

ИНДЕКС 83037

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

Гептаеновый макролидный
антибиотик перимицин

Токсичность пестицидов для человека

Сравнение сорбционной способности
углеродных сорбентов

ТЕЗА
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

Экологическая химия

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

Редакционная коллегия

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

Редакционный совет

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

Тематика журнала

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

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

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Гептаеновый макролидный антибиотик перимицин: получение, физико-химические свойства, структура, биологическая активность и применение в сельском хозяйстве в качестве экологически безопасного фунгицида (обзор)	
<i>В. В. Белахов</i>	291
Асимметрическое биовосстановление 4-хлорацетофенона, катализируемое клетками <i>Daucus carota</i> , в воде и органических растворителях	
<i>А. Р. Чанышева, Е. А. Шейко, В. В. Зорин</i>	301
Трофическая роль цианобактерий на основе их размерной структуры и химия воды	
<i>Т. Н. Герасимова, А. П. Садчиков</i>	306
Сравнение сорбционной способности углеродных сорбентов для очистки акваторий от нефти и нефтепродуктов	
<i>М. Д. Дуничев, Г. К. Ивахнюк, Е. В. Москалёв</i>	311
Токсичность пестицидов для человека	
<i>Г. Т. Фрумин</i>	321
Закономерности миграции токсикантов в водных экосистемах	
<i>А. А. Артеменков</i>	326
Отличительная особенность распределения экотоксикологического элемента Мо в водах горных рек Центрального Кавказа	
<i>Л. З. Жинжакова, Е. А. Чередник</i>	336
Особенности изменения содержания бенз(а)пирена в атмосферном воздухе 12 городов-миллионников России	
<i>И. С. Халиков, А. О. Корунов</i>	340



Экологическая химия 2021, 30(6); 291–300.

ГЕПТАЕНОВЫЙ МАКРОЛИДНЫЙ АНТИБИОТИК ПЕРИМИЦИН: ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРУКТУРА, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ПРИМЕНЕНИЕ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ В КАЧЕСТВЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ФУНГИЦИДА (ОБЗОР)

В. В. Белахов^{а,*}

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

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

Поступило в редакцию 28 сентября 2021 г.

В обзоре систематизированы литературные данные, касающиеся получения, физико-химических характеристик и структуры биологической активности гептаенового макролидного антибиотика перимицина. Обобщены результаты практического применения перимицина в сельском хозяйстве в качестве экологически безопасного фунгицидного препарата.

Ключевые слова: антибиотики немедицинского назначения, перимицин, биотехнология, фунгицидная активность, экологическая безопасность, защита растений

ВВЕДЕНИЕ

Гептаеновые макролидные антибиотики амфотерицин В, кандицидин, леворин и микогептин и др. широко используются в микологической практике для лечения микозов различной этиологии [1–7]. Противогрибковый антибиотик перимицин (синонимы: антибиотик NC-1968, аминомицин, фунгимицин), полученный микробиологическим синтезом с помощью продуцента *Streptomyces coelicolor* var. *aminophilis*, также относится к группе гептаеновых макролидных антибиотиков [8–12]. Структура перимицина, его физико-химические и медико-биологические свойства подробно изучены [12–16]. Однако, из-за неприемлемых медико-биологических свойств, связанных с высокой токсичностью (главным образом нефротоксично-

стью), трудной переносимостью при системном использовании и сравнительно узкого спектра противогрибковой активности, перимицин не нашел применения в лекарственной терапии микозов в отличие от других гептаеновых макролидных антибиотиков, таких как амфотерицин В, кандицидин, леворин и микогептин.

В связи с этим, открывается возможность использования перимицина в качестве противогрибкового препарата для немедицинских целей, т.к. одним из важнейших требований к антибиотикам, применяемым в сельском хозяйстве и в пищевой промышленности, является то, что они не должны использоваться в медицинской практике во избежание возникновения и распространения резистентных к ним форм микроорганизмов. Известно,

что эффективным методом борьбы с резистентностью микроорганизмов к действию антибиотиков, применяемых в медицинской практике, является использование антибиотиков немедицинского назначения (АНН) [17–20]. В связи с этим, в последние годы отмечается всё более широкое применение АНН в ряде областей промышленности [21–23] и в сельском хозяйстве [24–27].

К наиболее важным факторам применения полиеновых макролидных антибиотиков (ПМА) немедицинского назначения, таких как люцензомицин [28], тетрамицин [29], ауреофунгин [30, 31] и др., в качестве высокоэффективных фунгицидов относят не только их широкий спектр противогрибкового действия, а также легкую и быструю деградацию до нетоксичных соединений после использования. Следовательно, практическое использование перимидина можно охарактеризовать, как экологически безопасное и целесообразное. Ранее нами опубликованы обзоры, в которых подробно рассмотрены направления практического применения тетраеновых макролидных антибиотиков немедицинского назначения люцензомицина [28] и тетрамицина [29]. Продолжая анализировать перспективность использования ПМА в качестве антифунгальных биопрепаратов, в настоящем обзоре обобщены литературные данные, касающиеся получения перимидина микробиологическим синтезом, физико-химических свойств, структуры, биологической активности и направлений практического применения его в качестве экологически безопасного фунгицида в сельском хозяйстве.

Получение перимидина с помощью микробиологического синтеза. Гептаеновый макролидный антибиотик перимидин образуется культурой *Streptomyces coelicolor* var. *Aminophilis* при использовании питательных сред, содержащих пептон, декстрозу, хлорид натрия и фосфат калия [8–10]. По окончании ферментации антибиотик экстрагировали из мицелия метанолом, а затем метанольный экстракт концентрировали при пониженном давлении. Полученный сырец перимидина очищали с помощью колоночной хроматографии, используя для этой цели в качестве сорбента древесную целлюлозу. Другой метод выделения и очистки перимидина из мицелия заключается в использовании бутанола для экстракции [11, 13].

Бутанольный экстракт промывали водой с pH 6.4, концентрировали под вакуумом до 1/3 от первоначального объема, а затем к концентрированному раствору добавили петролейный эфир при температуре 4–10°C, выпавший перимидин отделяли с помощью центрифугирования и лиофильно высушивали. Для получения аналитического образца перимидина использовали метод противоточного распределения в системе пиридин-этилацетат-вода (3.5:6.5:8.3) с коэффициентом распределения $Kp = 2.2$ [13].

В последние десятилетия достигнуты значительные успехи в изучении путей биосинтеза различных антибиотиков и, в том числе ПМА, что стало возможным благодаря внедрению генетических методов исследования [3, 32–34]. Группой исследователей были усовершенствованы биотехнологические методы получения перимидина с использованием достижений генной инженерии ферментов, и, в частности, с помощью применения кластеров генов [35, 36].

Физико-химические характеристики перимидина, изучение его структуры методами спектроскопии. Перимидин представляет собой золотисто-желтый аморфный порошок, не имеющий определенной температуры плавления, при нагревании этот антибиотик темнеет с разложением [13]. Метанольные растворы перимидина имеют в УФ-спектрах максимумы поглощения при 361, 383 и 406 нм, характерные для гептаеновой сопряженной системы [13, 14]. Перимидин растворяется в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, низших жирных кислотах, в метаноле растворяется при нагревании, при наличии воды растворяется в низших алифатических спиртах, пиридине, тетрагидрофуране, ацетоне и диоксане, не растворяется в воде, петролейном эфире, этилацетате и бензоле.

Группой авторов было установлено, что перимидин – это смесь трех активных компонентов, которые выделены противоточным распределением в системе хлороформ-метанол-этиленгликоль-фосфатный буфер pH 7 (4:2:1:1) и охарактеризованы как перимидин А (выход ~70–85%), $Kp = 0.38$; перимидин В: (выход ~10–15%), $Kp = 0.84$; перимидин С: (выход ~5%), $Kp = 0.21$ [37]. Эффективным методом для разделения перимидина на компоненты является высокоскоростная жидкостная хроматография [38].

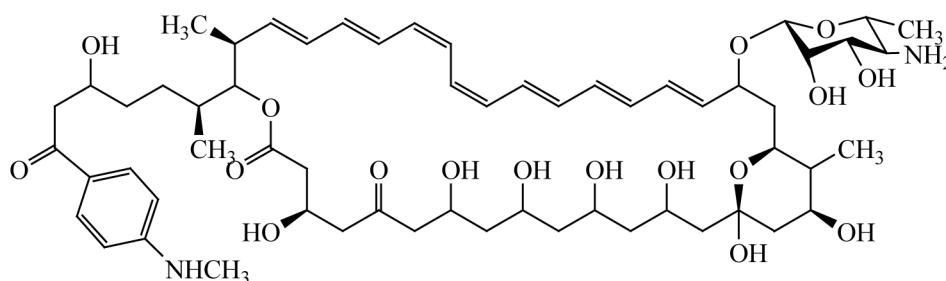


Рис. 1. Химическая структура перимицина А.

Изучение структуры перимицина показало, что в молекуле этого гептаенового макролидного антибиотика содержатся пять метильных групп, первичная аминогруппа в углеводном фрагменте и вторичная аминогруппа в составе фрагмента N-метил-*n*-аминоацетофенона [13, 39, 40]. Специфической особенностью структуры перимицина является отсутствие карбоксильной группы, что обуславливает выраженные основные свойства, а также наличие в качестве углеводного фрагмента моносахарида перозамина.

Различными группами исследователей проведены исследования с использованием химических методов деструкции перимицина, приводящие к получению его структурных фрагментов, которые были идентифицированы физико-химическими и спектроскопическими методами [13, 37, 39]. Так, для этих целей были использованы такие химические методы, как ретроальдольное расщепление и метаноллиз. Изучение структуры фрагментов перимицина с помощью ЯМР-спектроскопии и масс-спектроскопии позволило установить химическое строение агликона этого антибиотика.

Химическая структура главного компонента перимицина А была установлена методами ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии. Так, совокупностью методов ЯМР, таких как DQF-COSY, ROESY, HSQC, HMBC, были получены соответствующие спектры, с помощью которых полностью подтверждена химическая структура перимицина А [41] (рис. 1).

Исследование конфигурации углеводного фрагмента перозамина (4-амино-4,6-дидеокси-D-маннозы), содержащегося в молекуле перимицина А, детально проведено в серии работ [42–45]. Брутто-формула перимицина А: $C_{59}H_{83}N_2O_{17}$, его молекулярный вес: 1097.30. Полное химическое название перимицина А в соответствии с номенклатурой ИЮПАК (IUPAC): (1R, 3S, 5S,

7R, 9R, 13R, 17R, 18S, 19E, 21E, 23Z, 25Z, 27E, 29E, 31E, 33R, 35S, 36R, 37S)-33-[(2R, 3S, 4S, 5S, 6R)-5-амино-3,4-дигидрокси-6-метилоксан-2-ил]-окси-1,3,5,7,9,13,37-гептагидрокси-17-[(2S)-5-гидрокси-7-[4-(метиламино)фенил]-7-оксогептан-2-ил]-18,36-диметил-16,39-диоксабицикло[33.3.1]нонатриаконта-19,21,23,25,27,29,31-гептаен-11,15-дион.

Медико-биологические свойства перимицина: токсичность, спектр биологической активности, механизм биологического действия. Фармакологические исследования показали, что острая токсичность LD_{50} перимицина составляла 250.0 мг/кг (мыши, внутривенное введение) [8]. Кролики переносят перимицин при пероральном введении в дозе 500 мг/кг, а при внутривенном введении в дозе 100 мг/кг. Опыты на животных выявили терапевтическую эффективность перимицина при лечении микозов различной этиологии, а именно: гистоплазмозов, споротрихозов и кандидозов [15, 46]. Перимицин проявил выраженную противогрибковую активность в отношении целого ряда патогенных грибковых микроорганизмов, относящихся к различным классам, таким как *Blastomyces*, *Cryptococcus*, *Sporotrichum*, *Microsporum*, *Trichophyton*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor* и др. (табл. 1) [12].

ПМА оказывают влияние на цитоплазматическую мембрану эукариотических клеток патогенных микромицетов, причем эти антифунгальные препараты реагируют, главным образом, с эргостеринами, которые являются основным структурным компонентом мембран грибковых микроорганизмов [1–3]. Согласно имеющимся сведениям, перимицин, как и другие ПМА, является мембранотропным агентом, т.к. вступая во взаимодействие со стеринами, локализованными преимущественно в гидрофобной части клеточных и

Таблица 1. Минимальная ингибирующая концентрация (мг/мл) перимицина в отношении патогенных грибковых микроорганизмов [12].

Тест-культура	Номер штамма ATCC	Перимицин
<i>Candida albicans</i>	10231	0.05
<i>Candida albicans</i>	344	0.10
<i>Blastomyces dermatitidis</i>	305	0.10
<i>Cryptococcus neoformans</i>	309	0.05
<i>Sporotrichum schenckii</i>	10213	0.01
<i>Epidermophyton floccosum</i>	10227	1.50
<i>Microsporum audouini</i>	356	5.00
<i>Trichophyton mentagrophytes</i>	320	5.00
<i>Aspergillus niger</i>	346	0.50
<i>Penicillium sp.</i>	361	5.00
<i>Mucor rouxii</i>	345	5.00
<i>Debaryomyces membranaefaciens</i>	364	0.02
<i>Hansenula subpelliculosa</i>	363	0.05
<i>Pichia alcoholophia</i>	362	0.25
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	343	0.50
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	9763	0.251

модельных мембран, этот антимикотик вызывает их переориентацию, что сопровождается необратимыми изменениями проницаемости для ионов и неэлектролитов [4, 5, 47–49]. Клетки грибковых микроорганизмов, подвергшиеся воздействию ПМА, и в том числе перимицина, теряют ионы и низкомолекулярные соединения (ионы калия, неорганический фосфат, карбоновые кислоты, аминокислоты и др.), в них наблюдается изменение интенсивности дыхания и замедление синтеза белка [3–5, 7]. Специфические молекулярно-биологические аспекты механизма действия, присущие перимицину и его полусинтетическим производным, изучены в работах [50–57].

Изучение биологической активности перимицина и его полусинтетических производных с целью создания противогрибковых препаратов на их основе для лечения микозов. Как уже отмечалось ранее, в работах [8–15] изучены медико-биологические свойства перимицина и его производных для создания на их основе противогрибковых препаратов с целью использования в медицинской микологической практике для лечения микозов, вызванных патогенными грибковыми микроорганизмами различных классов.

Было показано, что перимицин проявляет высокую противогрибковую активность в отношении дрожжей, дрожжеподобных и нитчатых грибов, как сапрофитных, так и патогенных видов. Вместе

с тем, перимицин, как и другие ПМА, применяющиеся в медицинской практике, не в полной мере удовлетворяет потребности врачей-клиницистов из-за его ограниченной эффективности, которая обусловлена низкой растворимостью в воде, высокой токсичностью (главным образом, нефротоксичностью), а также в связи с появлением резистентных видов патогенных грибковых микроорганизмов. Ввиду этого поиск новых производных ПМА, и в том числе перимицина, с улучшенными медико-биологическими свойствами является актуальной задачей.

С целью получения высокоэффективных малотоксичных полусинтетических производных перимицина различными группами исследователей была проведена его химическая модификация с использованием целого ряда реагентов. Так, установлена высокая эффективность N-сукцинил-производных перимицина в отношении клинических штаммов дрожжеподобных грибов рода *Candida* (*in vitro*) [58–60] и при лечении экспериментального кандидоза мышей (*in vivo*) [61]. Показано, что натриевая соль N-сукцинил-производных перимицина обладает лучшей растворимостью в воде, чем исходный антибиотик. Группой авторов описано получение и противогрибковая активность N-ацетил- и N-фталил-производных перимицина [14, 60, 62, 63]. Было выявлено, что эти производные обладают выра-

женной антифунгальной активностью в отношении различных штаммов дрожжеподобных грибов рода *Candida* и плесневых грибов рода *Aspergillus*.

Польскими исследователями получены метиловые эфиры N, N-триметиламмониевых производных перимицина, которые проявили выраженное противогрибковое действие и высокую растворимость в воде [64, 65]. Эти производные получены в результате обработки перимицина диметилсульфатом в присутствии бикарбоната натрия с использованием в качестве органического растворителя диметилформамида, диметилацетамида, диметилсульфоксида или алифатических спиртов с длиной цепи C_{1-5} . Биологическими исследованиями показано, что полученные производные проявили высокую противогрибковую активность в отношении целого ряда тест-культур патогенных грибковых микроорганизмов. В результате реакций эфиров или амидов перимицина с N,N-диметиламинокислотами в присутствии триэтиламина в диметилформамиде при 0°C были получены N-диметиламиноацил-производные этого гептаенового макролидного антибиотика, которые обладали чрезвычайно высокой антифунгальной активностью в отношении тест-культур *Saccharomyces cerevisiae* и *Candida albicans*, причем ингибирующая концентрация (IC_{50}) составляла 0.0003 мг/мл [66]. В патенте [67] описано получение гликозидных производных перимицина, которые синтезированы с помощью реагентов, содержащих моносахариды в пиранозной форме, такие как глюкопиранозид, маннопиранозид, галактопиранозид, фруктопиранозид и др. Биологические испытания показали, что гликозидные производные перимицина проявили низкую токсичность, лучшую растворимость в воде и в водных растворах, более широкий спектр противогрибкового действия по сравнению с исходным антибиотиком.

Японскими исследователями описаны нано-производные перимицина, полученные с использованием однородных, сферических, нанопористых частиц фосфата кальция, позволяющие осуществить более точную доставку антибиотика в очаг грибковых инфекций [68].

Однако, несмотря на проведенные широкие медико-биологические исследования перимицина и его производных, эти антимикотики не нашли

применения в лекарственной терапии микозов в отличие от других гептаеновых макролидных антибиотиков, таких как амфотерицин В, леворин, кандицидин и микогептин [3–5, 7, 47–49]. Ввиду этого, перимицин рассматривался исследователями в качестве АНН для использования в сельском хозяйстве.

Применение АНН в сельском хозяйстве для защиты растений. В последние десятилетия биопрепараты, полученные с помощью биотехнологии, и прежде всего АНН, зарекомендовали себя как высокоэффективные биологически активные соединения, представляющие собой реальную альтернативу применению синтетических химических препаратов [17–27]. Им присуща большая по сравнению с химическими препаратами специфичность, низкая токсичность, а также способность к деградации в естественных круговоротах веществ, что позволяет не нарушать природное равновесие в биоценозах при их использовании [69–73]. Разнообразие химической природы биопрепаратов обуславливает низкую степень адаптации к ним вредных объектов. Ввиду этого, биопрепараты могут рассматриваться как высокоэффективные и экологически безопасные средства для борьбы с заболеваниями растений и вредными насекомыми [24, 74–76]. Антибиотики являются наиболее часто используемыми биопрепаратами для защиты растений [19, 20, 22, 77]. Как уже было отмечено выше, одно из существенных требований к антибиотикам, применяемым для защиты растений, заключается в том, что их запрещено использовать в медицинской практике во избежание формирования устойчивости к ним фитопатогенных микроорганизмов, вызывающих заболевания растений различной этиологии, а также вредных насекомых [23, 25, 78].

В соответствии с вышеизложенными положениями, использование перимицина в качестве фунгицидного препарата в сельском хозяйстве для защиты сельскохозяйственных растений и в ветеринарии для лечения животных от грибковых инфекций представляет несомненный интерес.

Использование перимицина для защиты сельскохозяйственных культур в качестве фунгицида. Как известно, фитопатогенные грибы играют основную роль в заболеваниях растений, которые передаются через почву, так как они спо-

собны выживать в самых неблагоприятных условиях и характеризуются широким спектром поражения самых различных сельскохозяйственных культур [79–82]. Фитопатогенные грибы вызывают 70% от общего числа заболеваний растений, причем с грибными болезнями связаны самые страшные эпифитотии (массовые заболевания растений) [83, 84]. Наиболее распространенными почвенными патогенами являются плесневые грибы, относящиеся к таким классам как *Cylindrocladium*, *Armillaria*, *Pythium*, *Phytophthora* и *Rhizoctonia*. Плесневые грибы вызывают корневую гниль, заражая корни растений, что приводит к нарушению процесса поглощения воды и питательных веществ. Другие плесневые грибы взаимодействуют с растением на уровне земли и вызывают гниение стебля и кроны. Распространенными грибковыми фитопатогами, приводящими к увяданию растений, являются *Fusarium*, *Alternaria*, *Verticillium*, *Phytophthora*, *Rhizoctonia*, *Sclerotinia* и *Sclerotium* [85–90]. Наконец, плесневые грибы, относящиеся к классам *Pythium*, *Phytophthora*, *Rhizoctonia* и *Sclerotium*, могут инфицировать прорастающие семена, что может привести к гибели растения [91–93]. Принимая во внимание всё вышеизложенное, борьба с фитопатогенными грибами, наносящими огромные потери урожая сельскохозяйственных культур, является актуальной задачей.

С целью повышения эффективности перимицина, американскими исследователями разработан целый ряд различных пестицидных композиций с использованием этого биопрепарата и другого противогрибкового соединения для защиты сельскохозяйственных растений от болезней, вызванных фитопатогенными грибами [94]. Было отмечено, что наиболее чувствительными к действию этих композиций были споры фитопатогенных грибов, т.е. противогрибковое действие осуществляется уже на стадии их размножения и роста очагов поражения.

В патенте [95] описаны композиции перимицина с различными лигандами и линкерами для борьбы с грибковыми заболеваниями сельскохозяйственных растений, которые вызваны фитопатогенными грибами различной этиологии. В качестве лигандов использовали органические соединения, относящиеся к различным классам: карбоксильные кислоты, амины, кетоны, альдегиды,

спирты, тиолы и др. В качестве линкеров применяли вспомогательные соединения с различными физико-химическими свойствами кислотного или основного характера.

Китайскими исследователями разработаны композиции перимицина, которые имеют значительный потенциал для использования в сельском хозяйстве для защиты различных растений, зерновых культур и плодовых деревьев [96–98].

Применение перимицина в животноводстве.

Группой американских исследователей разработаны методы предотвращения развития и лечения грибковых инфекций у животных, в том числе сельскохозяйственных, с использованием перимицина, включенного в комплексную систему применения противогрибковых препаратов. Эти методы основаны на последовательном применении перимицина и других лекарственных препаратов для борьбы с заболеваниями эпидермиса (наружного эпителиального слоя кожи животных), шерсти и когтей животных, вызванных патогенными грибковыми микроорганизмами [99, 100]. В патенте [101] разработаны композиции перимицина и антибактериальных препаратов для профилактики и лечения грибковых инфекций у сельскохозяйственных животных. Метод дезинфекции с использованием композиций перимицина и специального устройства для их нанесения на пораженные участки, описанный в патенте [102], может быть использован в ветеринарии.

Норвежскими исследователями разработаны композиции перимицина с альгинатными олигомерами, которые могут быть использованы для борьбы с грибковыми инфекциями животных [103, 104]. Альгинаты были выделены из морских бурых водорослей (например, из некоторых видов *Durvillea*, *Lessonia* и *Laminaria*) и бактерий, таких как *Pseudomonas aeruginosa* и *Azotobacter vinelandii*. Альгинаты представляют собой линейные полимеры (1-4)-связанной β-D-маннуриновой кислоты (М) и/или ее C5-эпимера – α-L-гулуриновой кислоты (G). Первичная структура альгинатов может значительно варьироваться, а остатки М и G могут быть организованы в виде гомополимерных блоков, состоящих из М- или G-остатков, а также в виде блоков с чередующимися М- и G-остатками. Авторами изобретений показано, что применение альгинатных олигомеров в композициях с перими-

цином позволяет существенно повысить противогрибковое действие этого гептаенового макролидного антибиотика [103, 104].

ВЫВОДЫ

Следует отметить, что на основании обобщения литературы, представленной в настоящем обзоре, возможности применения перимицина в сельском хозяйстве в качестве экологически безопасного биопрепарата изучены недостаточно полно в отличие от других ПМА, таких как пима-рицин (натамицин), люцензомицин, тетраамицин и ауреофунгин. Вместе с тем, АНН, и в том числе перимицин, представляют собой важную группу биопрепаратов, использование которых позволяет обеспечить экологическую безопасность для окружающей среды при условии их рационального и комплексного применения в сельском хозяйстве и в промышленности. Основные положения использования экологически безопасных биопрепаратов, и прежде всего АНН, приведены в недавно опубликованных монографиях [18, 19, 23, 25, 105–110].

Таким образом, представляется целесообразным провести дополнительные многоцелевые исследования по использованию перимицина в качестве фунгицидного препарата для защиты более широкого круга сельскохозяйственных растений и животных от болезней, вызванных патогенными грибами различной этиологии. Кроме того, для расширения сфер практического применения перимицина в качестве экологически безопасного АНН необходимо также изучить другие направления его использования, например в пищевой промышленности для защиты продуктов питания от плесневых грибов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tereshin, I.M., *Polyene Antibiotics – Present and Future*, Tokyo: University of Tokyo Press, 1976, 144 P.
2. *Macrolide Antibiotics: Chemistry, Biology and Practice*, Omura, S., Ed., New York: Academic Press, 2002, 635 P.
3. Zotchev, S.B., *Curr. Med. Chem.*, 2003, vol. 10, no. 3., p. 211. doi 10.2174/0929867033368448
4. Сергеев, А.Ю., Сергеев Ю.В., *Грибковые инфекции. Руководство для врачей*, Москва: БИНОМ, 2008, с. 142.
5. Козлов, С.Н., Страчунский, Л.С., *Современная антимикробная химиотерапия*, Москва: ООО “Медицинское информационное агентство”, 2009, с. 19.
6. Reiss, E., Shadomy, H.J., Lyon, G.M., *Fundamental Medical Mycology*, Hoboken (NJ, USA): Wiley-Blackwell, 2011, 656 P.
7. Belakhov, V.V., Garabadzhiu, A.V., Chistyakova, T.B., *Pharm. Chem. J.*, 2019, vol. 52, no. 11, p. 890. doi: 10.1007/s11094-019-01922-3
8. Oswald, E.J., Reedy, R.J., Randall, W.A., *Antibiot. Ann.*, vol. date 1955–1956, 1956, p. 236.
9. Wooldridge, W.E., Patent No. 828792 (Great Britain), February 24, 1960, *Chem. Abstr.*, 1960, vol. 54, 82931.
10. Wooldridge, W.E., Patent No. 2956925 (USA), October 18, 1960, *Chem. Abstr.*, 1961, vol. 55, 19732.
11. McDaniel, L.E., Schaffner, C.P., Bailey, E.G., Patent No. 3182004 (USA), May 4, 1965, *Chem. Abstr.*, 1965, vol. 63, 20124.
12. Mohan, R.R., Pianotti, R.S., Martin, J.F., Ringel, S.M., Schwartz, B.S., Bailey, E.G., McDaniel, L.E., Schaffner, C.P., *Antimicrob. Agents Chemotherapy (1961–1970)*, 1964, vol. 1963, p. 462.
13. Borowski, E., Schaffner, C.P., Lechevalier, H., Schwartz, B.S., *Antimicrob. Agents Chemotherapy (1961–1970)*, 1961, vol. 1960, p. 532.
14. Lechevalier, H., Borowski, E., Lampen, J.O., Schaffner, C.P., *Antibiot. Chemotherapy*, 1961, vol. 11, p. 640.
15. Campbell, C.C., Hill, G.B., Brooks, B.E., *Antibiot. Ann.*, vol. date 1955–1956, 1956, p. 240.
16. Lynch, H.J., Furcolow, M.L., Yates, J.L., Tosh, F.E., Larsh, H.W., *Antimicrob. Agents Annual*, 1961, vol. 1960, p. 551.
17. Kumar, K., Gupta, S.C., Chander Y., Singh, A.K., In Book: *Advances in Agronomy*, Sparks, D., Ed., Oxford (UK), 2005, vol. 87, p. 1.
18. *Basic and Applied Aspects of Biopesticides*, Sahayaraj, K., Ed., New Delhi (India): Springer, 2014, 384 P.
19. *Antibiotics: Current Innovations and Future Trends*, Sanchez, S., Demain, A.L. (Eds.), Norfolk (UK): Caister Academic Press, 2015, p. 113.
20. Штерншис, М.В., *Биологическая защита растений*, Москва: КолосС, 2004, 264 С.
21. Мельников, Н.Н., *Пестициды: химия, технология и применение*, Москва: Химия, 1987, с. 674.
22. Егоров, Н.С., *Основы учения об антибиотиках*, Москва: издательство МГУ, 6-е издание, 2004, с. 492.
23. *Biopesticides: State of the Art and Future Opportunities*, Gross, A., Coats, J.R., Duke, S.O., Seiber, J.N., Eds., Washington: Publisher American Chemical Society, 2015, 304 p.
24. Copping, L.G., Duke, S.O., *Pest Management Science*, 2007, vol. 63, no. 6, p. 524. doi.org/10.1002/ps.1378.
25. Nollert, L.M.L., Rathore, H.S., *Biopesticides Handbook*, Boca Raton (FL, USA): CRC Press Taylor & Francis Group, 2015, 308 p.

26. Watson, D., *Pesticide Management and Insecticide Resistance*, New York: Elsevier Science, 2012, 658 P.
27. Singh, D.K., *Pesticide Chemistry and Toxicology*, Danvers (MA, USA): Bentham Science Publishers, 2012, vol. 1, 142 p.
28. Belakhov, V.V. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, no. 13, p. 2632. doi.org/10.1134/S1070363220130174
29. Беляхов, В.В., *Эколог. хим.*, 2021, Т. 30, № 4, с. 175.
30. Sukapure, P.W., Rahalkar, P.W., Gharpure Y.H., In Book: *Antimicrobials and Agriculture*, Proceedings of the 4th International Symposium on Antibiotics in Agriculture: Benefits and Malefits, Woodbine, M., Ed., London: Butterworths, 1984, p. 137.
31. Dhuley, J.N., Shanbhag, V., Raman, P.H., Mujumdar, A.M., Naik, S.R., *Indian J. Exp. Biol.*, 1995, vol. 33, no. 11, p. 857.
32. Aparicio, J.F., Caffrey, P., Gil, J.A., Zotchev, S.B., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2003, vol. 61, no. 3, p. 179. doi.org/10.1007/s00253-002-1183-5
33. Трещалин, И.Д., Слетта, Х., Боргос, С.Е.Ф., Перверзева, Э.Р., Воейкова, Т.А., Эллигсен, Т.Е., Зотчев, С.Б., *Антибиот. и химиотерап.*, 2005, Т. 50, № 7, с. 18.
34. Тренин, А.С., *Антибиот. и химиотерап.*, 2015, Т. 60, № 7–8, с. 34.
35. Hutchinson, E., Murphy, B., Dunne, T., Breen, C., Rawlings, B., Caffrey, P., *Chem. Biol.*, 2010, vol. 17, no. 2, p. 174. doi.org/10.1016/j.chembiol.2010.01.007
36. Caffrey, P., De Poire, E., Sheehan, J., Sweeney, P., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2016, vol. 100, no. 9, p. 3893. doi.org/10.1007/s00253-016-7474-z
37. Kolodziejczyk, P., Zielinski, J., Pawlak, J., Golik, J., Falkowski, L., Borowski, E., *Tetrahedron Lett.*, 1976, vol. 17, no. 40, p. 3603. doi.org/10.1016/S0040-4039(00)92971-X
38. Mechlini, W., Schaffner, C.P., *J. Chromatography*, 1974, vol. 99, p. 619. doi.org/10.1016/S0021-9673(00)90890-2
39. Lee, C.-H., Schaffner, C.P., *Tetrahedron*, vol. 25, no. 10, p. 2229. doi.org/10.1016/S0040-4020(01)827770-8
40. Боровски, Э., Фальковски, Л., Зелиньски, Е., Колодзейчик, П., Голик, Я., Цибульская, Б., Зиминьски, Т., Еречек, Э., Павляк, Я., Шенин, Ю.Д., Терешин, И.М., *Хим.-фарм. ж.*, 1977, Т. 11, № 11, с. 57.
41. Pawlak, J., Sowinski, P., Borowski, E., *J. Antibiot.*, 1995, vol. 48, no. 9, p. 1034. doi.org/10.7164/antibiotics.48.1034
42. Lee, C.-H., Schaffner, C.P., *Tetrahedron Lett.*, 1966, vol. 7, no. 47, p. 5837. doi.org/10.1016/S0040-4039(00)76093-X
43. El Khadem, H., El Ashry, S.H., *Carbohydr. Res.*, 1968, vol. 7, no. 4, p. 501. doi.org/10.1016/S0008-6215(00)82974-2
44. Stevens, C.L., Gupta, S.K., Glinski, R.P., Taylor, K.G., Blumbergs, P., Schaffner, C.P., Lee, C.-H., *Carbohydr. Res.*, 1968, vol. 7, no. 4, p. 502. doi.org/10.1016/S0008-6215(00)82975-4
45. Stevens, C.L., Glinski, R.P., Taylor, K.G., Blumbergs, P., Gupta, S.K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, no. 10, p. 3160. doi.org/10.1021/ja00713a039
46. Pansy, F., Jambor, W.P., Wilber-Murphy, J., Gadebusch, H.H., *J. Antibiot.*, 1972, vol. 25, no. 78, p. 405. doi.org/10.7164/antibiotics.25.405
47. Ветлугина, Л.А., Никитина, Е.Т. *Противогрибковые полиеновые антибиотики*, Алма-Ата: Наука, 1980, с. 7.
48. Shenin, Yu. D., Belakhov, V.V., Araviisky, R.A., *Pharm. Chem. J.*, 1993, vol. 27, no. 2, p. 84.
49. Шенин, Ю.Д., Беляхов, В.В., *Антибиотики и химиотерапия*, 1997, Т. 42, № 4, с. 34.
50. Gale, E.F., *J. Gen. Microbiol.*, 1974, vol. 80, Pt. 2, p. 451. doi.org/10.1099/00221287-80-2-451
51. Cybulska, B., Mazerski, J., Zielinski, J., Ziminski, T., Borowski, E., *Drugs Exp. Clin. Res.*, 1980, vol. 6, no. 5, p. 449.
52. Cybulska, B., Mazerski, J., Borowski, E., Gary-Bobo, C.M., *Biochem. Pharmacol.*, 1984, vol. 33, no. 1, p. 41. doi.org/10.1016/0006-2952(84)90368-X
53. Mikolajczyk, E., *Photochem. Photobiol.* 1986, vol. 43, no. 4, p. 455. doi.org/10.1111/j.1751-1097.1986.tb05629.x
54. Cybulska, B., Herve, M., Borowski, E., Gary-Bobo, C.M., *Mol. Pharmacol.*, 1986, vol. 29, no. 3, p. 293.
55. Herve, M., Debouzy, J.C., Borowski, E., Cybulska, B., Gary-Bobo, C.M., *Biochim. Biophys. Acta*, 1989, vol. 980, no. 3, p. 261.
56. Cybulska, B., Borowski, E., Gary-Bobo, C.M., *Biochem. Pharmacol.*, 1989, vol. 38, no. 11, p. 1755. doi.org/10.1016/0006-2952(89)90409-7
57. Gary-Bobo, C.M., *Biochimie*, 1989, vol. 71, no. 1, p. 37. doi.org/10.1016/0300-9084(89)90129-6
58. Michalska, E., *Chemotherapy*, 1964, vol. 9, no. 1, p. 52.
59. Michalska-Trenkner, E., *Chemotherapy*, 1970, vol. 15, no. 1, p. 19.
60. Schaffner, C.P., Borowski, E., Patent No. 3244590 (USA), April 5, 1966, *Chem. Abstr.*, 1966, vol. 64, 104639.
61. Hrabowska, M., *Acta Biol. Med.*, 1969, vol. 14, no. 3, p. 227.

62. Schaffner, C.P., Borowski, E., *Antibiot. Chemotherapy*, 1961, vol. 11, p. 724.
63. Mazerski, J., Bolard, J., Borowski, E., *Biochim. Biophys. Acta*, 1982, vol. 719, no. 1, p. 11. doi.org/10.1016/0304-4165(82)90300-2
64. Falkowski, L., Stefanska, B., Zielinski, J., Bylec, E., Golik, J., Kolodziejczyk, P., *Acta Polon. Pharm.*, 1980, vol. 37, no. 6, p. 631.
65. Фальковски, Л., Стэфаньска, Б., Зелиньски, Я., Трока, Э., Голик, Е., Колодзейчик, П., Яжебски, А., Цибульская, Э., Боровски, Э., Авторское свидетельство СССР № 955855, *Бюллетень изобретений*, № 32, 1982, опубликовано 30.08.1982.
66. Czerwinski, A., Grzybowska, J., Borowski, E., *J. Antibiot.*, 1986, vol. 39, no. 7, p. 1025. doi.org/10.7164/antibiotics.39.1025
67. Baldwin, C., Chang, C.C., Dang, B.T., Patent No. 6562796 (USA), May 13, 2003, *Chem. Abstr.*, 2001, vol. 135, 92803.
68. Ogawa, T., Yamamoto, A., Patent No. 10028903 (USA), July 24, 2018, *Chem. Abstr.*, 2010, vol. 152, 415391.
69. Тютерева, С.Л., *Обработка семян фунгицидами и другими средствами оптимизации жизни растений*, Санкт-Петербург: издательство Всероссийского научно-исследовательского института защиты растений, 2006, 248 с.
70. Штерншис, М.В., *Вестник Томского государственного университета. Биология*, 2012, № 2, с. 92.
71. Гольдин, Е.Б., *Геополитика и экогеодинамика регионов (изд-во Крымского федерального университета)*, 2014, Т. 10, № 2, с. 99.
72. Захаренко, В.А., *Агрохимия*, 2015, № 6, с. 64.
73. Жемчужин, С.Г., Спиридонов, Ю.Я., Босак, Г.С., *Агрохимия*, 2019, № 11, с. 77.
74. Kumar, V., *Int. J. Agric. Sci. Res.*, 2015, vol. 4, no. 8, p. 168.
75. Yadav, A., Keval, R., Choudhary, S., *J. Agroecol. Nat. Resource Management*, 2015, vol. 2, no. 1, p. 57. http://www.krishisanskriti.org/janrm.html
76. Walia, S., Saha, S., Tripathi, V., Sharma, K.K., *Phytochem. Rev.*, 2017, vol. 16, no. 5, p. 989. doi.org/10.1007/s11101-017-9512-6
77. Волова, Т.Г., *Введение в биотехнологию*, Красноярск: издательство Сибирского федерального университета, 2008, с. 162.
78. *The Pesticide Manual*, J.A. Turner, J.A., Ed., 18th Ed., Hampshire (UK): BCPC (British Crop Production Council), 2018, 1408 P.
79. Тютерева, С.Л., *Механизмы действия фунгицидов на фитопатогенные грибы*, Москва: Нива, 2010, 170 с.
80. Дьяков, Ю.Т., Левитин, М.М., *Инвазии фитопатогенных грибов*, Москва: Ленанд, 2018, 260 С.
81. Гагкаева, Т.Ю., Гаврилова, О.П., Левитин, М.М., Новожилов, К.В., *“Фузариоз зерновых культур”*, приложение к журналу *“Защита и карантин растений”* (издание серии *“Библиотечка по защите растений”*), 2011, № 5, 94 с.
82. Шкалик, В.А., *Защита растений от болезней*, Москва: КолосС, 2010, 404 С.
83. Дьяков, Ю.Т., В кн.: Материалы VII Всероссийской микологической конференции *“Биотические связи грибов: мосты между царствами”*, Москва: изд-во МГУ, 2015, с. 39.
84. Левитин, М.М., Афанасенко, О.С., Гагкаева, Т.Ю., Ганнибал, Ф.Б., Гультеяева, Е.И., Мироненко, Н.В., *Вестник защиты растений*, 2019, № 4(102), с. 5. doi.org/10.31993/2308-6459-2019-4-102-5-16
85. Thomma, B.P.H.J., *Mol. Plant Pathol.*, 2003, vol. 4, no. 4, p. 225. doi.org/10.1046/j.1364-3703.2003.00173.x
86. Michielse, C.B., Rep, M., *Mol. Plant Pathol.*, 2009, vol. 10, no. 3, p. 311. doi.org/10.1111/j.1364-3703.2009.00538.x
87. Aoki, T., O'Donnell, Geiser, D.M., *J. Gen. Plant Pathol.*, 2014, vol. 80, no. 3, p. 189. doi.org/10.1007/s10327-014-0509-3
88. Munkvold, G.P., In Book: *Mycotoxigenic Fungi: Methods and Protocols*, Moretti, A., Susca, A., Eds., New York: Springer, 2017, vol. 1542, chapt. 4, p. 51. doi.org/10.1007/978-1-4939-6707-0_4
89. Tralamazza, S.M., Piacentini, K.C., Iwase, C.H.T., de Oliveira Rocha, L., *Curr. Opin. Food Sci.*, 2018, vol. 23, p. 57. doi.org/10.1016/j.cofs.2018.05.002
90. Lee, H.B., Patriarca, A., Magan, N., *Microbiology*, 2015, vol. 43, no. 2, p. 93. doi.org/10.5941/MYCO.2015.43.2.93
91. Белан, С.Р., *Агрохимия*, 2003, № 11, с. 27.
92. Ганнибал, Ф.Б., *Защита и карантин растений*, 2017, № 10, с. 6.
93. Соколова, Г.Д., Глинушкин, А.П., *Микология и фитопатология*, 2020, Т. 54, № 6, с. 391.
94. Mittelman, M.W., Albarte, R.S., PCT International Application (PCT/US2007/60897147), WO 2008/092006 A2, published July 31, 2008, *Chem. Abstr.*, 2008, vol. 149, 208017.
95. Griffin, J.H., Judice, J.K., PCT International Application (PCT/US2003/0060663), WO 1999/64040 A1, published December 16, 1999, *Chem. Abstr.*, 1999, vol. 132, 30817.
96. Qin, X., Xie, L., Chinese Patent Application CN 102495038 A, June 13, 2012, *Chem. Abstr.*, 2012, vol. 157, 93600.

97. Chen, Z., Zhou, Y., Wang, R., Wang, L., Chinese Patent Application CN 102614829 A, August 1, 2012, *Chem. Abstr.*, 2012, vol. 157, 298698.
98. Su, H., Ma, Z., Ma, Y., Qin, L., Tan, T., Chinese Patent Application CN 105153474 A, December 16, 2015, *Chem. Abstr.*, 2015, vol. 164, 163782.
99. Birnbaum, J.E., Blake, T., Ghannoum, M., Vallespir, S., Antonacci, R., Ryan, M.P., PCT International Application (PCT/US2007/0092547), WO 2006/38490 A1, published April 26, 2007, *Chem. Abstr.*, 2008, vol. 149, 339946.
100. Birnbaum, J.E., Blake, T., Ghannoum, M., Vallespir, S., PCT International Application (PCT/US2008/0220103), WO 2006/38490 A1, published September 11, 2008, *Chem. Abstr.*, 2008, vol. 150, 17257.
101. Пейдж, С., Гарг, С., Пат. РФ 2666605 (2018), *Бюллетень изобретений*, № 26, 2018, опубликовано 11.09.2018.
102. Brennan, A.B., Long, C.J., Bagan, J.W., Schumacher, J.F., Spiecker, M.M., Patent No. 9016221 (USA), September 9, 2010, *Chem. Abstr.*, 2010, vol. 153, 440825.
103. Onsoyen, E., Dessen, A., Thomas, D.W., Hill, K.E., Sletta, H., Tondervik, A., Klinkenberg, G., Myrvold, R., European Patent No. 2755481, March, 21, 2013, *Chem. Abstr.*, 2013, vol. 158, 427872.
104. Onsoyen, E., Dessen, A., Thomas, D.W., Hill, K.E., Sletta, H., Tondervik, A., Klinkenberg, G., Myrvold, R., PCT International Application (PCT/US2015/0126467), WO 2013/038197 A1, published May 7, 2015, *Chem. Abstr.*, 2015, vol. 167, 285297.
105. Попова, Л.М., Курзин, А.В., Евдокимов, А.Н., *Пестициды*, Санкт-Петербург: Проспект Науки, 2014, с. 110.
106. *Biopesticides and Bioagents: Novel Tools for Pest Management*, 1st Ed., Anwer, A., Ed., Boca Raton (FL, USA), 2017, 418 P.
107. Штерншис, М.В., Андреева, И.В., Томилова, О.Г., *Биологическая защита растений*, Санкт-Петербург: Лань, 2018, с. 271.
108. Захарычев, В.В., *Грибы и фунгициды*, 2-е изд., Санкт-Петербург: Лань, 2019, с. 202.
109. *Biopesticides for sustainable agriculture*, Birch, N., Glare, T., Eds., London: Burleigh Dodds Science Publishing, 2020, 366 P.
110. *Biopesticides*, 1st Ed., Rakshit, A., Meena, V., Abhilash, P.C., Sarma, B.K., Singh, H.B., Fraceto, L., Parihar, M., Kumar, A., Eds., vol. 2 "Advances in Bio-inoculants", Cambridge (UK): Woodhead Publishing, 2021, 444 P.

Heptaene Macrolide Antibiotic Perimycin: Preparation, Physico-chemical Properties, Structure, Biological Activity and Application in Agriculture As an Environmentally Safe Fungicide (A Review)

V. V. Belakhov^{a,*}

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

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

Abstract—The current review systematically describes the published data, related to preparation, physical and chemical properties, chemical structure, and biological activity of heptaene macrolide antibiotic perimycin. The different directions of practical using of perimycin in agriculture as an ecologically safe fungicidal preparation are summarized.

Keywords: antibiotics for non-medical application, perimycin, biotechnology, fungicidal activity, ecological safety, protection of plants



Экологическая химия 2021, 30(6); 301–305.

АСИММЕТРИЧЕСКОЕ БИОВОССТАНОВЛЕНИЕ 4-ХЛОРАЦЕТОФЕНОНА, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КЛЕТКАМИ *DAUCUS* *CAROTA*, В ВОДЕ И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А. Р. Чанышева*, Е. А. Шейко, В. В. Зорин

ФГБОУ ВО “Уфимский государственный нефтяной технический университет”

ул. Космонавтов, 1, Уфа, 450062 Россия

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

Поступило в редакцию 10 июля 2021 г.

Исследовано энантиоселективное восстановление 1-(4-хлорфенил)этанона, катализируемое клетками *D. carota*, в воде, органических растворителях и бинарных системах. Найдены условия, позволяющие получать (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанол путем биовосстановления 1-(4-хлорфенил)этанона в воде в присутствии доступного биокатализатора на основе *D. carota* и этанола (3%) с выходом 63% и оптической чистотой 98% *ee*, в присутствии изопропанола (3%) с выходом 66% и оптической чистотой 98% *ee* или в присутствии глюкозы – с выходом 50% и оптической чистотой 99% *ee*. Установлено, что скорость восстановления исходного кетона клетками *D. carota* в системе вода:изооктан, вода:ацетонитрил, вода:1,4-диоксан значительно ниже, чем при аналогичном восстановлении в водной среде.

Ключевые слова: асимметрический синтез, 4-хлорацетофенон, (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанол, энантиоселективный биокатализ

ВВЕДЕНИЕ

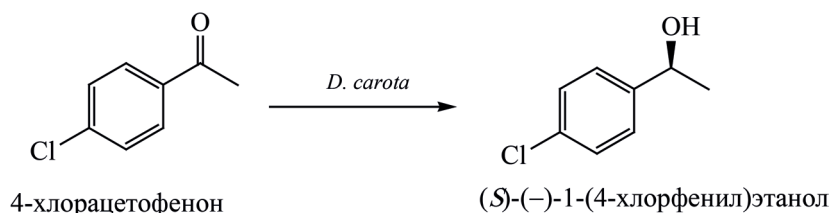
В настоящее время энантиоселективное биовосстановление является важным инструментом стереонаправленного органического синтеза. При этом используются различные биокатализаторы (ферментные препараты, клетки микробного и растительного происхождения). Причем, все больше внимания уделяется растительным клеткам, которые обладают высоким синтетическим потенциалом для асимметрического восстановления функционально замещенных прохиральных карбонильных соединений, они доступны, а также просты в применении [1–19].

(S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанол является предшественником лекарственных препаратов, обладающих противоопухолевой активностью, которые

могут быть использованы для лечения гиперпролиферативных заболеваний, таких как рак молочной, предстательной железы и меланомы [20]. (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанол также используется в синтезе антигистаминного препарата Клемастин [21].

Ранее нами была исследована возможность асимметрического синтеза энантиомерно чистого (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанол в присутствии биокатализатора *D. carota* в воде [22].

Было установлено, что энантиоселективное биовосстановление 1-(4-хлорфенил)этанона с участием растительных клеток *D. carota* в водном растворе, содержащем 20 ммоль/л субстрата и 100 г/л клеток *D. carota*, при температуре 23–27°C в течение 96 часов приводит к образованию (S)-(-)-1-



Схема

(4-хлорфенил)этанола с выходом 27% и оптической чистотой 68% *ee* (по данным энантиоселективной газо-жидкостной хроматографии и поляриметрии).

С целью разработки более эффективного метода получения энантиомерно чистого (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола на основе клеток *D. carota* нами была исследована возможность трансформации исходного 1-(4-хлорфенил)этанона в водной среде, содержащей в качестве экзогенных восстановителей этанол, изопропанол или глюкозу, которые, как известно [17–19], могут существенно влиять на выход и оптическую чистоту целевого продукта.

Установлено, что наиболее эффективный результат достигается при добавлении в реакционную смесь 3% этанола, при этом выход и оптическая чистота (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола при восстановлении в течение 144 ч увеличиваются до 63% и 98% *ee*, соответственно. В случае использования 3% изопропанола в качестве экзогенного восстановителя максимальный выход (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола в аналогичных условиях составляет 66% при 98% *ee*. При увеличении содержания этанола или изопропанола в реакционной смеси до 5% выход (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола существенно снижается, что, вероятно, связано с ингибированием оксидоредуктазы в клетках *D. carota* (табл.).

Также нами исследована возможность получения оптически активного (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола с участием биокатализатора *D. carota* в присутствии эквимольного количества глюкозы.

Установлено, что в присутствии глюкозы выход (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола составляет лишь 50%, но при этом энантиоселективность реакции увеличивается (99% *ee*).

Известно, что органические растворители оказывают существенное влияние на увеличение вы-

хода и оптической чистоты целевых продуктов, образующихся при биовосстановлении карбонилсодержащих соединений.

Органические растворители, смешивающиеся с водой, увеличивают растворимость гидрофобных субстратов, что способствует протеканию реакции с более высокой скоростью. Несмешивающиеся с водой растворители выполняют роль буфера для токсичных субстратов и продуктов восстановления, что также может оказывать положительный эффект на скорость реакции, протекающей в двухфазной системе (вода:органический растворитель).

Вместе с тем следует отметить, что большинство биокатализаторов быстро инактивируются в присутствии высоких концентраций органического растворителя [23].

В этой связи нами исследовано биовосстановление 1-(4-хлорфенил)этанона в органических средах и бинарных системах вода:органический растворитель в присутствии клеток *D. carota*.

При биовосстановлении 1-(4-хлорфенил)этанона, катализируемом клетками *D. carota*, в изооктане в течение 96 часов соответствующий S-спирт образуется с выходом 17% и оптической чистотой 94% *ee* [22].

Нами установлено, что биовосстановление 1-(4-хлорфенил)этанона в бинарной системе вода:изооктан при комнатной температуре приводит к образованию (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола с максимальным выходом 9% (97% *ee*) в течение 48 ч. С целью интенсификации процесса биовосстановления, была изучена возможность трансформации 1-(4-хлорфенил)этанона в реакционной среде, содержащей экзогенные восстановители кофермента NAD⁺ (этанол, изопропанол или глюкозу).

Обнаружено, что при добавлении в реакционную смесь 2% этанола выход целевого спирта в течение 48 ч увеличивается до 28% (94% *ee*), а при

Таблица. Энантиселективное биовосстановление 1-(4-хлорфенил)этанона в (*S*)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанол, катализируемое клетками *D. carota*, в воде и органических растворителях^а

Растворитель	Экзогенный восстановитель, %	Выход, %	Оптическая чистота, <i>ee</i> %
H ₂ O	–	27	68
	Этанол (3%)	63	98
	Этанол (5%)	6	98
	Изопропанол (3%)	66	98
	Изопропанол (5%)	7	55
	Глюкоза (1:1)	50	99
Изооктан	–	17	94
H ₂ O: изооктан	–	9	98
	Этанол (2%)	44	96
	Глюкоза (1:1)	18	98
1,4-диоксан	–	–	–
H ₂ O:1,4-диоксан	–	–	–
Ацетонитрил	–	–	–
H ₂ O:ацетонитрил	–	–	–

^а *T* = 20–25°C, концентрация субстрата 20 ммоль/л, *τ* = 96 ч.

более длительной трансформации (96 ч.) в аналогичных условиях выход продукта составляет 44% (96% *ee*).

При увеличении содержания этанола в реакционной смеси до 5% выход (*S*)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола снижается, что, вероятно, связано с ингибированием оксидоредуктазы в клетках *D. carota*.

В ходе трансформации с участием изопропанола в качестве экзогенного восстановителя выход (*S*)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола существенно не изменился в сравнении с экспериментом без добавления регенерирующего субстрата.

Также изучен процесс трансформации 1-(4-хлорфенил)этанона в исследуемой бинарной системе в присутствии эквимольного количества глюкозы. Установлено, что в течение 96 ч выход целевого (*S*)-1-(4-хлорфенил)этанола несколько возрастает до 18% (98% *ee*).

В случае проведения биотрансформации в 1,4-диоксане или ацетонитриле, а также в бинарных системах (вода:ацетонитрил, вода:1,4-диоксан) были получены крайне низкие выходы (*S*)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола (< 1%) по данным

энантиоселективной газо-жидкостной хроматографии, что, возможно, связано с токсическими свойствами этих растворителей, вызывающими инактивацию карбонилредуктазы.

За ходом протекания реакций следили хроматографически, используя заведомо синтезированные образцы рацемического (*R,S*)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола с применением энантиоселективной колонки AstecChiraldexb-PM (30 м × 0.25 мм × 0.12 мкм).

Строение (*S*)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола подтверждали с помощью методов ЯМР ¹H и ¹³C-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и поляриметрии.

Таким образом, нами изучено энантиоселективное восстановление 1-(4-хлорфенил)этанона, катализируемое клетками *D. carota*, в воде, органических растворителях и бинарных системах.

Наиболее эффективно трансформация протекает в воде.

Найдены условия, позволяющие получать (*S*)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанол путем биовосстановления 1-(4-хлорфенил)этанона в воде в присутствии доступного биокатализатора на основе

D. carota и этанола (3%) с выходом 63% и оптической чистотой 98% *ee*, в присутствии изопропанола (3%) с выходом 66% и оптической чистотой 98% *ee* или в присутствии глюкозы – с выходом 50% и оптической чистотой 99 % *ee*.

Установлено, что скорость восстановления исходного кетона клетками *D. carota* в системе вода:изооктан, вода:ацетонитрил, вода:1,4-диоксан значительно ниже, чем при аналогичном восстановлении в водной среде.

По-видимому, это связано с изменением липофильно-гидрофильного баланса и конформации глобулярной структуры фермента, ответственных за активность и энантиоселективность процесса восстановления. Использование неполярных растворителей (например, изооктана) в качестве компонентов реакционной среды затрудняет процесс биотрансформации вследствие ограниченного контакта между растворенным в органической фазе субстратом и ферментом, находящимся в воде, что обуславливает относительно низкие выходы продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C записаны на спектрометре Bruker AM-300 (300.13 МГц (^1H), 75.47 МГц (^{13}C)), в качестве внутреннего стандарта использовали для ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C – ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C записаны в режиме полного подавления по протонам в режиме JMOD.

Масс-спектральный анализ проводили на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ) с использованием капиллярной колонки HP-1MS (30 м $\times$ 0.25 мм $\times$ 0.25 мкм), температура испарителя 280°C, температура ионизационной камеры 200°C. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 100 до 280°C со скоростью 20°C/мин, газ-носитель – гелий (объем потока – 1.1 мл/мин).

Хроматографический анализ проводили на аппаратно-программном комплексе на базе газового хроматографа “Хроматэк-Кристалл-5000.2” с пламенно-ионизационным детектором. Использовали энантиоселективную колонку Astec CHIRAL DEXTMB-PM (30м $\times$ 0.25мм $\times$ 0.12мкм).

Поляриметрический анализ осуществляли на автоматическом поляриметре AA-55 Optical Activity Limited (стандартная длина волны 589 нм).

Получение (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола.

4-Хлорацетофенон (0.1 г) добавляли в суспензию клеток *D. carota* (15 г) в 70 мл воды/органического растворителя, реакционную смесь помещали в орбитальный шейкер (150 оборотов в минуту) и перемешивали при комнатной температуре. Пробы отбирались каждые 24 часа. По завершении реакции суспензию фильтровали, биомассу промывали водой. Фильтраты экстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирные вытяжки сушили Na_2SO_4 и отгоняли на роторно-пленочном испарителе.

Спектральные характеристики (S)-(-)-1-(4-хлорфенил)этанола совпадают с литературными данными [22].

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Минобрнауки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Suga, T., Hirata, T., Lee, Y.S., *Chem. Lett.*, 1982, p. 1595.
2. Ishihara, K., Hamada, H., Hirata T., Nakajima N., *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2003, vol. 23, p. 145.
3. Pawlowicz, P., Siewinski, A., *Phytochemistry*, 1987, vol. 26, p. 1001.
4. Patel, R., McNamee, C.G., Banerjee, A., Howell, J.M., Robison, R.S., Szarka, L.J., *Enzym. Microbial. Technol.*, 1992, vol. 14, p. 731.
5. Medson, C., Smallridge, A.J., Trehwella, M.A., *Tetrahedron: Asymmetry*, 1997, vol. 8, p. 1049.
6. Hamada, H., Miura, T., Kumobayashi, H., Matsuda, T., Harada, T., Nakamura, K., *Biotechnol. Lett.*, 2001, vol. 23, p. 1603.
7. Chanyshева, A.R., Privalov, N.V., Zorin, V.V., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, p. 2542.
8. Ishihara, K., Yamaguchi, H., Hamada, H., Nakajima, N., Nakamura, K., *J. Mol. Catal. B.*, 2000, vol. 10, p. 429.
9. Majewska, E., Mironowicz, A., *Tetrahedron Lett.*, 2013, vol. 54(47), p. 6331.
10. Villa, R., Molinari, F., *J. Nat. Prod.*, 2008, vol. 71, p. 693.
11. Andrade, L. H., Utsunomiya, R. S., Omori, A. T., Porto, A. L., Comasseto, J. V., *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, 2006, vol. 38, № 2, p. 84.
12. Demmel, G.I., Bordón, D.L., Vázquez, A.M., Rossi, L.I., Aimar, M.L., *Biocatalysis and Biotransformation*, 2020, p. 1.
13. Чанышева, А.Р., Воробьева, Е.Н., Зорин, В.В., *Экологическая химия*, 2017, Т. 26, № 6, с. 296–300.
14. Matsuda, T., Harada, T., Nakajima, Y., Itoh, T., Nakamura, K., *J. Org. Chem.*, 2000, vol. 65, p. 157.
15. Gašo-Sokač, D., Nujić, M., Bušić, V., Habuda-Stanić, M.,

- Croat. J. Food Sci. Technol.*, 2014, vol. 6 (1), p. 51.
16. Чанышева, А.Р., Воробьева, Т.Е., Шейко, Е.А., Зорин, В.В., *Башкирский химический журнал*, 2018, Т. 25, № 2, с. 41.
17. Чанышева, А.Р., Юнусова, Г.В., Воробьева, Т.Е., Зорин, В.В., *Экологическая химия*, 2017, Т. 26, № 1, с. 6.
18. Чанышева, А.Р., Шейко, Е.А., Зорин, В.В., *Экологическая химия*, 2018, Т. 27, № 4, с. 229.
19. Chanysheva, Aliya R., Zorin, Vladimir V., *Indian J. Chem.*, 2020, vol. 59B, p. 1381.
20. Blake, James F., Xu, Rui, Bencsik, Josef R., Xiao, Dengming., *J. Medical Chem.*, 2012, vol. 55, p. 8110.
21. Fournier, Anne M., Brown, Robert A., Farnaby, William, Miyatake-Ondozabal, Hideki, Clayden, Jonathan, *Organic Letters*, 2010, vol. 12, p. 2222.
22. Chanysheva, A.R., Vorobyova, T.E., Zorin, V.V., *Tetrahedron*, 2019, vol. 75, p. 130494.
23. Зорин, В.В., Петухова, Н.И., Шахмаев, Р.Н., Василюва, Л.Я., Чанышева, А.Р., *Основы исследований в области стерео- и регионаправленного биокатализа и органического синтеза биологически активных веществ*. Уфа:

Asymmetric Bioreduction of 4-Chloroacetophenone Catalyzed by *Daucus Carota* Cells in Water and Organic Solvents

A. R. Chanysheva*, E. A. Sheiko, and V. V. Zorin

*Ufa State Petroleum Technological University,
Ufa, 450062 Russia*

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

Abstract—The enantioselective reduction of 1-(4-chlorophenyl)ethanone catalyzed by *D. carota* cells in water, organic solvents, and binary systems has been studied. We have found conditions that make it possible to obtain (*S*)-(-)-1-(4-chlorophenyl)ethanol by bioreduction of 1-(4-chlorophenyl)ethanone in water in the presence of an available biocatalyst *D. carota* and ethanol (3%) with a yield 63% (98% *ee*), in the presence of isopropanol (3%) with a yield of 66% (98% *ee*) or in the presence of glucose – with a yield of 50% (99% *ee*). It was found that the rate of reduction of the initial ketone by *D. carota* cells in the water:isooctane, water:acetonitrile, water:1,4-dioxane system is significantly lower than in the case of a similar reduction in an aqueous medium.

Keywords: asymmetric synthesis, 4-chloroacetophenone, (*S*)-(-)-1-(4-chlorophenyl)ethanol, enantioselective biocatalysis



Экологическая химия 2021, 30(6); 306–310.

ТРОФИЧЕСКАЯ РОЛЬ ЦИАНОБАКТЕРИЙ НА ОСНОВЕ ИХ РАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ И ХИМИЯ ВОДЫ

Т. Н. Герасимова^{а,*}, А. П. Садчиков^{б,**}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт водных проблем Российской академии наук,
ул. Губкина 3, Москва, 119333 Россия
^{*}e-mail: gerasiming@gmail.com

^бМеждународный биотехнологический центр Московского государственного университета имени
М.В.Ломоносова,
Ленинские горы, дом 1, корп. 12, Москва, 119992 Россия
^{**}e-mail: aquaecotox@yandex.ru

Поступило в редакцию 22 июля 2021 г.

В начальной стадии развития *Microcystis aeruginosa*, его биомасса была представлена одиночными клетками (размер 4 мкм). Их биомасса и фракция колоний размером > 100 мкм составляли 70 и 2%, соответственно. Другие размерные фракции были представлены в небольших количествах. В середине лета одиночные клетки и фракция размером < 50 мкм составляли по 23 и 35% его биомассы. Колонии размером > 100 мкм – 12–16%. В планктоне по биомассе доминировали “съедобные” для зоопланктона размерные фракции (одиночные клетки и колонии размером до 50 мкм). Однако, эти фракции некому было есть. Фильтрующего зоопланктона было немного (присутствовали в основном мелкие виды), что связано с потреблением крупных ракообразных рыбами-планктофагами.

Ключевые слова: эвтрофный пруд, цианобактерии, хлорофилл “а”, феофитин, “цветение” водоемов, *Microcystis aeruginosa*, зоопланктон, рыбы-планктофаги

ВВЕДЕНИЕ

Основным потребителем водорослей и цианобактерий является фильтрующий зоопланктон [1–5]. Он является одним из немногих представителей планктона, который способен утилизировать мельчайшие частицы (водоросли, бактерии, детрит). Фильтрационная активность зоопланктона крайне высока. К примеру, он способен профильтровать эвтрофный водоем всего за одни сутки [6]. Представители зоопланктона потребляют пищевые частицы размером не более 50–100 мкм. Чем крупнее рачки, тем большего размера водорослей (и колоний) они утилизируют [7]. При “цветении” цианобактерий образуются коло-

нии, размер которых значительно превышает пищевой спектр фильтрующего зоопланктона. Из-за этого они слабо или вообще не потребляются в пищу.

Сам зоопланктон выедается рыбами-планктофагами, а также мальками многих видов рыб. Рыбы при охоте ориентируются визуально, выедают, в основном, крупные особи и виды. Из-за этого размерная структура популяции сдвигается в сторону мелких видов [8, 9]. Мелкий зоопланктон из-за своих размеров и небольшой численности не может справиться с развитием цианобактерий. Это приводит к их “цветению” и снижению прозрачности воды.

Цель исследования – оценить размерную структуру цианобактерий (*Microcystis aeruginosa*) в небольшом пруду в зависимости от физико-химических параметров среды. Такие водоемы хороши тем, что в них сконцентрированы многие процессы, характерные для крупных водоемов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в эвтрофном Чистом пруду (г. Москва). Площадь пруда составляет 1.5 га, средние и максимальные глубины – 1.5 и 2.5 м, соответственно. В составе ихтиофауны зарегистрированы карась, ротан, щука, окунь, толстолобик, карп, плотва, верховка, уклейка и другие рыбы. В пруду постоянно присутствовала молодь рыб (вплоть до конца вегетационного сезона) [10, 11].

В течение всего лета определяли физико-химические показатели воды, размерную структуру цианобактерий, концентрации хлорофилла “а” и феофитина. Прозрачность воды измеряли с помощью диска Секки. Температуру воды и концентрацию растворенного в водоеме кислорода измеряли послойно через каждые 20 см от поверхности до дна (анализатор Water quality checker U-10, “Horiba”, Япония). Количество минерального фосфора в воде определяли по методическому руководству [12]. Пробы воды для учета фитопланктона отбирали батометром с глубины 20 см. Ракообразных отбирали планктонной сетью Апштейна из капронового газа № 77 с диаметром входного отверстия 11.5 см. Сеть протягивали вертикально от дна водоема до поверхности. Для учета коловраток применяли трубчатый батометр, вырезающий столб воды от поверхности до глубины 1.2 м.

Анализ проб зоопланктона проводили в камере Богорова под бинокляром (МБС–9, Россия). Биомассу ракообразных вычисляли на основе зависимости массы от длины тела [13]. Биомассу фитопланктона определяли методом приравнивания форм клеток водорослей к наиболее близкому геометрическому телу (метод геометрического подобия фигур) [14]. Цианобактерии по размерному составу были разделены на “съедобные” для растительноядного зоопланктона (одиночные клетки и колонии < 50 мкм), условно “съедобные” (50–100 мкм) и “несъедобные” (> 100 мкм) [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Развитие цианобактерий в Чистом пруду происходило в течение всего вегетационного сезона; в их составе было зарегистрировано 18 видов. В отдельные периоды наибольшей биомассы достигали следующие цианобактерии: *Anabaena hassalii* (3.2 мг/л, 8 июля), *Anabaena spiroides* (15.9–12.7 мг/л, 24 июня – 8 июля), *Merismopedia tenuissima* (1.6 мг/л, 29 июля), *Microcystis aeruginosa* (11.1–28.6 мг/л, 12–26 августа). Некоторые виды цианобактерий в пруду встречались одновременно, но их максимальное развитие происходило в разное время.

Рост *M. aeruginosa* начался в начале лета и составлял всего 7% биомассы фитопланктона ($B_{\text{ф}}$). Он был представлен, в основном, одиночными клетками (размер 4 мкм), которые достигали 70% биомассы *M. aeruginosa*. Самая крупная размерная фракция > 100 мкм составляла 2% биомассы этих цианобактерий. Размерные фракции > 50 и 50–100 мкм составляли 17 и 10% биомассы *M. aeruginosa*, соответственно.

С конца июня по первую декаду июля биомасса *M. aeruginosa* увеличилась до 2.1 мг/л. Концентрация хлорофилла “а” была в пределах 12–34 мкг/л, она увеличивалась пропорционально развитию цианобактерий. Доля одиночных клеток и колоний размером > 100 мкм в это время составляла 43–59% и 5–45% его биомассы, соответственно. Доля биомассы фракций размером < 50 мкм возросла до 20–27%. Доля фракции размером 50–100 мкм снизилась с 11 до < 1% в составе биомассы *M. aeruginosa*.

Во второй декаде июля биомасса *M. aeruginosa* увеличилась до 3.7 мг/л. Биомасса одиночных клеток и колоний размером > 100 мкм составляли 33–36%, каждая. Размерная фракция < 50 мкм составляла 22% биомассы *M. aeruginosa*. Фракции размером 50–100 мкм составляли 7–12% биомассы *M. aeruginosa*. В этот период развитие цианобактерий сопровождалось уменьшением концентрации минерального фосфора в среде до аналитического нуля.

В начале исследования прозрачность воды Чистого пруда достигала дна и составляла 1.4 м. Через неделю, по мере развития цианобактерий, прозрачность воды уменьшилась до 0.6 м.

С конца июля по начало августа биомасса *M. aeruginosa* снизилась до 2.4 мг/л. Это, скорее всего, связано с тем, что концентрация минерального фосфора в пруду уменьшилась с 0.003 мг Р/л до нуля (который до этого снова появился в водоеме). Количество хлорофилла “а” снизилось с 11 до 5 мкг/л. В сообществе цианобактерий количество феофитина снизилось с 12 мкг/л до нулевых значений.

Одиночные клетки *M. aeruginosa* и фракция размером < 50 мкм составляли по 23% и 35% его биомассы, соответственно. Фракция размером 50–100 мкм составляла 20–26% биомассы *M. aeruginosa*. В тоже время наименьшую долю биомассы составляли колонии размером > 100 мкм – 16–12%. Таким образом, с середины июля по начало августа биомасса *M. aeruginosa* была не очень высокая (концентрация хлорофилла “а” от 5 до 15 мкг/л). Феофитина было немного – от 0 до 12 мкг/л. Преобладали, в основном, небольшие размерные фракции цианобактерий.

Период цветения M. aeruginosa. Во второй декаде августа в толще воды (хотя и не на много), увеличился минеральный фосфор (до 0.004 мг Р/л), что способствовало очередному развитию *M. aeruginosa*. В планктоне по биомассе доминировали “съедобные” для зоопланктона размерные фракции *M. aeruginosa* (в значительных количествах присутствовали одиночные клетки и колонии размером до 50 мкм).

Казалось это должно положительно сказаться на развитии фильтрующего зоопланктона. Однако, в пруду самого фильтрующего зоопланктона было немного, что связано с трофическим прессом рыб-планктофагов.

В составе зоопланктона Чистого пруда в течение вегетационного сезона было зарегистрировано 40 таксономических единиц коловраток, кладоцер и копепод. Представитель крупных кладоцер *Simocephalus vetulus* был отмечен только в середине лета, однако его размеры в это время не превышали 1 мм. В составе других кладоцер преобладали мелкие *Bosmina longirostris*, *Ceriodaphnia quadrangula*, *Chydorus sphaericus*, *Diaphanosoma brachyurum* размерами 0.3–0.7 мм. В период цветения *M. aeruginosa* в середине августа биомасса кладоцер снизилась от 0.5 до 0.03 мг/л. Трофический пресс рыб-планктофагов также подавлял развитие

крупноразмерных коловраток, их размер был в пределах 0.1–0.5 мм. Копеподы, в основном, были представлены личиночными стадиями – науплиусами, которые достигали 62% биомассы растительноядных копепод.

Основу кормовой базы фильтрующего крупноразмерного зоопланктона составляли пригодные размерные фракции цианобактерий. Однако, трофический пресс рыб-планктофагов привел к подавлению развития зоопланктона (коловраток, кладоцер, копепод). Таким образом, биомасса фильтрующего зоопланктона Чистого пруда с конца июня по начало сентября была крайне низкой. Его состав был мелкогазмерным. Звено фильтрующего зоопланктона было вытеснено из экосистемы водоема. В результате, зоопланктон не способен был выполнять роль природного фильтра в подавлении цветения водорослей и цианобактерий. В связи с этим, экосистема была нарушена, что привело к цветению цианобактерий и снижению прозрачности воды.

Во второй декаде августа начался новый период развития *M. aeruginosa*. Его биомасса в августе достигла 24–29 мг/л (66–72% B_{ϕ}). Количество хлорофилла “а” увеличилось с 4 до 9 мкг/л. Количество феофитина снизилось с 4.3 до 0.2 мкг/л. В конце пика цветения (26 августа) количество хлорофилла “а” снизилось до 0.7 мкг/л, а феофитина, наоборот, возросло до 3.5 мкг/л.

Размерный состав фракций M. aeruginosa в период цветения. В начале активного цветения *M. aeruginosa* одиночные клетки, фракции размерами >50 мкм и 50–100 мкм, составляли 19%, 49% и 8% биомассы популяции. Несъедобные фракции размером >100 мкм составляли – 24% биомассы. При максимальной биомассе *M. aeruginosa* (28.6 мг/л) фракция размером > 50 мкм составляла 73% его биомассы. Биомасса одиночных клеток и фракция размером 50–100 мкм составляли 10% и 5% биомассы популяции. Несъедобная фракция размером > 100 мкм составляла – 12% биомассы *M. aeruginosa*.

В конце пика цветения, колонии *M. aeruginosa* начали разрушаться. Биомасса фракции > 100 мкм снизилась до 8% его состава, тогда как количество одиночных клеток увеличилось до 67% биомассы *M. aeruginosa*. Таким образом, в период цветения *M. aeruginosa* в составе его популяции доминиро-

вала биомасса съедобных фракций для фильтрующего крупноразмерного зоопланктона.

В конце пика цветения цианобактерий и оседания на дно отмерших клеток, концентрация кислорода на глубине 1.8 м снизилась до 2.0 мг O_2 /л. В толще воды концентрация кислорода была в пределах 6 мг O_2 /л. Таким образом, старение популяции сопровождалось понижением концентрации кислорода в придонном слое пруда, который использовался на разложение осевшей массы цианобактерий.

В начале сентября цветение *M. aeruginosa* завершилось. Его доля уменьшилась до 5–7% B_{ϕ} . В планктоне стали преобладать зеленые водоросли. Их доля увеличилась до 85% B_{ϕ} . Это, скорее всего, связано с тем, что выделенное в среду при отмирании цианобактерий органическое вещество способствовало развитию зеленых водорослей.

ВЫВОДЫ

(а) Представленные в эвтрофном пруду размерные фракции *M. aeruginosa* являются съедобными для крупноразмерного фильтрующего зоопланктона. В планктоне в течение всего сезона по биомассе доминировали “съедобные” для зоопланктона размерные фракции цианобактерий (одиночные клетки и колонии размером до 50 мкм).

(б) В зоопланктоне пруда из-за трофического пресса рыб, в основном, были представлены мелкие виды фильтрующего зоопланктона, которые не могут справиться с развитием цианобактерий. Рыбы-планктофаги уменьшают размерную структуру и биомассу зоопланктона.

(в) Рыбы-планктофаги и мальки рыб, выедавая крупные виды зоопланктона, опосредованно оказывают положительное влияние на развитие цианобактерий.

(г) В эвтрофном Чистом пруду достаточно небольшого повышения концентрации минерального фосфора (до 0.004 мг P/л) для очередного развития *M. aeruginosa*.

Работа выполнена в рамках темы № 0147-2019-0002 (№ государственной регистрации АААА-А18-118022090104-8) государственного

задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт водных проблем Российской академии наук; работа выполнена в рамках научно-образовательной школы Московского государственного университета “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Amorim, C.A., Valença, C.R., de Moura-Falcão, R. H., Moura, A. N., *Aquatic Ecology*. 2019, vol. 53, Issue 3, p. 453.
2. Ger, K.A., Naus-Wiezer, S., Meester, L.D., Lürding, M., *Limnology and Oceanography*. 2019, vol. 64, Issue 3, p. 1214.
3. Gerasimova, T.N., Pogozhev, P.I., Sadchikov, A.P., *Water Resources*, 2020, vol. 47. № 2, p. 231.
4. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Экологические системы и приборы*, 2020, № 6, с. 49.
5. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Экологические системы и приборы*, 2021, № 3, с. 45.
6. Винберг, Г.Г., Печень, Г.А., Шушкина, Э.А., *Зоологический журнал*, 1965, Т. 14, № 5. с. 676.
7. Гутельмахер, Б.Л., Садчиков, А.П., Филиппова, Т.Г., *Итоги науки и техники. ВИННИТИ. Сер. Общая экология. Биоценология. Гидробиология*, 1988, Т. 6, 155 С.
8. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Экология промышленного производства*, 2020, № 1, (109), с. 43.
9. Садчиков, А.П., *Гидробиология: планктон (трофические и метаболические взаимоотношения)*, Москва: ПКЦ Альтекс, 2013, 240 С.
10. Gerasimova, T.N., Pogozhev, P.I., Sadchikov, A.P., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2019, vol. 89, № 13, p. 2840.
11. Gerasimova, T.N., Pogozhev, P.I., Sadchikov, A.P., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, № 13, p. 2681.
12. Фомин, Г.С., *Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. Серия “Международные стандарты России”*, Москва: Протектор, 2000, 840 С.
13. Балушкина, Е.В., Винберг, Г.Г., в кн.: *Общие основы изучения водных экосистем*. Под ред. Г.Г. Винберга, Ленинград: Наука, 1979, с. 169.
14. Садчиков, А.П., *Методы изучения пресноводного фитопланктона: методическое руководство*, Москва: Ун-т и шк., 2003, 157 С.

The Trophic Role of Cyanobacteria Depending on Their Dimensional Structure and the Chemistry of Water

T. N. Gerasimova^{a,*}, and A. P. Sadchikov^{b,**}

^a*Federal State-Financed Research Institution
Water Problems Institute, Russian Academy of Sciences
Moscow, 119333 Russia*

^{*}*e-mail: gerasiming@gmail.com*

^b*International Research Centre for Biochemical Technology, Lomonosov Moscow State University
Moscow, 119992 Russia*

^{**}*e-mail: aquaecotox@yandex.ru*

Abstract—At the initial development stage of *Microcystis aeruginosa*, its biomass was represented by single cells (4 µm in size). Their biomass and the fraction of colonies > 100 µm in size were 70 and 2%, respectively. Other dimensional fractions occurred in small amounts. In the mid-summer, single cells and the dimensional fraction < 50 µm accounted for 23 and 35% of its biomass, respectively. Colonies with sizes > 100 µm accounted for 12–16%. Dominating in plankton in terms of biomass were dimensional fractions edible for zooplankton (single cells and colonies up to 50 µm in size). However, there were nobody to eat them. There was little filtering zooplankton (fine species were mostly present), because of the consumption of large-size crustaceans by plankton-eating fish.

Keywords: eutrophic pond, cyanobacteria, chlorophyll a, pheophytin, blooming of water bodies, *Microcystis aeruginosa*, zooplankton, plankton-eating fish



Экологическая химия 2021, 30(6); 311–320.

**СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ
ДЛЯ ОЧИСТКИ АКВАТОРИЙ
ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

М. Д. Дуничев*, С. Г. Ивахнюк, Е. В. Москалёв

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)”,
Московский пр., д. 26, г. Санкт-Петербург, 190013 Россия*

**e-mail: vip.dunichev@mail.ru*

Поступило в редакцию 6 сентября 2021 г.

Объектом исследования является проверка сорбционной способности углеродных сорбентов для очистки воды от нефтепродуктов. Целью работы является испытание образцов углеродных сорбентов для очистки нефтесодержащих вод. Разработан лабораторный стенд для проведения испытаний сорбентов и определения параметров их сорбционной емкости. Для определения содержания нефтепродуктов в работе использованы методы УФ-спектрофотометрии и газовой хроматографии.

В результате выполнения работы: разработан и изготовлен лабораторный стенд для экспериментальной оценки сорбционных свойств углеродных сорбентов разной плотности; разработаны методики лабораторных испытаний углеродных сорбентов для определения ресурса их работы при очистке воды от нефтепродуктов; использовано хроматографическое и спектрофотометрическое оборудование для исследования качества очищаемой воды.

Ключевые слова: сорбенты, нефть и нефтепродукты, очистка воды, сорбционная ёмкость

ВВЕДЕНИЕ

Проблема очистки воды связана со все возрастающей техногенной нагрузкой на природу, с загрязнением водоемов промышленными стоками. Для снижения концентрации вредных продуктов до допустимых значений ПДК очистные сооружения используют фильтры с фильтрующими элементами, через которые вода очищается в проточном режиме и поступает в систему подачи очищенной воды.

В мае 2020 г. в районе Норильска при разгерметизации резервуара вытекло более 21 тыс. тонн дизельного топлива. На ТЭЦ-3, где произошла экологическая катастрофа федерального масштаба, был введен режим ЧС. В результате утечки несколько тысяч тонн дизельного топлива разлились далеко

за пределы промзоны, из них, по предварительной оценке, 6 тыс. тонн попали в грунт и около 15 тыс. тонн в реку. Наиболее токсичные компоненты дизельного топлива – ароматические углеводороды (бензол, толуол, этилбензол, ксилол и др.) лучше всего растворяются в воде и никоим образом не могут быть собраны бонами.

Таким образом, наибольшую угрозу для экологической безопасности представляют эмульгированные (коллоидные) капли с размером в несколько микрон, которые трудно сорбируются традиционными сорбентами, типа активированного угля, т.к. его поры быстро забиваются масляной пленкой и перестают работать.

В данной статье представлены результаты испытания углеродных сорбентов для очистки за-



Рис. 1. Сорбент графитовый СГН-30.



Рис. 2. Терморасширенный графит МЕТОРАС EG 150.



Рис. 3. “Графеновый сорбент”

грязненных вод на примерах нефти, синтетического и минерального масел.

Для проведения исследований были выбраны следующие сорбенты:

- (а) Сорбент графитовый СГН-30;
- (б) Терморасширенный графит МЕТОРАС EG 150;
- (в) Вспененный (интеркалированный) графит, получаемый по запатентованной технологии [1],

соответствующий ТУ 2164-001-82224344-2007, названный в статье “Графеновый сорбент” (ГС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение физических параметров исследуемых сорбентов. Прежде всего, перед проведением экспериментов по сравнению сорбционной способности сорбентов для ликвидации разливов нефтепродуктов были определены следующие физические параметры:

- (а) Внешний вид;
- (б) Истинная плотность, г/см³;
- (в) Насыпная (кажущаяся плотность), г/см³;
- (г) Влажность, %;
- (д) Зольность, %;
- (е) Маслоёмкость (нефтеёмкость),
Г_{нефти}/100 Г_{сорбента}

Первый этап исследования заключался в определении внешнего вида сорбента. Результаты определений представлены ниже.

Сорбент графитовый СГН-30 (Сорбент № 1). Представляет собой плотную, мелкозернистую, малосыпучую смесь чёрного цвета с равномерным гранулометрическим составом (рис. 1).

Терморасширенный графит МЕТОРАС EG 150 (Сорбент № 2). Представляет собой очень лёгкий углеродный материал тёмно-серого цвета (рис. 2).

“Графеновый сорбент” (Сорбент № 3). Представляет собой вспененный, лёгкий, свободно сыпучий порошок тёмно-серого цвета с металлическим блеском (рис. 3).

Далее, в соответствии с государственными стандартами [2–6], для каждого из образцов были определены истинная плотность, кажущаяся плотность, влажность, зольность, маслосодержание. Результаты приведены в табл. 1.

Оценка эффективности сорбентов для ликвидации разливов нефтепродуктов при их испытаниях на водных модельных системах. Для сравнения сорбционной способности сорбентов для ликвидации разливов нефтепродуктов были определены сорбционная ёмкость и глубина очистки.

Сорбционная ёмкость – это предельная суммарная концентрация сорбируемых веществ (сорбатов) в фазе сорбента.

Глубина очистки определяется остаточной концентрацией нефтепродуктов в пробе очищенного вещества при достижении максимальной сорбционной ёмкости сорбента, то есть перед тем, как произойдет “проскок” грязи через слой сорбента по причине достижения степени выработанности.

Методика очистки воды от нефтепродуктов состоит из следующих этапов:

- (а) Приготовление n-ого (в зависимости от предполагаемой сорбционной ёмкости) количества

Таблица 1. Сводная таблица физических параметров исследуемых сорбентов

Сорбент	№ 1	№ 2	№ 3
Истинная плотность, г/см ³	1.6	0.014	0.024
Насыпная плотность, г/см ³	0.919	0.005	0.02
Влажность, %	4.2	10.9	11.1
Зольность, %	28.14	5.14	9.74
Маслоёмкость, г	86	3828	4094

растворов, объёмом 1 л и концентрацией загрязнителя 80 мг/л для каждого типа нефтепродуктов. Выбор концентрации обусловлен средней концентрацией эмульгированных нефтепродуктов в воде (50–200 мг/л) после первичной очистки простыми физическими методами, например, отстаиванием [7];

- (б) Приготовление фильтра с заданной массой сорбента;

(в) Сорбционная очистка растворов каждого типа нефтепродуктов с пробоотбором очищенной воды после каждого литра на лабораторной установке сорбционной очистки с применением различных видов сорбентов;

(г) Контроль качества очищенной воды после каждого пробоотбора путём определения массовой концентрации нефтепродуктов на приборе Спектрофотометр “SHIMADZU UV-1800” и подтверждения результатов по глубине очистки с помощью метода газовой хроматографии на хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000.2”.

Исследование сорбционной ёмкости углеродных сорбентов при очистке водных модельных систем от нефтепродуктов. Для определения сорбционной ёмкости исследуемых сорбентов были выбраны следующие виды нефтепродуктов:

- (а) Нефть с установки ЭЛОУ – АВТ 6, Московский нефтеперерабатывающий завод;

(б) Минеральное (Индустриальное масло И-40А) И.М.;

(в) Синтетическое (Моторное масло Castrol Magnatec 5W-40) М.М.

Основной этап включал в себя сорбционную очистку на лабораторной установке (рис. 4) с применением исследуемых сорбентов и дальнейшее измерение оптической плотности воды и определения сорбционной ёмкости на Спектрофотометре и глубины очистки на Хроматографе.

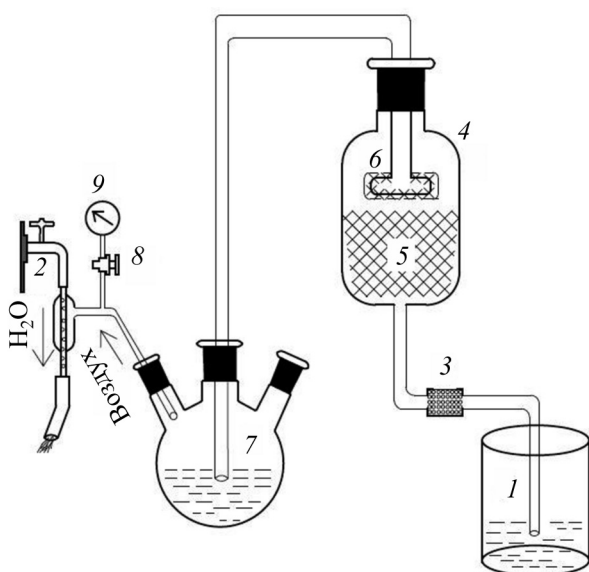


Рис. 4. Лабораторная установка сорбционной очистки: (1) лабораторный стеклянный стакан с загрязненной водой; (2) водоструйный вакуум-насос; (3) фильтр механической очистки с полипропиленовым картриджем; (4) корпус сорбционного фильтра; (5) слой фильтрующего материала (сорбента); (6) картридж (полый цилиндр с микроотверстиями, обтянутый перфорированной сеткой); (7) трёхгорлая колба; (8) вакуум-вентиль; (9) манометр.

Масса сорбента определяется исходя из конструктивных характеристик корпуса фильтра, а именно, высоты и диаметра рабочей зоны фильтра. Так как плотности сорбентов № 2 и 3 на порядок отличаются от значений плотности сорбента № 1, то при одинаковой массе заполняемый ими объём будет также на порядок больше. Следовательно, размеры корпуса фильтра не позволят нам использовать одинаковую массу сорбента, поэтому для сорбента № 2 и 3 масса берется в 10 раз меньше, чем для сорбента № 1.

Масса сорбентов:

(а) Сорбента № 1 = 13.7 г;

(б) Сорбента № 2 = 1.37 г;

(в) Сорбента № 3 = 1.37 г.

Установка работает следующим образом:

Предварительно, вынимая картридж, проводят загрузку фильтрующего материала в полость корпуса 4.

Включается водоструйный вакуум-насос, поскольку система замкнута (все горла колбы плотно закрыты крышками) в установке создаётся раз-

режение, которое регулируется вакуум-вентилем 8 и контролируется по значению показывающего манометра 9. Вследствие возникающего разрежения, загрязненная вода из лабораторного стакана 1 проходит через фильтр механической очистки с полипропиленовым картриджем 3, где удерживаются нерастворимые частицы. Далее, вода проходит через слой фильтрующего материала 5 и через стенки картриджа 6 попадает в его внутреннюю полость и выливается через выходной патрубок в трёхгорлую колбу 7.

При подаче воды в корпус 4 происходит всплытие фильтрующего материала 5, а поступившая вода обжимает его вокруг картриджа 6, уплотняет, устраняя этим дефекты набивки и возможность возникновения пристеночного эффекта перетекания воды мимо фильтрующего материала 5.

Крупные примеси в воде удерживаются слабо уплотненным фильтрующим материалом, а мелкие – сильно уплотненным. Примеси крупнее 100 нм, которые представляют собой коллоидные примеси, не смогут проскочить через плотно упакованный фильтрующий материал. В случае образования в нем канала в него устремляется вода, идя по линии наименьшего сопротивления. Она захватывает свободные плавающие частицы фильтрующего материала, которые устремляются в эти отверстия и заполняют каналы, т.е. происходит эффект самовосстановления слоя [8].

Для определения массовой концентрации (мг/л) загрязнителя в воде после очистки на лабораторной установке были построены градуировочные графики (рис. 5) по нефти и маслам.

Метод определения массовой концентрации нефтепродуктов основан на извлечении нефтепродуктов из анализируемых вод органическим растворителем, отделении от полярных соединений других классов колоночной хроматографией на оксиде алюминия и количественном определении по интенсивности светопоглощения в ультрафиолетовой области спектра ($\lambda = 241$ нм) [9, 10].

Для удобства, данные по значениям оптических плотностей, полученных в ходе исследования, были сведены в табл. 2.

Для примера, ниже представлен график со значениями оптических плотностей элюатов после очистки от индустриального масла на Сорбенте № 2 (рис. 6).

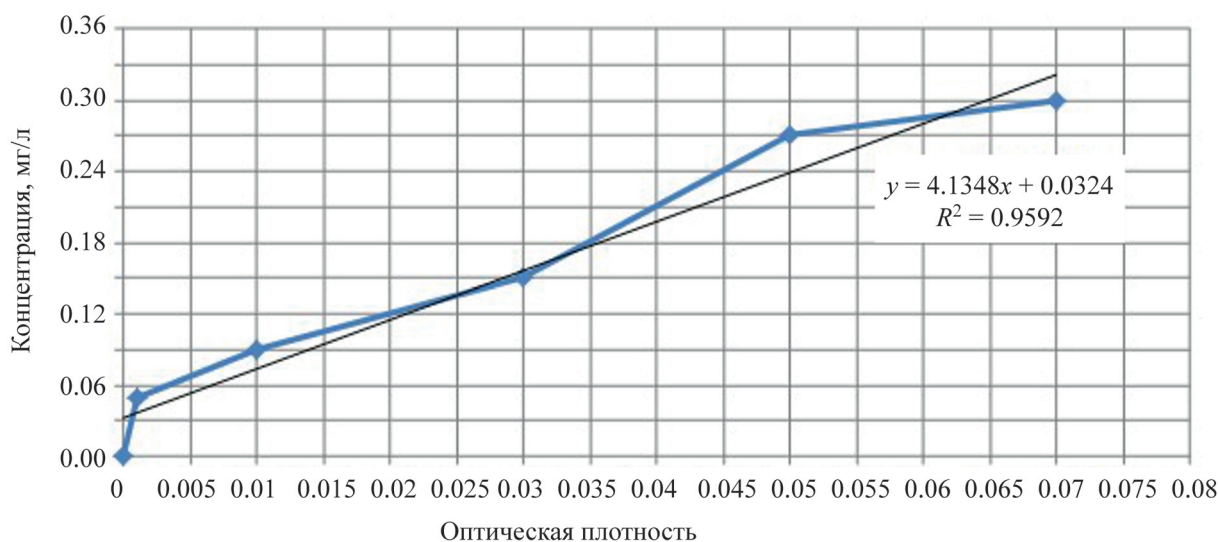


Рис. 5. Градуировочный график по индустриальному маслу.

При 9 опыте (рис. 7) во всех образцах нефтепродуктов наблюдался резкий “проскок” грязи и значение концентрации значительно превышало величину ПДК нефтепродуктов в воде объектов хозяйственно-питьевого назначения [11]. Поскольку одним из ключевых параметров при исследовании различных видов сорбентов для очистки воды от нефтепродуктов является глубина очистки, то соответствие стандартам ПДК является ключевым критерием эффективности того или иного вида сорбционного материала.

Для определения сорбционной емкости по 3 видам нефтепродуктов необходимо рассчитать массу нефтепродуктов, адсорбированную при каждом из 8 опытов и посчитать её суммарное значение. Для этого по градуировочным графикам мы определяем концентрацию нефтепродуктов по известной

оптической плотности и отнимаем её от исходной концентрации (80 мг/л).

Для удобства, данные по значениям поглощённой массы нефтепродуктов были сведены в табл. 3.

Зная массу взятого сорбента, можно рассчитать его сорбционную ёмкость по 3 нефтепродуктам, как соотношение $1\Gamma_{\text{сорбента}}/1\text{мг}_{\text{сорбата}}$.

I. Сорбент №1:

- (а) По нефти – 1г/46.6 мг
- (б) По индустриальному маслу – 1г/46.6 мг
- (в) По моторному маслу – 1г/46.5 мг

II. Сорбент №2:

- (а) По нефти – 1г/465.9 мг
- (б) По индустриальному маслу – 1г/465.7 мг
- (в) По моторному маслу – 1г/465.9 мг

Таблица 2. Оптическая плотность нефтепродуктов

Опыт	Оптическая плотность, Абс								
	Сорбент №1			Сорбент №2			Сорбент №3		
	Нефть	И.М.	М.М.	Нефть	И.М.	М.М.	Нефть	И.М.	М.М.
1	0.009	0.002	0.021	0.060	0.027	0.004	0.116	0.018	0.005
2	0.020	0.004	0.022	0.063	0.036	0.009	0.127	0.019	0.017
3	0.058	0.021	0.027	0.068	0.045	0.010	0.134	0.022	0.018
4	0.080	0.024	0.029	0.071	0.048	0.011	0.135	0.029	0.020
5	0.091	0.029	0.032	0.073	0.055	0.013	0.141	0.030	0.028
6	0.111	0.044	0.033	0.075	0.059	0.014	0.148	0.033	0.032
7	0.126	0.068	0.035	0.124	0.064	0.025	0.156	0.041	0.033
8	0.173	0.071	0.036	0.129	0.072	0.031	0.158	0.044	0.035

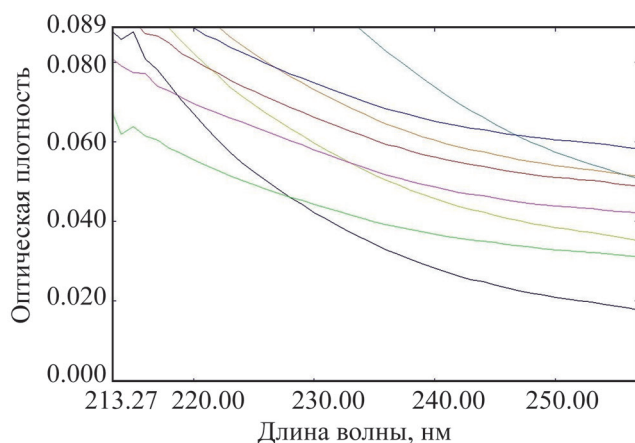


Рис. 6. График оптических плотностей элюатов после очистки от индустриального масла на Сорбенте № 2.

III. Сорбент №3:

(а) По нефти – 1г/465.1 мг

(б) По индустриальному маслу – 1г/466.2 мг

(в) По моторному маслу – 1г/465.4 мг

Сорбент № 1 по сорбционной ёмкости по всем видам нефтепродуктов уступает Сорбенту № 2 и № 3. Сорбент № 2 обладает наивысшей сорбционной ёмкостью по нефти и по моторному маслу. Сорбент № 3 превосходит остальные сорбенты по значению сорбционной ёмкости по индустриальному маслу.

Помимо собственно сорбционной ёмкости, как количественного показателя максимального поглощения сорбентом загрязнителя, немаловажным критерием эффективности сорбента является факт сохранения высокой глубины очистки (до вели-

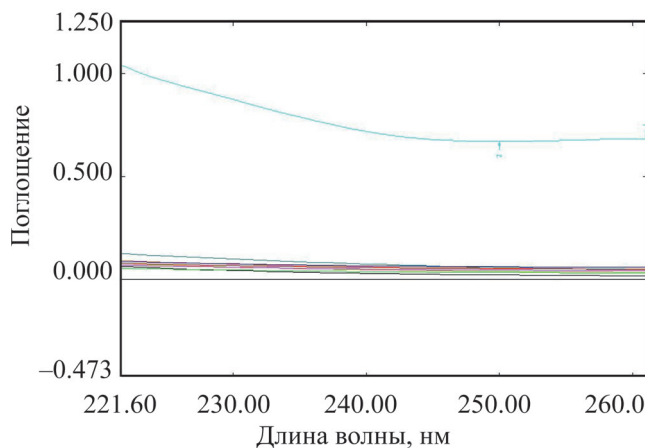


Рис. 7. “Проскок” грязи на примере очистки воды от И.М. Сорбентом № 2.

чины ПДК) при многократном использовании одной порции сорбента. В нашем случае необходимо, чтобы концентрация нефтепродуктов в пробе после очистки (8 опыт), предшествующей “проскоку” нефтепродуктов (9 опыт), сохранялась на уровне значения ПДК, поскольку результаты поглощенной массы нефтепродуктов 8-го опыта является последним слагаемым при расчёте сорбционной ёмкости сорбента. Тем самым, мы сможем подтвердить результаты спектрофотометрического исследования по превосходству одних сорбентов над другими по различным видам нефтепродуктов по значению сорбционной ёмкости, а также по глубине очистки при достижении максимального значения сорбционной ёмкости.

Анализ глубины очистки проб загрязненной воды от различных видов нефтепродуктов с приме-

Таблица 3. Значения поглощенной массы нефтепродуктов

Опыт	Поглощённая масса, мг								
	Сорбент № 1			Сорбент № 2			Сорбент № 3		
	Нефть	И.М.	М.М.	Нефть	И.М.	М.М.	Нефть	И.М.	М.М.
1	79.98	79.94	79.73	79.84	79.87	79.90	79.72	79.90	79.90
2	79.94	79.93	79.72	79.83	79.82	79.85	79.70	79.88	79.75
3	79.84	79.88	79.68	79.82	79.76	79.85	79.69	79.87	79.74
4	79.80	79.87	79.65	79.81	79.73	79.84	79.67	79.85	79.73
5	79.78	79.85	79.63	79.81	79.72	79.82	79.66	79.85	79.65
6	79.76	79.76	79.62	79.80	79.71	79.79	79.60	79.83	79.63
7	79.70	79.71	79.59	79.70	79.70	79.65	79.58	79.79	79.62
8	79.52	79.70	79.58	79.68	79.68	79.63	79.56	79.76	79.58
Σ	638.32	638.64	637.2	638.29	637.99	638.33	637.18	638.73	637.6

нением исследуемых сорбентов проводился с помощью метода газовой хроматографии на хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000.2”. Исследование проводилось относительно стандарта определения *n*-алканов (C_6 – C_{14}) (рис. 8), поскольку более тяжёлые (высокомолекулярные) углеводороды, присутствующие в составе нефтепродуктов, не смогут проскочить через плотно упакованный фильтрующий материал исследуемых сорбентов.

Анализ проб сточной воды проводился в соответствии с ГОСТ 31953-2012 “Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии” [12].

Для примера, сравним данные по глубине очистки воды от индустриального масла на исследуемых сорбентах.

По результатам спектрофотометрического исследования, очистка по индустриальному маслу до уровня ПДК достигается только на Сорбенте № 3. Проверим данное утверждение с помощью исследования пробы с применением газовой хроматографии.

Качественная оценка проводится по наличию тех или иных углеводородов в пробе очищенной воды. Количественная оценка по площади пиков обнаруженных углеводородов.

В ходе проведения хроматографического исследования экстрактов проб очищенной воды нам удалось подтвердить результаты спектрофотоме-

трического исследования по превосходству одних сорбентов над другими по всем заявленным видам нефтепродуктов (табл. 6, 7) по значению сорбционной ёмкости, а также по глубине очистки до стандартов ПДК при достижении максимального значения сорбционной ёмкости.

Основными критериями, по которым можно сравнить глубину очистки при использовании различных сорбентов, являются время удерживания углеводородов, общая площадь пиков, соответствующая суммарному содержанию нефтепродуктов и состав загрязнителя в пробе после очистки.

Исходя из визуального анализа полученных хроматограмм, а также основываясь на данных спектрофотометрического исследования, было обнаружено, что:

(а) По нефти более высокой глубиной очистки обладает вода после фильтрования на Сорбенте № 2, концентрация нефтепродуктов в пробе воды равняется 0.3 мг/л, сохраняется на уровне значения ПДК (0.3 мг/л) при достижении максимальной сорбционной ёмкости сорбента.

(б) По индустриальному маслу более высокой глубиной очистки обладает вода после фильтрования на Сорбенте № 3, концентрация нефтепродуктов в пробе воды равняется 0.24 мг/л, сохраняется на уровне значения ПДК (0.3 мг/л) при достижении максимальной сорбционной ёмкости сорбента.

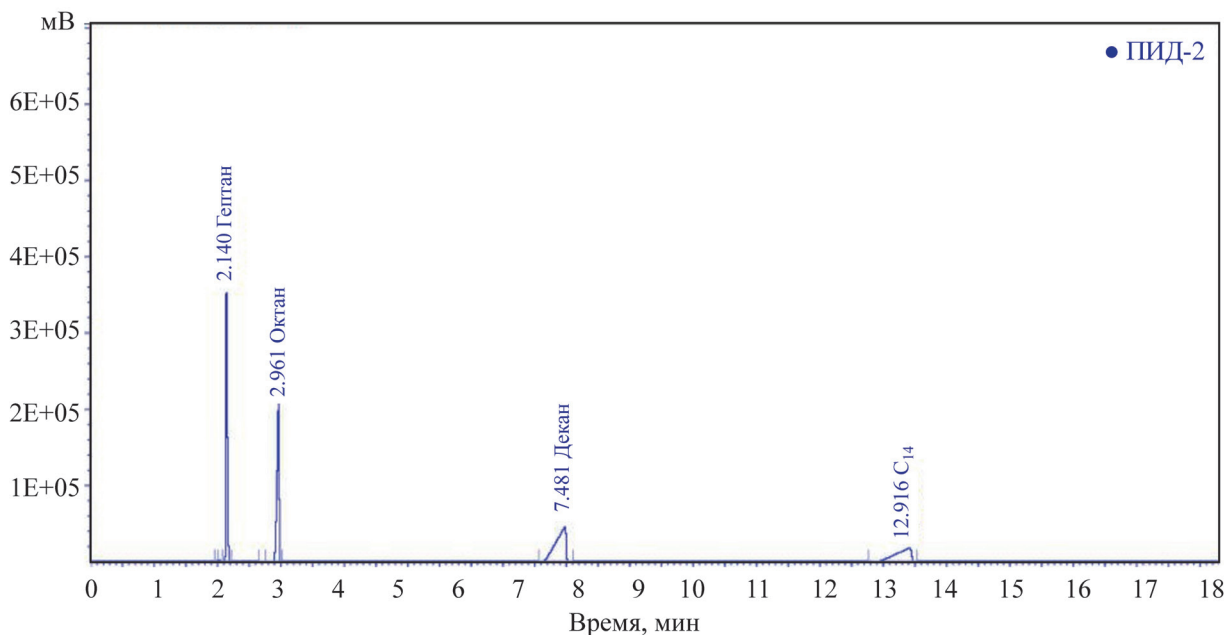


Рис. 8. Хроматограмма стандарта по *n*-алканам.

Таблица 4. Показатели глубины очистки воды после 8 опыта

Показатель	Сорбент № 1	Сорбент № 2	Сорбент № 3
Оптическая плотность, Абс	0.071	0.072	0.044
Концентрация, мг/л	0.31	0.315	0.24

Таблица 5. Качественные и количественные характеристики глубины очистки воды после 8 опыта, полученные методом газовой хроматографии.

Углеводород	Площадь пика, мВ·с		
	Сорбент № 1	Сорбент № 2	Сорбент № 3
Гексан	1000063.669	1030885.002	731001.143
C ₇	52346.591	83109.870	10451.588
Гептан	—	—	—
Октан	—	—	—
Декан	—	—	—
C ₁₄	—	—	—

Таблица 6. Качественные и количественные характеристики глубины очистки воды от нефти после 8 опыта, полученные методом газовой хроматографии

Углеводород	Площадь пика, мВ·с		
	Сорбент № 1	Сорбент № 2	Сорбент № 3
Гексан	724185.431	662712.007	708822.339
C ₇	105592.453	62120.531	159573.030
Гептан	20165.606	—	3007.980
Октан	17544.799	—	2959.421
Декан	15753.807	—	3037.855
C ₁₄	8563.886	—	—

(в) По моторному маслу более высокой глубиной очистки обладает вода после фильтрования на Сорбенте № 2, концентрация нефтепродуктов в пробе воды равняется 0.3 мг/л, сохраняется на уровне значения ПДК (0.3 мг/л) при достижении максимальной сорбционной емкости сорбента.

К сожалению, Сорбент № 1 не удовлетворяет требованиям по значению глубины очистки ни по одному из использованных нефтепродуктов.

ВЫВОДЫ

В результате проверки эффективности сорбентов по результатам их испытаний в модельных системах (вода) для ликвидации разливов нефтепродуктов посредством проведения исследований на лабораторной установке сорбционной очистки и проверки результатов с использованием спектрофотометрических и хроматографических приборных комплексов можно сделать следующие выводы:

(а) Сорбент № 1 обладает самой низкой сорбционной ёмкостью и не обеспечивает необходимую степень глубины очистки ни по одному из заявленных типов нефтепродуктов;

(б) Сорбент № 2 обладает наивысшей сорбционной ёмкостью из предложенных для исследования сорбентов по нефти и моторному маслу, кроме этого, обеспечивает при достижении значения максимальной сорбционной ёмкости необходимую степень глубины очистки (до стандартов ПДК) по данным типам нефтепродуктов;

(в) Сорбент № 3 обладает наивысшей сорбционной ёмкостью из предложенных для исследования сорбентов по индустриальному маслу, кроме этого, обеспечивает при достижении значения максимальной сорбционной ёмкости необходимую степень глубины очистки (до стандартов ПДК) по данному типу нефтепродукта.

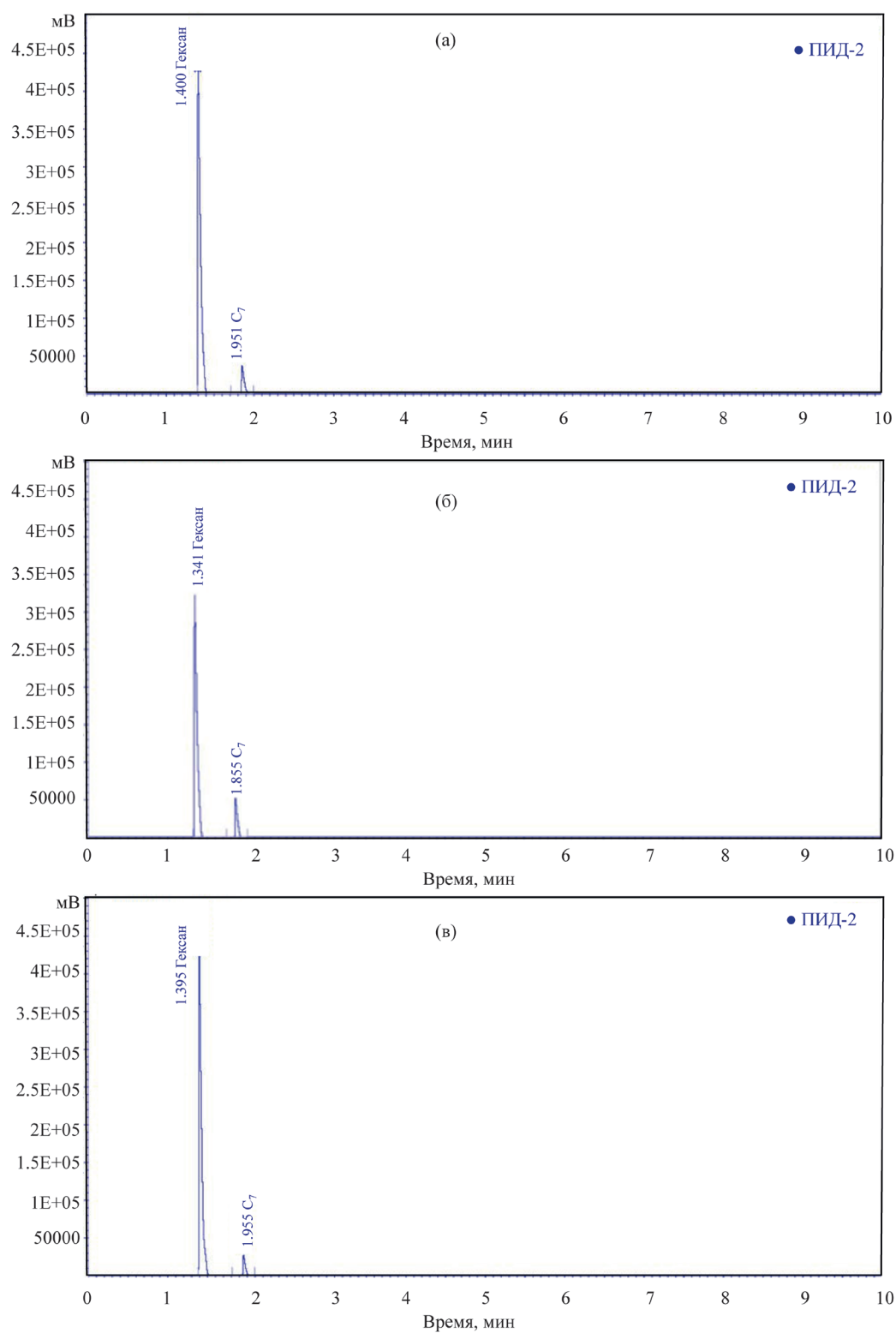


Рис. 9. Хроматограммы пробы воды после очистки от индустриального масла на исследуемых сорбентах: (а) глубина очистки на Сорбенте № 1, (б) глубина очистки на Сорбенте № 2, (в) глубина очистки на Сорбенте № 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент №2377177 РФ, МКИ C01 B31/04. Способ получения вспененного графита, А.Ф.Кудряшов, О.А.Калабеков, Е.В.Москалев; заявл. 19.11.2007, опубл. 27.12.2009, Бюлл. № 10, 5 С.
2. Определение плотности сыпучего наноматериала: метод. разработки, сост. А.Е. Бураков, Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО "ТГТУ", 2012, 16 С, 100 экз.
3. ГОСТ Р 50019.1-92. Графит. Метод определения насыпной плотности. Утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 16.07.92 N 718, 1993, 6 С.
4. ГОСТ 17818.1-90. Графит. Метод определения влаги. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 30.03.90 N 684, 1991, 5 С.
5. ГОСТ 17818.4-90. Графит. Метод определения зольности. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 30.03.90 N 684, 1991, 5 С.
6. ГОСТ 21119.8-75 (ИСО 787-5-80). Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение маслосмолности. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 28.08.75 N 2276, 1977, 5 С.
7. Горизонтальные нефтеуловители [Электронный ресурс], Фильтры. Системы очистки [сайт]. URL: http://www.oilfilters.ru/plant_wastewater_treatment_separators.php (дата обращения: 10.04.2021).
8. Патент №2672439 РФ, МКИ C02F B24/10. Фильтр для очистки воды, Кудряшова Н.Н., Москалев Е.В., Рабин А.В.; заявл. 22.11.2017, опубл. 14.11.2018, Бюлл. № 32, 5 С.
9. ПНД Ф 14.1: 2.62—96. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и очищенных сточных водах методом колоночной хроматографии со спектрофотометрическим окончанием. Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации, 1996, 13 С.
10. Гомеля Н.Д., Калабина Н.В., Хохотва А.П., *Химия и технология воды*, 1999, № 6, с. 611.
11. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. Принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 8 января 2002 г., 2002, 19 С.
12. ГОСТ 31953-2012. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии. ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 3 декабря 2012 г. № 54), 2012, 23 С.

Comparison of the Sorption Capacity of Carbon Sorbents for Cleaning Water Areas from Oil and Petroleum Products

M. D. Dunichev*, S. G. Ivakhnyuk, and E. V. Moskaev

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University),

St. Petersburg, 190013 Russia

**e-mail: vip.dunichev@mail.ru*

Abstract—The object of the research is to test the sorption capacity of carbon sorbents for water purification from petroleum products. The purpose of the work is to test samples of carbon sorbents for the purification of oily waters. A laboratory stand has been developed for testing sorbents and determining the parameters of their sorption capacity. To determine the content of petroleum products, the methods of UV spectrophotometry and gas chromatography were used. As a result of the work performed: (a) a laboratory stand has been developed and manufactured for the experimental evaluation of the sorption properties of carbon sorbents of different densities; (b) methods of laboratory testing of carbon sorbents have been developed to determine the resource of their operation during water purification from petroleum products; (c) chromatographic and spectrophotometric equipment was used to study the quality of the treated water.

Keyword: sorbents, oil and petroleum products, water purification, sorption tank



Экологическая химия 2021, 30(6); 321–325.

ТОКСИЧНОСТЬ ПЕСТИЦИДОВ ДЛЯ ЧЕЛОВЕКА

Г. Т. Фрумин*

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
наб. р. Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия*

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

Поступило в редакцию 9 июля 2021 г.

Рассмотрены теоретические и прикладные аспекты проблемы экстраполяции токсикологических данных с животных на человека. Установлено статистически значимое соотношение между прогнозируемыми и литературными значениями средних летальных доз для человека при пероральном поступлении. Рассчитаны средние летальные дозы некоторых пестицидов для человека при пероральном поступлении.

Ключевые слова: человек, крысы, средние летальные дозы, пестициды, прогноз

ВВЕДЕНИЕ

По данным *Chemical Abstracts* на сегодняшний день общее число известных химических соединений перевалило уже за 20 млн. Во всех лабораториях нашей планеты ежедневно синтезируется 200–250 новых химических соединений. Количество же теоретически возможных небольших (мономерных) органических молекул, согласно *Chemical Information Systems*, достигает астрономической величины — 1068! [1]. Из общего числа известных химических веществ и соединений около 60 тыс. находят широкое применение в деятельности человека, в том числе более 500 из них относят к группе опасных химических веществ (ОХВ).

К числу сильнодействующих ядовитых веществ (СДЯВ) относятся многие пестициды. В мировой практике в качестве пестицидов используется примерно 700 индивидуальных химических веществ, из которых изготавливается несколько тысяч препаративных форм. Широкое распространение получили, однако, не более 200 пестицидов. Масштабное применение пестицидов привело к

серьезным последствиям для здоровья населения всей планеты, в частности к хроническим отравлениям больших масс людей.

Значительная часть попавших в природную среду пестицидов рано или поздно разлагается в организмах животных, растений, микроорганизмов или под влиянием физико-химических факторов окружающей среды. Однако, в процессе разложения могут происходить не только детоксикация пестицидов – потеря исходным веществом токсических свойств, но и токсификация – увеличение токсичности образующихся веществ [2].

Практически у всех химических веществ есть свойство токсичности. Свойство токсичности можно признать по И. Канту имманентным, т.е. внутренне присущим всем химическим веществам [3]. Прогноз и количественная оценка повреждающего и летального действия химических веществ на организм человека составляют ключевое звено в планировании и осуществлении мероприятий медицинской службы при ликвидации последствий крупномасштабных химических катастроф.

Таблица 1. Коэффициенты экстраполяции данных с одного вида животных на другой и с животных на человека

	Мышь 0.02 кг	Крыса 0.2 кг	М.свинка 0.4 кг	Кролик 1.5 кг	Кошка 2.0 кг	Обезьяна 4.0 кг	Собака 12.0 кг	Человек 70.0 кг
Мышь 0.02 кг	1.00	7.00	12.25	27.80	29.70	64.10	124.10	387.90
Крыса 0.2 кг	0.14	1.00	1.74	3.90	4.20	9.20	17.80	56.00
М.свинка 0.4 кг	0.08	0.57	1.00	2.25	2.40	5.20	10.20	31.50
Кролик 1.5 кг	0.04	0.25	0.44	1.00	1.08	2.40	4.50	14.20
Кошка 2.0 кг	0.03	0.23	0.41	0.92	1.00	2.20	4.10	13.00
Обезьяна 4.0 кг	0.016	0.11	0.19	0.42	0.45	1.00	1.90	6.10
Собака 12.0 кг	0.008	0.06	0.10	0.22	0.24	0.52	1.00	3.10
Человек 70.0 кг	0.0026	0.018	0.031	0.07	0.076	0.16	0.32	1.00

Проблема прогнозирования такого влияния традиционно занимает приоритетное положение в перечне задач, решаемых токсикологией [4].

На протяжении многих десятилетий развития токсикологии, фармакологии и гигиенического нормирования веществ в окружающей среде ученые постоянно сталкивались с необходимостью внести определенность, упорядоченность и логическую обоснованность в выборе методов экстраполяции результатов, полученных в экспериментах на биологических моделях. Проблема, однако, оказалась настолько сложной, многоаспектной и не поддающейся однозначному толкованию, что и по сей день не представляет собой законченной научной системы, несмотря на издание целого ряда токсикологических и фармакологических монографий отечественных и зарубежных авторов, а также многочисленные публикации в периодических изданиях [5].

В связи с изложенным, цель данного исследования заключалась в оценке токсичности (средних летальных доз – ЛД₅₀) некоторых пестицидов для человека при пероральном поступлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы данные отечественных и зарубежных литературных источников о средних летальных дозах пестицидов для крыс при пероральном введении [6–9]. Математико-статистическая обработка данных проведена с использованием табличного процессора Excel [10].

К настоящему времени сформировалось несколько подходов к предсказанию токсичности химически соединений для человека (опыты на

добровольцах, эксперименты на животных, альтернативные биологические модели).

Для уменьшения степени риска при экстраполяции доз ксенобиотика на человека используются различные подходы и методы. Их можно условно разделить на две группы: методы прямого переноса (эмпирические) и расчетные (биометрические).

Часто летальные дозы для человека значительно ниже, чем для животных. В 1938 г. пересчет токсических доз с животных на человека повлек за собой гибель около 100 человек при применении диэтиленгликоля [11].

Из-за больших видовых отличий между видами, то, что является относительно безопасным для крыс, вполне может быть чрезвычайно токсично для человека и наоборот (шоколад, безвредный для человека, токсичен для многих животных). Чем темнее шоколад (соответственно, тем выше содержание какао), тем опаснее он для животного, поскольку содержит большее количество теобромина. Примечательно, что наибольшее количество этого соединения содержится в какао-порошке и в кулинарном шоколаде и, следовательно, является наиболее токсичным для животных. Например, около 25 г кулинарного шоколада достаточно, чтобы вызвать отравление собаки весом 20 кг.

Токсикологический эксперимент на животных проводится с целью разработать рекомендации для профилактики и лечения отравлений у человека. Однако, существуют определенные сложности в переносе данных опыта с животных на человека, так как теоретическая база сравнительной токсикологии еще недостаточна. В этом отношении привлекает своей простотой и обоснованностью

Таблица 2. Прогнозируемые и литературные величины LD_{50} для человека

Вещество	LD_{50} , мг/кг крыса	LD_{50} , мг/кг человек	LD_{50} , мг/кг человек прогноз	Вещество	LD_{50} , мг/кг крыса	LD_{50} , мг/кг человек	LD_{50} , мг/кг человек прогноз
Диэлдрин	68.5	27.5	11.5	Бутанол	4360	2893	698
Хлорофос	525	40	84	Хлороформ	2180	857	349
Паратион	10.5	1.7	1.7	Хлоралгидрат	650	142	104
Этиленгликоль	7331	1668	1173	Формальдегид	800	142	128
Этанол	13660	4514	2186	Октаметил	16	12.5	2.6
Фенол	415	140	66.4	Салициловая кислота	900	214	144
ДДТ	500	107	80	Мефенизин	110	17.5	17.6
Барбитал	200	100	32	Барий углекислый	125	12.1	20.0
Альдрин	49	27.5	7.8	Натрий хлористый	12000	4285	1920
Динитроортокрезол	28	11.4	4.5	Люминал	660	71	106
Натрий фтористый	200	87.5	32	—	—	—	—

расчетный метод экстраполяции доз ксенобиотиков с одного вида животных на другой, предложенный Ю.Р. Рыболовлевым и Р.С. Рыболовлевым [12]. Они установили, что коэффициент видовой устойчивости R к яду находится в зависимости от основного обмена Q , работы сердца V и массы мозга K_C . В общем виде это зависимость выражается формулой:

$$R = (QV/K_C)^{0.5}. \quad (1)$$

Наиболее часто привлекаемые для токсикологического эксперимента животные имеют следующий коэффициент R : лабораторная крыса – 3.62; мышь – 3.2; морская свинка – 2.63; кролик – 2.2; кошка – 1.47; собака – 1.44. Видовая устойчивость человека по сравнению с кошкой и собакой примерно в 2.5 раза ниже: R человека = 0.57.

Проведение регрессионного анализа связи токсичности с коэффициентами видовой устойчивости позволило авторам построить следующее уравнение:

$$\begin{aligned} & LD_{50}(\text{человек}) \\ &= R(\text{человек})LD_{50}(\text{животное})/R(\text{животное}). \end{aligned} \quad (2)$$

Американское агентство по защите окружающей среды рекомендует для переноса токсикометрических данных с крыс на человека использовать следующее уравнение:

$$\begin{aligned} & \text{Доза (человек)} \\ &= \text{Доза (крыса)}[M(\text{человек})/M(\text{крыса})]^{0.667}. \end{aligned} \quad (3)$$

Модификация этого метода предполагает использование не только массы тела (M), но и массы

внутренних органов, органов-мишеней, различных физиологических показателей, закономерно изменяющихся при переходе от более мелких к более крупным животным.

Paget и Barnes [9] разработали коэффициенты экстраполяции с учетом двух показателей: массы тела и его поверхности, которые позволяют легко переносить равноэффективные дозы различных веществ как с одного вида животных на другой, так и с животных на человека (табл. 1).

Для прогнозирования дозы для какого-либо вида необходимо абсолютную дозу вещества (на целую особь) для вида животных в ряду умножить на коэффициент, находящийся на пересечении ряда с колонкой экстраполируемого вида [13].

По данным табл. 1 была выведена формула для прогнозирования средних летальных доз для человека:

$$\begin{aligned} LD_{50}(\text{человек}) &= [LD_{50}(\text{крыса}) \cdot 0.2 \cdot 56]/70 \\ &= 0.16LD_{50}(\text{крыса}). \end{aligned} \quad (4)$$

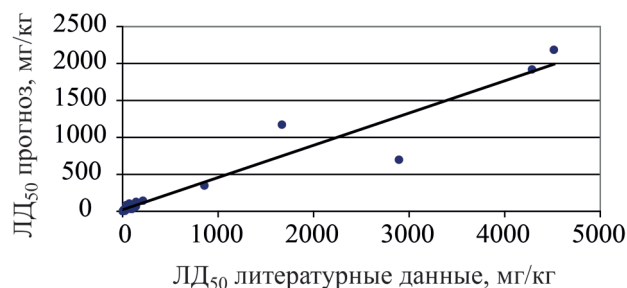


Рис. 1. Соотношение между прогнозируемыми и литературными значениями средних летальных доз для человека при пероральном поступлении

Таблица 3. Экстраполяция средних смертельных доз пестицидов с крыс на человека при пероральном поступлении

Пестицид	ЛД ₅₀ для крыс, мг/кг	ЛД ₅₀ для человека, мг/кг
Альдрин	132.5	21.2
Дильдрин	25	4
Эндрин	11	1.8
Хлордан	524	83.8
Гептахлор	500	80
ДДТ	500	80
Токсафен	50	8
Паракват	223	35.7
Параоксон	3.0	0.5
Деметон-метил	70	11.2
Дикротофос	22	3.5
Изазофос	60	9.6
Карбофуран	11	1.8

Для оценки корректности формулы (4) было проведено сопоставление прогнозируемых величин ЛД₅₀ для человека с данными литературы [8] (табл. 2, рис. 1).

Линия регрессии, приведенная на рис. 1, описывается следующим уравнением:

$$\begin{aligned} & \text{ЛД}_{50} (\text{человек, прогноз}) \\ &= 22.32 + 0.436 \text{ЛД}_{50} (\text{человек, данные литературы}), (5) \\ & n = 21; r = 0.96; r^2 = 0.93; \sigma_{Y(X)}; F_P = 174.2; F_T = 4.35. \end{aligned}$$

Здесь n – количество веществ, r – коэффициент корреляции, характеризующий тесноту связи между переменными, r^2 – коэффициент детерминации (объяснимая доля разброса), $\sigma_{Y(X)}$ – стандартная ошибка, F_P – расчетное значение критерия Фишера, F_T – табличное значение критерия Фишера для $\alpha = 5\%$.

Как следует из приведенных статистических показателей, математическая модель (5) адекватна ($F_P > F_T$) и, кроме того, может быть использована для прогнозирования величин ЛД₅₀ для других химических веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для иллюстрации перспектив экстраполяции средних летальных доз с крыс на человека были рассмотрены некоторые пестициды, в том числе пестициды, отнесенные к стойким органическим загрязнителям (табл. 3).

Результаты прогнозов ЛД₅₀ по формуле (4) следует рассматривать как ориентировочные и вполне удовлетворительные. Известно, что при уста-

новлении смертельных эффектов одних и тех же веществ на одном и том же виде животных, одного пола, возраста, находящихся в одинаковых условиях, конечные результаты могут отличаться от опыта к опыту, как минимум в 2–3 раза [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумин, Г.Т., Экологическая токсикология (экоотоксикология), СПб.: РГГМУ, 2013, 180 с.
2. Федоров, Л.А., Яблоков, А.В., Пестициды – токсический удар по биосфере человеку. Москва: Наука, 1999, 462 с.
3. Софронов, Г.А., Александров, М.В., Головкин, А.И., и др. *Экстремальная токсикология*, СПб.: ЭЛБИ-СПб, 2012, 256 с.
4. Фрумин, Г.Т., Токсичность химических веществ для человека, Ученые записки РГГМУ, № 41, 2015, с. 188.
5. Красовский, Г.Н., Рахманин, Ю.А., Егорова, Н.А., *Экстраполяция токсикологических данных с животных на человека*. Москва: Медицина, 2009, 208 с.
6. Мельников, Н.Н., Новожилов, К.В., Белан, С.Р., Пылова, Т.Н., Справочник по пестицидам, Москва.: Химия, 1985, 352 с.
7. Измеров, Н.Ф., Саноцкий, И.В., Сидоров, Н.Н., Параметры токсикометрии промышленных ядов при однократном воздействии, Москва: Медицина, 1977, 240 с.
8. Саноцкий, И.В., Уланова, И.П., Критерии вредности в гигиене и токсикологии при оценке опасности химических соединений, Москва: Медицина, 1975, 328 С.

9. Paget, G.E., Barnes, J.M., Toxicity Tests. Evaluation of Drug Activities: Pharmacometrics, vol. 1, Academic Press: London and New York, 1964, p. 135.
10. Макарова, Н.В., Трофимец, В.Я., *Статистика в Excel*, Москва: Финансы и статистика, 2002, 368 с.
11. Франке, З., *Химия отравляющих веществ*, Т. 1, Перевод с нем., Москва: Химия, 1973, 440 с.
12. Рыболовлев, Ю.Р., Рыболовлев, Р.С., Дозирование веществ для млекопитающих по константам биологической активности, *Доклады Академии Наук СССР*, 1979, Т. 247, № 6, с. 1513.
13. Лойт, А.О., Радилов, А.С., Гурьянова, Л.Г., *Лабораторные животные в токсикологическом эксперименте*, СПб.: Теза, 1996, 64 с.
14. Токсикометрия химических веществ, загрязняющих окружающую среду. Под общ. ред. А.А. Каспарова, И.В. Саноцкого. Москва: Центр Международных Проектов ГКНТ, 1986, 428 с.

Toxicity of Pesticides to Human

G. T. Frumin*

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

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

Abstract—The theoretical and applied aspects of the problem of extrapolation of toxicological data from animals to humans are considered. A statistically significant relationship was established between the predicted and literary values of the average lethal doses for humans upon oral intake. The average lethal doses of some pesticides for humans at oral intake have been calculated.

Keywords: humans, rats, average lethal doses, pesticides, prognosis



Экологическая химия 2021, 30(6); 326–335.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МИГРАЦИИ ТОКСИКАНТОВ В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

А. А. Артеменков*

*Череповецкий государственный университет,
пр. Луначарского 5, г. Череповец, 162600 Россия*

**e-mail: basis@live.ru*

Поступило в редакцию 25 августа 2021 г.

В данном обзоре представлены материалы об антропогенном загрязнении пресноводных водоемов экотоксикантами различной химической природы. Обсуждаются общие принципы накопления и распределения токсикантов в компонентах водных экосистем. Анализируются сведения о гидрогеохимических провинциях и микроэлементах рыб в связи с миграцией токсикогенных химических элементов. Делается вывод о неблагоприятном влиянии загрязнителей гидросферы на биогеохимические циклы и круговорот биогенных элементов в биосфере.

Ключевые слова: токсиканты, водные экосистемы, антропогенное загрязнение, биоиндикация, биогеохимические циклы

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы серьезной проблемой экологии является антропогенное загрязнение окружающей среды токсичными химическими веществами и элементами, ведущее к деградации природных экосистем. Изучение механизмов биологического круговорота веществ в условиях биотехногенеза имеет теоретическое и практическое значение в связи с тем, что в ходе этих процессов изменяется функциональная структура биогеоценозов и нарушаются многие циклы биогенных элементов. С другой стороны, очевидно и то, что водные биогеоценозические связи включены в глобальный круговорот веществ и энергии в биосфере. В.И. Вернадский указывал на то, что одной из главных функций живого вещества биосферы является концентрационная, которая заключается в биоаккумуляции химических элементов из состояния рассеяния. На этот счет он писал следующее: “В живом веществе мы видим такой механизм в

земной коре, который извлекает из нее и концентрирует некоторые химические элементы, как раз те, которые носят названия органогенных, – О, Н, N, S, P и т.д.” [1, с. 25].

Исходя из этого, можно отметить огромную значимость этих вопросов для современной экологической химии и биогеохимии. Понимание фундаментальных закономерностей взаимодействия в системе “токсикант – окружающая среда”, “токсикант – живой организм” имеет большое значение для разработки мероприятий по снижению техногенного влияния на среду обитания [2].

Цель данной работы – обобщить имеющиеся данные об антропогенном загрязнении пресноводных водоемов различными токсикантами, биоиндикации, биоаккумуляции, миграции чужеродных химических веществ в многокомпонентных водных экосистемах и их негативном влиянии на циклы биогенных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Антропогенная деградация водных экосистем. В последние годы отмечается существенный рост загрязнения водоемов токсикантами различной химической природы. Проведенный анализ имеющихся данных по скорости седиментации и аккумуляции полихлорированных бифенилов в отдельных слоях донных отложений русла р. Шексна в пределах г. Череповца показал, что суммарная концентрация полихлорированных бифенилов в верхнем 5-м слое донных отложений составляет 461.3 нг/г сухого веса, а глубокие слои содержат 251.2 нг/г, что указывает на продолжающееся поступление полихлорированных бифенилов со сточными водами в Шекснинский плес Рыбинского водохранилища [3].

Также установлено увеличение содержания ртути в донных отложениях реки Урал, которые отнесены к легкосуглинистым (остальные к песчаным и связнопесчаным) с наименьшей ионно-обменной емкостью. Это обстоятельство позволяет определить вклад природных факторов в аккумуляцию соединений ртути донными отложениями реки Урал в районе г. Оренбурга и их токсическое воздействие на биоту [4]. Высказывается мнение о том, что изменение температуры воды, связанное с климатическими процессами, отразится на функционировании экосистем и неблагоприятном воздействии токсикантов на водные организмы [5].

Исследования последних лет показывают, что поверхностные воды и донные отложения Нижнекамского водохранилища имеют превышение концентрации по нефтепродуктам, марганцу и железу, что указывает на влияние нефтедобычи Арманского месторождения на качество воды пресноводного водоема [6].

Загрязнение водных бассейнов отходами сельского хозяйства нарушает сложившиеся биоценотические связи в водных экосистемах. Не так давно выяснено, что пестицид нового поколения (каратошанс) способен также неблагоприятным образом влиять на водные организмы. Очевидно, что в водных экосистемах, особенно в период вегетации, происходит перераспределение поступающих в водоем токсикантов (полихлорбифенилов) и распределение их между компонентами экосистемы. Обнаружено снижение содержания полихлорбифенилов в воде и донных отложениях к осени

и увеличение их в макрофитах, что способствует временному выведению токсикантов из экотопа [7]. Бытовые отходы, содержащие моющее средство “Fairy”, обладают сильным токсическим действием по отношению к выживаемости дафний и приводят к гашению флуоресценции хлорофилла водорослей [8].

Следует отметить, что F. Pisanello et al. [9] не обнаружили корреляции между значениями ртути и ДДТ в донных отложениях и водных организмах оз. Манжора (Северная Италия). Авторы считают, что анализ биоаккумуляции у бентосных организмов дает более реалистичную картину о биодеградации токсикантов.

Исследования, проведенные в Италии, показали, что глобальным загрязнителем водоемов являются перфторированные соединения, биоаккумуляция которых способствует переходу на более высокие уровни трофической цепи. Анализ образцов рыб из озера Манжоре показывает, что накопление перфтороктановой кислоты и перфтороктанового сульфоната обнаружено в 90 образцах. Эти соединения устойчивы в окружающей среде и могут представлять опасность для человека [10].

В других исследованиях показано, что загрязнение водоемов полициклическими ароматическими углеводородами также представляет угрозу для донных водных насекомых и может привести к снижению численности их популяций из-за уклонения от дрейфа и повышения смертности [11].

В связи с этим, учитывая широко варьирующие типы водных экосистем и биологическую доступность химических веществ, важно разрабатывать специфические критерии качества воды для конкретного участка водных экосистем. Такие исследования проведены на основе изучения загрязнения озера Тай (Китай) пентахлорфенолом [12]. Согласно теории В.Ю. Вишневого, [13] самоочищение воды – это неременное звено в цикле круговорота воды в природе. При этом гидробионты играют основную роль в процессах, ведущих к улучшению качества воды. Их совокупность рассматривается как аппарат самоочищения пресноводных экосистем. Водные объекты, которые уже не справляются с поступающими загрязняющими веществами, постепенно деградируют, так как процессы самоочищения в них минимальны или полностью прекращаются.

Как считают некоторые исследователи [14], загрязнение водных экосистем приводит к миграции химических элементов и токсических веществ по системе трофических цепей водоема. В настоящее время разработана модель стереохимической водной пищевой цепи двух трофических уровней, в которой отслеживается движение питательных и токсических веществ через пищевые цепи. Данная модель фиксирует и исследует феномен, называемый “эффектом размножения соматического роста”, который недавно установлен эмпирически и проявляется тогда, когда организмы испытывают более чем пропорциональный прирост биомассы относительно концентраций токсикантов.

Изучение ответных реакций байкальских гидробионтов на воздействие нефтяных углеводородов показало, что они обладают широким набором специфических адаптаций к разнообразным условиям обитания в озере ввиду длительного эволюционного развития [15]

Таким образом, в настоящее время отмечается беспрецедентный темп нарушений в водных экосистемах, но идентификация загрязняющих веществ во многих случаях существенно затруднена. Поэтому, в настоящее время крайне необходимы комплексные методы биоиндикации загрязнения вод и оценки растущего экологического риска [16]. Надежная роль в индикации загрязнения толщи воды и дна принадлежит сообществам зоопланктона и бентоса [17]. Не так давно выяснилось, что в процессах эвтрофирования водоемов главную роль играет загрязнение водной среды фосфором. Отмечено активное участие животных планктона и бентоса в экскреции фосфора и формировании внутренней биогенной нагрузки в водных экосистемах [18].

Биоиндикация загрязнения водных экосистем. Проведенный обзор исследований по данной проблеме показывает, что продукционно-деструкционные процессы, происходящие в водных гидроэкосистемах, можно рассматривать как развитие контурных сообществ. Контурные биотопы в водоемах являются местом значительного накопления биомассы. Так, установлено, что при введении в техно-экосистему (водного охладителя Хмельницкой АЭС) мощного фильтратора (моллюска) существенно возрастает прозрачность

воды и увеличивается продукция фотосинтезирующих контуробионтов [19].

Не так давно обнаружено, что донные отложения реки Шуровки сильно загрязнены фенолом и хлорированными фенолами из-за сброса промышленных сточных вод и медленного их биологического разложения. Исследование бентофауны выявило низкое видовое разнообразие и превалирование в составе бентоценозов личинок насекомых [20].

Из других работ [21] становится ясно, что пресноводные моллюски вида *Unio Anadonta* хорошо осуществляют детоксикацию особо опасных загрязнителей водоемов и играют положительную роль в процессах самоочищения р. Волги. Аналогичные выводы имеются и в зарубежной печати. Так, по данным литературы [22], моллюски *Potamopyrgus antipodarum* обладают высокой чувствительностью к репродуктивным токсикантам. Исследования показывают, что данные организмы являются хорошим объектом для тестирования репродуктивных эффектов токсических веществ. Следует отметить то обстоятельство, что в североамериканских и европейских пресноводных водоемах такие активные фильтраторы как *Dreissena polymorpha* обеспечивают значительное поглощение и накопление мышьяка, меди, железа, урана в тканях мягкого тела и раковины, и, таким образом, влияют на цикличность элементов в пресноводных экосистемах [23].

К. Ramadass et al. [24] показали, что в качестве биомаркеров в оценке загрязнения водных экосистем дизельным топливом могут быть использованы антиоксидантные ферменты, такие как супероксиддисмутаза, пероксидаза и каталаза, активность которых зависела от дозы загрязнителя. Увеличение концентрации дизельного топлива в водной среде повышало его токсичность по отношению к росту и содержанию хлорофилла в микроводорослях *Pseudokirchneriella subcapitata* и *Chlorella* sp. MM3.

Если мы обратимся к результатам исследований, показывающих влияние суспензий наночастиц диоксида титана (в изоформах анатаза и рутила) на гидробионтов, то увидим, что к воздействию данных наночастиц наиболее чувствительны цериодафнии *Ceriodaphnia affinis* Lillijeborg. Изоформы титана оказывали тератогенное дей-

ствие на личинок *Chironomus riparius*, вызывая деформации структур ротового аппарата [25].

Представляют интерес сведения, в которых установлены биологические эффекты действия донных отложений водоемов Центрального и Южного Вьетнама на гидробионты из-за содержания в них металлов (As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn). Это приводит к увеличению численности личинок *Chironomus riparius* с деформациями структур ротового аппарата и аномалиями антенн [26]. С другой стороны, использование в экотоксикологической оценке загрязнения водоемов зоопланктона *Brachionus plicatilis* показало, что сублетальные концентрации меди существенно влияют на признаки, связанные с половым размножением представителей данного вида [27].

Еще более любопытен тот факт, что внутри- и межвидовая конкуренция может влиять на чувствительность водных организмов к пестицидам. В работе [28] оценивалось влияние фунгицида кармендазима на смертность и рост улитки *Bithynia tentaculata* и ракообразных *Cammarus pulex* при различных условиях внутривидовой и межвидовой конкуренции за продовольственный ресурс. Оказалось, что положительное влияние конкуренции на выживаемость ракообразных проявляется при низких концентрациях кармендазима.

В других экспериментах обосновывается применение диспергирующего агента для минимизации экологического риска при разливе сырой нефти в водоеме. Исследования показывают, что реакция мейобентоса на нефтяное загрязнение была быстрой для копепод и нематод. Токсичность диспергированного масла зависит не от состава образовавшейся смеси диспергаторов нефти и нефтепродуктов, а от количества увеличенных дисперсных капель масла [29].

Следует обратить внимание на то, что к числу растений, устойчивых к промышленному загрязнению, относится южноамериканский водный гиацинт (*Eichhornia crassipes Martius*). Как показали результаты исследования, распространение гиацинта по акватории малого водотока г. Нижнего Новгорода активирует процессы биологического самоочищения. Причем, основной вклад в самоочищение водной массы вносят сообщества гидрофитов – кубышки желтой, рдеста плавающего, многокоренника и тростника [30].

Итак, нет сомнения в том, что биоиндикация загрязнения пресных вод позволяет выявить некоторые особенности токсикогенной нагрузки на водные объекты. Однако, самоочищающаяся способность пресноводных водоемов осуществляется в результате биологического круговорота веществ, включающего процессы создания органических веществ, их трансформации и разрушения, осуществляемые через различные трофические связи [31].

Закономерности накопления и распределения токсикантов в компонентах водных экосистем. Хорошо известно, что токсические вещества способны изменять метаболические реакции в клетках организма. На модели ингибирования ферментативных реакций изучено действие нефти, меди и хрома на выживаемость рачка *Daphnia magna* Straus. Получено соответствие экспериментальных и теоретических данных по ожидаемой скорости гибели рачков (относительная величина стандартного отклонения 17.58%), что позволяет использовать биохимические модели ферментативной кинетики в водной токсикологии [32].

Изучено накопление фитопланктоном и зоопланктоном более 70 химических элементов в водной среде Белоярского водохранилища. Выявленная зависимость между их содержанием в планктоне и водной среде свидетельствует о том, что планктон практически сразу реагирует на изменение химического состава воды и, как биогеохимический индикатор, отражает химический состав среды обитания организмов [33]. Аналогичный вывод сделан в работе [34]. В ней показано, что коэффициенты биологического накопления металлов (Cu, Fe, Ni, Zn, Mn) в листьях *Batrachium trichophyllum* были в несколько раз выше, чем в листьях *Potamogeton alpinus*.

Представляет интерес выявленная закономерность поведения химических элементов в системе “почва – растение” и их распределение по трофическим цепям пресноводных гидробионтов. Очевидно, что для водных экосистем выявляется четкая корреляция между содержанием тяжелых металлов в гидробионтах и в среде обитания. В то время, как для наземных растений такая корреляция отсутствует. Анализ результатов исследований

показал, что распределение химических элементов по звеньям трофической цепи гидробионтов имеет сложный характер, требующий дальнейшего исследования. Однако, ясно, что поведение химических элементов в биогеохимической системе “среда обитания – живые организмы” во многом определяется свойствами самого химического элемента, особенностями организма, наличием биохимических барьеров и характеристиками среды [35]. Известно, что в некоторых случаях хлорорганические пестициды (дихлордифенилдихлорэтилен и линдан) в условиях глобального загрязнения водоемов могут переходить в откладываемые яйца птиц во время периода гнездования [36].

Весьма любопытен тот факт, что ртуть, попавшая в организм земноводных и пиявок, существенно влияет на скорость метаморфоза личинок жабы, модификацию поведения головастика прудовой лягушки и пиявок [37]. К настоящему времени обнаружено влияние коллоидного наносеребра на пресноводных рачков *Daphnia magna* и на внешнюю структуру клеточной стенки водорослей [38]. Изучение острого токсического действия инсектицида Тренк показало, что его повреждающее действие связано с блокировкой роста ооцитов, нарушением функций кишечника, замедлением роста и возникновением патологических изменений в тканях [39].

Однако, как было установлено, токсические вещества разной химической природы в малых концентрациях активируют жизненные процессы у рачка *C. affinis*, увеличивая продолжительность жизни и плодовитость. Очевидно, что стимуляция жизненных процессов гидробионтов под действием малых концентраций загрязнителей водоемов может происходить и в естественных экосистемах [40]. Не так давно Н.В. Лобус и В.Т. Комов показали, что для Центрального и Южного Вьетнама характерны более низкие уровни содержания Hg в мышцах рыб, чем для водоемов умеренных и северных широт Серенной Америки, Европы, России. В условиях водоемов и водотоков тропических широт отмечается увеличение видового разнообразия рыб, что может быть обусловлено широким диапазоном варьирования содержания ртути у особей одного вида [41].

Некоторые авторы [42] утверждают, что низкий уровень аккумуляции Hg обнаружен у гидробионтов пелагической пищевой цепи озера Байкал. Самая высокая степень биомагнификации ртути зафиксирована в высших степенях трофического взаимодействия (рыба-нерпа).

Заслуживает внимания установленная зависимость влияния температуры, pH и карбонатной жесткости, а также характера распределения тяжелых металлов между компонентами водных экосистем на участке бассейна р. Свияга. Повышение значения этих факторов приводит к сорбционным процессам тяжелых металлов в донные отложения, при этом наблюдается снижение их содержания в воде [43]. Другие эксперименты, показывающие совместное влияние повышения температуры и воздействия фунгицидов (тебуконозола и меди) на выживаемость дафний, не подтверждают теорию о том, что повышение температуры постоянно усиливает повышение репродуктивной токсичности. Отсутствие четкой температурной зависимости может быть результатом предыдущей адаптации к температурному режиму [44].

Интересным является факт влияния экотоксикантов на поведение водных животных. Так, при проведении опыта по изучению влияния ацетона на водную улитку *Potamopyrgus antipodarum* (Hydrobiidae, Mollusca) выяснилось, что нелетальные концентрации данного токсиканта нарушают кормовое поведение животного [45].

Отдельно следует остановиться на некоторых новых подходах и технологиях в экотоксикологии, применяемых западными исследователями. Так, в настоящее время усовершенствуются методы проведения экотоксикологического анализа на основе новых данных о механизмах взаимодействия экотоксикантов и живых организмов. Обобщаются сведения о биохимических и молекулярных реакциях организмов *Paracyclopsina nana* на воздействие химических веществ окружающей среды. Выясняется изменение экспрессии ряда генов при метаболизме ксенобиотиков. Эти гены служат потенциальными биомаркерами в биомониторинге загрязнителей окружающей среды. Более того, применение метода экспрессии генов позволяет оценить транскрипционные изменения

в *Paracyclopsina nana* с целью понимания механизмов воздействия и защиты от стрессоров окружающей среды [46].

В ряде работ W. Brack et al. [47], S. Rotter et al. [48] указывается на то, что обычно загрязнение водных экосистем происходит сложными смесями химических соединений, которые могут быть установлены только с помощью направленного анализа вещества. Причем, как считают авторы, ключом к таким исследованиям является аналитическая идентификация токсикантов, комбинация фракционирования, биотестирования и химического анализа.

Также тестируются новые системы анализа (устройство in situ TIED) для оценки токсичности веществ в водных экосистемах, которые продемонстрировали возможность раннего обнаружения биомаркеров для идентификации хронической токсичности, остающейся незамеченной в традиционных анализах [49]. Разработан новый метод, основанный на оценке непараметрической плотности ядра при разработке критериев определения токсичных металлов в воде. Данный метод обеспечивает новый альтернативных подход для разработки твердотельных накопителей, которые могут иметь широкие перспективы для разработки критериев качества воды и использования при оценке рисков для водных экосистем [50].

Хорошим примером такой работы является реализация Проекта программы Европейского союза SOLUTIONS, направленной на решение проблем, связанных с загрязнением водных ресурсов, для обеспечения экологической безопасности. Приоритетным направлением которой является борьба с токсичными химическими веществами в водном цикле [51].

Техногенные гидрогеохимические провинции биосферы и микроэлементозы рыб. Итак, имеются веские доказательства того, что водные экосистемы реагируют на антропогенный выброс токсикантов изменением трофических связей. На основании данных о биогеохимическом мониторинге изучены особенности биоаккумуляции редких химических элементов в чешуе хищных рыб реки Демы в Башкортостане, которые ранжированы для щуки $Sr > Ti > Zr > Sn > Sb > In > Ag$ и окуня – $Sr > Zr > Ti > Ag > Sn > Sb > In$ [52].

Обсуждается вопрос о сезонной динамике содержания тяжелых металлов в воде, донных отложениях и рыбе р. Амур. Показано, что максимальные концентрации Zn, Cu и Pb в водной среде наблюдались в апреле, а в донных осадках – в мае и октябре. Причем, распределение кадмия в воде и взвешях равномерное, в то время как Zn, Cu и Pb концентрируются, в основном, во взвешях. В системе “вода – взвеси – донные отложения – рыба” наиболее высокие концентрации тяжелых металлов отмечены в донных осадках, что способствует их вымыванию в водную среду и неблагоприятному воздействию на рыб [53].

Изучение распределения тяжелых металлов в тканях и органах рыб озера Балхаш показало, что доминирующим свойством накопления в организме рыб обладает цинк. Аккумуляция металлов в большей степени происходит в печени и жабрах [54]. Напротив, в мышцах хищных видов рыб (щуки, сома и окуня), выловленных в дельте р. Селенга, зарегистрированы максимальные концентрации ртути (1.0–2.3 мг/кг) [55]. Не исключено, что при ртутной интоксикации рыб, протекающие процессы могут стать причиной онтогенетических нарушений и аномалий в организме гидробионтов оз. Былкылдак [56].

В оз. Балхаш на отдельных (наиболее загрязненных) участках отмечено снижение численности кормовых организмов. Загрязнение водной экосистемы передается по трофической цепи, отражаясь на жизнедеятельности кормовых организмов и рыб. В такой среде обитания наиболее загрязнен тяжелыми металлами зообентос. В зависимости от уровня антропогенного загрязнения экосистемы выявляются определенные закономерности транслокации микроэлементов кормовыми организмами [57].

Важно отметить то обстоятельство, что под действием некоторых органических загрязнителей различной химической природы (хлорорганических, фосфорорганических, оловоорганических, нитрозогуанидина, нафталина, формалина, метилртути) происходит изменение активности пищеварительных ферментов, гидролизующих основные компоненты пищи рыб. Хроническое действие токсических веществ на водные организмы характеризуется чередованием периодов стимуляции и угнетения жизненных функций. Такой фа-

зовый характер прослеживается в зависимости от эффекта действия различных концентраций токсикантов на пищеварительные ферменты рыб [58]. В другой работе выяснено, что гербицид раундап оказывает ингибирующий эффект на активность гликозидаз в организмах беспозвоночных животных и молоди рыб [59]. Из других сообщений видно, что при интоксикации стерляди *Acipenser ruthenus* L. нитритом натрия происходит ингибирование гемсодержащих ферментов (метгемоглобинредуктазы и каталазы) в эритроцитах [60].

Хорошим примером выраженного токсического действия на рыб загрязняющих водоемы веществ являются данные о том, что хроническое действие кадмия, нафталина и фосфорорганического инсектицида ДДВФ оказывало различное по силе действие на ростовые показатели рыб. Причем, кадмий вызывал сильное подавление роста мозамбикской телляпии и гибель рыб [61].

Не исключено, что озерные системы степного Алтая (оз. Большое Яровое) и р. Кулунды также загрязнены фенолами и не удовлетворяют требованиям для водоемов рыбохозяйственного назначения [62]. С такой оценкой согласуются сведения о том, что в условиях трансграничного стока рек бассейна Жайыка на Урале обнаружено превышение максимально-допустимого уровня свинца и кадмия в мышцах рыб [63].

Важным обстоятельством явилось то, что накопление ртути в рыбах озер и рек Европейской территории России происходит при крайне низком (< 10 нг/л) содержании ее в воде. Наиболее высокий уровень аккумуляции ртути установлен в хищных рыбах Средней и Нижней Волги, Северной Двины [64]. С другой стороны, исследование загрязнения рек Терек и Сунжа диоксинами и полихлорбифенилами с использованием индикаторных видов рыб (сома, усача и буффало) показало, что максимальный уровень токсикантов аккумулируется в мышцах хищной рыбы сома [65].

Можно полагать, что при загрязнении водоемов токсичными элементами происходит не только накопление их в тканях рыб, но и снижение обеспеченности эссенциальными элементами вследствие нарушения ферментных систем или их замещение другими веществами. В связи с этим выявлены

техногенные гидрогеохимические провинции в пределах Кольского региона (медно-никелевые, стронциевые) на основании содержания элементов в рыбах и развития у них эндемических патофизиологических нарушений. В Волжском бассейне также выявлены гидрогеохимические провинции: на участке Нижней Волги (Sr–Cd–Al–Cr–Ni), на участке Средней Волги (Hg–Zn) и на участке Верхней Волги (Mn–Pb) [66].

ВЫВОДЫ

Таким образом, имеющиеся данные позволяют сделать вывод об увеличении интенсивности поступления токсикантов в гидросферу в ходе хозяйственной деятельности человека и повышении их аккумуляции гидробионтами. Возникшую проблему можно обозначить как “антропогенная трансформация биогеохимических циклов в водных экосистемах”. Растущая деградация водных экосистем ускоряет движение многих веществ в водной среде и, как следствие этого, приводит к трансформации биогеохимических циклов токсических веществ и биогенных элементов. Круговороты биогенных элементов в водных экосистемах теряют свою цикличность, происходит их нарушение. Исходя из этого, усилия по охране гидросферы должны быть направлены прежде всего на то, чтобы прервать нециклические процессы, обусловленные действием токсикантов и превратить их обратно в циклические. Из всего сказанного ясно, что установление различного рода техногенных акваторий, связанных с особенностями накопления и распределения токсичных элементов в органах и тканях рыб, позволяет прогнозировать их воздействие на человека. Отсюда следует заключить, что определение патофизиологических изменений в организме рыб, как наиболее высокоорганизованных водных животных, позволит своевременно выявлять биогеохимические провинции и эндемические микроэлементозы для минимизирования риска развития эндемических заболеваний у человека. Следует надеяться, что гидрогеохимическая трансформация токсикантов и тяжелых металлов не окажет существенного влияния на биотический круговорот веществ в биосфере при адекватном санитарно-гигиеническом нормировании поверхностных водоемов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский, В.И., *Живое вещество*, Москва: Наука, 1978, 358 С.
2. Артеменков, А.А., *Основы токсикологии*, Череповец.: Принт, 2009, 160 С.
3. Герман, А.В., Законов, В.В., Шелепчиков, А.А., Фешин, Д.Б., Бродский Е.С., *Вода: химия и экология*, 2012, № 4, с. 16.
4. Соловых, Г.Н., Осинкина, Т.В., Кануникова, Е.А., Тихомирова, Г.М., Фабарисова, Л.Г., *Современные проблемы науки и образования*, 2015, № 2, с. 38.
5. Val, J., Muñiz, S., Gomà, J., Navarro, E., *Sci Total Environ*, 2016, vol. 540, p. 53. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.042.
6. Ахметов, Т.О., Назаров, В.Д., Горячев, В.С., *Башикирский химический журнал*, 2013, Т. 20, № 4, с. 119.
7. Соловых, Г.Н., Винокурова, Н.В., Голинская, Л.В., *Вестник Оренбургского государственного университета*, 2015, № 10 (185), с. 118.
8. Евсюнина, Е.В., Таран, Д.О., Стом, Д.И., Саксонов, М.Н, Балаян, А.Э., Кириллова, М.А., Есимбекова, Е.Н., Кратасюк, В.А., *Биология внутренних вод*, 2016, № 2, с. 89. doi: 10.7868/S0320965216020066
9. Pisanello, F., Marziali, L., Rosignoli, F., Poma, G., Roscioli, C., Pozzoni, F., Guzzella L., *Environ Sci Pollut Res Int*, 2016, vol. 23, № 11, p. 10542. doi: 10.1007/s11356-015-5900-x.
10. Squadrone, S., Ciccotelli, V., Favaro, L., Scanzio, T., Prearo, M., Abete, M.C., *Chemosphere*, 2014, vol. 114, p. 181. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.04.085.
11. Araújo, C.V., Moreira-Santos, M., Sousa, J.P., Ochoa-Herrera, V., Encalada, A.C., Ribeiro R., *Ecotoxicol Environ Saf*, 2014, vol. 108, p. 89. doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.06.034.
12. Chen, Y., Yu S., Tang, S., Li, Y., Liu, H., Zhang, X., Su, G., Li, B., Yu, H., Giesy, J.P., *Sci Total Environ*, 2016, vol. 541, p. 65. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.006.
13. Вишневский, В.Ю., Вишневский, Ю.М., *Известия Южного федерального университета. Технические науки*, 2011, № 9 (122), с. 145.
14. Vincent, B., Jennifer, I., Mark, M., Richard, S., Leslie, B., Mark, S., Janusz, P., *Environ Res*, 2016, vol. 151, p. 216. doi: 10.1016/j.envres.2016.07.006.
15. Лозовой, Д.В., *Георесурсы*, 2012, № 1(43), с. 53.
16. Hale, R., Marshall, S., Jeppe, K., Pettigrove, V., *Aquat Toxicol*, 2014, vol. 152, p. 66. doi: 10.1016/j.aquatox.2014.03.014.
17. Калинкина, Н.М., Куликова, Т.П., Литвинова, И.А., Полякова, Т.Н., Сярки, М.Т., Теканова, Е.В., Тимакова, Т.М., Чекрыжева, Т.А., *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*, 2011, № 3, с. 265.
18. Алимов, А.Ф., Голубков, М.С., *Биология внутренних вод*, 2014, № 3, с. 5. doi: 10.7868/S0320965214030036
19. Протасов, А.А., Силаева, А.А., *Биология внутренних вод*, 2014, № 2, с. 52. doi: 10.7868/S0320965214020120
20. Магасумова, А.Т., Смирнова, Т.П., Ступин, А.П., *Вода: химия и экология*, 2011, № 11, с. 97.
21. Шаплыгина, Ю.Н., Курочкина, Т.Ф., *Естественные науки*, 2011, № 3, с. 59.
22. Ruppert, K., Geiß, C., Askem, C., Benstead, R., Brown, R., Coke, M., Ducrot, V., Egeler, P., Holbech, H., Hutchinson, T.H., Kinnberg, K.L., Lagadic, L., Le Page, G., Macken, A., Matthiessen, P., Ostermann, S., Schimera, A., Schmitt, C., Seeland-Fremer, A., Smith, A.J., Weltje, L., Oehlmann, J., *Chemosphere*, 2017, vol. 181, p. 589. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.04.114.
23. Schaller, J., Planer-Friedrich, B., *Chemosphere*, 2017, vol. 174, p. 531. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.037.
24. Ramadass, K., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Naidu, R., *Ecotoxicol Environ Saf*, 2017, vol. 142, p. 538. doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.04.052.
25. Томилина, И.И., Гремячих, В.А., Гребенюк, Л.П., Смирнов, Е.А., Головкина, Е.И., *Биология внутренних вод*, 2015, № 3, с. 80. doi: 10.7868/S0320965215030158
26. Томилина, И.И., Гребенюк, Л.П., Лобус, Н.В., Комов, В.Т., *Биология внутренних вод*, 2016, № 4, с. 78. doi: 10.7868/S0320965216030190
27. Aránguiz-Acuña, A., Pérez-Portilla, P., *Ecotoxicology*, 2017, vol. 26, № 3, p. 329. doi: 10.1007/s10646-017-1766-7.
28. Del Arco, A.I., Parra, G., Rico A., Van den Brink, P.J., *Ecotoxicol Environ Saf*, 2015, vol. 120, p. 27. doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.05.001.
29. Elarbaoui, S., Richard, M., Boufahja, F., Mahmoudi, E., Thomas-Guyon, H., *Environ Sci Process Impacts*, 2015, vol. 17, № 5, p. 997. doi: 10.1039/c5em00051c.
30. Макеев, И.С., Коротаева, М.И., Голикова, А.И., *Успехи современного естествознания*, 2016, № 1, с. 132.
31. Митина, Н.Н., Телитченко, Л.А., *Вода: химия и экология*, 2011, № 7, с. 2.
32. Алиева, З.М., Мунгиев, А.А., Мунгиева, А.А., Юсуфов, А.Г., *Биология внутренних вод*, 2010, № 3, с. 91.
33. Поляков, Е.В., Чеботина, М.Я., Хлебников, Н.А., Гусева, В.П., Суриков, В.Т., *Экология*, 2012, № 5, с. 353.

34. Чукина, Н.В., Борисова, Г.Г., Малеева, М.Г., *Биология внутренних вод*, 2014, № 4, с. 91. doi: 10.7868/S0320965214040226
35. Птицин, А.Б., Гребенщикова, В.И., Замана, Л.В., Итигилова, М.Ц., Матюгина, Е.Б., Смирнова, О.К., Юргенсон, Г.А., *Вестник Забайкальского государственного университета*, 2014, № 8, с. 23.
36. Ивантер, Э.В., Медведев, Н.В., *Биология внутренних вод*, 2016, № 4, с. 88. doi: 10.7868/S0320965216040070
37. Комов, В.Т., Иванова, Е.С., Гремячих, В.А., Лапкина, Л.Н., Козлова, Л.В., Желеток, Е.Н., Киркина, А.М., Кудряшова, Д.Э., Щедрова, Е.В., Селезнев, Д.Г., *Труды Института биологии внутренних вод РАН*, 2017, № 77 (80), с. 57.
38. Тригуб, А.Г., *Теоретические и прикладные аспекты современной науки*, 2014, № 6, с. 123.
39. Папченкова, Г.А., Макрушин, А.В., *Биология внутренних вод*, 2013, № 4, с. 74. doi: 10.7868/S0320965213040128
40. Филенко, О.Ф., Исакова, Е.Ф., Гершкович, Д.М., *Биология внутренних вод*, 2013, № 4, с. 89. doi: 10.7868/S0320965213030042
41. Лобус, Н.В., Комов, В.Т., *Биология внутренних вод*, 2016, № 3, с. 103. doi: 10.7868/S0320965216030153
42. Пастухов, М.В., Эпов, В.Н., Чешельский, Т.М., Алиева, В.И., Гребенщикова, В.И., *Известия Иркутского государственного университета. Серия "Биология. Экология"*, 2011, Т. 4, № 1, с. 56.
43. Ваганова, Е.С., *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*, 2011, № 2 (2), с. 29.
44. Cuco, A.P., Abrantes, N., Gonçalves, F., Wolinska, J., Castro, B.B., *Ecotoxicology*, 2016, vol. 25, № 7, p. 1376. doi: 10.1007/s10646-016-1689-8.
45. Alonso, Á., García-Periñán, E., Camargo, J.A., *Arch Environ Contam Toxicol*, 2016, vol. 71, № 4, p. 553.
46. Dahms, H.U., Won, E.J., Kim, H.S., Han, J., Park, H.G., Souisi, S., Raisuddin, S., Lee, J.S., *Aquat Toxicol*, 2016, vol. 180, p. 282. doi: 10.1016/j.aquatox.2016.10.013.
47. Brack, W., Altenburger, R., Schüürmann, G., Krauss, M., López Herráez, D., van Gils, J., Slobodnik, J., Munthe, J., Gawlik, B.M., van Wezel, A., Schriks, M., Hollender, J., Tollefsen, K.E., Mekenyan, O., Dimitrov, S., Bunke, D., Cousins, I., Posthuma, L., van den Brink, P.J., López, de Alda, M., Barceló, D., Faust, M., Kortenkamp, A., Scrimshaw, M., Ignatova, S., Engelen, G., Massmann, G., Lemkine, G., Teodorovic, I., Walz, K.H., Dulio, V., Jonker, M.T., Jäger, F., Chipman, K., Falciani, F., Liska, I., Rooke, D., Zhang, X., Hollert, H., Vrana, B., Hilscherova, K., Kramer, K., Neumann, S., Hammerbacher, R., Backhaus, T., Mack, J., Segner, H., Escher, B., de Aragão Umbuzeiro, G., *Sci Total Environ*, 2015, vol. 503–504, p. 22. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.143.
48. Rotter, S., Gunold, R., Mothes, S., Paschke, A., Brack, W., Altenburger, R., Schmitt-Jansen, M., *Environ Sci Technol*, 2015, vol. 49, № 16, p. 10048. doi: 10.1021/acs.est.5b01297.
49. Steigmeyer, A.J., Zhang, J., Daley, J.M., Zhang, X., Burton, G.A. Jr., *Environ Toxicol Chem*, 2017, vol. 36, № 6, p. 1636. doi: 10.1002/etc.3696.
50. Wang, Y., Wu, F., Giesy, J.P., Feng, C., Liu, Y., Qin, N., Zhao, Y., *Environ Sci Pollut Res Int*, 2015, vol. 22, № 18, p. 13980. doi: 10.1007/s11356-015-4602-8.
51. Brack, W., Ait-Aissa, S., Burgess, R.M., Busch, W., Creusot, N., Di Paolo, C., Escher, B.I., Mark Hewitt, L., Hilscherova, K., Hollender, J., Hollert, H., Jonker, W., Kool, J., Lamoree, M., Muschket, M., Neumann, S., Rostkowski, P., Ruttkies, C., Schollee, J., Schymanski, E.L., Schulze, T., Seiler, T.B., Tindall, A.J., De Aragão, Umbuzeiro, G., Vrana, B., Krauss, M., *Sci Total Environ*, 2016, vol. 544, p. 1073. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.11.102.
52. Курамшина, Н.Г., Нуртдинова, Э.Э., Сафина, Г.И., Назыров, А.Д., Лосева, Л.П., Топурия, Г.М., *Известия Оренбургского государственного университета*, 2015, № 2 (52), с. 112.
53. Чехлебова, Л.М., Бердников, Н.В., *Региональные проблемы*, 2011, Т. 14, № 1, с. 54.
54. Шарипова, О.А., *Гидрометеорология и экология*, 2014, № 2 (73), с. 140.
55. Комов, В.Т., Пронин, Н.М., Мэндсайхан, Б., *Биология внутренних вод*, 2014, № 2, с. 89. doi: 10.7868/S0320965214020053
56. Калиева, А.А., Ермиенко, А.В., *Интерэкспо Гео-Сибирь*, 2014, Т. 4, № 2, с. 93.
57. Лопарева, Т.Я., Мукашева, А.С., *Гидрометеорология и экология*, 2013, № 1 (68), с. 150.
58. Филиппов, А.А., Голованова, И.Л., Аминов, А.И., *Биология внутренних вод*, 2013, № 2, с. 78. doi: 10.7868/S0320965213020034
59. Аминов, А.И., Голованова, И.Л., Филиппов, А.А., *Биология внутренних вод*, 2013, № 4, с. 82. doi: 10.7868/S0320965213040037
60. Худая, Л.В., Худый, А.И., Марченко, М.М., *Биология внутренних вод*, 2015, № 2, с. 99. doi: 10.7868/S0320965215020084
61. Павлов, Д.Ф., Чуйко, Г.М., Павлов, Д.Д., *Биология внутренних вод*, 2014, № 1, с. 103. doi: 10.7868/S032096521304013X
62. Скова, А.Ю., Темерев, С.В., *Известия Алтайского государственного университета*, 2012, № 3, с. 56.

63. Бурлибаев, М.Ж., Амиргалиев, Н.А., Шенбергер, И.В., Перевалов, А.С., Бурлибаева, Д.М., *Гидрометеорология и экология*, 2013, № 2 (69), с. 76.
64. Моисеенко, Т.И., Гашкина, Н.А., *Геохимия*, 2016, № 6, с. 495.
65. Амирова, З.К., Шахтамиров, И.Я., *Биология внутренних вод*, 2013, № 2, с. 85. doi: 10.7868/S0320965213010038
66. Моисеенко, Т.И., *Геохимия*, 2015, № 3, с. 222.

Regularities of Migration of Toxicants in Water Ecosystems

A. A. Artemenkov*

*Cherepovets State University, the Ministry of Education and Science of Russia,
Cherepovets, 162600 Russia*

**e-mail: basis@live.ru*

Abstract—This review presents materials on anthropogenic pollution of freshwater reservoirs by ecotoxicants of various chemical nature. The general principles of the accumulation and distribution of toxicants in the components of aquatic ecosystems are discussed. The data on the hydrogeochemical provinces and microelementosis of fish in connection with the migration of toxicogenic chemical elements are analyzed. The conclusion is made about the unfavorable influence of pollutants of the hydrosphere on biogeochemical cycles and the turnover of biogenic elements in the biosphere.

Keywords: toxicants, aquatic ecosystems, anthropogenic pollution, bioindication, biogeochemical cycles



Экологическая химия 2021, 30(6); 336–339.

ОТЛИЧИТЕЛЬНАЯ ОСОБЕННОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА Mo В ВОДАХ ГОРНЫХ РЕК ЦЕНТРАЛЬНОГО КАВКАЗА

Л. З. Жинжакова*, Е. А. Чередник

*Высокогорный геофизический институт,
пр. Ленина, 2 Нальчик 360030, Россия
e-mail: zhinzhakova@mail.ru

Поступило в редакцию 28 апреля 2021 г.

Выявлены индивидуальные особенности концентрации экотоксикологического Mo под влиянием природных и антропогенных источников его поступления. Представлено пространственное распределение молибдена в водах горных рек Центрального Кавказа с января по сентябрь 2020 г. в среднем и нижнем течении рек. Установлена сезонная динамика уровней концентраций. Проведено сравнение полученных значений в водных объектах. На диаграммах представлен ход годовой изменчивости концентрации поллютанта в речных водах. Изменение содержания молибдена напрямую связано с территорией протекания реки.

Ключевые слова: Горные реки, экотоксикологический элемент, исследование, концентрация, сезонная изменчивость

ВВЕДЕНИЕ

В условиях изменения климата происходит смещение сезонов года, температурный режим воздуха вызывает интенсивное таяние ледников и сезонного снега, выпадают интенсивные осадки, которые смывают с территорий загрязняющие вещества в русла рек. Происходит увеличение стока рек, что, в свою очередь, влияет на изменение химического состава поверхностных вод, с чем и были связаны мониторинговые исследования. Актуальность представленной работы связана с погодными аномалиями, способствующими увеличению антропогенного риска загрязнения горных территорий. Складирование в окружающей среде в больших количествах техногенных химических веществ в формах, существенно отличающихся от природных компонентов, – опасное яв-

ление, с которым столкнутся ныне живущее и последующие поколения. Достаточно долгое время происходит постоянное техногенное воздействие на природную среду, в том числе и на водную экосистему, вызывая загрязнение поверхностных и подземных вод. Необходимо систематически проводить наблюдения за экологическим состоянием многолетних шахтных и рудных отвалов, содержащих огромный набор загрязняющих веществ. Большое значение имеет уровень загрязнения природной среды, подверженность территории техногенному загрязнению локального масштаба. Тяжелые металлы квалифицируют как потенциально опасные экотоксиканты, попадающие с фильтрационным потоком в водные объекты, вызывающие загрязнение среды. Соединения молибдена загрязняют окружающую среду. Существуют

биогеохимические зоны с высоким содержанием молибдена в почвах. Более высокая концентрация отмечается в кислых и влажных почвах. Растения могут накапливать молибден. Скармливание такого корма приводит к интоксикации. Эксперименты на животных показали высокую токсичность соединений молибдена. Острые отравления могут послужить причиной сильного раздражения желудочно-кишечного тракта, поноса, комы и даже летального исхода от разрыва сердца. Данные исследований подтверждают способность молибдена вызывать дисфункции легких, по симптоматике сходные с пневмокониозом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кларк Мо в земной коре составляет 1.1–10% [1], а в речных и среднее содержание в пресных водах 0.001 и 0.00115 мг/дм³, соответственно [2]. Молибден встречается в виде Мо(IV) и молибдата MoO_4^{2-} , который адсорбируется в желудочно-кишечном тракте, а молибденовая токсичность находится на уровне медной или серной. Избыточное содержание молибдена опасно для здоровья людей, вызывает различные заболевания [3–4].

Целью данного исследования являлось выявление отличительной особенности распределения концентрации молибдена в водах горных рек Баксан, Малка, Черек и Урух в результате проведения ежемесячных мониторинговых наблюдений в 2020 г. и миграции токсичного элемента Мо по руслу рек в среднем и нижнем течении.

В ранее опубликованных работах [5–7] результаты отражают уровни загрязнения речных вод тяжелыми металлами, но в связи с погодными аномалиями вопрос остается актуальным. Наибольшую антропогенную нагрузку испытывает река Баксан, куда попадают стоки с “хвостохранилища” Тырныаузского горно-обогатительного комбината (ТГОК) и отвалов, содержащие токсичные металлы, в том числе и молибден в повышенных концентрациях. Ранее были исследованы жидкие и твердые отходы комбината и Нальчикского гидрометаллургического завода на их возможную мутагенность. В результате этих исследований было обнаружено, что и жидкие стоки комбината, и завода, а также дренажные воды, стекающие в р. Баксан с территории “хвостохранилища”, являются мутагенными [8–10]. Остальные реки содержат молибден, который вымывается, в основном, из за-

легающих пород, а также в речные воды попадают отходы промышленных предприятий, которые не испытывают такого мощного влияния. Воды Уруха протекают восточнее Черка и наиболее удалены от антропогенного влияния, являясь более чистыми по содержанию растворимого молибдена.

Отбор проб речных вод проводился в 2020 г. ежемесячно с января по сентябрь [11]. Содержание растворимой формы молибдена в водах рек определяли по руководящему документу для поверхностных вод суши с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией “МГА-915” [12]. Верхний створ для каждой реки располагался в предгорно-низкогорной зоне, а нижний в равнинной части республики. Предельно допустимая концентрация молибдена в поверхностных водах составляет 1 мкг/дм³ [13–14].

Анализ проб воды выявил отличительную особенность распределения концентрации Мо в водах горных рек Центрального Кавказа. Распределение и содержание его в водах разных бассейнов существенно различаются по сезонам. Мониторинговые исследования в 2020 г. отражают изменение концентрации молибдена по течению рек от среднего к нижнему створу.

На рис. 1, 2 представлены в виде диаграмм уровни концентраций Мо. Индивидуальные особенности в содержании молибдена в водах рек Центрального Кавказа обусловлены геохимическими и геоморфологическими условиями в зонах их протекания. Концентрации различаются при выходе рек к устьевым зонам (нижнее течение).

Баксан. Полученные результаты свидетельствуют о высокой степени загрязнения молибденом вод р. Баксан в обоих створах исследуемого периода. Поступление экотоксиканта связано, прежде всего, с многолетним техногенным загрязнением территории, прилегающей к зоне протекания реки. Ежемесячный анализ проб речной воды Баксана выявил отличительную особенность, связанную с повышенным содержанием молибдена в водах Баксана в течение всего периода наблюдений. Во всех пробах речной воды (100% случаев) отмечалось превышение ПДК, при этом максимально высокие концентрации наблюдались в холодный период и убывали в теплый. Максимальные значения в водах среднего течения в пробах зимней межени

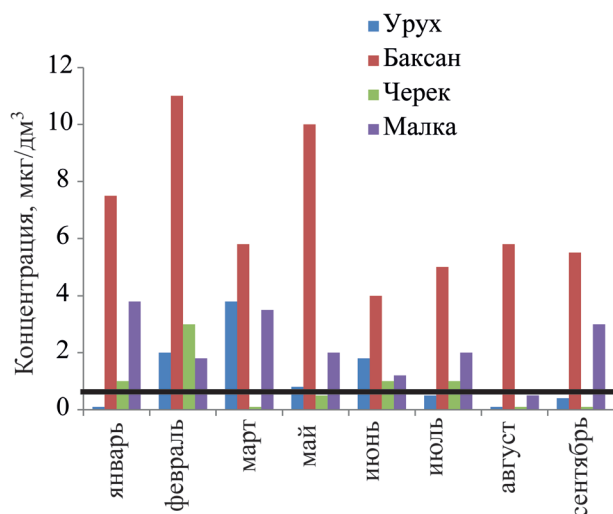


Рис. 1. Концентрации Мо в водах рек в среднем течении в 2020 г.

составляли 5.5–11.0 ПДК, а с июня по сентябрь отмечалась тенденция к убыванию содержания молибдена от 4.0 до 5.8 ПДК.

Высокое содержание элемента сохранялось и в нижнем течении реки. В отдельные месяцы наблюдалось 2–3-кратное снижение концентрации.

Черек. Река находится восточнее р. Баксан. Концентрации молибдена в водах Череха отличаются по содержанию экотоксиканта. Наблюдается уменьшение концентрации в среднем течении. Наиболее выражено содержание молибдена в нижнем течении, где река принимает воды притоков (Нальчик, Урвань, Шалушка), вносящих долю антропогенного загрязнения. Так, например, р. Шалушка протекает очень близко от отходов производства Гидрометзавода, где с 60-х годов прошлого века производство включало переработку вольфрамо-молибденовой руды. Многолетнее складирование отходов, слабая рекультивация прилегающих земель, влияние атмосферных (твердых и жидких) осадков, смывающих загрязняющие вещества, явно отражаются на выявленных значениях содержания растворенного Мо именно в нижнем течении р. Черек, куда впадает Шалушка.

В верхнем створе зафиксировано три случая превышения (38% случаев) от 1 до 2.5 ПДК, а во втором в 7 случаях из 8 (88% случаев) варьируется от 2 до 6.5 ПДК. Отличительная особенность содержания загрязняющего компонента в водах Череха – в многократном уменьшении концентрации по сравнению с водами Баксана. При этом сохраня-

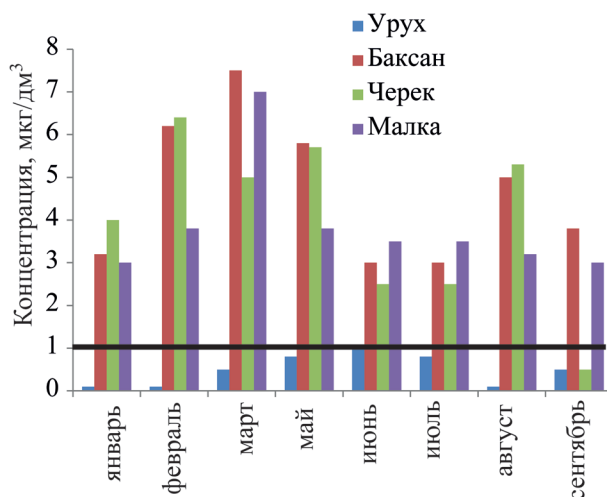


Рис. 2. Концентрации Мо в водах рек в нижнем течении в 2020 г.

ется закономерность высокого уровня загрязнения зимой и уменьшением в теплое время года, когда происходит интенсивное таяние ледников, приток большого объема воды в русла рек и их разбавление.

Урух. Река еще дальше находится от Баксана, восточнее от Череха. Пространственное распределение Мо резко отличается от выше представленных двух горных рек. За весь период исследования отмечалось всего 3 случая превышения нормативных значений (19% случаев) и только в нижнем течении реки (два случая зимой 2–3.7 ПДК и один в июне составил 1.3 ПДК).

Малка. Воды реки протекают севернее Баксана и примыкают к рудному телу, содержащему молибденовые породы, что и отразилось на результатах 2020 г. За исследуемый период отмечалось в среднем течении 7 случаев (88%) превышения и составило 1–3.6 ПДК, а в нижнем течении концентрации повышались во всех образцах воды (100% случаев) и варьировались от 2.4 до 6.8 ПДК. В 2020 г. в 94 % случаев наблюдалось превышение допустимых норм.

ВЫВОДЫ

Таким образом, уровень распределения концентраций Мо в водах горных рек Центрального Кавказа имеет отличительные особенности. Воды рек Баксан, Черек и Малка наиболее загрязнены молибденом. Во всех перечисленных водах рек сохраняется тенденция увеличения значений в хо-

лодный период и убывания в теплый период за счет притока талых вод. Воды Череха наиболее загрязнены Мо в нижнем створе. Воды Уруха содержат более низкие концентрации молибдена, зафиксировано всего 3 случая превышения ПДК, причем значения экотоксиканта многократно ниже, чем в водах Баксана, Череха и Малки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Войткевич, Г.В., Кокин, А.В., Мирошников, А.Е., Прохоров, В.Г., *Справочник по геохимии*, Москва: Недра, 1990, 480 с.
2. Соловов, А.П., Архипов, А.Я., Бугров, В.Б., и др. *Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых*, Москва: Недра, 1990, 335 с.
3. Зигель, Х., *Некоторые вопросы токсичности металлов*, Москва: Мир, 1993, с. 39.
4. Mertz, W., *Science*, 1981, vol. 213, p. 1332.
5. Воробьева, Т.И., Жинжакова, Л.З., Реутова, Т.В., Чередник, Е.А., *Известия КБНЦ РАН*, 2011, № 5, с. 49.
6. Воробьева, Т.И., Жинжакова, Л.З., Чередник, Е.А., Отарова, А.С., Коллективная монография. *Геолого-геофизические исследования глубинного строения Кавказа: Геология и геофизика Кавказа; Современные вызовы и методы исследований*. Владикавказ, 2017, с. 535.
7. Жинжакова, Л.З., Воробьева, Т.И., Чередник, Е.А. *Вода: химия и экология*, 2018, № 10, с. 11.
8. Реутова, Н.В., Воробьева, Т.И., Реутова, Т.В., *Генетика*, 2005, Т. 41, № 6, с. 1.
9. Реутова, Н.В., Елканова, З.З., Воробьева, Т.И., Реутова, Т.В., *Медицинская генетика*, 2005, № 6, с. 258.
10. Реутова, Н.В., Древа, Ф.Р., Реутова, Т.В., Шевченко, А.А., *Медицинская генетика*, 2015, № 3, с. 74.
11. РД 52.24.353-2012. *Рекомендации. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод*, Москва, 27 с.
12. ПНД Ф 14.1:2.253-09. *Методика выполнения измерений массовых концентраций Al, Ba, Be, V, Fe, Cd, Co, Li, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Pb, Se, Sr, Ti, Cr, Zn в природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией "МГА-915"*, Москва, 2013, 36 с.
13. *Перечень нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Приказ Росрыболовства от 13 декабря 2016 г. № 552 "Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно-допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения с изменениями на 12 октября 2018 года"*.
14. ГН 2.1.5.1315-03. *ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения. Нормативы распространяются на воду подземных источников и поверхностных водотоков, используемых для централизованного и нецентрализованного водоснабжения населения*, Москва, 2003, 84 с.

A Distinctive Feature of the Distribution of the Ecotoxicological Element mo in the Waters of Mountain Rivers of the Central Caucasus

L. Z. Zhinzhakova* and E. A. Cherednik

High-Mountain Geophysical Institute,
Nalchik, Russia 360030

*e-mail: zhinzhakova@mail.ru

Abstract—The individual characteristics of the concentration of ecotoxicological Mo under the influence of natural and anthropogenic sources of its intake have been revealed. The spatial distribution of molybdenum in the waters of mountain rivers of the Central Caucasus from January to September 2020 in the middle and lower reaches of rivers is presented. The seasonal dynamics of concentration levels has been established. The comparison of the obtained values in water bodies is carried out. The diagrams show the course of the annual variability of the pollutant concentration in river waters. The change in the content of molybdenum is directly related to the territory of the river.

Keywords: Mountain rivers, ecotoxicological element, research, concentration, seasonal variability



Экологическая химия 2021, 30(6); 340–348.

**ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ БЕНЗ(А)ПИРЕНА
В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ
12 ГОРОДОВ-МИЛЛИОННИКОВ РОССИИ**

И. С. Халиков*, А. О. Корунов

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

Поступило в редакцию 29 июня 2021 г.

Представлены результаты анализа проб атмосферного воздуха по содержанию бенз(а)пирена в 12 городах-миллионниках Российской Федерации на государственной наблюдательной сети с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуорометрическим детектированием. Проведен сравнительный анализ загрязнения воздуха бенз(а)пиреном и рассмотрены тенденции годового и сезонного изменения в этих городах. Среднее за период наблюдения с 2016 по 2020 гг. среднемесячное содержание бенз(а)пирена не превышало ПДК в городах европейской части страны – Волгограде, Воронеже, Санкт-Петербурге, Москве и Нижнем Новгороде. “Повышенное” (от 1 до 5 ПДК) загрязнение, большей частью в зимний сезон, отмечено в городах Новосибирске, Омске, Казани, Уфе, Ростове-на-Дону и Самаре. “Высокое” и “очень высокое” загрязнение выявлено только для города Красноярска. Среднегодовые концентрации бенз(а)пирена, усредненные по всем постам городов, превысили гигиенический норматив во все годы наблюдения в атмосферном воздухе двух контролируемых городов – Новосибирска (1.4–2.9 ПДК) и Красноярска (4.1–6.7 ПДК). Сезонная изменчивость с максимумом в зимнее время и минимумом в летний сезон характерна для всех городов-миллионников, за исключением Воронежа. Для г. Красноярска, по отношению к другим обследуемым городам, показано наиболее сильное различие сезонного хода содержания бенз(а)пирена в воздухе с помощью коэффициентов расхождения.

Ключевые слова: бенз(а)пирен, атмосферный воздух, мониторинг, города-миллионники, ВЭЖХ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем настоящего времени в мире является загрязнение атмосферного воздуха различными веществами в крупных городах. Среди этих загрязнителей, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют группу органических соединений, содержащих два или более конденсированных ароматических кольца [1, 2].

Контроль загрязнения атмосферного воздуха в городах Российской Федерации, осуществляется государственной системой наблюдения территориальными подразделениями Федеральной служ-

бы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромета).

Анализ качества атмосферного воздуха в России показывает, что бенз(а)пирен, входящий в состав приоритетных ПАУ, является одним из основных загрязняющих веществ в городской атмосфере [3]. Бенз(а)пирен (БаП), вещество 1-го класса опасности, подлежит в России обязательному контролю (среднесуточная ПДК_{с.с.} в воздухе – 1 нг/м³), включен в перечень загрязняющих веществ, в отношении которых для атмосферного воздуха применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды [4, 5]. Бенз(а)пирен является одним из наиболее

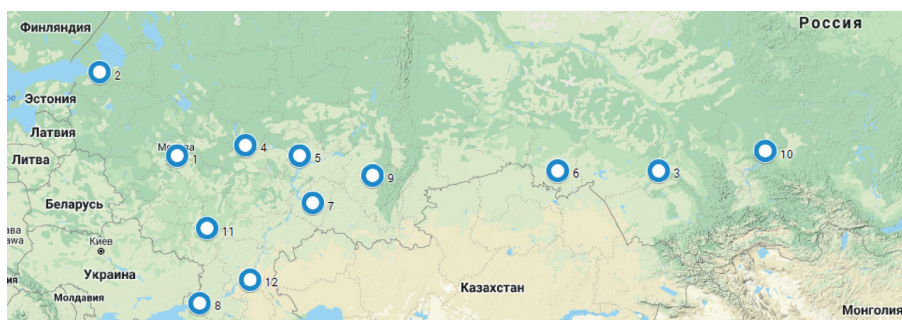


Рис. 1. Картограмма расположения контролируемых городов-миллионников в России при отборе атмосферного воздуха; 1–Москва, 2–Санкт-Петербург, 3–Новосибирск, 4–Нижний Новгород, 5–Казань, 6–Омск, 7–Самара, 8–Ростов-на-Дону, 9–Уфа, 10–Красноярск, 11–Воронеж, 12–Волгоград.

мощных канцерогенов среди известных соединений, и он широко используется в исследованиях в качестве индикаторного вещества для оценки уровней воздействия всех ПАУ [1, 6].

Города-миллионники с населением более 1 млн. (мегаполисы) являются крупными промышленными, административно-территориальными центрами и транспортными узлами, они играют важную роль в создании глобального фона ПАУ в атмосферном воздухе.

Формирование уровней загрязнения БаП атмосферного воздуха городов определяется объемами и составом выбросов из источников, активностью фотохимической трансформации, а также особенностями ландшафта и метеорологических условий (скорости и направления ветра, температуры, влажности и так далее) распространения веществ. Источники поступления бенз(а)пирена в атмосферный воздух, связанные, в основном, с процессами горения органических веществ, достаточно многочисленны и имеют как природное, так и антропогенное происхождение [2]. Перенос БаП в атмосферном воздухе, в основном, происходит в аэрозольной фазе по сравнению с газовой составляющей.

Для бенз(а)пирена, как и других ПАУ, характерно сезонное изменение содержания в атмосферном воздухе с максимумом в зимнее время и минимумом в летний сезон [7, 8]. Анализ содержания БаП в атмосферном воздухе городов России показал, что только за исключением некоторых городов содержание на европейской территории значительно ниже, чем на азиатской территории в течение года [7]. Причиной столь существенных различий в уровне загрязнения может быть использование угля в качестве топлива для много-

численных ТЭЦ, котельных, домашних печей, предприятий металлургии и алюминиевой промышленности.

Целью настоящей работы являлась оценка уровней содержания бенз(а)пирена и сравнение сезонного изменения в атмосферном воздухе 12 городов-миллионников с использованием метода ВЭЖХ.

Важным условием для изучения тенденций изменения содержания БаП в объектах природной среды является наличие долгосрочной программы мониторинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор проб атмосферного воздуха для определения бенз(а)пирена в 12 городах-миллионниках России (рис. 1) проводили с 2016 по 2020 гг. на 66 государственных постах наблюдения загрязнений (ПНЗ) подразделения управлений по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (УГМС) Росгидромета (табл. 1) в соответствии с требованиями РД.52.04.186.89 [9]. Выбор этих 12 городов был связан с анализом проб, так как несколько других мегаполисов Российской Федерации не входят в зону нашей ответственности.

Посты наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха в городах подразделяются условно на “городские фоновые” в жилых районах, “промышленные” около предприятий и “авто” вблизи автомагистралей, или в районах с интенсивным движением транспорта.

Отбор проб на ПНЗ осуществлялся ежедневно, кроме выходных дней, путем прокачки атмосферного воздуха через аэрозольные фильтры марки АФА-ВП-20 с помощью аспираторов раз-

Таблица 1. Отбор проб атмосферного воздуха для определения бенз(а)пирена на станциях государственной системы наблюдений в городах-миллионниках

Город	Номер ПНЗ	Ответственная организация за отбор
Москва (МОС)	1, 2, 18, 20, 21, 23, 34	ФГБУ "Центральное УГМС"
Санкт-Петербург (С-П)	1, 2, 4, 6, 7, 8, 10, 12, 27	ФГБУ "Северо-Западное УГМС"
Новосибирск (НСБ)	1, 18, 19, 21, 24, 25, 26, 47, 49, 54	ФГБУ "Западно-Сибирское УГМС"
Нижний Новгород (НН)	3, 7, 11	ФГБУ "Верхне-Волжское УГМС"
Казань (КАЗ)	4, 5, 6, 7, 8	ФГБУ "УГМС Республики Татарстан"
Омск (ОМ)	1, 2, 5, 7, 26, 27, 29	ФГБУ "Обь-Иртышское УГМС"
Самара (САМ)	7, 8, 11	ФГБУ "Приволжское УГМС"
Ростов-на-Дону (Р-Д)	51, 52, 55	ФГБУ "Северо-Кавказское УГМС"
Уфа (УФ)	1, 5, 14, 17, 23	ФГБУ "Башкирское УГМС"
Красноярск (КРАС)	1, 3, 5, 7, 8, 9, 20, 21	ФГБУ "Среднесибирское УГМС"
Воронеж (В-Ж)	1, 7, 9	ФГБУ "Центрально-Черноземное УГМС"
Волгоград (ВОЛГ)	3, 35, 36	ФГБУ "Северо-Кавказское УГМС"

ных типов со скоростью примерно 100 дм³/мин в течение 20–30 мин согласно программам отбора, установленных в УГМС, полной (в сроки 01, 07, 13 и 19 ч) и неполной (07, 13 и 19 ч). Также одновременно фиксировались метеорологические параметры (направление и скорость ветра, температура и влажность воздуха, атмосферное давление) и фактический объем воздуха.

В состав проб атмосферного воздуха входят самые различные химические соединения и многочисленные классы органических веществ, которые требуют проведения процедур предварительной обработки, а также использования селективных и достаточно чувствительных аналитических методов определения ПАУ.

Анализ объединенных за месяц фильтров для каждого ПНЗ города на содержание бенз(а)пирена проводили в аккредитованной лаборатории Института проблем мониторинга ФГБУ "НПО "Тайфун" (г. Обнинск).

Пробоподготовка фильтров, а также количественное определение бенз(а)пирена с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуориметрическим детектированием рассмотрены в работах [7, 10].

Анализ содержания бенз(а)пирена и состояния загрязнения атмосферного воздуха обследуемых городов-миллионников проводился с использованием средних значений среднемесячных концентраций на каждом ПНЗ в период наблюдений с начала 2016 по 2020 гг., а для г. Красноярска с 2016 по 2019 гг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты по средней концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе 12 городов-миллионников за период наблюдения 2016–2020 гг. представлены на рис. 2.

Степень загрязнения атмосферного воздуха городов оценивали путем сравнения фактических средних концентраций бенз(а)пирена с его санитарно-гигиеническим нормативом (ПДК_{с.с.} – 1 нг/м³ [4]). Среднесуточная предельно допустимая концентрация любого загрязняющего вещества регламентирует хроническое воздействие за длительный период времени порядка одного года. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) указывает, что при среднегодовом значении концентрации выше 1 нг/м³ могут наблюдаться неблагоприятные последствия для здоровья населения [11]. Уровень загрязнения считали "низким" при ПДК < 1, "повышенным" при ПДК от 1 до 5, "высоким" при ПДК от 5 до 10 и "очень высоким" при ПДК > 10 [7]. Для оценки воздействия на здоровье людей наиболее подходит определение долгосрочных (среднегодовых) концентраций БаП в атмосферном воздухе.

Анализ средних концентраций бенз(а)пирена в воздухе с 2016 по 2020 гг., усредненных по всем ПНЗ, показал существенное различие между обследуемыми городами, содержание БаП в городах на европейской территории России было в несколько раз ниже, чем в азиатской части. "Повышенное" загрязнение БаП отмечено в г. Новосибирске (1.9 ПДК) и "высокое" загрязне-

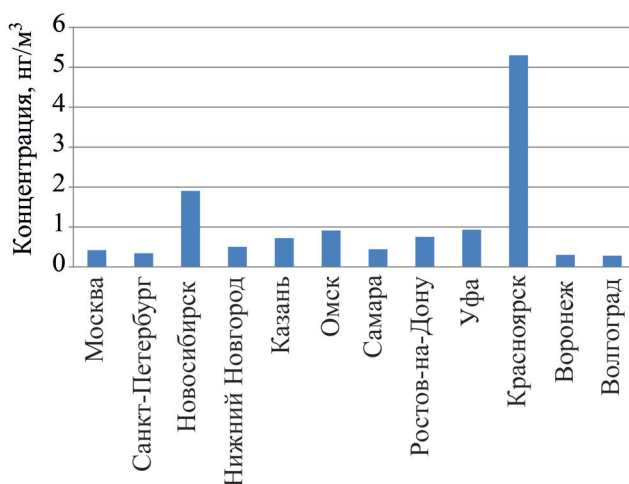


Рис.2. Среднее содержание бенз(а)пирена в атмосферном воздухе 12 городов-миллионников России с 2016 по 2020 гг.

ние в г. Красноярске (5.3 ПДК) за все время наблюдений. В европейской части страны с более благоприятными условиями для рассеивания загрязнителей наблюдается более низкий потенциал загрязнения БаП. Из рис. 2 следует, что наименее загрязненными бенз(а)пиреном по сравнению с другими мегаполисами являются Волгоград, Воронеж, Санкт-Петербург и Москва за время наблюдения с 2016 по 2020 гг.

Среднегодовые концентрации бенз(а)пирена (рис. 3) превысили гигиенический норматив в атмосферном воздухе двух контролируемых городов, а именно Новосибирска (1.4 – 2.9 ПДК) и Красноярска (4.1 – 6.7 ПДК). Наибольшая из среднегодовых концентраций БаП (6.7 ПДК) наблюдалась в г. Красноярске в 2018 г. В отдельные годы отмечен “повышенный” уровень среднегодового загрязнения бенз(а)пиреном в г. Ростов-на-Дону (2.2 ПДК; 2018 г.) и г. Уфа (1.0 ПДК в 2018 г. и 1.3 ПДК в 2020 г.). Следует отметить, что за период с 2016 по 2020 гг. в городах-миллионниках наблюдаются разнонаправленные тенденции изменения уровней загрязнения атмосферного воздуха бенз(а)пиреном. В пяти городах (Москве, Нижнем Новгороде, Омске, Уфе и Воронеже) зафиксирован восходящий тренд, а в других семи городах нисходящий тренд среднегодовой концентрации БаП (рис. 3).

Результаты по среднемесячным концентрациям бенз(а)пирена в воздухе контролируемых городов

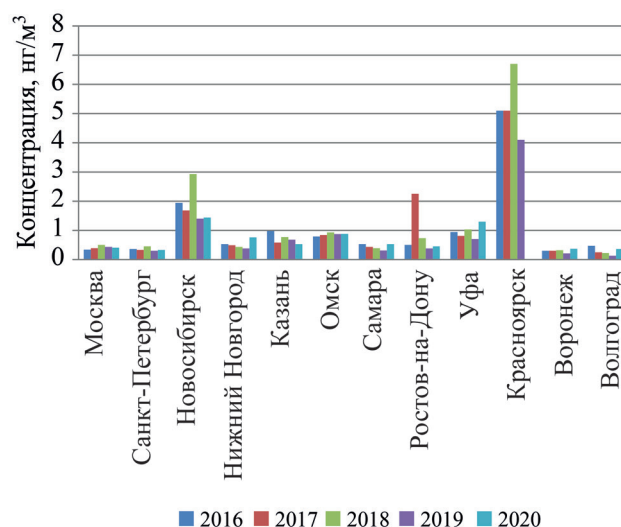


Рис.3. Среднегодовое содержание бенз(а)пирена в атмосферном воздухе 12 городов-миллионников России с 2016 по 2020 гг.

за период наблюдения 2016–2020 гг. приведены в табл. 2. По результатам обследования выявлен неоднородный характер содержания бенз(а)пирена в атмосферном воздухе городов-миллионников России, как по сезонному изменению, так и местам отбора. Коэффициенты вариации также свидетельствуют о сильной изменчивости и значительном разбросе концентраций БаП в воздухе ПНЗ обследуемых городов для каждого месяца наблюдения.

За период наблюдения с 2016 по 2020 гг. среднемесячное содержание БаП не превышало ПДК в городах Волгограде, Воронеже, Санкт-Петербурге, Москве. “Повышенное” (от 1 до 5 ПДК) загрязнение отмечено в городах Новосибирске, Омске, Казани, Уфе и Ростове-на-Дону, в основном, в зимний сезон. “Высокое” и “очень высокое” загрязнение выявлено только для г. Красноярска. Показано, что среднемесячное содержание БаП в воздухе городов европейской части страны было значительно ниже, чем в г. Красноярске и г. Новосибирске для всех сезонов года.

Значимым фактором, определяющим формирование концентраций БаП в атмосферном воздухе городов-миллионников, является сезонная изменчивость с максимумом в зимнее время и минимумом в летний сезон (табл. 2–3). Следует отметить, что сезонное изменение содержания бенз(а)пирена в воздухе г. Воронежа практически не прослеживается. Это может быть связано, как с меньшей

Таблица 2. Среднемесячное содержание бенз(а)пирена в атмосферном воздухе городов-миллионников за 5 лет с 2016 по 2020 гг.

Город	Средняя концентрация бен(а)пирена в атмосферном воздухе, нг/м ³ ; в скобках коэффициент вариации в %											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
МОС	0.5(66)	0.5(80)	0.4(61)	0.4(92)	0.2(105)	0.2(90)	0.2(97)	0.3(83)	0.4(77)	0.4(79)	0.5(66)	1.0(70)
С-П	0.7(91)	0.4(82)	0.4(87)	0.3(113)	0.24(96)	0.13(62)	0.2(80)	0.2(100)	0.2(90)	0.6(88)	0.3(107)	0.4(92)
НСБ	4.0(94)	4.6(95)	1.5(76)	0.8(64)	1.6(101)	0.55(80)	0.5(76)	0.5(64)	1.1(64)	1.1(77)	2.3(77)	4.1(103)
НН	0.55(64)	0.7(73)	0.4(75)	0.7(100)	0.3(60)	0.4(65)	0.2(80)	0.3(50)	0.35(94)	0.5(62)	0.7(104)	0.9(96)
КАЗ	1.4(119)	1.6(86)	1.0(71)	0.5(70)	0.34(73)	0.3(87)	0.3(143)	0.6(83)	0.5(64)	0.5(182)	0.65(69)	0.9(68)
ОМ	1.8(73)	1.4(66)	0.8(55)	0.4(66)	0.4(45)	0.25(60)	0.2(100)	0.35(66)	0.5(54)	0.8(67)	1.3(71)	2.7(87)
САМ	0.5(60)	0.4(60)	0.6(138)	0.4(101)	0.3(57)	0.2(70)	0.2(75)	0.35(106)	0.3(80)	0.4(92)	0.5(56)	1.1(84)
Р-Д	1.1(78)	1.0(49)	1.2(161)	0.6(68)	0.3(62)	0.3(90)	0.2(70)	0.4(52)	0.4(51)	0.9(132)	1.1(122)	1.5(37)
УФ	1.4 (63)	1.1(56)	0.7(73)	0.6(68)	1.0(92)	0.45(204)	0.3(71)	0.6(70)	0.8(66)	0.8(60)	1.2(54)	2.2(61)
КРАС	15.7(44)	13.6(40)	4.3(59)	2.1(69)	1.8(103)	0.8(39)	1.1(59)	1.0(50)	1.9(38)	3.5(62)	6.0(37)	11.3(61)
В-Ж	0.2(305)	0.3(47)	0.3(100)	0.16(75)	0.25(64)	0.14(100)	0.27(91)	0.35(94)	0.3(53)	0.36(83)	0.66(65)	0.3(77)
ВОЛГ	0.3(97)	0.4(72)	0.24(97)	0.24(67)	0.2(100)	0.2(90)	0.12(100)	0.3(243)	0.1(70)	0.3(91)	0.3(70)	0.6(106)

Таблица 3. Максимальное среднемесячное содержание бенз(а)пирена в атмосферном воздухе городов-миллионников за 5 лет с 2016 по 2020 гг.

Город	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Москва	1.2	1.4	1.1	1.6	0.6	0.8	0.8	1.1	1.4	1.5	1.6	2.7
Санкт-Петербург	2.4	1.8	1.2	2.0	1.1	0.4	0.6	0.8	0.8	2.2	1.3	1.5
Новосибирск	16.8	20.8	5.1	2.2	5.9	1.9	1.4	1.3	4.4	3.7	9.6	19.6
Нижний Новгород	1.3	1.9	1.2	2.1	0.7	1.1	0.6	0.5	1.1	1.0	3.0	3.2
Казань	6.1	5.4	2.8	1.4	1.0	1.1	1.9	2.1	1.4	4.2	1.6	2.7
Омск	7.0	3.4	2.2	1.0	0.7	0.7	0.8	1.2	1.2	2.2	3.6	9.7
Самара	1.0	0.8	2.6	1.4	0.7	0.5	0.5	1.5	0.9	0.8	0.9	3.5
Ростов-на-Дону	2.9	1.6	6.3	1.7	0.5	1.0	0.4	0.8	0.7	4.4	5.0	1.7
Уфа	4.4	2.4	2.0	1.5	3.0	1.0	0.7	1.7	1.8	2.1	2.7	5.6
Красноярск	40.6	26.3	10.9	6.2	5.5	1.5	2.6	2.5	3.9	8.1	11.5	30.6
Воронеж	0.8	0.6	0.9	0.5	0.6	0.6	0.9	1.3	0.6	0.9	1.8	0.9
Волгоград	0.8	1.1	0.8	0.7	0.7	0.5	0.4	2.9	0.2	0.9	0.7	2.5

разницей температур между зимним и летним сезоном, меньшего влияния объектов угольной теплоэнергетики, так и лучшим переносом атмосферного воздуха в течении года по сравнению с другими городами.

Максимальное среднемесячное содержание бенз(а)пирена в атмосферном воздухе городов-миллионников, превышающее “высокий” и “очень высокий” уровень загрязнения, зафиксировано (табл. 3) в г. Красноярске (с октября по май), в г. Новосибирске (с ноября по март), г. Омске

(декабрь, январь), г. Казани (январь, февраль), г. Ростове-на-Дону (март, ноябрь) и г. Уфе (декабрь). Во всех остальных городах максимальное содержание БаП имело “низкий” или “повышенный” уровень загрязнения.

Из рис. 4. видно, что для городов-миллионников Сибирского федерального округа показатель содержания БаП в зимний и летний период (зима/лето) составляет > 5 , что, вероятно, говорит об активном использовании угля в качестве основного топлива для объектов теплоэнергетики [7].

В системе контроля окружающей среды сравнение наборов данных содержания загрязняющих веществ в объектах среды имеет актуальное значение. Для сравнения сезонной изменчивости содержания БаП в атмосферном воздухе городов-миллионников использовали коэффициент расхождения (дивергенции) [12]. Коэффициент расхождения (Kp) является показателем степени различия двух наборов данных, состоящих из одинакового числа компонентов. Kp рассчитывали для двух разных случаев (табл. 4 и 5) следующим образом:

$$Kp = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{x_{i1} + x_{i2}} \right)^2},$$

где x_{i1} и x_{i2} представляют среднюю концентрацию компонента i (БаП) в местах отбора проб (1 и 2 представляют пару городов), а n – количество значений среднего содержания БаП в разные месяцы года (табл. 4). В случае табл. 5, x_{i1} и x_{i2} представляют среднюю концентрацию БаП в местах отбора проб (1 и 2 представляют пару месяцев года), а n – количество значений среднего содержания БаП в разных городах.

Коэффициент расхождения ограничен значениями от 0 до 1, если значение Kp стремится к нулю, то это указывает на то, что изменение содержания БаП в двух городах по месяцам или в паре разных месяцев по городам аналогично, а коэффициент расхождения, который приближается к единице, указывает, что профили значительно различаются.

Значения Kp сезонного изменения содержания БаП для контролируемых городов приведены в табл. 4. Рассчитанные значения Kp были низкими (менее 0.2; выделено жирным цветом) для нескольких пар городов, что указывает на близость сезонного хода содержания бенз(а)пирена в воздухе.

Анализ результатов показал наличие нескольких кластеров по сходству сезонного изменения содержания БаП, таких как кластер 1 (города Москва, Нижний Новгород, Самара) и кластер 2 (города Казань, Омск, Ростов-на-Дону). Выявлено, что г. Санкт-Петербург близок к кластеру 1 и г. Уфа к кластеру 2. Наиболее сильное различие коэффициентов расхождения по сравнению с другими городами наблюдалось для г. Красноярска.

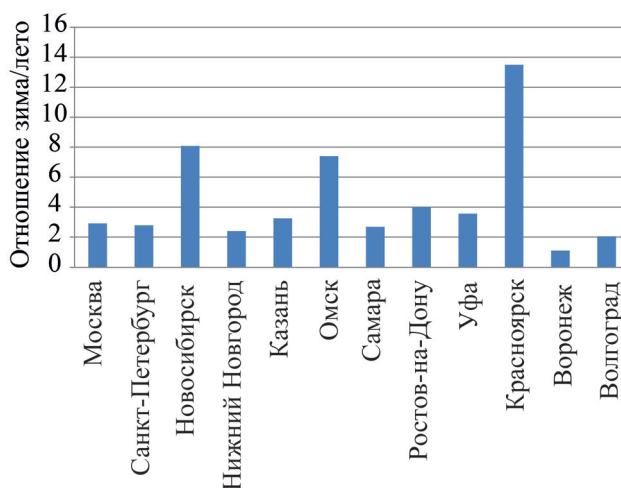


Рис. 4. Среднее значение соотношения (зима/лето) концентраций бенз(а)пирена в атмосферном воздухе 12 городов-миллионников России с 2016 по 2020 гг.

Значения Kp средних концентраций БаП в воздухе для разных месяцев в городах-миллионниках представлены в табл. 5. Полученные значения Kp были низкими (менее 0.2; выделено жирным цветом) для следующих пар месяцев (январь-февраль, июнь-июль, май-сентябрь, март-октябрь), которые являются близкими по метеорологическим условиям. Сильное расхождение изменения содержания БаП в обследуемых городах наблюдалось для зимнего сезона (декабрь, январь) по сравнению с летним сезоном (июнь, июль). Следует отметить, что, несмотря на сильные различия коэффициентов расхождения в данном анализе, расчет коэффициентов корреляции Пирсона (ККП) показал для всех пар месяцев высокие значения (более 0.8) между парами месяцев (рис. 5).

Причиной существенных различий между содержанием бенз(а)пирена в атмосферном воздухе городов-миллионников, связанных с пространственно-временной неоднородностью, по-видимому, в том, что города Сибирского федерального округа расположены в зоне высокого потенциала загрязнения атмосферы. Сжигание угля (угольные ТЭЦ, котельные, домовые печи, предприятия алюминиевой промышленности) и неблагоприятные метеорологические условия (высокая повторяемость застойных ситуаций, слабых ветров, приземных инверсий, низких температур и солнечной активности) приводят к накоплению бенз(а)пирена в приземном слое атмосферного воздуха.

Таблица 4. Коэффициенты расхождения сезонного изменения содержания БaП в атмосферном воздухе для городов-миллионников за период наблюдений 2016–2020 гг.

Города	МОС	С-П	НСБ	НН	КАЗ	ОМ	САМ	Р-Д	УФ	КРАС	В-Ж	ВОЛГ
МОС	0											
С-П	0.21	0										
НСБ	0.58	0.64	0									
НН	0.16	0.28	0.52	0								
КАЗ	0.29	0.37	0.42	0.25	0							
ОМ	0.33	0.41	0.37	0.30	0.22	0						
САМ	0.10	0.22	0.56	0.17	0.28	0.32	0					
Р-Д	0.28	0.37	0.42	0.23	0.18	0.16	0.27	0				
УФ	0.38	0.47	0.31	0.32	0.25	0.21	0.37	0.23	0			
КРАС	0.77	0.81	0.42	0.73	0.67	0.65	0.76	0.67	0.60	0		
В-Ж	0.27	0.26	0.65	0.33	0.42	0.46	0.27	0.44	0.51	0.80	0	
ВОЛГ	0.25	0.23	0.69	0.32	0.44	0.48	0.26	0.45	0.54	0.83	0.26	0

Таблица 5. Коэффициенты расхождения среднемесячных концентраций БaП в атмосферном воздухе городов-миллионников в разное время года за период наблюдений 2016–2020 гг.

Месяцы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
I	0											
II	0.13	0										
III	0.29	0.27	0									
IV	0.42	0.40	0.25	0								
V	0.46	0.45	0.32	0.24	0							
VI	0.57	0.55	0.45	0.28	0.26	0						
VII	0.61	0.59	0.47	0.35	0.28	0.19	0					
VIII	0.49	0.46	0.33	0.22	0.23	0.22	0.25	0				
IX	0.46	0.43	0.29	0.21	0.17	0.29	0.29	0.22	0			
X	0.33	0.32	0.15	0.22	0.29	0.41	0.44	0.30	0.27	0		
XI	0.27	0.23	0.21	0.34	0.38	0.51	0.54	0.41	0.35	0.22	0	
XII	0.24	0.25	0.36	0.48	0.53	0.64	0.67	0.55	0.52	0.40	0.28	0

ВЫВОДЫ

(а) Проведен отбор проб атмосферного воздуха на фильтры АФА-ВП-20 с 2016 по 2020 гг. на 66 государственных постах наблюдений в 12 городах-миллионниках Российской Федерации и осуществлен количественный анализ бенз(а)пирена методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием;

(б) Выявлено ежегодное превышение гигиенического норматива в атмосферном воздухе среднегодовых концентраций бенз(а)пирена

в г. Новосибирске (1.4–2.9 ПДК) и г. Красноярске (4.1–6.7 ПДК) за период наблюдения с 2016 по 2020 гг. “Высокое” (5–10 ПДК) и “очень высокое” (более 10 ПДК) загрязнение бенз(а)пиреном атмосферного воздуха отмечено в г. Красноярске в зимний сезон (с ноября по февраль). В контролируемых городах-миллионниках за период с 2016 по 2020 гг. наблюдаются разнонаправленные тренды изменения среднегодовых уровней загрязнения атмосферного воздуха бенз(а)пиреном;

(в) На основании анализа рядов наблюдений показана сезонная изменчивость содержания бенз(а)пирена в атмосферном воздухе мегаполисов с максимальными концентрациями в зимнее время и минимальными в летнее время. За период наблюдения с 2016 по 2020 гг. среднемесячное содержание БаП не превышало ПДК в городах Волгограде, Воронеже, Санкт-Петербурге, Москве и Нижнем Новгороде. “Повышенное” (от 1 до 5 ПДК) загрязнение наблюдалось в городах Новосибирске, Омске, Казани, Уфе, Ростове-на-Дону и Самаре, в основном, в зимние месяцы года. Выявлено, что для всех сезонов года среднемесячное содержание бенз(а)пирена в воздухе городов Красноярска и Новосибирска было значительно выше, чем в городах европейской части страны;

(г) Для городов-миллионников Сибирского федерального округа (Красноярска, Новосибирска и Омска) показатель отношения концентраций БаП в воздухе в зимний и летний сезон (маркер сжигания угля), по сравнению с другими обследуемыми городами, составил более пяти.

(д) Проведено сравнение сезонной изменчивости содержания бенз(а)пирена с помощью коэффициентов расхождения (Kp). Анализ сезонного хода показал сильное различие коэффициентов расхождения содержания БаП в атмосферном воздухе г. Красноярска по отношению ко всем другим городам и зимнего периода (декабрь, январь) для всех мегаполисов по сравнению с летними месяцами (июнь, июль).

(е) Оценка современного состояния концентраций бенз(а)пирена в атмосферном воздухе контролируемых городов-миллионников показала, что содержание его представляет более высокую опасность для городов азиатской части страны.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, U.S. Department of Health and Human Services, 1995, 457 p.
2. Khalikov, I.S., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, no.13, p. 2871.
3. Ануфриева, А.Ф., Загайнова, М.С., Ивлева, Т.П., Любушкина, Т.М., Смирнова, И.В., *Ежегодник состояния загрязнения атмосферы в городах на*

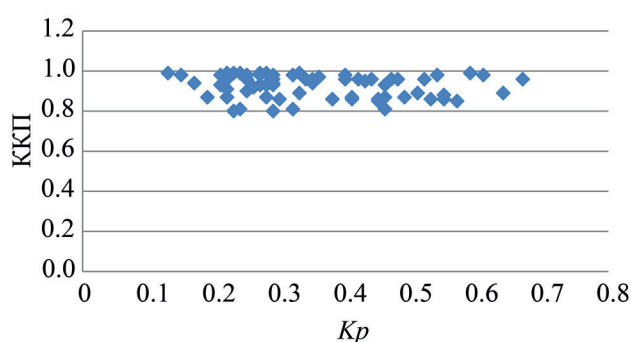


Рис. 5. Зависимость коэффициентов расхождения и корреляции Пирсона среднего содержания БаП в городах для каждой пары месяцев за период наблюдений с 2016 по 2020 гг.

территории России за 2016 г., ФГБУ “Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова”, Санкт-Петербург, 2017, 228 с.

4. ГН 2.1.6.1338-03. “Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест”, Москва, 2003.
5. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 8 июля 2015 года N 1316-р “Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды”.
6. IARC (International agency for Research on Cancer). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposure*, Lyon, France, 2010, vol. 92, 853 p.
7. Korunov, A.O., Khalikov, I.S., Surnin, V.A., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, no. 13, p. 2670.
8. Korunov, A.O., Khalikov, I.S., Surnin, V.A., Zapevalov, M.A., Bulgakov, V.G., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, no. 13, p. 2563.
9. РД 52.04.186-89. *Руководство по контролю загрязнения атмосферы*, Москва, 1989, 615 с.
10. Khalikov, I.S., Korunov, A.O., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2019, vol. 89, no. 13, p. 2821.
11. WHO. *Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publication*, Regional Office for Europe, Copenhagen, European Series N 23, 1987.
12. Wongphatarakul, V., Friedlander, S.K., Pinto, J.P., *Environ. Sci. Technol.*, 1998, vol. 32, no. 24, p. 3926.

Features of Changing Content of Benzo(a)pyrene in Atmospheric Air of 12 Megapolis of Russia

I. S. Khalikov* and A. O. Korunov

Research and Production Association “Typhoon”, Obninsk, 249038 Russia

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

Abstract—The results of the analysis of atmospheric air samples for the content of benzo(a)pyrene in 12 megapolis of the Russian Federation on the state observation network using the method of high-performance liquid chromatography with fluorometric detection are presented. A comparative analysis of air pollution by benzo(a)pyrene is carried out and trends of annual and seasonal changes in these cities are considered. The average monthly content of benzo(a)pyrene over the observation period from 2016 to 2020 did not exceed the MPC in the cities of the European part of the country – Volgograd, Voronezh, St. Petersburg, Moscow, and Nizhny Novgorod. “Increased” (from 1 to 5 MPC) pollution, mostly in the winter season, was noted in the cities of Novosibirsk, Omsk, Kazan, Ufa and Rostov-on-Don and Samara. “High” and “very high” pollution was revealed only for the city of Krasnoyarsk. The average annual concentrations of benzo(a)pyrene, averaged over all city posts, exceeded the hygienic standard in all years of observation in the atmospheric air of two controlled cities – Novosibirsk (1.4–2.9 MPC) and Krasnoyarsk (4.1–6.7 MPC). Seasonal variability with a maximum in winter and a minimum in summer is typical for all cities with a population of over one million, with the exception of Voronezh. For the city of Krasnoyarsk in relation to other surveyed cities, the strongest difference in the seasonal variation in the content of benzo(a)pyrene in the air was shown using the coefficients of divergence.

Keywords: benzo(a)pyrene, atmospheric air, monitoring, megapolis, HPLC