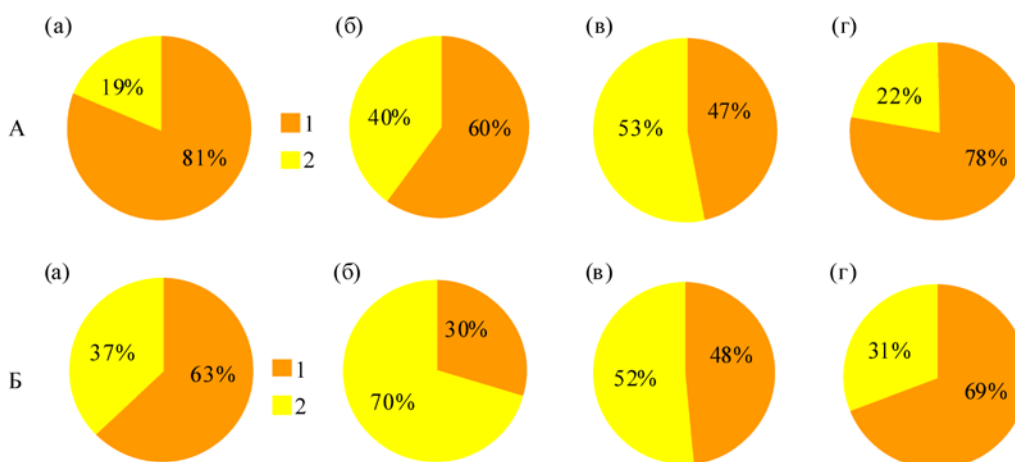


Рис. 1. Соотношение фракций ГВ с различной молекулярной массой (1 – > 5 кДа, 2 – ≤ 5 кДа), % общего содержания, в воде (А) Каневского (залив Оболонь) и (Б) Тернопольского на р. Серет водохранилищ в различные сезоны года. Здесь и на рис. 4, 5, 6, 7: (а), (б), (в), (г) – соответственно зима, весна, лето и осень, 2011–2013 и 2016–2017 гг.

спечивалась УФ-облучением проб воды в жестких условиях. Для этого 30–40 мл воды или фракции после хроматографических разделений переносили в кварцевые стаканы, подкисляли до pH 1.0–1.5, добавляли по 3–5 капель 35%-ного раствора H_2O_2 и облучали УФ-светом, излучаемым лампой ДРТ-1000, в течение 2.0–2.5 ч.

Концентрацию $Cu(II)$ в фильтрах природной воды и фракциях после ионообменного и гель-хроматографического разделения РОВ определяли хемилюминесцентным методом после их деструкции под действием УФ-облучения, как описано выше [34]. Соответственно, концентрацию $Fe(III)$ находили фотометрическим методом с использованием о-фенантролина [35].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности молекулярно-массового распределения ГВ в различные сезоны года. В этой работе мы не рассматриваем результаты исследований, касающихся определения концентрации ГВ в разнотипных водных объектах Украины, поскольку такие данные приводились нами ранее [2, 36, 37]. Отметим лишь, что наибольшим содержанием этой группы природных органических веществ характеризуются высокоцветные воды рек бассейна Припяти. Среди водохранилищ Днепроовского каскада наибольшие концентрации ГВ обнаружены в головном Киевском водохранилище, а вниз по каскаду они существенно снижаются. Наименьшим содержанием ГВ характеризуются

водные объекты юга Украины, а также некоторые малые водоемы г. Киева.

Молекулярная масса органических веществ в поверхностных водах – важный показатель, прежде всего, с позиций оценки биодоступности отдельных их фракций для гидробионтов, поскольку считается, что ассимилируются главным образом низкомолекулярные фракции.

Средневзвешенная молекулярная масса (M_w) макромолекул ГВ находится в довольно широких пределах и зависит от источника их происхождения [19, 38–41]. По результатам исследований [38], M_w ГВ речных и болотных вод составляет 5.2–9.52 и 7.3–11.3 кДа, соответственно. При этом фульвокислоты (ФК) отличаются от гуминовых кислот (ГК) более низкой молекулярной массой. Так, например, M_w ФК болотных вод находится в пределах 10.8–13.1 кДа, а ГК – 8.79–16.1 кДа [38]. По данным других исследователей, приведенным в [38], M_w ФК и ГК в разнотипных водных объектах изменяется в пределах, соответственно, 0.3–16.73 и 1.45–28.91 кДа.

По усредненным показателям M_w неразделенных на фракции ГВ в поверхностных водных объектах Украины составляет 4.6–7.4 кДа (предельные значения меняются от 2.3 до 12.2 кДа) [2, 36]. Значения M_w ГК всегда больше, чем M_w ФК – соответственно, 6.9–12.2 кДа и 2.7–7.3 кДа.

Ранее нами были обобщены результаты исследований молекулярно-массового распределения

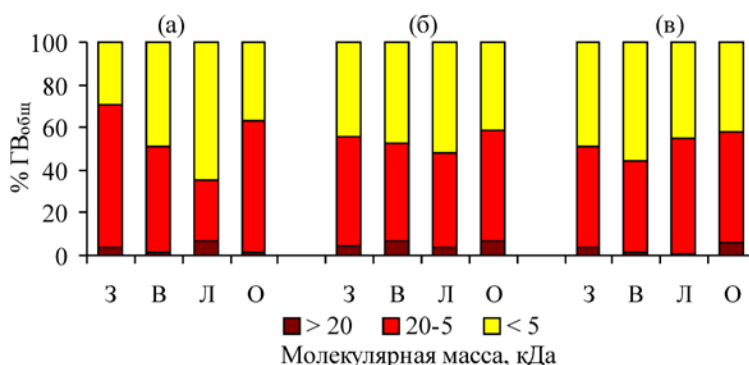


Рис. 2. Массовая доля различных по молекулярной массе фракций ГВ, % общего содержания ГВ, в воде рек (а) Десна (устье), (б) Серет (ниже Тернопольского водохранилища) и (в) Рось (Белоцерковское водохранилище) в различные сезоны года. Здесь и на рис. 3, 8, 9, 10: З, В, Л, О – соответственно зима, весна, лето, осень, 2011–2013 гг.

ГВ в поверхностных водных объектах, изучавшихся нами, но не было акцентировано внимание на его особенности в различные сезоны года [2, 36]. В этом сообщении мы концентрируем внимание именно на этом аспекте исследований ГВ. Поскольку биодоступными считаются фракции ГВ со сравнительно невысокой молекулярной массой (обычно ≤ 5 кДа), то важно оценить их долю в общем балансе в различные сезоны года, прежде всего летом, когда фотохимические процессы приобретают максимального своего развития.

Обобщенные данные о соотношении различных по молекулярной массе фракций ГВ приведены на рис. 1.

В заливе Оболонь Каневского водохранилища доля ГВ с молекулярной массой ≤ 5 кДа заметно повышается летом – соответственно в 2.8 и 2.4 раза по сравнению с зимним и осенним временем года. Для Каневского водохранилища увеличение концентрации ГВ характерно в конце весны и в начале лета. Связано оно с их поступлением из выше расположенного Киевского водохранилища. Бесспорно, однозначно утверждать об увеличении доли ГВ с молекулярной массой ≤ 5 кДа только за счет влияния фотохимических процессов было бы не совсем корректно, поскольку специально таких исследований не проводилось. В то же время, нельзя пренебрегать и тем, что такое может происходить.

В Тернопольском водохранилище доля фракции ГВ с молекулярной массой ≤ 5 кДа наибольшая в весенне-летний период. Можно предположить, что в этом малом водоеме влияние фотохи-

мических процессов на трансформацию ГВ может быть более заметным, чем в Каневском водохранилище. Но следует учитывать и то обстоятельство, что в самом водохранилище происходит образование так называемого “водного гумуса”, хотя о его молекулярной массе мало что известно. К этому следует также добавить, что в природных условиях проследить трансформацию ГВ достаточно сложно, поскольку накладывается влияние других факторов среды.

Характерно, что и в других водных объектах, которые мы исследовали, наблюдается подобная картина в молекулярно-массовом распределении ГВ: увеличение доли фракции с молекулярной массой ≤ 5 кДа происходит весной или летом (рис. 2). Причем фракция ГВ с молекулярной массой 20–5 кДа подвержена фотохимической деградации в наибольшей степени (рис. 2).

Особенно четко это проявляется на сезонных изменениях наименьшей по молекулярной массе (< 1 кДа) фракции ГВ (рис. 3). Наибольшая ее доля была обнаружена в весенне-летнее время года, что может быть подтверждением того, что именно в этот период происходит трансформация ГВ и образование фракций с меньшей молекулярной массой. А это следует рассматривать как доказательство того, что такие преобразования происходят, прежде всего, под действием солнечной радиации, поскольку ГВ, как уже отмечалось выше, устойчивы к биодegradации.

Особенности молекулярно-массового распределения анионных комплексов металлов с ГВ в различные сезоны года. Значительная часть металлов

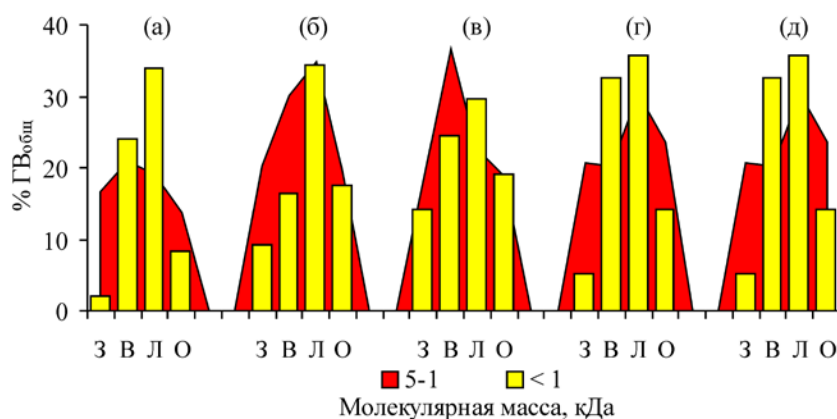


Рис. 3. Массовая доля фракций ГВ с молекулярной массой 5–1 и <1 кДа в воде (а) Каневского водохранилища (залив Оболонь), (б) устья Десны, (в) Тернопольского водохранилища, (г) р. Рось (Белоцерковское водохранилище) и (д) верхнего Китаевского пруда (г. Киев) в различные сезоны года, 2011–2013 гг.

в поверхностных водах мигрирует в составе комплексов с ГВ [6, 11, 37]. Трансформация РОВ, в том числе и ГВ, под действием солнечной радиации неизбежно сопровождается изменениями в молекулярной массе комплексных соединений металлов с ними, а также высвобождением металлов из их состава [42, 43, 44]. Это обусловлено фотохимической деградацией природных органических веществ, в результате чего снижается их комплексообразующая способность. Например, в одной из работ [45] было показано, что в болотной воде, где преобладают ГВ, массовая доля соединений железа с молекулярной массой < 1 кДа выросла после УФ-облучения от 53 до 77% от общего его содержания.

Ниже (рис. 4 и 5) приведены результаты исследований сезонных изменений молекулярно-массового распределения анионных комплексных соединений железа и меди с ГВ в воде верхнего участка Каневского (залив Оболонь, А) и Тернопольского (Б) водохранилищ.

Можно видеть (см. рис. 4а), что в воде Каневского водохранилища доля анионных комплексных соединений железа с молекулярной массой ≤ 5 кДа оказалась наибольшей (65%) в весеннее время года, а аналогичных комплексов меди – весной и летом (63 и 68%). Причем для анионных комплексных соединений Cu(II) такой рост оказался более заметным. Хотя массовая доля ГВ с молекулярной массой ≤ 5 кДа была наибольшей именно летом (см. рис. 1, А). Не исключено, что заметное снижение массовой доли упомянутых

анионных комплексных соединений железа в воде Каневского водохранилища именно летом обусловлено их ассимиляцией гидробиотой, поскольку они становятся биодоступными.

В воде Тернопольского водохранилища доля анионных комплексных соединений железа с молекулярной массой ≤ 5 кДа увеличилась с 63% весной до 90% летом (см. рис. 4б). Итак, это еще раз свидетельствует о том, что такая трансформация происходит под действием солнечной радиации. Высокой оказалась доля аналогичных комплексов меди (см. рис. 5б), которая увеличилась до 71 и 61% весной и летом по сравнению с 38 и 48% осенью и зимой.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что под действием солнечной радиации происходит не только трансформация ГВ с увеличением доли фракции с молекулярной массой ≤ 5 кДа в целом и с наименьшей молекулярной массой (<1 кДа) фракции в частности, но и анионных комплексных соединений металлов, связанных ими.

Особенности молекулярно-массового распределения углеводов в различные сезоны года. Углеводы занимают важное место в общем балансе природных органических веществ поверхностных вод [1, 4]. Как было уже отмечено выше, основной источник их поступления в поверхностные водоемы и водотоки – это прижизненные выделения водными организмами, постлетальное разложение остатков отмерших организмов и микробиологический гидролиз полисахаридов слизистых образований [1,

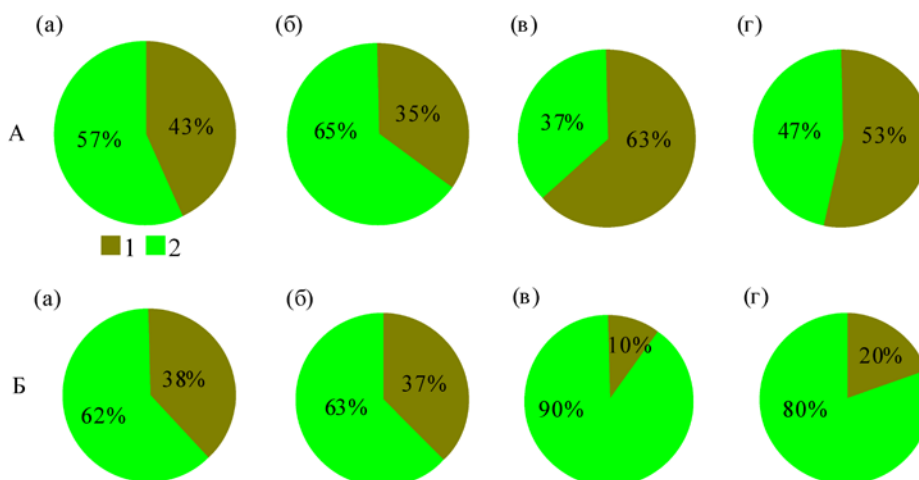


Рис. 4. Массовая доля комплексных соединений с различной молекулярной массой (1 – > 5 кДа, 2 – ≤ 5 кДа) в общем балансе анионных комплексов Fe (III) с ГО в воде Каневского (залив Оболонь, А) и Тернопольского (Б) водохранилищ в различные сезоны года, 2011–2013 и 2016–2017 гг.

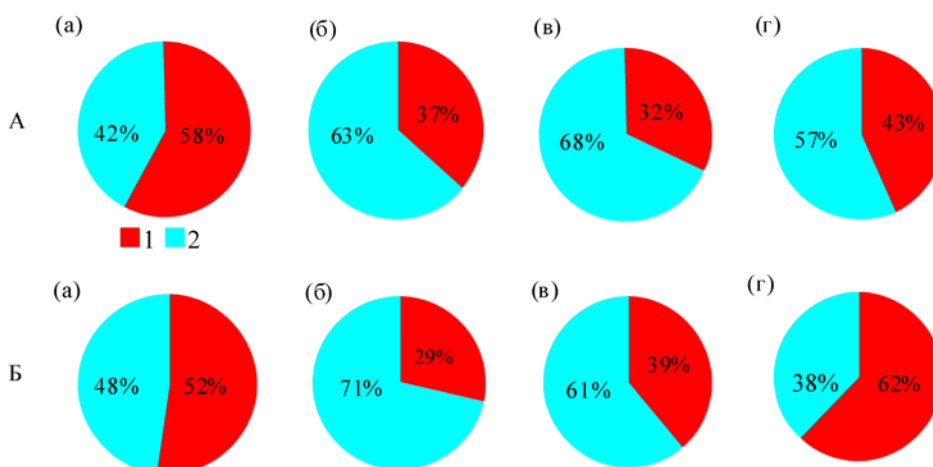


Рис. 5. Массовая доля комплексных соединений с различной молекулярной массой (1 – > 5 кДа, 2 – ≤ 5 кДа) в общем балансе анионных комплексов Cu (II) с ГО в воде Каневского (залив Оболонь, А) и Тернопольского (Б) водохранилищ в различные сезоны года, 2011–2013 и 2016–2017 гг.

46]. По имеющимся данным, в речных водах углеводы составляют в среднем около 10%, а в озерных – 20.0–24.5% $C_{орг}$ [1, 4]. Чаще всего преобладают полисахариды, то есть соединения полимерной природы [47, 48]. Доминирование полисахаридов (67.7–83.7%) было установлено нами также в поверхностных водных объектах Украины [4].

Результаты исследований концентрации углеводов в разнотипных поверхностных водных объектах Украины приведены нами в работах [4, 37]. Поэтому, в этой работе мы не будем концентрировать на них внимание, а отметим лишь, что содер-

жание углеводов в исследуемых водных объектах существенно отличается в зависимости от их биопродуктивности. Наибольшим оно оказалось в высокотрофных озерных системах г. Киева.

Данные о молекулярно-массовом распределении углеводов в воде верхнего участка Каневского водохранилища и Ореховатского пруда и его сезонных изменениях приведены на рис. 6.

Можно убедиться, что наибольшая доля углеводов с молекулярной массой ≤ 5 кДа приходится на осеннее время года (38 и 48%, соответственно), когда биологические процессы постепенно “за-

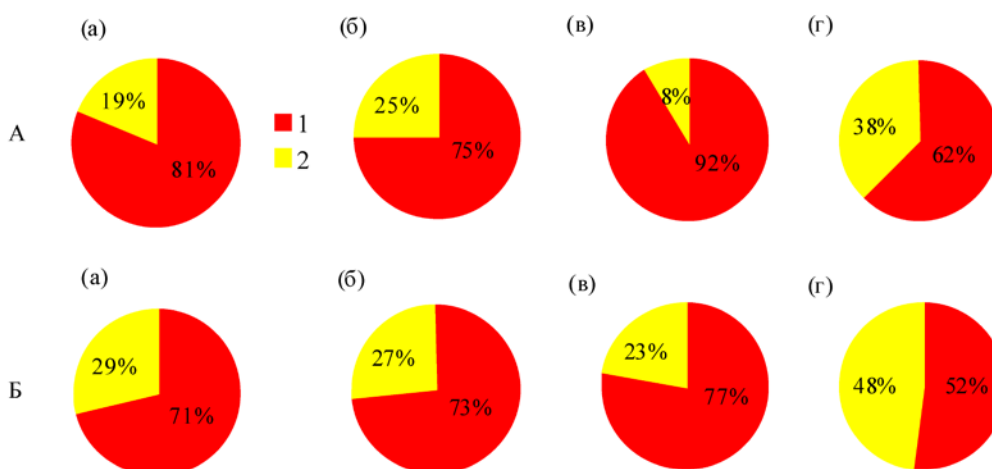


Рис. 6. Массовая доля фракций углеводов с различной молекулярной массой (1 – > 5 кДа, 2 – ≤ 5 кДа), % от общего их содержания, в воде (А) залива Оболонь Каневского водохранилища и (Б) Ореховатского пруда № 5 (г. Киев) в различные сезоны года, 2012–2013 и 2016–2017 гг.

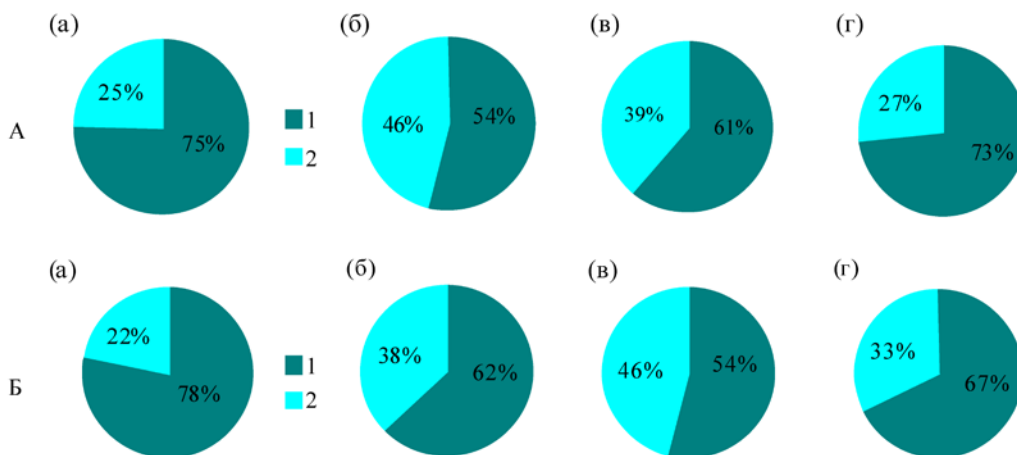


Рис. 7. Массовая доля фракций углеводов с различной молекулярной массой (1 – > 5 кДа, 2 – ≤ 5 кДа), % общего их содержания, в воде (А) верхнего Китаевского пруда (г. Киев) и (Б) р. Южный Буг в различные сезоны года, 2011–2013 гг.

тихают”. В то же время летом она оказалась наименьшей, что якобы противоречит общеизвестной тенденции ее увеличения именно летом. Но следует учитывать, что трансформация полисахаридов в соединения с меньшей молекулярной массой заметней всего происходит именно летом при повышении температуры и активизации микробиологической активности. Поэтому их доля должна была бы расти в этот период года. Наиболее вероятно, из-за ассимиляции этих соединений гидробиотой их доля мала, хотя довольно сложно это установить в реальных природных условиях.

В других водных объектах указанная выше трансформация углеводов проявилась более отчетливо, что можно видеть на примере верхне-

го Китаевского пруда (г. Киев) и р. Южный Буг (рис. 7). В этих водных объектах доля углеводов с молекулярной массой ≤ 5 кДа оказалась наибольшей в весенне-летнее время года, что согласуется с общей тенденцией.

В то же время, в некоторых водных объектах, в частности в реках, заметных изменений в молекулярно-массовом распределении углеводов не было обнаружено (рис. 8). Массовая доля углеводов с молекулярной массой ≤ 5 кДа оказалась наибольшей зимой и весной, а летом и осенью она снижалась. Не исключено, что это снижение обусловлено ассимиляцией указанной фракции гидробионтами, поэтому ее массовая доля низкая.

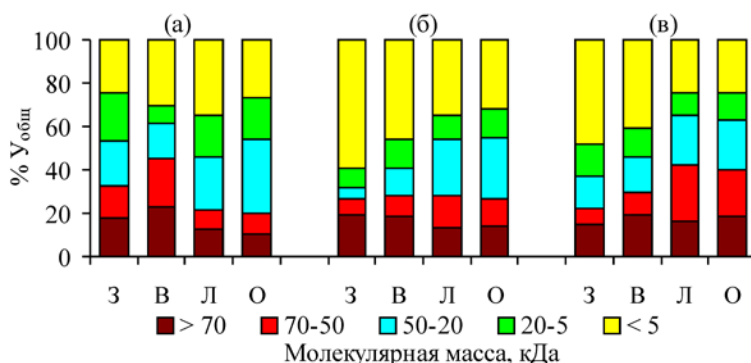


Рис. 8. Массовая доля различных по молекулярной массе фракций углеводов, % общего их содержания, в воде рек (а) Десна (устье), (б) Серет (ниже Тернопольского водохранилища) и (в) Рось (Белоцерковское водохранилище) в различные сезоны года, 2011–2013 гг. Здесь и на рис. 9: $Y_{\text{общ}}$ – общее содержание углеводов в воде.

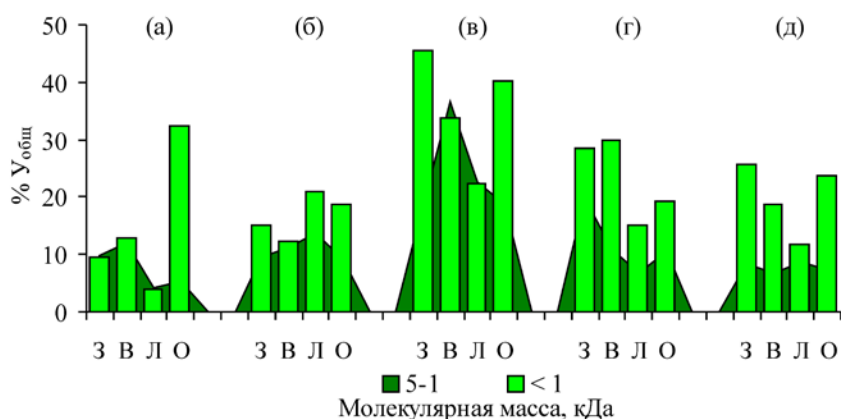


Рис. 9. Массовая доля фракций углеводов с молекулярной массой 5–1 и <1 кДа в воде (а) залива Оболонь Каневского водохранилища, (б) устья р. Десны, (в) Тернопольского водохранилища, (г) р. Рось (Белоцерковское водохранилище) и (д) верхнего Китаевского пруда в различные сезоны года, 2011–2013 гг. и 2016 г.

Более детальные исследования сезонной динамики доли фракций углеводов с молекулярной массой 5–1 и <1 кДа показали, что чаще всего летом происходит заметное уменьшение массовой доли фракции с молекулярной массой <1 кДа (рис. 9). Зимой же ассимиляция указанной фракции снижается.

Особенности молекулярно-массового распределения нейтральных комплексов металлов с углеводами в различные сезоны года. Трансформация углеводов сопровождается изменениями в молекулярно-массовом распределении нейтральных комплексов металлов. В этом убеждают приведенные ниже (рис. 10) результаты исследований. Наибольшая массовая доля нейтральных соединений железа с молекулярной массой ≤ 5 кДа выявлена, соответственно, осенью в

Каневском водохранилище (52% $Fe_{\text{нейтр}}$) и летом и осенью в Ореховатском пруду (55 и 52% $Fe_{\text{нейтр}}$). Заметный рост массовой доли аналогичных комплексов меди наблюдается летом: 70% в Каневском водохранилище и 43% $Cu_{\text{нейтр}}$ в Ореховатском пруду.

Конечно, было бы не совсем корректно утверждать, что рассмотренная трансформация углеводов вызвана лишь фотохимическими процессами. Скорее всего, определяющую роль в этой трансформации играет бактериальная деградация углеводов. Однако, определенную часть следует отнести и на счет фотохимической деградации этих природных органических веществ при участии в ней ГВ, как фотосенсибилизаторов. Об этом можно дискутировать, но в природных условиях чрезвычайно сложно разграничить указанные процессы. Несмотря на то, каким образом происходит

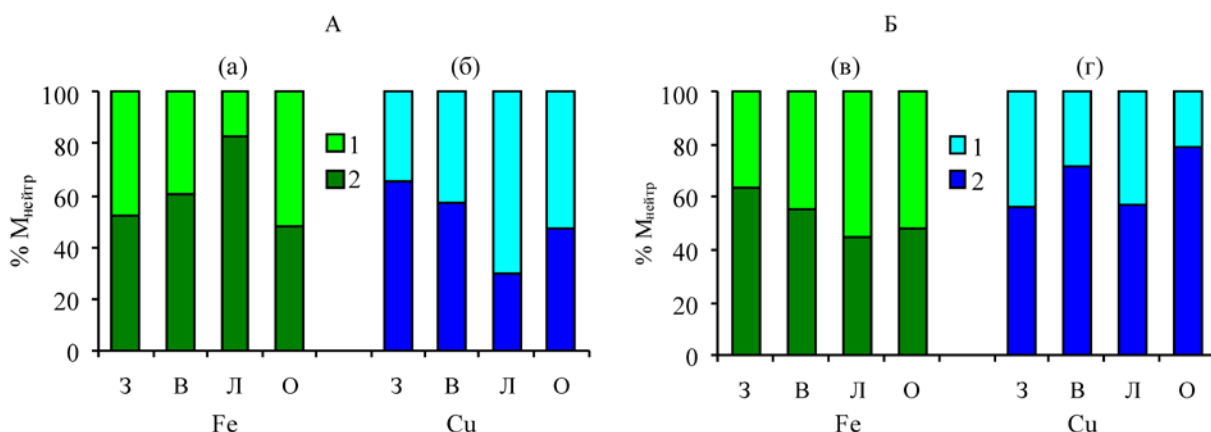


Рис. 10. Массовая доля нейтральных комплексов (а), (в) железа и (б), (г) меди с углеводами (1 – $\leq 5,0$ кДа, 2 – > 5 кДа) в воде (А) Каневского водохранилища (залив Оболонь) и (Б) Ореховатского пруда № 5 в различные сезоны 2016 г. $M_{\text{нейтр}}$ – общее содержание металла (Fe или Cu) в составе нейтральных комплексов.

подобная трансформация, можно утверждать, что биодоступность металлов в составе нейтральных комплексов, как и самих фракций углеводов с молекулярной массой ≤ 5 кДа, увеличивается, и они становятся питательными веществами в развитии гидробионтов.

ВЫВОДЫ

Растворенные органические вещества поверхностных водных объектов – это важный компонент химического состава природной воды, испытывающий заметные сезонные изменения в своем компонентном составе и существенным образом влияющий на состояние водной среды, как среды обитания гидробионтов. Значительный интерес при этом представляют гумусовые вещества и углеводы, как наиболее распространенные группы природных органических соединений, поскольку они испытывают различные трансформации, влияют на биопродуктивность водных объектов и поведение других химических веществ, в частности металлов, биогенных веществ.

Гумусовые вещества и углеводы отличаются различной устойчивостью к преобразованиям в условиях поверхностных вод. Первые наиболее устойчивы к таким преобразованиям и испытывают трансформацию только в жестких условиях, тогда как вторые считаются легкоокисляемыми органическими веществами. К важнейшим факторам, способствующим трансформации рассмотренных групп органических веществ, относятся фотохимические процессы и микробиологическая активность.

Проведенные нами исследования касаются только изменений молекулярно-массового распределения гумусовых веществ и углеводов, которые происходят с ними в различные сезоны года. Именно молекулярная масса веществ может рассматриваться как важная характеристика их потенциальной биодоступности для гидробионтов и ассимиляции ими в процессе их развития. Результаты исследований показали, что гумусовые вещества подвергаются наибольшей трансформации в весенне-летнее время года, когда интенсивность фотохимических процессов достигает своего максимума. В этот период возрастает доля фракции гумусовых веществ с молекулярной массой не превышающей 5 кДа в целом и < 1 кДа в частности. Вероятнее всего, здесь можно говорить о прямом фотолизе этих веществ. Что касается углеводов, то их трансформация в вещества с меньшей молекулярной массой также происходит в наибольшей степени летом из-за повышения температуры и активизации микробиологической активности. Однако, заметного увеличения доли фракции углеводов с молекулярной массой ≤ 5 кДа не всегда удается установить летом, что обусловлено их ассимиляцией гидробиотой. Об этом свидетельствуют результаты исследований сезонной динамики доли фракции этих органических соединений с молекулярной массой < 1 кДа. Именно летом она оказалась самой низкой. Можно считать, что углеводы подвергаются не только биodeградации, но и фотохимической деградации в присутствии гумусовых веществ как фотосенсибилизаторов.

Трансформация как гумусовых веществ, так и углеводов с образованием соединений с меньшей молекулярной массой сказывается и на их комплексных соединениях с металлами. В результате указанных преобразований в весенне-летний период возрастает доля комплексов со сравнительно невысокой молекулярной массой (≤ 5 кДа), что было установлено нами на примере железа и меди, как важных биметаллов.

В результате трансформации указанных групп органических веществ и комплексных соединений металлов с ними меняется их потенциальная биодоступность, а, следовательно, и их роль как важных питательных веществ в развитии и функционировании гидробионтов. Они становятся доступными для ассимиляции водными организмами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter*. S.E.G. Findlay, R.L. Sinsabaugh, Eds., San Diego: Academic Press, 2003, 512 P.
2. Linnik, P.N., Ivanechko, Ya.S., Linnik, R.P., Zhezherya, V.A., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2013, vol. 83, no. 13, p. 2715. doi.org/10.1134/S1070363213130185
3. Перминова, И.В., *Автореф. дис. ... докт. хим. наук*, Москва, 2000, 50 С.
4. Linnik, P.N., Ivanechko, Ya.S., *Hydrobiol. J.*, 2014, vol. 50, no. 6, p. 87. doi.org/10.1615/HydrobJ.v50.i6.100
5. Linnik, P.N., Ivanechko, Ya.S., *Hydrobiol. J.*, 2015, vol. 51, no. 2, p. 85. doi.org/10.1615/HydrobJ.v51.i2.80
6. Линник, П.Н., Набиванец, Б.И., *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1986, 271 С.
7. Моисеенко, Т.И., Паничева, Л.П., Дину, М.И., Кремлева, Т.А., Ффилов, Н.Н., *Вестник Тюменского гос. ун-та. Химия*, 2011, № 5, с. 6.
8. Стравинскене, Е.С., *Автореф. дис. ... канд. биол. наук*, Красноярск, 2012, 18 С.
9. Jones, K.D., Huang, W.-H., *Journal of Hazardous Materials. B*, 2003, vol. 103, no. 1–2, p. 93. doi.org/10.1016/s0304-3894(03)00227-9
10. Tipping, E., *Cation binding by humic substances*, Cambridge: Cambridge University Press, 2004, 434 P.
11. Linnik, P.N., Zhezherya, V.A., Linnik, R.P., Ignatenko, I.I., Zubenko, I.B., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, no. 13, p. 2965. doi.org/10.1134/S1070363215130162
12. Osadchuy, V., Nabyvanets, B., Linnik, P., Osadcha, N., Nabyvanets, Yu., *Processes determining surface water chemistry*, Switzerland: Springer International Publishing, 2016, 270 P. doi.org/10.1007/978-3-319-42159-9
13. *Humic substances: nature's most versatile materials*, E.A. Ghabbour, G. Davies, Eds., New York: Taylor & Francis, 2003, 416 P.
14. Malcolm, R.L., *Organic substances in soil and water: natural constituents and their influence on contaminant behaviour*, A.J. Beck, K.C. Jones, M.H.B. Hayes, U. Mingelgrin, Eds., Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1993, p. 19.
15. Polewski, K., Slawinska, D., Slawinski, J., Pawlak, A., *Geoderma*, 2005, vol. 126, p. 291. doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.10.001
16. Xue, H., Sigg, L., *Aquatic Geochem.*, 1999, vol. 5, p. 313. doi.org/10.1023/A:1009679819002
17. Lipczynska-Kochany, E., *Sci. Total Environ.*, 2018, vol. 640–641, p. 1548. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.376
18. Kulovaara, M., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1996, vol. 62, no. 2, p. 85. doi.org/10.1080/03067319608027056
19. Губернаторова, Т.Н., Дину, М.И., *Вестник Тюменского гос. ун-та. Экология и природопользование*, 2015, Том 1, № 2(2), с. 31.
20. Vidali, R., Remoundaki, E., Tsezos, M., *Aquatic Geochem.*, 2009, vol. 16, no. 1, p. 207. doi.org/10.1007/s10498-009-9080-5
21. Brinkmann, T., Hörsch, P., Sartorius, D., Frimmel, F., *Environ. Sci. Technol.*, 2003, vol. 37, p. 419. doi.org/10.1021/es0263339
22. Anesio, A.M., Granéli, W., Aiken, G.R., Kieber, D.J., Mopper, K., *Appl. Environ. Microbiol.*, 2005, vol. 71, no. 10, p. 6267. doi.org/10.1128/AEM.71.10.6267-6275.2005
23. Jensen-Korte, U., Anderson, C., Spittler, M., *Sci. Total Environ.*, 1987, vol. 62, p. 335. doi.org/10.1016/0048-9697(87)90518-3
24. Pozdnyakov, I.P., Sherin, P.S., Salomatova, V.A., Parkhats, M.V., Grivin, V.P., Dzhagarov, B.M., Bazhin, N.M., Plyusnin, V.F., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, vol. 25, p. 20320. doi.org/10.1007/s11356-017-8580-x
25. Linnik, P.M., *Hydrobiol. J.*, 2020, vol. 56, no. 5, p. 92. doi.org/10.1615/HydrobJ.v56.i5.100
26. Grzybowski, W., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2009, vol. 8, p. 1361. doi.org/10.1039/b9pp00038k
27. Alekseev, Yu.E., Garnovskii, A.D., Zhdanov, Yu.A., *Russ. Chem. Rev.*, 1998, vol. 67, no. 8, p. 649. doi.org/10.1070/RC1998v067n08ABEH000343
28. Lombardi, A.T., Vieira, A.A.H., *Phycologia*, 1998, vol. 37, no. 1, p. 34. doi.org/10.2216/i0031-8884-37-1-34.1

29. Gouvêa, S.P., Vieira, A.A.H., Lombardi, A.T., *Chemosphere*, 2005, vol. 60, p. 1332. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.061
30. Lombardi, A.T., Vieira, A.A.H., *Phycologia*, 2000, vol. 39, no. 2, p. 118. doi.org/10.2216/i0031-8884-39-2-118.1
31. Tonietto, A.E., Oliveira, N.L., Lombardi, A.T., Polpo, A., *Water Sci. Technol.*, 2016, vol. 73, no. 10, p. 2544. doi.org/10.2166/wst.2016.111
32. Пат. 75995 Украина, МПК G 01 N 1/00, заявл. 27.04.2012; опубл. 25.12.2012, *Бюл. № 24*.
33. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши*, Под ред. А.Д. Семенова, Ленинград: Гидрометеиздат, 1977, 542 С.
34. Linnik, P.N., *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, Vol. 376, no. 3, pp. 405–412. doi.org/10.1007/s00216-003-1882-5
35. Набиванець, Б.Й., Осадчий, В.І., Осадча, Н.М., Набиванець, Ю.Б., *Аналітична хімія поверхневих вод*, Київ: Наук. думка, 2007, 456 С.
36. Linnik, P.N., Ivanechko, Ya.S., Linnik, R.P., Zhezhegrya, V.A., *Hydrobiol. J.*, 2013, vol. 49, no. 5, p. 90. doi.org/10.1615/HydrobJ.v49.i5.100
37. Линник, П.М., Жежеря, В.А., Линник, Р.П., *Проблеми гідрології, гідрохімії, гідроекології*, Київ: Ніка-Центр, 2019, с. 168.
38. Perminova, I.V., Frimmel, F.H., Kudryavtsev, A.V., Kulikova, N.A., Abbt-Braun, G., Hesse, S., Petrosyan, V.S., *Environ. Sci. Technol.*, 2003, vol. 37, no. 11, p. 2477. doi.org/10.1021/es0258069
39. Shinozuka, T., Shibata, M., Yamaguchi, T., *J. Mass Spectrometry Soc. Japan*, 2004, vol. 52, no. 1, p. 29. doi.org/10.5702/massspec.52.29
40. Song, J., Huang, W., Peng, P., Xiao, B., Ma, Y., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2010, vol. 74, no. 6, p. 2013. doi.org/10.2136/sssaj2010.0011
41. Chin, Y.-P., Aiken, G., O'Loughlin, E., *Environ. Sci. Technol.*, 1994, Vol. 28, no. 11, p. 1853. doi.org/10.1021/es00060a015
42. Shiller, A.M., Duan, S., van Erp, P., Bianchi, T.S., *Limnol. Oceanogr.*, 2006, vol. 51, no. 4, p. 1716. doi.org/10.4319/lo.2006.51.4.1716
43. Zepp, R.G., Erickson III, D.J., Paul, N.D., Sulzberger, B., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011, vol. 10, no. 2, p. 261. doi.org/10.1039/c0pp90037k
44. Worms, I.A.M., Adenmatten, D., Miéville, P., Traber, J., Slaveykova, V.I., *Chemosphere*, 2015, vol. 138, p. 908. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.093
45. Drozdova, O.Y., Aleshina, A.R., Tikhonov, V.V., Lapitskiy, S.A., Pokrovsky, O.S., *Chemosphere*, 2020, vol. 250, Article number 126216, 10 p. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126216
46. Сиренко, Л.А., Козицкая, В.Н., *Биологически активные вещества водорослей и качество воды*, Киев: Наук. думка, 1988, 256 С.
47. Chróst, R.J., Münster, U., Rai, H., Albrecht, D., Witzel, P.K., Overbeck, J., *J. Plankton Res.*, 1989, vol. 11, no. 2, p. 223. doi.org/10.1093/plankt/11.2.223
48. Myklestad, S.M., *Sci. Total Environ.*, 1995, vol. 165, no. 1–3, p. 155. doi.org/10.1016/0048-9697(95)04549-g

Potential Transformations of Dissolved Organic Substances and their Complexes with Metals in Surface Water under Solar Radiation

P. N. Linnik^{a,*}, V. A. Zhezherya^a, and R. P. Linnik^{b,**}

^a *Institute of Hydrobiology, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 04210 Ukraine*
e-mail: peter-linnik@ukr.net

^b *Taras Shevchenko Kiev National University, Kiev, 01601 Ukraine*
e-mail: linnik_ros@univ.kiev.ua

Abstract—The article summarizes the results of studies of the molecular weight distribution of humic substances and carbohydrates as the most common groups of natural organic compounds in surface water. The research was carried out on different types of water bodies (upper part of the Kaniv Reservoir, the rivers Southern Bug, Desna, Ros', Seret, Gornyi Tikich, small reservoirs of the urbanized territory, in particular the upper Kitaevskii and Orekhovatskii ponds, Kiev city). Exclusive chromatography was used to separate these substances into fractions with different molecular weights. It is shown that the transformation of humic substances and the increase in the proportion of compounds with lower molecular weight (≤ 5 kDa and <1 kDa) occur in the spring-summer season due to direct photolysis under the action of solar radiation. Most likely, such transformation of carbohydrates occurs due to increase in water temperature and activation of microbiological activity. However, the share of carbohydrates with lowers molecular weight, in particular <1 kDa, was the lowest in summer, which is explained by their assimilation by aquatic organisms. At the same time, photochemical degradation of carbohydrates with the participation of humic substances as photosensitizers is not excluded. These transformations of both humic substances and carbohydrates affect the ratio of molecular weight complex metal compounds with these natural organic ligands. In the spring-summer period, the share of complexes with relatively low molecular weight (≤ 5 kDa) increases, which was established on the example of iron and copper. Thus, transformations of natural organic compounds in surface waters can affect not only their potential bioavailability but also the bioavailability of metals.

Keywords: humic substances, carbohydrates, molecular weight distribution, seasonal changes, transformation of organic substances, photochemical processes, metal complexes, reservoirs, rivers, water bodies of urbanized territory