

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: 199178 Санкт-Петербург, Малый пр. В.О.. 58, лит. И  
+7(921)4021128



# ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Биотестирование в системе  
экологического мониторинга

Каталитическое озонирование  
водного раствора парацетамола

Исследование токсичности  
синтетического моющего средства

ТЕЗА  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

# Экологическая химия

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

## Редакционная коллегия

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

## Редакционный совет

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

## Тематика журнала

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

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

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

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

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

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Загрязнение металлоорганическими компонентами нефти и нефтепродуктов экосистем пресноводных водоёмов на примере Ладожского озера <i>С. Г. Ивахнюк</i>	1
Оценка содержания мышьяка в элементах техногенной экосистемы золоторудного месторождения <i>Л. М. Павлова, Л. П. Шумилова, В. И. Радомская, Т. В. Кезина</i>	10
Биотестирование в системе экологического мониторинга: оценка безопасности производных канифоли <i>О. Б. Иванченко, Л. М. Попова, А. М. Никитина, А. С. Цырульникова, С. В. Вершилов</i>	25
Каталитическое озонирование водного раствора парацетамола <i>Н. А. Иванцова, П. Р. Каратаева</i>	34
Оценка родниковых вод Брянской области по данным эколого-химического и фитотоксикологического анализов <i>О. А. Соболева, Л. Н. Анищенко</i>	40
Исследование токсичности синтетического моющего средства при воздействии на культурные растения в одном биотесте <i>В. А. Поклонов, В. В. Глебов, С. А. Остроумов, Д. А. Аскарлова, В. В. Ерофеева, Е. В. Аникина</i>	46
Развитие копепод в рыбоводном пруду при высокой степени органической нагрузки <i>Т. Н. Герасимова, А. П. Садчиков</i>	53



*Экологическая химия 2022, 31(1); 1–9.*

## **ЗАГРЯЗНЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ КОМПОНЕНТАМИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ЭКОСИСТЕМ ПРЕСНОВОДНЫХ ВОДОЁМОВ НА ПРИМЕРЕ ЛАДОЖСКОГО ОЗЕРА**

**С. Г. Ивахнюк<sup>а,б\*</sup>**

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>б</sup> Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России,  
Московский пр. 149, Санкт-Петербург, 196105 Россия

\*e-mail: [sgi78@mail.ru](mailto:sgi78@mail.ru)

Поступило в редакцию 1 ноября 2021 г.

Установлены пределы колебаний и средние концентрации тяжелых металлов в воде некоторых притоков Ладожского озера, содержание тяжелых металлов в воде ряда участков его северной и южной зон. Осуществлена количественная оценка нахождения тяжёлых металлов в органах и тканях основных промысловых рыб Ладожского озера, а также в локализованных в их жабрах массовых эктопаразитах. Оценены результаты патологоанатомических исследований наружных покровов, жабр и внутренних органов ладожских рыб.

**Ключевые слова:** тяжёлые металлы, токсичные металлы, нефтепродукты, Ладожское озеро, загрязнение, экологический контроль

### **ВВЕДЕНИЕ**

Северная часть акватории Ладожского озера с декабря 2017 г. официально получила статус особо охраняемой природной территории – национальный парк “Ладожские шхеры”. Несмотря на это, акватория озера до настоящего времени подвержена сильному антропогенному воздействию.

Попадание нефти, нефтепродуктов и сточных вод, а также токсикантов аэрогенным путем, сбросов промышленных предприятий – вот неполный список путей поступления поллютантов в гидросферу. В результате запускаются цепочки сложных трансформационных, в ряде случаев обратимых, процессов, оказывающих значительное влияние

на содержание металлоорганических соединений и тяжелых металлов как непосредственно в воде, так и в биоте [1].

Как показали исследования, р. Волхов загрязняется нефтепродуктами из различных источников г. Кириши, г. В. Новгорода, г. Волхов с выносом их в Ладожское озеро [2]. Нефть и нефтепродукты имеют свойство накапливаться в донных отложениях и оказывать высокотоксичное воздействие на ихтиофауну в раннем онтогенезе. Особенно сильное воздействие нефть и нефтепродукты, как источники металлоорганических соединений, оказывают на бентосные организмы, а при залповом поступлении на выращиваемых промышленными способами рыб.

В XX–XXI вв. изучение распространения тяжелых металлов в воде, донных отложениях и рыбах (преимущественно основных промысловых) осуществляется как во времени, так и в пространстве разнотипных пресноводных водоемов Европейской России, где наблюдается весьма интенсивное техногенное воздействие на их гидрэкосистемы.

Проблема повышенного содержания тяжелых металлов (ТМ) в абиотических и биотических компонентах поверхностных вод связана с загрязнением ими водоемов различных типов и населяющих их многочисленных групп гидробионтов. В этом общем плане весьма актуально освещение комплекса вопросов, связанных с особенностями распространения и накопления ТМ в воде и донных отложениях разнотипных пресноводных водоемов, а также характера кумуляции и трансформации в организме рыб различных экологических групп.

К настоящему времени по вопросам, касающимся загрязнения водоемов, в том числе и металлами, опубликовано достаточно большое количество научных статей и монографий, и, как правило, в большинстве случаев они посвящены выяснению уровня загрязненности ими отдельных компонентов абиотической среды, или групп (отдельных видов) беспозвоночных, а также рыб и их внутренних органов и тканей, миграции этих поллютантов по пищевым цепям большей частью в каком-либо водоеме, или их группе (реже — отдельного региона) и др. Имеется также ряд обзорных работ, посвященных изучению группы токсиантов или какого-либо одного из них (например, ртути), их модификации в водных компонентах (например, растения, моллюски и др.) водоема, трансформации различных форм в зависимости от ряда факторов внешней среды и организма животных, а также патогенном воздействии на беспозвоночных, рыб, человека и многие другие.

В данной статье приводятся данные, позволяющие получить достаточно полное представление об уровне загрязненности тяжелыми металлами основных звеньев биоты Ладожского озера, а также воды этого водоёма и наиболее крупных его притоков. Аналитические исследования проводи-

лись в аттестованной испытательной лаборатории методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии по утвержденным методикам.

Ладожское озеро – крупнейшее среди Великих озер Европы. Это пресноводный глубоководный холодноводный олиготрофный водоем, включающий бассейны трех крупных озер – Онежского (сток через р. Свирь), Ильмень (сток через р. Волхов), Салма (сток через реки Вуокса и Бурная) и водосборы еще 50000 озер меньшей площади и 3500 рек. Вся водная масса огромного водосборного бассейна – более 50 тыс. га Ладожского озера (908 км<sup>3</sup>) сбрасывается в Финский залив Балтийского моря через единственную р. Неву.

Начиная с 50-х годов XX века в период интенсивного развития в бассейне Ладожского озера многочисленных отраслей промышленности, сельского хозяйства, озерно-речного пассажирского и грузового судоходства, антропогенное воздействие на его экосистему стало постепенно возрастать. В результате, в силу своего экономико-географического положения этот водоем оказался в центре огромного индустриального региона Северо-Запада России. С конца 90-х годов прошлого века в бассейне Ладоги функционируют около 600 разнопрофильных промышленных предприятий, ежегодно сбрасывающих в озеро и его бассейн примерно 400 млн. м<sup>3</sup> вредных отходов, из которых почти половина (около 170 млн. м<sup>3</sup>) сбрасывается без предварительной очистки [3].

Со сточными водами различных источников, расположенных в Карелии, Ленинградской и Новгородской областях, в Ладогу поступают сотни ядовитых веществ. Среди них обнаружены фенолы, кислоты, тяжелые металлы, нефть, нефтепродукты, формальдегиды, синтетические поверхностно-активные вещества, хлориды, сульфаты, ряд канцерогенов и многие другие. Вредные вещества накапливаются в водоеме в огромных количествах (т/год): сульфаты – 83199.0; хлориды – 39821.0; взвешенные вещества – 38071.4; нефтепродукты – 806.8; Fe – 208.8; Zn – 610.3; Cu – до 320.0; Pb – до 300.0 [4].

Помимо этого, в бассейн Ладожского озера ежедневно проникают сточные воды многих

**Таблица 1.** Предел колебаний и средние концентрации тяжелых металлов, мкг/л, в воде некоторых притоков Ладожского озера

Река	Fe	Al	Mn	Cu	Co	Pb
Бурная	90–550 <sup>a</sup>	80–290	10–30	1.5–13.0	1.0–4.4	1.0–9.8
	300	130	19	5.1	1.9	2.7
Свирь	260–2630	50–630	10–130	1.0–10.4	1.0–5.0	0.8–11.0
	820	240	59	4.7	3.0	3.2
Волхов	620–2460	220–900	38–200	3.0–11.5	2.0–16.8	1.7–8.0
	1425	395	117	6.8	6.9	4.7
Сясь	800–3200	200–600	32–210	3.5–22.5	3.5–19.0	1.6–8.0
	1550	405	114	8.9	8.7	3.9
Паша	900–4200	80–750	55–880	1.0–12.0	2.2–14.0	1.3–22.5
	1850	—	181	4.5	6.2	5.5
Оять	700–4500	120–1190	32–690	1.0–12.0	1.4–11.2	1.5–17.0
	1800	305	164	4.5	5.8	4.7
Олонка	540–3200	40–900	46–800	0.5–18.0	1.0–7.5	1.0–7.5
	1700	345	170	4.9	3.5	3.1

<sup>a</sup> Над чертой – колебания концентраций, под чертой – средние величины.

животноводческих комплексов и птицефабрик (р.р. Воронежка, Морье, Назия, Волхов), торфо-предприятий (р. Кабона), смывы с сельхозугодий, а также вредные стоки хозяйственных и других более мелких предприятий.

На водоемы бассейна существенное влияние оказывают выбросы в атмосферу многочисленных токсикантов в составе пыли, дыма, копоти, сажи и выпадение кислотных дождей. В целом, в бассейн Ладожского озера из различных источников до недавнего времени ежесуточно проникал огромный объем сточных вод и токсикантов. Хотя для их очистки некоторые предприятия применяют специальные установки, они в большинстве случаев не дают ожидаемого эффекта, поскольку сбрасываемые ими “очищенные” воды требуют дополнительного разбавления чистой водой до уровня предельно допустимой концентрации (ПДК) в десятки и тысячи раз.

Многолетнее воздействие столь мощного антропогенного фактора не могло не отразиться на состоянии различных компонентов экосистемы водоема. Как видно из табл. 1, с водой наиболее крупных его притоков в водоем поступает различные токсиканты, концентрации некоторых из них – Fe, Cu, Mn, в ряде случаев, Al – превышает ПДК для воды (например, Волховская и Свирская губы).

Пространственное распространение Cu, Zn, Pb, Cr в озере колеблется в значительных пределах. Повышенное содержание их выявлено в прибрежных водах, в шхерах с закрытыми или полуоткрытыми заливами, где водообмен достаточно затруднен, имеет место увеличение количества элементов в воде, а также грунтах и водных организмах. Наиболее высокими концентрациями их характеризуются воды заливов Импилахти, Хинденселькя, Акимварского, Сортавальского, в которые поступают сточные воды разнопрофильных антропогенных источников.

В целом, в воде северной и южной части Ладожского озера выявлен широкий набор металлов, но их содержание, в большинстве случаев, сравнительно невысокое (табл. 2).

Исключение составляет железо – диапазон его колебаний на севере от 0.15 до 1.41 мг/л, что намного превышает ПДК для воды (0.1 мг/л). В Волховской губе концентрация ТМ и особенно Zn, Cu и Ni превышает таковую на севере, что обусловлено поступлением огромного количества токсикантов со сточными водами промышленных предприятий, расположенных в береговой зоне этого залива и в нижнем течении р. Волхов.

Интерес представляют сведения о распределении микроэлементов в толще воды. Так, Fe в мак-

**Таблица 2.** Содержание тяжелых металлов (мг/л) в воде ряда участков Ладожского озера

Зоны озера	Zn	Cu	Fe	Ni	Cd	Cr	Pb	Hg
Северная зона	0.01–0.03	0.01	0.15–1.41	0.001–0.005	–	0.01–0.1	0.006–0.009	0.001–0.0001
Южная зона:								
Волховская губа	0.03	0.019	0.047	0.017	0.002	0.018	–	–
Приустьевое пространство р. Волхов	0.40	0.023	0.087	0.031	0.002	0.008	–	–

**Таблица 3.** Содержание тяжелых металлов (мг/кг) у сига в различных зонах Ладожского озера

Органы, ткани	Zn	Cu	Cd	Pb	Fe	Hg	Ni	Cr
Бухта Владимирская								
Мышцы	31.9	3.55	0.10	0.98	–	0.099	0.60	–
Печень	85.7	10.97	0.97	0.19	–	–	0.44	–
Жабры	58.1	3.78	0.11	1.01	–	0.099	0.46	–
Чешуя	209.1	38.01	0.22	1.12	154.1	–	1.21	–
Волховская губа								
Мышцы	44.9	3.96	0.12	0.69	–	–	–	0.21
Печень	69.1	4.41	0.12	0.47	–	–	–	–
Жабры	81.6	5.13	0.12	0.46	–	–	–	–
Чешуя	131.3	5.07	0.13	0.51	290.0	–	–	–
Банка Северная Головешка								
Мышцы	26.6	4.56	0.12	0.25	–	–	–	0.03
Печень	31.4	5.1	0.13	0.33	–	–	–	0.09
Жабры	29.2	4.02	0.11	0.27	–	–	–	–
Чешуя	45.2	4.62	0.13	0.39	98.2	–	–	–

симальных количествах в июне-июле концентрируется на глубине 5–10 м, затем наступает обогащение придонных слоев воды. Сходный характер вертикального распределения в водной толще отмечен для Mn и Al, а содержание Cu в придонных горизонтах постоянно более чем в 3 раза выше, по сравнению с поверхностными. В конечном итоге эти факторы ускоряют накопление их в грунте.

В свою очередь валовые концентрации ТМ в донных осадках Ладожского озера по большей части превышают региональный фон. В северной части Ладоги концентрации тяжелых металлов выше, чем в южной. Наибольшие содержания были отмечены в центральной части озера [5].

Планктонные и бентосные гидробионты благодаря постоянному тесному пространственному контакту с водной средой, а также особенностям, связанным с уровнем их организации, типом пита-

ния, продолжительностью жизни, экологическими характеристиками, являются активными накопителями токсикантов и поэтому постоянно участвуют в биотическом круговороте микроэлементов в водных экосистемах. Растворенные в воде формы сорбируются на поверхности тел живых организмов, и в дальнейшем они могут быть непосредственно включены в процессы обмена благодаря активному переносу внутрь клеток. К этим механизмам добавляется и распределение их по цепям питания и накопление в различных водных компонентах.

С зообентосными и зоопланктонными организмами, как кормовыми компонентами рыб ТМ, постоянно проникают в их организм – следующее звено пищевой цепи, помимо этого загрязнение рыб металлами происходит непосредственно из воды через жабры, поверхность тела и кишечник. Следует учитывать, что гидробионты, в том числе

**Таблица 4.** Содержание тяжелых металлов (мг/кг) у судака в различных зонах Ладожского озера

Органы, ткани	Zn	Cu	Cd	Pb	Fe	Cr
Бухта Владимирская						
Мышцы	28.8	4.80	0.20	1.01	–	–
Печень	57.9	5.64	0.20	2.00	–	–
Жабры	57.4	6.11	0.14	1.01	–	–
Чешуя	154.9	5.87	0.24	2.0	167.6	–
Волховская губа						
Мышцы	30.73	4.14	0.12	0.55	–	–
Печень	60.0	6.0	0.12	0.46	–	–
Жабры	48.8	3.69	0.12	0.58	–	–
Чешуя	100.0	5.19	0.13	0.64	112.4	0.03

**Таблица 5.** Содержание тяжелых металлов (мг/кг) у леща в Волховской губе Ладожского озера

Органы, ткани	Zn	Cu	Cd	Pb	Fe	Cr
Мышцы	30.5	8.04	0.11	0.55	–	5.76
Печень	–	–	0.10	0.50	–	10.50
Жабры	42.5	8.03	0.14	0.52	–	10.36
Чешуя	54.0	4.83	0.14	0.62	127.2	8.35

и рыбы, обладают высокой способностью кумулировать микроэлементы. Эти обстоятельства вызывают необходимость определения уровня загрязнения ими наиболее ценных промысловых рыб Ладожского озера, имеющих важное значение для питания местного населения. С этой целью из разных участков водоема были подвергнуты анализу сиг, судак, лещ, ряпушка, налим, щука. В летне-осенний период сига исследованы в Волховской губе и бухте Владимирской, весьма загрязненных зон водоема, и в районе банки Северная Головешка, расположенной на некотором удалении от воздействия токсичных сбросов антропогенного происхождения (табл. 3).

При анализе данных табл. 3 можно отметить, что в различных участках Ладоги в чешуе сига регистрируется достаточно высокая концентрация железа – от 98.2 до 290 мг/кг. Среди других элементов обращает внимание повышенное содержание в чешуе Zn, Cu, Pb и Ni. Кроме чешуи, у сига довольно сильно загрязнены жабры, мышцы, печень.

При сравнении уровня накопления этих токсикантов в различных зонах водоема весьма четко прослеживается более тяжелое состояние рыб

в Волховской губе и, особенно во Владимирской бухте. Напротив, в зоне банки Северная Головешка загрязнение организма сига оказалось более низким.

Исследование судака с целью определения металлов осуществлено в бухте Владимирской и Волховской губе (табл. 4). В чешуе судака, как и сига, наибольшее накопление Fe происходит в бухте Владимирской – 167.6 мг/кг, а в Волховской губе этот процесс протекает более медленно. Кроме железа, в чешуе судака северного участка Ладоги выявлен высокий уровень содержания цинка – 154.9 мг/кг и отчасти свинца – до 2.0 мг/кг.

В Волховской губе в чешуе судака также высока концентрация железа и цинка, но она существенно ниже таковой в бухте Владимирской.

Накопление других токсикантов в организме судака в обоих районах водоема незначительное, за небольшим исключением.

В чешуе леща, исследованного из Волховской губы, как сига и судака, концентрация железа оказалась наиболее высокой. Это относится и к накоплению хрома. Уровень содержания других ТМ в организме леща изменяется в небольших пределах (табл. 5).

**Таблица 6.** Содержание тяжелых металлов (мг/кг) у налима в бухте Владимирской Ладожского озера

Органы, ткани	Zn	Cu	Cd	Pb
Мышцы	44.1	3.6	0.19	0.97
Печень	55.4	4.23	0.19	0.98
Жабры	51.3	4.08	0.20	1.00

**Таблица 7.** Содержание тяжелых металлов (мг/кг) в тканях карася в прудах-отстойниках

Содержание тяжелых металлов. мг/кг. в тканях карася в прудах-отстойниках					
Органы, ткани	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr
Мышцы	23.570	2.592	1.964	0.196	3.534
Печень	42.840	9.900	2.001	0.199	9.801
Чешуя	148.45	6.174	1.970	0.197	27.051

Во Владимирской бухте загрязнение налима Zn, Cd, Cu сравнительно невысокое, лишь содержание Pb, в отдельных случаях, превышало такое у леща практически вдвое (табл. 6).

Для сравнения отметим, что в чешуе карася из прудов-отстойников, расположенных в низовьях р. Волхов (зона г. Кириши), в наибольших количествах накапливается цинк – до 148.45 мг/кг (табл. 7), что оказалось намного выше по сравнению с таковым у леща и налима (Волховская губа, бухта Владимирская) и незначительно отличалось от количеств, установленных у сига и судака (Волховская губа). Кроме цинка, чешуя карася весьма интенсивно кумулирует хром – до 27.05 мг/кг, что почти в 3.5 раза превышает его содержание у леща (Волховская губа) и более чем в 900 раз у судака в этом же участке Ладоги. Содержание Pb в чешуе и других органах карася также выше почти в 2 раза, чем у других рыб из южной зоны водоема. В целом уровень загрязнения карася элементами достаточно высокий.

Накопление ртути во многих ладожских рыбах незначительно и оно оказалось ниже допустимой остаточной концентрации для этого элемента – 0.5 мг/кг.

Но все же у леща в устье р. Волхов количество токсиканта заметно выше, чем у других рыб в бухте Владимирской. Самая низкая концентрация – 0.017 мг/кг – металла установлена у ряпушки, как планктофага, что почти в 18 раз ниже таковой у леща (табл. 8).

Сравнительные материалы о количественных показателях токсикантов, загрязняющих рыб Ладоги, приведены в табл. 9.

У сига, как и других рыб, железо и цинк в основном накапливаются в чешуе; в мышцах концентрация цинка почти в 2–10 раз ниже, а железо практически не анализируется. Содержание других металлов у всех рыб характеризуется сходными показателями. Так, в чешуйном покрове рыб количество Cu, Cd и Pb выше по сравнению с мышцами, хотя абсолютные концентрации их намного ниже, чем железа и цинка. Отмечено очень низкое содержание хрома в чешуе и мышцах всех видов рыб за исключением сига в Волховской губе.

Накопление ТМ в мышцах и жабрах судака и леща в целом имеет большое сходство с таковым у сига. В Волховской губе у бентофагов (сиг) содержание железа почти в 3 раза и цинка почти в 2 раза выше, чем у судака (хищник), обитающего в толще воды. Во Владимирской бухте эти различия несколько слабее. Однако, на севере озера в чешуе сига накапливается максимальное количество цинка – 290.1 мг/кг. У леща концентрация его в мышцах и чешуйном покрове заметно ниже по сравнению с сигом и судаком, но более чем в 2 раза ниже по сравнению с сигом. В мышцах рыб этот элемент практически отсутствует. Очень редок здесь и хром. Данные табл. 9 позволяют также отметить, что в зоне банки Северная Головешка чешуя сига кумулирует значительно меньше цинка и железа по сравнению с другими зонами Ладоги, а содержание остальных токсикантов в двух южных участках различается незначительно.

В целом эти сведения показывают, что чешуйный покров рыб является существенным барьером на пути проникновения ТМ в организм рыб, хотя количественные показатели их подвержены значи-

**Таблица 8.** Содержание ртути (мг/кг) в рыбах бассейна Ладожского озера

Вид рыб	Устье р. Волхов	Бухта Владимирская
Сиг	–	0.099
Ряпушка	–	0.017
Судак	–	0.156
Щука	0.23	–
Лещ	0.30	–
Налим	–	0.12

**Таблица 9.** Сравнительные данные содержания тяжелых металлов (мг/кг) в чешуе и в мышцах

Район	Zn	Cu	Cd	Pb	Fe	Cr
Сиг						
Волховская губа	131.3/44.9 <sup>a</sup>	5.07/3.96	0.13/0.12	0.51/0.69	290.0/–	–/0.21
Владимирская бухта	290.1/31.9	38.0/3.55	0.22/0.09	1.12/0.98	154.1/–	–/–
Банка С. Головешка	45.2/26.6	4.62/4.56	0.13/0.12	0.39/0.25	98.2/–	–/0.03
Судак						
Волховская губа	71.0/23.6	5.19/4.14	0.13/0.12	0.55/0.39	112.4/–	0.03/–
Владимирская бухта	154.9/28.8	4.6/4.8	0.19/0.2	2.0/1.0	119.2/1.0	–/–
Лещ						
Волховская губа	54.0/39.5	4.83/8.04	0.14/0.11	0.4/0.34	127.2/–	0.03/0.03
р. Волхов. низовье	79.8/30.13	2.37/1.8	0.12/0.1	0.53/0.43	0.99/–	–/–

<sup>a</sup> Перед чертой – в чешуе, после черты – в мышцах.

тельным колебаниям, что зависит как от экологии рыб, общей токсикологической ситуации отдельных участков водоема, так и ряда других факторов. Таким образом, у рыб различных зон Ладожского озера выявлен широкий набор металлов (Zn, Cu, Cd, Pb, Fe, Hg, Cr и др.); концентрация некоторых из них значительно превышает допустимый уровень, что может представлять опасность для организма человека.

С годами загрязнение рыб разных экологических групп возрастает. Этот процесс обусловлен постоянной и интенсивной кумуляцией этих токсикантов донными отложениями, откуда они передаются водным беспозвоночным, с ними как кормовыми компонентами, металлы попадают в организм рыб - конечное звено цепи, где продолжается процесс их дальнейшего накопления.

Однако, в организме рыб часто встречаются ихтиопаразиты. Локализуясь в органах и тканях рыб, они для своего роста и развития используют питательные вещества своего хозяина и таким об-

разом между ними устанавливаются тесные взаимоотношения, в первую очередь обусловленные обменом веществ. Имеются сведения о сходстве состава аминокислот, например, у щуки и обитающих в ее кишечнике триенофорид [6], а также об идентичности состава ряда химических элементов гельминтов и их хозяев (преимущественно сельскохозяйственных животных).

Учитывая имеющиеся сведения о содержании тяжелых металлов в водных беспозвоночных и рыбах Ладожского озера, оз. Имандра и других водоемов и факт миграции их по трофическим цепям гидроэкосистем были исследованы ихтиопаразиты с целью выявления у них тяжелых металлов (табл. 10).

В процессе исследований установлено, что в жабрах рипуса и судака и локализующихся здесь массовых эктопаразитах выявлен один и тот же набор тяжелых металлов, хотя концентрации их в ряде случаев были достаточно различными. Так, у рипуса и судака в Волховской губе Ладожского

**Таблица 10.** Содержание тяжелых металлов (мг/г сырого веса) у ряда рыб и их паразитов

Вид рыб	Виды паразитов и их локализация	Cu	Ni	Zn	Sr	Al
Рипус	Жабры	0.0094	0.0037	1.03	0.062	0.016
	<i>Discocotyle sagittate</i>	0.015	0.0049	1.274	0.012	0.016
Судак	Жабры	0.010	0.0047	0.810	0.057	0.448
	<i>Achtheres percarum</i>	0.039	0.012	18.7	0.037	0.248
Сиг	<i>Metechinorhynchus salmonis</i>	0.015	0.0074	0.94	0.027	0.147

озера самым распространенным металлом является цинк. Его количество у паразитических рачков *Achtheres percarum* оказались более чем в 20 раза выше, чем в жабрах судака, что видимо обусловлено наличием у паразитов мощной присоски, которая глубоко внедряется в жаберную ткань хозяина, обеспечивая тем самым тесные трофические отношения между партнерами. В конечном итоге это приводит к накоплению у рачков никеля, алюминия, меди, и, особенно, цинка. Жаберный сосальщик *Discocotyle sagittata* кумулирует микроэлементы менее интенсивно по сравнению с кишечными гельминтами *Metechinorhynchus salmonis* и паразитическими рачками *A. percarum*, что находится в зависимости от их локализации и способа питания. Жаберные паразиты, обладая высокой токсикорезистентностью, весьма активно поглощают микроэлементы (Cu, Ni, Zn), в результате концентрация их в жабрах хозяина становится заметно ниже.

Одновременно при патологоанатомических исследованиях наружных покровов, жабр и внутренних органов ладожских рыб, обитающих в условиях высокого уровня загрязнения водоема, выявлены признаки токсикоза. Серьезные признаки интоксикации регистрируются практически во всех органах и тканях рыб, при этом в непосредственной близости от источников загрязнения северных и южных районов озера поражено до 80 % рыбного стада. Серьезные аномалии (изменение окраски тела, деформация плавников, позвоночника, водянка, иногда отек и атрофия печени) наблюдается у молоди рыб (иногда до 50%). Эти и другие нарушения в организме личинок и мальков представляют для них серьезную опасность.

Способность опухолеродных соединений накапливаться в рыбах и других водных организмах, используемых в пищу, повышает риск воз-

никновения опухолевых заболеваний среди населения. В этой связи тревогу вызывают сведения о том, что вблизи наиболее загрязненных участков Ладожского озера, особенно южных заливов и на севере в зонах поступления сточных вод целлюлозно-бумажного комбината – установлено широкое распространение среди местных жителей болезней, экологически связанных с водой, включая злокачественные новообразования. В целом, вследствие сильного загрязнения водных объектов, атмосферы, почв и ухудшения качества воды в системе Ладожское озеро – р. Нева – восточная часть Финского залива – происходит ухудшение здоровья населения региона – здесь уровень заболеваемости один из наиболее высоких в России, особенно за счет прироста онкологических и алергических заболеваний.

Миграция различных форм химических ингредиентов в составе организмов биосферы представляет собой весьма сложную систему множества взаимосвязанных и в разной степени замкнутых круговоротов элементов в отдельных водных экосистемах. В конечном счете внутриводные взаимосвязи сводятся к обмену элементами между организмами и окружающей средой. В целом различия в биогеохимическом круговороте микроэлементов обусловлены концентрацией их в компонентах гидроэкосистем, которые происходят в определенной экотоксикологической обстановке. При глобальном распространении антропогенного пресса и воздействий его на биоту возникают сложные проблемы изучения характера распространения, накопления, а также ответных реакций различных сообществ организмов на ухудшение условий их существования.

Тяжелые металлы, как приоритетно токсичные вещества, обладают высокой способностью активно проникать в самые разнокачественные

субстанции гидроэкосистем: они в больших количествах обнаруживаются в воде, грунтах, внутренних органах и костях рыб и их паразитах, других водных беспозвоночных, а также растениях. Количественные показатели встречаемости и накопления металлов в водах и гидробионтах Ладожского озера подвержены большим колебаниям. Степень концентрации их в органах и тканях рыб и во внешней среде обычно выше вблизи поступления в водоем сточных промышленных вод. Практически повсеместно целый ряд тяжелых металлов обнаружен в воде, донных отложениях и различных органах и тканях рыб в количествах превышающих допустимые нормативы.

Вследствие воздействия опасных токсичных веществ рыбы Ладожского озера на разных этапах онтогенеза подвергаются тяжелой интоксикации, что отражается на жизнедеятельности организма. У рыб регистрируются токсикозы разной степени тяжести, появление новообразований. При глубо-

ких поражениях жизненно важных систем организма рыб в ряде случаев наступает их гибель.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гребцов, М.Р., *Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии*, № 4, 2013, с. 65.
2. Гребцов, М.Р., Стекольников, А.А., *Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии*. 2013, № 3, с. 42.
3. Экологические проблемы Северо-Запада России и пути их решения. Под ред. Фролова А.К., СПб.: Изд-во Виктория спец. лит-ра, 1997, 528 С.
4. Рыжков, Л.П., Озера бассейна северной Ладоги. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 1999, 204 С.
5. Билая, Н.А., Зарипова, К.М., Гузева, А.В., Зеленковский, П.С., *Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях Ладожского озера, Труды Кольского научного центра РАН*, 2019, Т. 10, № 6–1, с. 37.
6. Балахнин, И.А., Казаченко, И.И., К вопросу о взаимоотношениях в системе паразит-хозяин, сб. тез. докл. I всесоюз. съезда паразит. Киев, 1978, с. 26.

## Heavy Metals Pollution of Ecosystems Freshwater Ponds on the Example of Lake Ladoga

S. G. Ivakhnyuk<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

<sup>b</sup> St. Petersburg University of State Fire Service of EMERCOM of Russia, St. Petersburg, 196105 Russia

\*e-mail: sgi78@mail.ru

**Abstract**—Limits of fluctuations and average concentration of heavy metals in water of some inflows of Lake Ladoga, the content of heavy metals in water of a number of sites of its northern and southern zones are set. The quantitative assessment of finding of heavy metals in bodies and tissues of the main commercial fish of Lake Ladoga, and also in localized in their gills mass ectoparasites is carried out. Results of postmortem examinations of external covers, gills and internal of the Ladoga fishes are estimated.

**Keywords:** heavy metals, toxic metals, the Ladoga lake, pollution, ecological control



*Экологическая химия 2022, 31(1); 10–24.*

## ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА В ЭЛЕМЕНТАХ ТЕХНОГЕННОЙ ЭКОСИСТЕМЫ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Л. М. Павлова<sup>a\*</sup>, Л. П. Шуმიлова<sup>a</sup>, В. И. Радомская<sup>a</sup>, Т. В. Кезина<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
пер. Рёлочный, 1, Благовещенск, 675000 Россия*

<sup>b</sup> *Амурский государственный университет,  
Игнатьевское шоссе, 21, Благовещенск, 675027 Россия*

*\*e-mail: pav@ascnet.ru*

Поступило в редакцию 29 октября 2021 г.

На основе оценки содержания As в элементах геотехнозоны Токурского золоторудного месторождения выявлено, что в природных почвах содержание As превышает ПДК в 17–19 раз; техногенные грунты значительно обогащены As (КК = 114–388). В природных поверхностных водотоках содержание As устойчиво выше среднемировых показателей. В дренирующих техногенные грунты водных потоках содержатся концентрации Asкратно превышающие ПДК. В растительной биомассе технозоны зафиксированы концентрации As, превышающие в 2–8 раз растительный кларк. Полынь обыкновенная и хвощ приречный характеризуются как растения-гипераккумуляторы As, ольха кустарниковая, тополь душистый и подорожник большой – аккумуляторы As.

**Ключевые слова:** золоторудное месторождение, хвостохранилище, мышьяк, растения, коэффициент концентрации, коэффициент накопления, коэффициент биологического поглощения

### ВВЕДЕНИЕ

В горнодобывающей отрасли в отходы различной консистенции переходит до 90% извлекаемого из недр планеты минерального сырья [1] и только 20–30% от всего объема отходов используют в стройиндустрии [2]. Конечным результатом воздействия отходов горнообогатительных фабрик является формирование почвенно-геохимических аномалий, инфильтрация токсичных элементов в поверхностные и подземные водотоки, биохимическая трансформация соединений химических элементов растениями и животными [3]. В отдаленном последствии в зонах техногенеза эти факторы зачастую провоцируют сложную геоэкологическую ситуацию. В РФ на Дальнем Востоке, в частности, негативное воздействие отходов горного производства на окружающую среду достигло

уровня, превышающего восстановительные силы природы.

Мышьяк – высокотоксичный элемент 1 класса опасности [4]. Длительно хранящиеся отходы золоторудного производства, в минеральном составе которых мышьяк заключен в форме арсенопирита и пирита, могут быть мощным техногенным источником поступления As в компоненты окружающей среды. As-содержащие отвалы достаточно токсичны для самопроизвольного заселения и роста даже самых устойчивых растений [5]. Поэтому для горнодобывающей промышленности все аспекты изучения трансформации As в окружающей среде, его долгосрочной стабильности в хвостохранилищах, влияние на состояние биотической компоненты являются достаточно актуальными.

Цель исследования – оценка содержаний As в элементах геотехносистемы золоторудного месторождения Токур.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования были компоненты геотехносистемы золоторудного месторождения Токур (Амурская область, Верхне-Селемджинский район) – порода месторождения, грунт хранилища отходов золотоизвлекательной фабрики (ЗИФ), природные почвы, поверхностные водотоки, растительная биомасса. Протяженность зоны обследования в меридиональном направлении составила ~14 км; поверхностные водотоки опробованы на протяжении 220 км (рис. 1).

Пробы техногенных грунтов, природных почв, растительности, воды отбирали в летне-осенний период 2014 и 2015 гг. Точки отбора почв и техногенных грунтов (рис. 1а) следующие: расположенные вне зоны рудника и хвостохранилища ТП1 (горная буро-таежная почва), ТП2, Т9 (~ в 5 км от южной границы хвостохранилища, аллювиальная почва), ТП10 (огородная почва п. Экимчан в 12 км от п. Токур) приняты за условно фоновые; Т1 – отвальные грунты шахтных пород; Т4, Т5, Т6, Т7 – техногенные грунты со старой (1) и новой (2) площадок современного хвостохранилища; Т7а, Т8 – почвогрунты из зоны влияния хвостохранилища. Почвы и грунт отбирали с площади 10×10 м преимущественно из верхнего слоя (0–10 см) методом конверта; из 5 точечных проб составляли объединенную пробу весом до 1 кг. В точках Т4 и Т5 пробы грунта отбирали послойно до глубины 230 см.

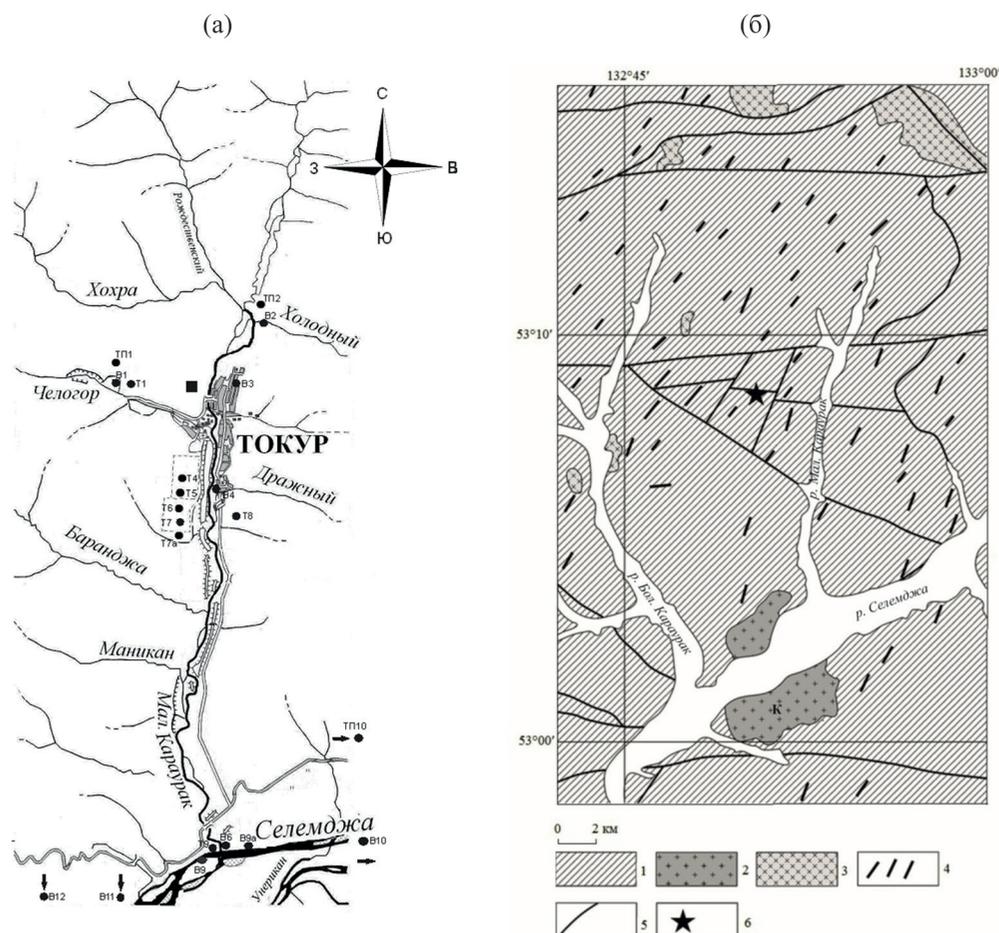
Пробы воды отбирали по ГОСТ Р 51592–2000 “Вода. Общие требования к отбору проб” в точках: В1 – неглубокий водоем, сформированный за счет атмосферных осадков в отвалах пород шахты Токур; В2 – вода ключа Холодный, точка расположена выше пос. Токур (условно фоновая точка), В3 – питьевая вода из колонки в пос. Токур; В4 – вода р. Малый Караурак (М. Караурак) в зоне влияния хвостохранилища; В6 – вода р. М. Караурак в устье; В9а – вода р. Селемджа, отобранная выше впадения в нее р. М. Караурак; В9 – вода р. Селемджа, отобранная ниже впадения в нее р. М. Караурак; В10 – вода р. Селемджа, отобранная в пос. Экимчан; В11 – вода р. Селемджа, отобранная в пос. Селемджинск (в 180 км от

пос. Экимчан); В12 – вода р. Селемджа, отобранная в пос. Норск (в 220 км от пос. Экимчан) (рис. 1а). В точках отбора почв и техногенных грунтов отбирали наземную вегетативную биомассу произрастающих в этих местах растений: древесных – тополя душистого (*Populus suaveolens* Fisch.), березы плосколистной (*Betula platyphylla* Sukaczew), ольхи кустарниковой (*Duschekia fruticosa* (Rupr.)), кедрового стланика (*Pinus pumila* (Pall.) Regel.), травянистых – полыни обыкновенной (*Artemisia vulgaris* L.), подорожника (*Plantago major* L.), клевера ползучего (*Amoria repens* (L.) C. Presl), клевера лугового (*Trifolium pratense* L.); в отдельных точках как условно фоновой зоны, так и в техногенной зоне отобраны рододендрон даурский (*Rhododendron dauricum* L.), брусника обыкновенная (*Vaccinium vitis-idaea* L.), зеленые мхи, грушанка круглолистная (*Pyrola rotundifolia* L.), хвощ приречный (*Equisetum fluviatile* L.).

Содержание элементов в пробах грунтов, почв, растительной биомассы определяли масс-спектральным (Х-7, *Thermo Elemental*, США) и атомно-эмиссионным (ICAP-61, *Thermo Jarrell Ash*, США) с индуктивно связанной плазмой методами анализа (Сертификационный испытательный центр ИПТМиОМ РАН, г. Черноголовка). Минеральный состав грунтов хвостохранилища определен в ИГиП ДВО РАН.

Элементный состав природной воды определен в Институте тектоники и геофизики ДВО РАН (г. Хабаровск) по методике ПНД Ф 14.1.2.4.135-98. Измерения проводились на приборе Elan 9000 Perkin Elmer (США).

Для анализа состояния биотической компоненты по полученным усредненным (среднеарифметическим и медианным) концентрациям As в почве, грунтах, воде, воздушно-сухой растительной биомассе и ее золе были рассчитаны эмпирические геохимические коэффициенты: коэффициент концентрации (КК), коэффициент аномальности (КА), коэффициент биологического поглощения (КПБ), коэффициент накопления (КН), коэффициент относительного содержания элемента в видах растений (ОСРВ). Содержание As в золе растительных проб, вследствие его улещивания при сжигании биомассы, определяли по показателю зольности. ОСРВ, предложенный А.Л. Ковалевским [6] для сравнения химического



**Рис. 1.** Карты-схемы: (а) района хвостохранилища Токурской ЗИФ. Условные обозначения: ● – точки отбора проб; ■ – место старой ЗИФ и старого хвостохранилища. (б) положение золоторудного месторождения Токур в структуре восточной части Монголо-Охотского орогенного пояса [9]. Условные обозначения: 1 – складчатые, преимущественно терригенные образования Монголо-Охотского орогенного пояса; 2 – раннемеловые субвулканические трахириодациты; 3 – ранне-позднемеловые гранодиориты, граниты; 4 – дайки раннемеловых диоритовых порфиров и ранне-позднемеловых гранит-порфиров; 5 – разломы; 6 – месторождение Токур; К – Карауракский массив.

состава различных видов растений, характеризует поглощение элемента растением относительно какого-либо эталонного вида. В качестве эталона мы использовали содержание As в золе ежегодного растительного прироста Мировой суши по [7]. Обработку аналитических данных проводили с использованием программы STATISTICA 7.0.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Физико-географическая характеристика района исследования.* Территория объекта исследования (месторождение Токур) приурочена к южным отрогам Селемджинского хребта. Рельеф района – горно-сопочный с наличием множества глубоких долин и высоких сопкообразных возвышенностей

с абсолютными отметками 700–1500 м. В гидрографическом отношении район приурочен к бассейну р. Селемджа с ее притоками. Климат района резко континентальный с муссонным характером распределения годовых осадков, из среднегодового количества которых (700 мм) до 90% выпадает в летний период; зимы малоснежные с глубиной снежного покрова до 54 см [8].

Многолетняя мерзлота в этих местах имеет сплошное распространение и достигает 70–80 и более метров. Незначительные по площади талики встречаются только в долинах крупных рек и на плоских водоразделах. Летом мерзлая толща грунтов на относительно сухих поверхностях южных склонов оттаивает на глубину 2–3 м, а на

слабо прогреваемых и на заболоченных участках, на марях и болотах – на 0.6–1.2 м. Поэтому в целом гидрогеологические условия характеризуются наличием надмерзлотных и подмерзлотных вод. Надмерзлотные воды приурочены к слою сезонного протаивания и в зимний период перемерзают. Мощность водоносных слоев невелика, зависит от мощности рыхлых отложений. На участках, где сток не обеспечен, горизонт грунтовых вод достигает дневной поверхности; на относительно сухих участках после выпадения дождей, а также в конце летнего сезона грунты с глубины 0.2–0.6 м также находятся в водонасыщенном состоянии [10].

Зональными почвами исследуемого района являются горные буро-таежные иллювиально-гумусовые, интразональными – аллювиальные дерновые. Зональные почвы (ТП1) маломощные по сложенности, содержат большое количество щебня, по механическому составу относятся к хрящевато-каменистым суглинкам с очень небольшим содержанием илистой фракции. Аллювиальные дерновые почвы распространены в прирусловой пойме речных долин. Рельеф речной долины реки М. Караурак нарушен антропогенной деятельностью при отработке россыпных месторождений золота, вследствие чего аллювиальные дерновые почвы (ТП2) в ней характеризуются островным распространением.

*Характеристика геотехнозоны Токурского золоторудного месторождения.* Токурское месторождение расположено в пределах Токурско-Сагурского (Токурского) золотоносного узла Верхнеселемджинского золотоносного района в восточной части Монголо-Охотского складчатого пояса (рис. 1б), относится к золото-кварцевой, убогосульфидной формации. Согласно данным авторов [11–13], которые детально изучали геологическое строение и минеральный состав Токурского месторождения, рудные минералы составляют 1–3% объема руды. Представлены они пиритом и арсенопиритом с незначительной примесью сфалерита, галенита, халькопирита, шеелита, пирротина, блеклых руд, очень редок касситерит; из жильных минералов, кроме кварца, в рудах встречаются адуляр, серицит, хлорит и кальцит. Значительная часть золота в виде сростков и эмульсионной вкрапленности заключена в пирите, арсенопирите и галените. Золоторудные жилы сопро-

вождаются устойчивыми первичными геохимическими ореолами (шириной 5–20 м) рассеяния золота, мышьяка (с содержаниями от 30 до 1000 г/т), вольфрама, серебра.

В процессе эксплуатации Токурского золоторудного месторождения (с 1941 по 1996 гг.) рудное поле было вскрыто горными выработками до глубины 300 м от поверхности, по простиранию до 5 км [11]. Золото из руды извлекали по гравитационно-флотационной технологии [14] на расположенной на территории рудника ЗИФ; хвостовые отходы складировались. До 1966 г. старая ЗИФ и прилегающее к ней прежнее хвостохранилище располагались выше устья руч. Челогор – правого притока р. М. Караурак (рис. 1а). В дальнейшем фабрика и хвостохранилище были перемещены на новый участок – ниже устья ручья Челогор, а на месте прежнего хвостохранилища были построены ремонтно-механические мастерские. За период с 1965 г. по 1996 г. в новое хвостохранилище было сброшено 2548 тыс. т эфелей [15], в 2003 г. месторождение Токур было законсервировано мокрым способом, а хвостохранилище, состоящее к тому времени из двух площадок складирования (размерами 800×200 м и 770×350 м), заброшено. На вторую площадку, расположенную в 200 м южнее от ограждающей первую площадку дамбы (рис. 1а), сброс пульпы производился с середины 1980-х годов. Как старое, так и новое хвостохранилища располагались вблизи жилого поселка Токур и на расстоянии 15–30 м от русла р. М. Караурак, новое хвостохранилище с северной и восточной сторон огорожено дамбами высотой 1.5–4 м.

Русло р. М. Караурак, пойма и надпойменная терраса сложены аллювиальными отложениями голоцена, представленными галечниками, валунниками, песками, гравийниками, суглинками, супесями. Ложе нового хвостохранилища в 1950–60 гг. было отработано драгой. Для отсыпки ограждающих дамб хвостохранилища использовали дражные отвалы, состоящие из галечника, мелких валунов с гравийно-песчаным заполнителем; по мере заполнения хвостохранилища дамбы наращивались песчано-глинистым материалом из него же. Этот факт объясняет легкую проницаемость и подверженность водной эрозии материала дамб. В 2000 г. переполнение хвостохранилища, наряду с высокой проницаемостью материала дамбы, при-

**Таблица 1.** Минеральный состав грунтов хвостохранилища Токурской ЗИФ, % (фракция – 0.25 мм; глубина отбора пробы, см)<sup>а</sup>

Минералы	Т4		Т5				Т7а
	0–10	10–80	0–10	140–150	150–180	220–230	0–10
Магнетит	++	++	++	+	–	+	++
Ильменит	++	+	–	–	–	+	–
Гранат	+	+	–	–	+	–	–
Лимонит	1.4	0.6	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2
Гематит	++	+	–	–	+	–	–
Мартит	–	–	–	–	+	+	–
Амфибол	0.2	++	++	++	++	++	++
Пироксен	–	–	–	–	–	–	–
Пирит	0.2	++	+	+	++	++	+
Арсенопирит	++	++	–	–	+	++	–
Сфалерит	+	–	–	–	–	–	–
Ставролит	+	–	–	–	–	–	–
Эпидот	++	++	++	+	++	++	+
Турмалин	+	+	–	–	–	–	–
Циркон	++	++	+	++	++	++	+
Апатит	++	++	++	++	++	++	++
Лейкоксен	++	++	++	++	+	–	+
Анагаз	+	+	–	+	+	+	–
Рутил	+	+	+	–	+	+	–
Корунд	++	+	++	++	++	+	+
Малахит	+	–	–	–	–	–	–
Кальцит	9.8	10.6	7.1	7.7	9.1	4.4	8.3
Кварц	31.6	13.8	13.4	22.7	18	17.1	7.9
Полевой шпат	20.8	16.6	6.1	3.8	9.2	8.6	7.9
Слюда	++	+	++	+	++	++	++
Свинец	–	1 зн	–	–	–	–	–
Осколки пород	29	48.9	40.8	41.9	54.1	55.7	55.8
Гидроокислы Fe	++	++	++	++	++	–	++
Конгломерат	–	–	0.3	++	–	–	–
Золото самородное	6 зн	10 зн	1 зн	–	1 зн	–	–
Глина	–	–	–	–	–	–	++
Скрап	–	+	–	–	+	–	–
Шлак	–	+	–	–	–	–	–
Шлам	7	9.5	32.1	23.7	9.2	13.8	19.9

<sup>а</sup> “++” – Количество зерен минерала до 100; “+” – количество зерен минерала до 10; “зн” – зерно; “–” не обнаружено.

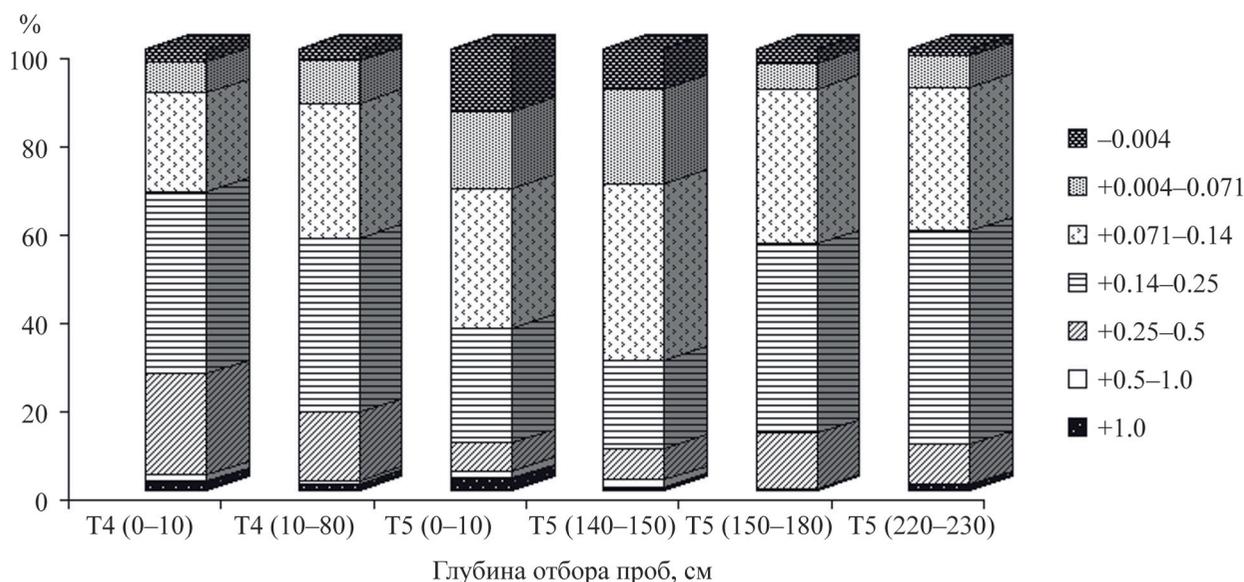


Рис. 2. Гранулометрический состав материала хвостохранилища Токурской ЗИФ.

вели к прорыву центральной части нижней заградительной дамбы первой площадки. Поверхностные стоки с хвостохранилища распространились на рельеф вниз по долине р. М. Караурак, после чего на расстоянии 100 м была отсыпана следующая дамба, которая вскоре тоже была прорвана в северо-западном углу. Все это привело к затоплению пойменного древостоя на высокой пойме правого берега р. М. Караурак (вплоть до коренного борта долины) илисто-глинистыми осадками мощностью 0.5–1 м и их полному отмиранию. Основными природоохранными мероприятиями по снижению поступления глинистых взвесей из хвостохранилища были периодические отсыпки временных перемычек (высотой не более 0.5–1 м) из галечного материала отвалов золотодобычи, либо непосредственно из руслового аллювия. Но вследствие рыхлого сложения и оползания при малейшем подмыве паводковыми водами, эти перемычки не предотвращали угрозы загрязнения высокотоксичными элементами воды в р. М. Караурак и Селемджа.

К настоящему времени хвостохранилище занимает практически все правобережье р. М. Караурак вплоть до коренного склона и простирается вниз практически до устья руч. Баранджа – правого притока р. М. Караурак. Поверхность хвостохранилища лишена гумусового слоя, достаточно хорошо размывается атмосферными и паводковыми

водами, на нем изредка встречается угнетенная поросль тополя, полыни, подорожника.

**Геохимический состав материала хвостохранилища.** Вследствие сложения материала хвостохранилища переработанной рудой из разных горизонтов и участков Токурского месторождения, по минеральному (табл. 1) и химическому составу он неоднородный. В минеральном составе, в основном, преобладают осколки из сростков кварца, полевого шпата, амфибола, слюды, карбоната в различных соотношениях, минеральные частицы при этом зачастую покрыты пленками гидроокислов железа; реже присутствуют слюдисто-глинистые минералы, гидроксиды железа, сульфиды; наличие рудных минералов незначительно. Содержание кварца достигает 32%, полевых шпатов – 21%, кальцита – 11%, шлама – глинисто-пылевидного материала темно-бурого цвета, представленного, в основном, кварцем, полевым шпатом, амфиболом, кальцитом, слюдой, рыхлыми гидроокислами железа, достигает 32%.

По гранулометрическому составу грунт хвостохранилища представляет собой преимущественно песок мелкого и тонкого состава (от 58 до 81% частиц представлены фракциями +0.071–0.25 мм), с незначительным содержанием глины (от 1 до 14%) и практически полным отсутствием органических коллоидов (рис. 2).

**Таблица 2.** Содержание As в почвах и грунтах геотехнозоны Токурского месторождения<sup>а</sup>

Точки отбора образца	Глубина, см	As, мг/кг	$\frac{KK}{KA}$	pH <sub>H2O</sub>
<i>Условно фоновая зона</i>				
ТП1 – буро-таежная почва	0–7	39		4.22
ТП2 – аллювиальная почва	0–5	23		6.62
ТП10 – огородная почва п. Экимчан (в 12 км)	0–7	38		–
<b><i>M/Med</i></b>		<b>33/38</b>	6.6/7.6	
<i>Технозона</i>				
<i>Породы отвальные</i>				
Т1 – отвалы пород из шахты (2014 г.)	0–10	2226		–
Т1 – отвалы пород из шахты (2015 г.)	0–10	715		–
Наверху на горе*		450*		–
Ниже штольни*		360*		–
Рядом с уклоном*		2160*		–
М. Караурак (выше моста)*		970*		–
Площадка бывшей дробилки*		1430*		–
Площадка бывшей дробилки*		7940*		–
<b><i>M/Med</i></b>		<b>2031/1200</b>	$\frac{363/214}{62/32}$	
<i>Грунт хвостохранилища (0–10 см)</i>				
Т4 – 1 площадка нового хвостохранилища	0–10	1910		8.86
Т4 – 1 площадка нового хвостохранилища	0–10	803		–
Т5 – 1 площадка нового хвостохранилища	0–10	968		9.21
Т6 – 2 площадка нового хвостохранилища	0–10	1424		9.26
Т7 – граница хвостохранилища	0–10	1163		–
Ниже разрушенной дамбы*		1710*		–
С гребня дамбы хвостохранилища*		1720*		–
<b><i>M/Med</i></b>		<b>1385/1424</b>	$\frac{247/254}{42/37}$	
<i>Грунт хвостохранилища (70–90 см)</i>				
Т4 – 1 площадка нового хвостохранилища	70–80	3282		–
Т4 – 1 площадка нового хвостохранилища	10–80	1642		–
Т6 – 2 площадка нового хвостохранилища	80–90	1592		–
<b><i>M/Med</i></b>		<b>2172/1642</b>	$\frac{388/293}{66/43}$	
<i>Грунт хвостохранилища (130–230 см)</i>				
Т4 – 1 площадка нового хвостохранилища	130–140	2430		–
Т5 – 1 площадка нового хвостохранилища	140–150	897		–
Т5 – 1 площадка нового хвостохранилища	150–180	1134		–
Т5 – 1 площадка нового хвостохранилища	230	853		–
Со дна хвостохранилища выше прорыва*		1460		–
Со дна хвостохранилища в центре*		1400		–
<b><i>M/Med</i></b>		<b>1362/1267</b>	$\frac{243/226}{41/33}$	
<i>Зона влияния хвостохранилища</i>				
Т7а – ниже за границей хвостохранилища	0–10	1251		9.29
Т8 – сбоку за дамбой хвостохранилища	0–10	561		–
М. Караурак (ниже хвостохранилища)*		380*		–

Таблица 2. (Продолжение)

Точки отбора образца	Глубина, см	As, мг/кг	$\frac{КК}{КА}$	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
Т9 – район устья р. М.Караурак	0–10	38	$\frac{114/100}{19/15}$	–
Из стекающих сбоку стоков*		970		–
<i>M/Med</i>		<b>640/561</b>		
Кларк континентальной коры по [18]		5.6		
Кларк почв по [17]		5		
ПДК [16]		2		

<sup>a</sup> *M* – среднеарифметическое значение; *Med* – медианное значение; КК – коэффициент концентрации; КА – коэффициент аномальности; \* – данные из [15]; “–” – нет данных.

Таблица 3. Содержание As в воде поверхностных водотоков<sup>a</sup>

Точки отбора	Точки отбора	Концентрация As, мкг/дм <sup>3</sup> (2014–2015гг.)	pH
	Условно фоновая зона		
B2	Ключ Холодный	1.6–0.44	6.8
B3	Водозаборная колонка в поселке Токур	0.78–0.3	7.3
B10	р. Селемджа в п. Экимчан	1.5–2.5	7.31
B9a	р. Селемджа выше устья р. М. Караурак	3.1–0.78	6.98
B11	р. Селемджа в п. Селемджинск	0.78–1.25	7.1
B12	р. Селемджа в п. Норск	1.2–0.52	7.4
	<i>M/Med</i>	<b>1.23/0.99</b>	
	<i>Min–Max</i>	<b>0.3–1.6</b>	
	Технозона		
B1	Водоем в отвалах	29.2–58.06	7.6
	Штольня 44*	160*	7.66*
	Р. М.Караурак выше моста*	14*	7.36*
	р. М. Караурак – ниже хвостохранилища*	190*	7.31*
B4	р. М. Караурак сбоку хвостохранилища	11.8–25.9	6.2
B6	Устье р. М. Караурак	15.7–53.23	7.1
	Устье р. М. Караурак*	173*	7.64*
B9	р. Селемджа ниже устья р. М. Караурак	104.31	7.4
	<i>M/Med</i>	<b>75.93/53.23</b>	
	<i>Min–Max</i>	<b>11.8–190</b>	
Среднее в реках мира [23]		0.62	
ПДК <sub>рхв</sub> [24]		50	
ПДК <sub>кбв</sub> [25]		10	

<sup>a</sup> *M* – среднеарифметическое значение; *Med* – медианное значение; \* – данные из [15]; ПДК<sub>рхв</sub> – рыбохозяйственного водопользования; ПДК<sub>кбв</sub> – коммунально-бытового водопользования.

*Оценка содержаний As в элементах геотехнозоны. As в почве, породе, грунтах.* В табл. 2 представлены данные по концентрациям As в субстратах условно фоновой зоны (почвы), техногенной зоны (отвалы шахтных пород, грунт хвостохранилища по глубине), зоны влияния хвостохранилища (почвогрунты), полученные непосредственно авторами при биогеохимическом опробовании площади геотехнозоны Токурского месторождения, а также коллективом авторов [15] при обследовании хвостохранилища Токурской ЗИФ в 2004 г. Высокое валовое содержание As в природных почвах, превышающее санитарно-гигиенические нормативы (ПДК) в 17–19 раз, свидетельствует о природных металлогенических особенностях территории – накопление мышьяка в почвах рудного региона обусловлено наличием металлоида в коренных породах. В химическом составе грунтов техногенной зоны месторождения наблюдается существенно высокое содержание As – в отвалах шахтных пород валовые концентрации As (медианные и среднеарифметические показатели, соответственно) превышают ПДК для почв [16] в 600–1015 раз, в грунтах хвостохранилища – в 821–1086; в почвогрунтах зоны влияния хвостохранилища превышение составляет 280–320 раз.

Показатели степени концентрации элемента – коэффициенты концентрации (КК), рассчитаны для среднеарифметических и медианных содержаний As в почве и грунтах по отношению к условному кларку этого элемента в почве [17] и верхней континентальной коре по [18]. В целом, для всей геотехнозоны Токурского месторождения КК имеют широкий разброс – от 6.6 (в условно фоновых почвах) до 388 ед. (в материале хвостохранилища на глубине 70–90 см). При этом в разных точках непосредственно технозоны наблюдается относительно равномерное распределение элемента (КК = 214–293); в зоне влияния хвостохранилища аномально высокие КК (223) наблюдаются в почвогрунтах на расстоянии нескольких сотен метров непосредственно за границей хвостохранилища; на более удаленном расстоянии (~ 5 км) содержание элемента уменьшается до показателей для условно фоновых почв (КК = 6.8). Непосредственно в хвостохранилище наиболее высокие КК наблюдаются до глубины 1 м.

Увеличение среднего содержания As в грунтах относительно почв фона отражают коэффициенты аномальности (КА) [19]. Наиболее высокие КА наблюдаются для шахтных отвалов породы (62 ед. для среднеарифметических значений и 32 ед. – для медианных); для грунтов хвостохранилища эти показатели сопоставимы – 41–66 и 33–37 ед., соответственно.

Таким образом, почвы и грунты геотехнозоны Токурского золоторудного месторождения характеризуются высоким содержанием As, как вследствие природных металлогенических особенностей горных пород территории, так и за счет высвобождения металлоида в результате горнодобывающей деятельности.

**As в поверхностных водотоках.** Исследуемые воды поверхностных водотоков, протекающих вблизи хвостохранилища (р. М. Караурак) и на расстоянии ~5 км от его нижней границы (р. Селемджа), по химическому составу гидрокарбонатные кальциевые [20], имеют нейтральную и слабощелочную pH (табл. 3) и, согласно приведенной в [21] классификации О. А. Алёкина, характеризуются как пресные или ультрапресные воды с малой минерализацией. Река М. Караурак быстро реагирует на поступление осадков – уровень воды в реке резко повышается с поступлением атмосферных осадков. В летний период при обильных осадках, паводки на реке достигают катастрофических размеров; в зимний период подледный сток отсутствует; в меженное время расходы реки невелики.

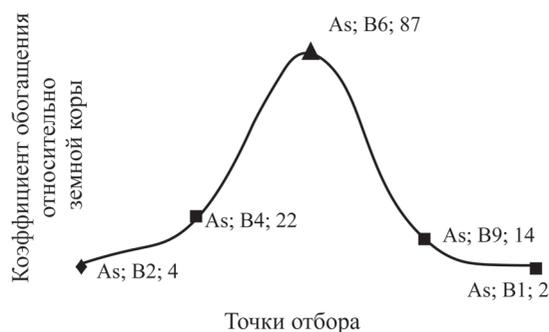
Устойчивость форм миграции химических элементов и степень неравновесности вод, относительно подстилающих пород, зависит от величины pH [22]. В соответствии с принятыми в РФ нормативами, значения pH не должны выходить за пределы диапазона 6.5–8.5 ед. Для исследуемых поверхностных вод несоответствие нормируемому диапазону выявлены в точке В4 – р. М. Караурак в районе хвостохранилища (pH 6.2), где, по-видимому, образуются кислые дренажные растворы при окислении сульфидных минералов, содержащихся в отходах. Причем, из-за тонкодисперсного состояния вещества хвостохранилища, кислота образуется быстрее, чем происходит ее нейтрализация имеющимися в хвостах карбонатами.

В воде, на состав которой нет прямого влияния хвостохранилища (B2, B3, B10, B9а, B11, B12 (табл. 3), усредненные (среднеарифметическое/медианное) показатели содержаний As составляют  $1.23/0.99$  мкг/дм<sup>3</sup>, что устойчиво превышает среднемировые значения по [23]. Это может быть также связано с региональной мышьяковистой аномалией территории.

Пробы B4, B6 характеризуют воду р. М. Караурак в зоне влияния хвостохранилища – сбоку и ниже, пробы в точке B9 – воду р. Селемджа сразу после впадения в нее р. М. Караурак, а проба B1 характеризует состав атмосферных осадков после краткосрочного (2–3 летних мес.) взаимодействия с шахтными отвалами пород месторождения Токур. Содержание As в этих водах высокое и колеблется в пределах от 11.8 до 104.3 мкг/дм<sup>3</sup> (табл. 3); максимальные концентрации As почти в 4 раза превышают нормативы для вод водных объектов рыбохозяйственного значения (ПДК<sub>рхв</sub>) [24] и почти в 20 раз ПДК для вод коммунально-бытового водопользования (ПДК<sub>кбв</sub>) [25], а усредненные показатели устойчиво превышают нормативы качества воды. Это свидетельствует о существенном водном массопереносе мышьяка из отвалов ЗИФ, значительная часть которого накапливается во взвешенном веществе воды, так как известно, что любые водные загрязнители адсорбируются на твердых частицах взвешенного вещества и в таком виде переносятся русловыми потоками на далекие расстояния [26–28]. Согласно данным [20], максимальное обогащение взвешенного вещества As наблюдается в точках B4, B6 – устье р. М. Караурак (в точке B6 концентрация As составляет 373 мкг/г) и разубоживается в р. Селемджа (рис. 3).

Таким образом, атмосферные потоки (дождевые и талые воды), дренирующие техногенные грунты хвостохранилища, содержат опасные концентрации As, распространение которого по водным артериям обуславливает формирование геохимических мышьяковистых аномалий на большой площади.

**As в наземной растительной биомассе.** Токсичность элемента по отношению к живому веществу обуславливается его химической природой, количеством, составом соединений, в которых он находится, индивидуальными особенностями организма. Для растений мышьяк не яв-



**Рис. 3.** Обогащение взвешенных веществ As в реках М. Караурак и Селемджа относительно среднего состава земной коры [20].

ляется необходимым элементом и содержание его выше некоторых определенных уровней является для них токсичным. По классификации Дж. Вуда As отнесен к очень токсичным элементам [29] из-за его взаимодействия с сульфгидрильными группами биологических молекул и образования нерастворимых соединений – меркаптидов, которые запускают процессы отравления организма [30]. Более интенсивно фитотоксичность As проявляется на почвах с низкими концентрациями органического вещества [31] и снижается при хорошей обеспеченности субстрата фосфором и серой [32]. Наиболее токсичной формой As для растений являются арсениты и монометиларсоновая кислота [33], а дозой – 5–20 мг As /кг; допустимой, не влияющей на рост и развитие растений считается концентрация 1–1.7 мг/кг [32].

На условно фоновой территории (ТП1, ТП2, ТП10), несмотря на высокое содержание As в почвах этих точек (табл. 2), наземная биомасса большинства исследуемых растений, за исключением ольхи кустарниковой, характеризуется содержанием допустимых концентраций As (табл. 4). Растения не накапливают металлоид в своих тканях, о чем свидетельствуют коэффициенты биологического поглощения (КБП), характеризующие интенсивность биологического поглощения элемента. КБП – эмпирический биогеохимический показатель и, согласно Б.Б. Полюнову и А.И. Перельману [7], рассчитывается как отношение количества элемента в золе растения к его количеству в почве или горной породе. Значения КБП от 10 до 100 характеризуют элементы энергичного накопления; значения КБП от 1 до 10 характеризуют элементы сильного накопления, КБП = 0.1–1 характеризует элементы сильно-

**Таблица 4.** Содержание As в надземной воздушно-сухой массе растений, произрастающих в геотехнозоне Токурского золоторудного месторождения, мг/кг<sup>а</sup>

Вид растения	As, мг/кг	Коэффициенты		
	$M$ (при $n > 2$ ) <i>Min-Max</i>	КБП*	КН	ОСВР
Условно фоновая зона				
Тополь душистый ( $n = 2$ ; ТП2, ТП10)	<u>1.58</u> 0.36–2.8	0.65–0.56	нд	7
Ольха кустарниковая ( $n = 1$ ; ТП1)	7.9	3.85–3.34	нд	42
Кедровый стланник ( $n = 1$ ; ТП1)	1.1	1.30–1.10	нд	14
Полынь обыкновенная ( $n = 2$ ; ТП1, ТП10)	<u>3.2</u> 1.3–4.9	1.31–1.12	нд	14
Подорожник большой ( $n = 1$ ; ТП1)	3.0	0.59–0.51	нд	6
Клевер ползучий ( $n = 1$ ; ТП1)	0.98	0.28–0.24	нд	3
Клевер луговой ( $n = 1$ ; ТП1)	0.9	0.26–0.22	нд	3
Рододендрон даурский ( $n = 1$ ; ТП1)	0.48	нд	нд	нд
Брусника обыкновенная ( $n = 1$ ; ТП1)	0.17	нд	нд	нд
Зеленые мхи ( $n = 1$ ; ТП1)	0.30	нд	нд	нд
Грушанка круглолистная ( $n = 1$ ; ТП2)	1.35	нд	нд	нд
Листья древесных растений ( $n = 1$ ; ТП1)	0.52	нд	нд	нд
Технозона				
Тополь душистый ( $n = 4$ ; Т4, Т5, Т7)	<u>42.6</u> 7.24–72.4	0.42–0.40	11.6	192
Ольха кустарниковая ( $n = 1$ ; Т7)	83.8	0.97–0.94	22.8	448
Кедровый стланник ( $n = 2$ ; Т4, Т7)	<u>17.0</u> 16.8–17.1	0.48–0.46	4.6	220
Полынь обыкновенная ( $n = 2$ ; Т4, Т5)	<u>169.9</u> 164–171.7	1.64–1.60	46.2	758
Подорожник большой ( $n = 2$ ; Т4, Т5)	<u>34</u> 20.2–47.8	0.16–0.15	9.2	73
Клевер ползучий ( $n = 1$ ; Т7)	20.5	0.14	5.6	64
Клевер луговой ( $n = 1$ ; Т7)	10.5	0.07	2.9	33
Хвощ приречный	124.6	нд	нд	нд
Береза плосколистная	7.53	нд	нд	нд
Зона влияния хвостохранилища				
Тополь душистый ( $n = 1$ ; Т8)	3.2	0.07–0.08	нд	14
Ольха кустарниковая ( $n = 1$ ; Т8)	8.9	0.22–0.25	нд	48
Норма по [32]	1–1.7			
Избыточная (токсичная) по [32]	5–20			
Кларк по [34, 35]	0.1–0.2			
На незагрязненных почвах по [32]	0.009–1.5			
В ежегодном приросте Мировой суши, сухая фитомасса /зола по [18]	0.12/3	1.58		
КБП по [36]		0.2		

<sup>а</sup> “ $n$ ” – количество образцов; “нд” – нет данных;  $M$  – среднеарифметическое значение; “\*” – показатели относительно среднеарифметического и медианного содержания As в почве или грунтах; КБП – коэффициент биологического поглощения; КН – коэффициент накопления; ОСВР – относительное содержание элемента в видах растений (или коэффициент относительного поглощения).

го накопления и среднего захвата; КБП = 0.01–0.1 – элементы слабого захвата; КБП = 0.001–0.01 – элементы очень слабого захвата. Для многих химических элементов этот коэффициент служит показателем интенсивности их вовлечения из почвообразующих пород, почв, содержащихся в них вод в качественно иное состояние – в состав живого вещества. Элементы с КБП > 1 – “накапливаются” живым веществом, которое при этом выступает в качестве концентратора; элементы с КБП < 1 – лишь “захватываются”, и живое вещество, в частности растения, выступает в качестве растений-исключателей для этого элемента. По отношению к разным химическим элементам виды растений значительно различаются по значению этого параметра. В одних растениях концентрация элемента может возрастать без каких-либо пределов; в других – при достижении определенного уровня концентрации элемента запускаются механизмы, препятствующие его дальнейшему поглощению, обуславливая, таким образом, безбарьерный или барьерный типы поглощения [6]. У безбарьерных растений содержание элемента в золе увеличивается пропорционально их увеличению в субстрате, а у барьерных – имеется порог концентрации, выше которого растения прекращают поглощать элемент, несмотря на его увеличение в субстрате.

Для технозоны в наземной биомассе большинства исследованных растений отмечено высокое содержание As, превышающее растительный кларк на 2–3 порядка, а максимальную токсичную дозу для растений – в 2–8 раз; КБП при этом свидетельствует о сильном накоплении элемента только биомассой полыни обыкновенной и ольхи кустарниковой. Наши данные согласуются с данными [30], по сообщению которых в растениях, произрастающих вокруг хвостохранилища, среднее содержание As в 28 раз превышает концентрацию в растениях, произрастающих на незагрязненных природных территориях.

При больших концентрациях элемента в среде у многих растений проявляются защитные механизмы, контролируемые его поступление в допустимых пределах, называемых пороговой концентрацией. Для детоксикации токсичных элементов и тяжелых металлов многие растения инициируют образование в своих клетках металлсвязывающих

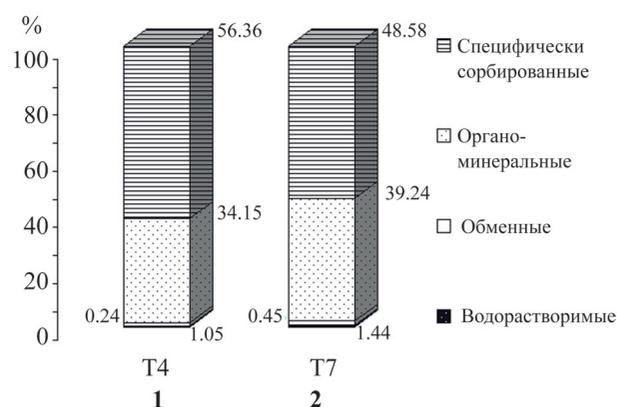


Рис. 4. Доля непрочно связанных соединений As в грунтах хвостохранилища Токурской ЗИФ, % от валового содержания.

соединений – металлотионеинов и фитохелатинов, которые считаются специфическими факторами устойчивости растений [37]. Поэтому, на сильно загрязненных почвах КБП является не таким информативным показателем, как коэффициент накопления (КН), который рассчитывается как отношение содержания элемента в сухой биомассе к содержанию его подвижных форм в почве или породе [34]. Резервный запас подвижных форм элементов (обменные соединения) и их легкую доступность для растений определяют экстракцией аммонийно-ацетатным буфером (рН = 4.8) [38, 39]. КН является более объективным критерием оценки количества элемента, перешедшего из почвы в растение, так как характеризует степень использования растениями подвижных форм элементов, содержащихся в субстрате. КН близок к КБП, но поглощение является физиологическим процессом, а накопление – результат как поглощения, так и внутреннего перераспределения элементов [40], который определяет аккумулятивную стратегию растения. КН > 1 свидетельствует о поступлении элемента не только из почвы, но и из атмосферы; КН < 1 свидетельствует об отсутствии механизмов активного накопления и пассивном поступлении элемента [41].

В техногенных грунтах содержание обменных форм As достигает 1.5% от валового содержания (рис. 4). Для растений, произрастающих на техногенном субстрате, рассчитанные КН (табл. 4) свидетельствуют о значительном накоплении As наземной биомассой, особенно полыни обыкновенной и ольхи кустарниковой (46.2 и 22.8, соответственно).

Анализ характера накопления As растениями, произрастающими в геотехнозоне месторождения, свидетельствует о том, что большинство видов можно отнести к группе растений-исключателей As (табл. 4). В то же время, согласно [42], минимальная концентрация As в надземных органах, позволяющая отнести растение к группе гипераккумуляторов, составляет 100 мг/кг сухой биомассы. По этому показателю полынь обыкновенная и хвощ приречный относятся к растениям-гипераккумуляторам As, а ольха кустарниковая, тополь душистый и подорожник большой – к растениям-аккумуляторам As. Рассчитанный КН для этих растений в технозоне Токурского месторождения составляет 9.2–46.2 ед., что указывает на безбарьерный тип поступления ионов мышьяка в надземную биомассу. Этот факт подтверждают также коэффициенты относительного содержания элемента (табл. 4) и коэффициенты корреляции ( $r = 0.88–1.0$ ) между содержаниями As в пробах техногенных грунтов и биомассе растений разных видов. У растений-аккумуляторов наиболее высокие концентрации накапливаемого элемента, многократно превышающее их концентрации в почве, наблюдаются в корнях и листьях. Произрастая на почвах геохимических аномалий, они сформировали конститутивные механизмы устойчивости, позволяющие им аккумулировать токсичные элементы в метаболически инертных органах и органеллах, или включать их в хелаты и тем самым переводить в физиологически безопасные формы. При этом безграничное накопление токсичного элемента вначале может даже стимулировать жизнедеятельность растения, но в конечном итоге приводит к угнетению и гибели [7]. Среди растений-аккумуляторов выделяют группу растений-гипераккумуляторов (сверхнакопителей), способных накапливать в надземной биомассе чрезвычайно высокие концентрации токсичных элементов без краткосрочных отрицательных последствий для жизнедеятельности [37]. В побегах растений-исключателей и растений-индикаторов, несмотря на высокую концентрацию в окружающей среде, барьерную функцию чаще всего выполняет корень – концентрация элементов в тканях повышается с ростом их концентрации в почве, но в пределах ограниченного интервала.

Таким образом, на основании комплексного анализа биогеохимических коэффициентов на

примере геотехнозоны Токурского золоторудного месторождения выявлены виды растений, накапливающие в надземной биомассе значительные количества As: полынь обыкновенная и хвощ приречный – гипераккумуляторы, ольха кустарниковая, тополь душистый и подорожник большой – аккумуляторы.

## ВЫВОДЫ

Природные почвы геотехнозоны Токурского золоторудного месторождения вследствие природных металлогенических особенностей горных пород территории характеризуются высоким содержанием As, превышающим санитарно-гигиенические нормативы в 17–19 раз. Образующиеся в результате горнодобывающей деятельности техногенные грунты обогащаются As, о чем свидетельствуют аномально высокие геохимические коэффициенты (КК = 114–388; КА = 19–66).

В воде поверхностных водотоков, не испытывающих прямого техногенного влияния горнодобывающего производства, усредненные показатели концентраций As ( $1.23/0.99$  мкг/дм<sup>3</sup>) свидетельствуют о региональной геохимической мышьяковистой аномалии территории. Дренажные техногенные грунты атмосферные потоки (дождевые и талые воды) содержат опасные концентрации As, кратно превышающие санитарно-гигиенические нормативы. Распространение As по водным артериям обуславливает формирование геохимических аномалий на большей площади.

В пределах природной мышьяковистой аномалии большинство исследованных растений характеризуются содержанием допустимых доз элемента; в избыточном количестве As накапливается в надземной биомассе ольхи кустарниковой (7.9 мг/кг), для которой он является элементом сильного накопления (КБП = 3.85). На техногенной территории в надземной биомассе всех исследованных растений зафиксированы токсичные концентрации As (7.53–169.9 мг/кг), превышающие растительный кларк в 2–8 раз. Ранжирование исследованных растений по характеру накопления As позволили отнести полынь обыкновенную и хвощ приречный к растениям-гипераккумуляторам As, ольху кустарниковую, тополь душистый и подорожник большой – к растениям-аккумуляторам As. Рассчитанный КН для этих растений в технозоне Токурского месторождения составляет

9.2–46.2 ед., что указывает на практически безбарьерное поступление ионов мышьяка в надземную биомассу. Таким образом, с точки зрения функционирования, воспроизведения и саморегуляции экосистемы состояние растительности в техногенно преобразованной среде Токурского месторождения неудовлетворительное.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Трубецкой, К.Н., Галченко, Ю.П., Бурцев, Л.Н., *Вестник РАН*, 1998, Т. 68, № 7, с. 629.
2. Гальперин А.М., Кириченко В.Ю., Ермолов В.А., Кутепов Ю.И., *Геоэкология, инженерная геология, гидрология, геохронология*, 2012, № 6, с. 520.
3. Рассказов, И.Ю., Грехнев, Н.И., Александрова, Т.Н., *Тихоокеанская геология*, 2014, Т. 33, № 1, с. 102.
4. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы (ССОП). Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. Москва: Стандартинформ, 2008, 4 с.
5. Водяницкий, Ю.Н., *Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах*, Москва: Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2009, 95 с.
6. Ковалевский, А.Л., *Биогеохимические методы поиска рудных месторождений*, Москва: Недра, 1974, 144 с.
7. Добровольский, В.В., *Основы биогеохимии*, Москва: Академия, 2003, 400 с.
8. Напрасников, А.Т., Богоявленский, Б.А., Буфал, В.В., Кириченко, А.В., Авсеев, В.В., Домбровский, И.А., *Гидроклиматические ресурсы. Амурская область*, Благовещенск: Хабаровское книжное издательство, 1983, 68 с.
9. Сорокин, А.А., Остапенко, Н.С., Пономарчук, В.А., Травин, А.В., *Геология рудных месторождений*, 2011, Т. 53, № 3, с. 297.
10. Федоров, Г.Ф., Расторгуев, В.В., *Технический отчет об инженерных изысканиях для составления технорабочего проекта реконструкции хвостового хозяйства рудника Токур ПО "Амурзолото"*, ВНИИгорцветмет, АТГФ-18675, 1979, 165 с.
11. Эйриш, Л.В., *Металлогения золота Приамурья*, Владивосток: Дальнаука, 2002, 194 с.
12. Эйриш, Л.В., Остапенко, Н.С., Моисеенко, В.Г., *Геология рудных месторождений*, 2002, Т. 44, № 1, с. 50.
13. Остапенко, Н.С., Нерода, О.Н., *Геология рудных месторождений*, 2016, Т. 58, № 3, с. 239.
14. Моисеенко, В.Г., Эйриш, Л.В., *Золоторудные месторождения Востока России*, Владивосток: Дальнаука, 1996, 352 с.
15. Малмыгин, С.Г., Громаковский, И.Ю., Ижэндеева, Ю.В., *Материалы подсчета запасов золота в хвостохранилище Токурской ЗИФ по состоянию на 01.12.2004. Протокол АмурТКЗ № 582/1 от 16.12.2004*, Благовещенск: ЗАО "Континент Ойл", 2004. Рег. № 27614
16. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы. Москва: Стандартинформ, 2006, 15 с.
17. Виноградов, А.П., *Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах*, Москва: Изд-во АН СССР, 1957, 234 с.
18. Григорьев, Н.А., *Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры*, Екатеринбург: УРО РАН, 2009, 383 с.
19. Сает, Ю.Е., Онищенко, Т.Л., Янин, Е.П., *Методические рекомендации по геохимическим исследованиям для оценки воздействия на окружающую среду проектируемых горнодобывающих предприятий*, Москва: ИМГРЭ, 1986, 99 с.
20. Радомская, В.И., Павлова, Л.М., Кезина, Т.В., Шумилова, Л.П., *Экологическая химия*, 2020, Т. 29, № 4, с. 221.
21. Гусева, Т.В., Молчанова, Я.П., Заика, Е.А., Виниченко, В.Н., Аверочкин, Е.М., *Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. Справочные материалы*, Москва: Эколайн, 1999, 74 с.
22. Богдановский, Г.А., *Химическая экология*, Москва: МГУ, 1994, 237 с.
23. Тейлор, С.Р., Мак-Леннан, С.М., *Континентальная кора: ее состав и эволюция*, Москва: Мир, 1988, 384 с.
24. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Москва: Федеральное агентство по рыболовству, 2010, 215 С.
25. СанПин 1.2.3685-21, *Гигиенические нормативы и требования к обеспечению и безвредности для человека факторов среды обитания*. <https://docs.ru/document/57350011#656010> от 13.08.2021.
26. Савенко, В.С., Покровский, О.С., Дюпре, Б., Батурин, Г.Н., *Доклады Академии наук*, 2004, Т. 398, № 1, с. 97.
27. Радомский, С.М., Радомская, В.И., Матюгина, Е.Б., Гусев, М.Н., *Водные ресурсы*, 2007, Т. 34, № 1, с. 68.
28. Radomskaya, V.I., Radomskii, S.M., Pavlova, L.M., Gusev, M.N., *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, vol. 227, № 12, p. 438.

29. Войткевич, Г.В., Кокин, А.В., Мирошников, А.Е., *Справочник по геохимии*, Москва: Недра, 1990, 450 С.
30. Турбинский, В.В., Бортникова, С.Б., *Анализ риска здоровью*, 2018, № 3, с. 136.
31. Varelo, J., Béch, J., Poschenrieder, C., *The Science of the Total Environmental*, 1997, vol. 29, p. 88.
32. Кабата-Пендиас, А., Пендиас, Х., *Микроэлементы в почвах и растениях*, Москва: Мир, 1989, 439 С.
33. Delaune, R.D., Carbonell, A.A., Aarabi, M.A., Gambrell, R.P., *The Science of the Total Environmental*, 1998, vol. 217, № 3, p. 189.
34. Брукс, Р.Р., *Биологические методы поисков полезных ископаемых*, Москва: Недра, 1986, 311 С.
35. Федорчук, В.П., *Минеральное сырье. Мышьяк: справочник*, Москва: Геоинформмарк, 1999, 23 С.
36. Перельман, А.И., *Геохимия ландшафта*, Москва: Высшая школа, 1975, 342 С.
37. Титов, А.Ф., Таланова, В.В., Казнина, Н.М., *Физиологические основы устойчивости растений к тяжелым металлам*, Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011, 77 С.
38. Минкина, Т.М., Мотузова, Г.В., Назаренко, О.Г., Крыщенко, В.С., Манджиева, С.С., *Почвоведение*, 2008, № 7, с. 810.
39. Радомская, В.И., Моисеенко, Н.В., Радомский, С.М., Крылов, А.В., Катола, В.М., Моисеенко, В.Г., *Агрохимия*, 2006, № 1, с. 77.
40. Есенжолова, А.Ж., *Автореф. дисс. канд. биол. наук*, Новосибирск: НГАУ, 2013, 20 с.
41. Ильин, В.Б., Степанова, М.Д., *Химические элементы в системе почва – растение*, Новосибирск: Наука, 1982, 73 с.
42. Brooks, R.R., *Plants that hyperaccumulate heavy metals*, Wallingford: CAB International, 1998, 384 p.

## Assessment of Arsenic Content in the Elements of the Man-General Ecosystem of the Gold Deposit

L. M. Pavlova<sup>a\*</sup>, L. P. Shumilova<sup>a</sup>, V. I. Radomskaya<sup>a</sup>, and T. V. Kezina<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Geology and Nature Management, Far East Branch, Russian Academy of Sciences,  
Blagoveshchensk, 675000 Russia*

<sup>b</sup>*Amur State University, Blagoveshchensk, 675027 Russia*

\*e-mail: pav@ascnet.ru

**Abstract**—Based on the assessment of the As content in the elements of the geotechnological zone of the Tokur gold ore deposit, it was revealed that the As content in natural soils exceeds the MPC by 17–19 times; technogenic soils are significantly enriched in As (CC = 114–388). In natural surface watercourses, the As content is consistently higher than the world average. The water streams draining technogenic soils contain As concentrations that are several times higher than the MPC. In the plant biomass from the technozone, As concentrations are recorded, which are 2–8 times higher than the plant clark. Common wormwood and riverine horsetail are characterized as hyperaccumulating plants of As, shrub alder, poplar and plantain are characterized as accumulators of As.

**Keywords:** gold ore deposit, tailing dump, arsenic, plants, concentration coefficient, accumulation coefficient, biological absorption coefficient



*Экологическая химия 2022, 31(1); 25–33.*

## БИОТЕСТИРОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА: ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ КАНИФОЛИ

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

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Высшая школа биотехнологий и пищевых производств,  
ул. Новороссийская 48, Санкт-Петербург, 194021 Россия

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

\*e-mail: obivanchenko@yandex.ru

Поступило в редакцию 13 декабря 2021 г.

Смоляные кислоты и производные канифоли на основании расчета в сервисе PASS online могут обладать протекторной активностью по отношению к слизистым оболочкам ( $P_a = 71\text{--}98\%$ ), т.е. могут быть основой для создания лекарственных препаратов.

Биотестирование веществ и препаратов на их основе является необходимым этапом в оценке биологической безопасности их использования.

Исследования антибактериальной активности препаратов диско-диффузионным методом показали, что наиболее токсичным действием в отношении клеток *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* обладает живичная канифоль, малеопимаровая кислота и абиетинол. Фунгицидная активность зарегистрирована для дрожжей *Candida tropicalis* у живичной канифоли.

12-Сульф-ДАК и ее калиевая соль влияют на интенсивность прорастания семян *Raphanus sativus* L. Токсичность и концентрация препаратов находятся в прямой зависимости. Полное ингибирование прорастания семян было в концентрации 25 мг/мл.

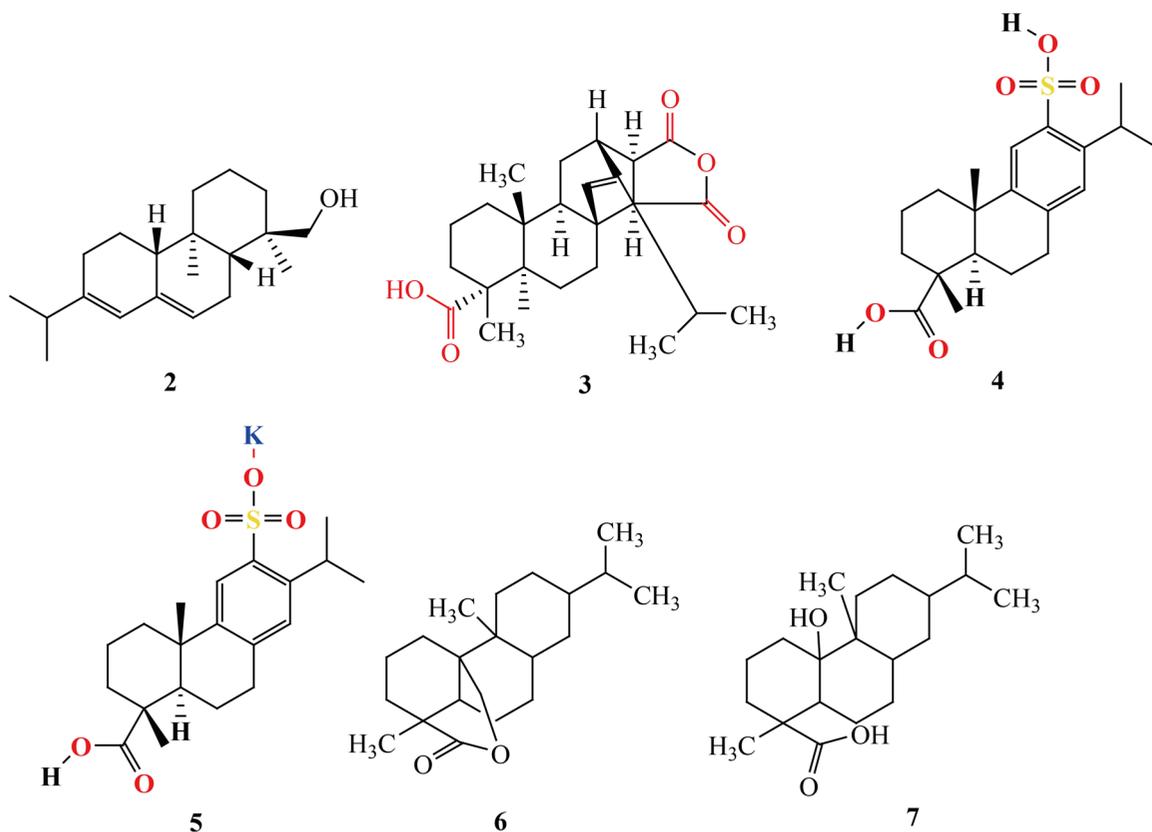
**Ключевые слова:** антимикробная активность, живичная канифоль, абиетинол, малеопимаровая кислота, 12-сульфдегидроабиетиновая кислота,  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактоны дигидроабиетиновой кислоты, гидрокситетрагидро-абиетиновая кислота, расчеты PASS online

### ВВЕДЕНИЕ

Уже не одно десятилетие в системе оценки безопасности отдельных химических соединений, например, пестицидов и контроля состояния природных сред и экосистем все более важную и самостоятельную роль занимает биотестирование. Со второй половины 20 века эти методы широко используются для оценки антропогенной нагрузки

на природные комплексы: почвы, воды и т.д., а также при контроле безопасности веществ, подаваемых на очистные сооружения биологического типа с целью предупреждения проникновения опасных веществ в биоценозы активного ила. Конечно, применение биотестирования имеет ряд преимуществ перед физико-химическим анализом, средствами которого часто не удается обнаружить неустой-

Схема 1.



чивые соединения или количественно определить ультрамалые концентрации веществ. Вместе с тем, традиционно биотестирование использовали для изучения токсичности отдельных химических веществ *in vitro*. Это связано с тем, что действующая ныне система контроля за загрязнением окружающей среды основана на системе ПДК – предельно допустимых концентраций веществ, содержание в среде которых ограничивается по токсикологическим, органолептическим, общесанитарным критериям. Однако, стандартные наборы оценочных показателей далеко не в полной мере отражают опасные, особенно токсикогенетические последствия загрязнения природных объектов.

Суть биотестирования заключается в определении действия токсикантов на специально выбранные организмы в стандартных условиях с регистрацией различных поведенческих, физиологических или биохимических показателей. Наиболее приемлемыми инструментами изучения токсичности являются методы биотестирования с использованием природных организмов (микроорганизмов,

растений, простейших и др.) [1]. Биотестирование дает возможность быстрого получения интегральной оценки токсичности, что делает весьма привлекательным его применение при скрининговых исследованиях [2].

В качестве тест-объектов используют: бактерии, мицелиальные и дрожжевые грибы, актиномицеты, бактерии активного ила, водоросли, простейшие, беспозвоночные, рыбы [3]. Эксперименты на микроорганизмах по сравнению с другими объектами имеют свои преимущества, что позволяет широко использовать их в качестве тест-объекта – высокая скорость размножения, экономичность, высокая чувствительность штаммов, изученность генетического аппарата.

Смола хвойных пород древесины, а также продукт ее переработки – канифоль, являются источниками ряда химических веществ, представляющих большой практический интерес. К ним относятся смоляные кислоты, которые являются основными компонентами канифоли. Благодаря своему строению, смоляные кислоты и продукты

их модификации представляют собой ценное сырье природного происхождения для синтеза многих веществ с биологической активностью [4].

Малеопимаровая кислота (МПК), являющаяся диеновым аддуктом левопимаровой кислоты, относится к перспективным исходным материалам для синтеза БАВ [5, 6]. В литературе представлены работы по изучению противовирусной и антиоксидантной активностей МПК и ее производных [7, 8].

Целью настоящей работы являлось изучение антимикробного действия и токсических свойств по отношению к семенам редиса живичной канифоли (1), абиетинола (2), малеопимаровой кислоты (3), 12-сульфо-ДАК (4), калиевой соли 12-сульфо-ДАК (5), лактоны (6), гидрокситетрагидро-абиетиновой кислоты (7) и проведение расчета биологической активности соединений 1–7 с использованием пакета программ “PASS online” (схема 1).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры спиртовых растворов исследуемых препаратов получены на спектрофотометре СФ-2000 при концентрации соединений  $10^{-4}$  моль/л, толщина поглощающего слоя 1 см. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе Bruker 500 с рабочей частотой 500 МГц в растворе  $\text{CDCl}_3$ .

Объектами исследования явились живичная канифоль (1) и её производные – абиетинол (2), малеопимаровая кислота (МПК) (3), 12-сульфо-ДАК (4), калиевая соль 12-сульфо-ДАК (5), смесь  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактонов дигидроабиетиновой кислоты (6) и гидрокситетрагидроабиетиновая кислота (7).

Живичная канифоль (1) марки Gum Rosin (Lesokhimik, Belarus, ГОСТ 19113-84), температура размягчения  $69^\circ\text{C}$ , кислотное число 169, зола  $< 0.03\%$ , изомерные смоляные кислоты с общей формулой  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (от 93 до 94%) и нейтральные неомыляемые вещества (от 6 до 8%). Абиетинол (2) синтезирован в соответствии с методом [9, 10] по реакции восстановления абиетиновой кислоты алюмогидридом лития в среде ТГФ: т. пл.  $85.5\text{--}87^\circ\text{C}$ ; УФ спектр (EtOH), нм (lg  $\epsilon$ ): 222 (3.90), 244 (3.93); спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 5.40 (с. 1H, C7H), 5.77 (с. 1H, C $^{14}\text{H}$ ). Малеопимаровую кислоту (3) синтезировали из живичной канифоли и малеинового ангидрида в присутствии концентрированной серной кислоты при  $120^\circ\text{C}$  в соответствии с

методикой [11], переосаждение которого проводили способом, описанном в работе [12]; УФ спектр (EtOH), нм (lg  $\epsilon$ ): 249 (5.62), 221 (5.59), 240 (5.60). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.59 (с.3H), 0.98–1.00 (д. 6H), 1.15 (с. 3H), 1.24–1.78 (м. 13H), 2.18–2.30 (м. 1H), 2.47–2.52 (м. 1H), 2.70–2.74 (д. 1H), 3.08–3.10 (м. 2H), 5.54 (с. 1H, C $^{14}\text{H}$ ), 6.88 (с. 1H, C $_{\text{ар}}^{14}\text{H}$ ), 7.00 (д. 1H, C $_{\text{ар}}^{12}\text{H}$ ), 7.16 (д. 1H,  $^{12}\text{H}$ ). 12-Сульфо-ДАК (4) получен из диспропорционированной канифоли обработкой серной кислотой на основе метода [13]: т. пл.  $330^\circ\text{C}$ ; УФ спектр (EtOH), нм (lg  $\epsilon$ ): 206 (4.53); спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 6.08 (с. 1H, C $_{\text{ар}}^{14}\text{H}$ ), 7.64 (с. 1H, C $_{\text{ар}}^{11}\text{H}$ ). Синтез калиевой соли 12-сульфо-ДАК (5) проводили в соответствии с методикой [14]. Смесь  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактонов (6) образовывалась как побочный продукт при синтезе 12-сульфо-ДАК (выход 8%) [14]. Гидрокситетрагидро-АК (7) синтезирован при обработке лактона в 10%-м растворе KOH в *n*-бутаноле в течение 5 ч, т.пл.  $164\text{--}165^\circ\text{C}$  [15].

*Определение токсичности по скорости прорастания семян растений.* Оценку токсичности определяли по методу предложенному В.П. Лебедевым [16]. В работе использовали семена редиса красного с белым кончиком. Семена в количестве 40 штук раскладывали равномерно на фильтровальную бумагу в чашке Петри и наливали по 5 мл исследуемого вещества в нужной концентрации, причем уровень жидкости должен быть ниже поверхности семян. Затем чашки оставляли при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Скорость прорастания семян оценивали в течение 72 ч трехкратно с интервалом в сутки.

При длине корней свыше 120% от контроля предполагается, что вещество обладает стимулирующими свойствами. В качестве контроля использовали родниковую воду.

Индекс токсичности определяли по формуле:

$$J = (B_{\text{контр}} - B_{\text{опыт}}) / B_{\text{контр}}$$

где  $J$  – индекс токсичности;  $B_{\text{контр}}$  – всхожесть семян в контроле;  $B_{\text{опыт}}$  – всхожесть семян в опытном варианте.

Кроме этого рассчитывали процент всхожести семян или его угнетения.

*Антимикробные свойства.* Токсические свойства исследуемых концентраций веществ определялись путем сравнения роста штаммов микроор-

**Таблица 1.** Зоны подавления роста клеток *Escherichia coli*

№	Исследуемое соединение	Зона подавления роста, мм при концентрации, мг/мл				
		1	5	10	25	50
1	Живичная канифоль	0	3.00 ± 0.15	15.00 ± 0.50	20.00 ± 0.41	– <sup>a</sup>
2	Абиетинол	0	1.00 ± 0.05	1.00 ± 0.05	3.5 ± 0.17	5.00 ± 0.15
3	Малеопимаровая кислота	6.00 ± 0.05	11.00 ± 0.45	14.00 ± 0.35	17.00 ± 0.20	–
4	12- сульфо-ДАК	0	0	0	0	0
5	Калиевая соль 12- сульфо-ДАК	0	0	0	0	0
6	Лактоны	0	0	0	0	2.00 ± 0.08
7	Гидрокситетрагидро- абиетиновая кислота	0	2.50 ± 0.13	2.00 ± 0.05	1.50 ± 0.08	1.00 ± 0.02
	ДМСО			0		

<sup>a</sup> “–” Не исследовали.

ганизмов на полноценной питательной среде как в присутствии исследуемых образцов (опытные варианты), так в их отсутствии (контрольный вариант). Антибактериальную активность соединений изучали диско-диффузным методом [17]. За 12–15 ч до проведения эксперимента культуру штамма переносили стерильно со скошенного агара в пробирки с 5 мл питательной среды для получения “ночной культуры”. В качестве питательной среды для развития клеток бактерий использовали мясопептонный агар (МПА), а для дрожжей – среду Сабуро. Культуры бактерий инкубировали в термостате при температуре 37°C, а дрожжей при 32°C. Растопленную питательную среду разливали стерильно в чашки Петри и равномерно распределяли по дну чашки, накрывали крышкой и оставляли до полного застывания. Затем на питательную среду делали посев “газоном”, внося культуру штамма (титр суспензий –1–2×10<sup>8</sup> КОЕ/мл) в количестве 500 мкл. Чашки оставляли на 60–90 мин для подсыхания культуры.

Соединения растворяли и наносили на диски аликвоты их разведений. В качестве растворителя для производных ДАК использовали диметилсульфоксид (ДМСО). В качестве растворителя для их калиевых солей использовали воду. В середину чашки на поверхность газона помещали стерильный бумажный диск, который пропитывали раствором исследуемого соединения в количестве 100 мкл и чашки затем инкубировали в течение 24 ч при 37°C (*E. coli* и *B. subtilis*) и

в течение 48 ч при 32°C (*Candida tropicalis*). Раствор диффундирует, образуя при этом градиент концентраций тестируемого соединения вокруг диска. После окончания термостатирования измеряли зоны ингибирования или стимуляции роста микроорганизмов вокруг диска в опытном и контрольном образцах и делали заключение о степени (бактерицидности) токсичности соединений. В качестве контроля использовали ДМСО или воду. Эксперименты проводили в трехкратной повторности.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важнейшим требованием, предъявляемым к тест-объекту, является высокая скорость воспроизводства, простота и четкость количественной оценки наблюдаемого эффекта, универсальность реакции у организмов различных систематических групп. В этом плане особенно перспективны микробные модели.

В методах биотестирования с использованием бактерий регистрируются подавление роста или интенсивность размножения клеток, биолюминисценции. В анализах, основанных на использовании плесневых грибов и актиномицетов, учитывается динамика роста мицелия тест-объекта.

Данные по токсичности на микроорганизмах представляют значительный интерес в плане быстрого ответа на вопрос, насколько опасным для живых организмов являются вещества, если они окажутся в объектах окружающей среды.

Таблица 2. Зоны подавления роста *Bacillus subtilis*

№	Исследуемое соединение	Зона подавления роста, мм				
		Концентрация препарата, мг/мл				
		1	5	10	25	50
1	Живичная канифоль	4.00 ± 0.11	8.00 ± 0.93	11.00 ± 0.51	12.00 ± 0.31	-
2	Абиетинол	1.00 ± 0.03	2.00 ± 0.10	2.00 ± 0.08	4.00 ± 0.14	4.00 ± 0.05
3	Малеопимаровая кислота	3.00 ± 0.77	4.00 ± 0.09	2.00 ± 0.03	7.00 ± 0.25	13.00 ± 0.61
4	12-сульфо-ДАК	0	0	0	0	0
5	Калиевая соль 12-сульфо-ДАК	0	0	0	0	0
6	Лактоны	0	0	0	0	0
7	Гидрокситетрагидроабиетиновая кислота	0	0	0	0	0
	ДМСО/вода	0				

Таблица 3. Зоны подавления роста дрожжей *Candida tropicalis*

№	Исследуемое соединение	Зона подавления роста, мм				
		Концентрация препарата, мг/мл				
		1	5	10	25	50
1	Живичная канифоль	0	1.0 ± 0.1	3.4 ± 0.1	6.2 ± 0.5	8.5 ± 0.8
2	Абиетинол	0	0	0	0	0
3	Малеопимаровая кислота	0	0	0	0	0
4	12-сульфо-ДАК	0	0	0	1.1 ± 0.2	1.9 ± 0.2
5	Калиевая соль 12-сульфо-ДАК	0	0	0	0	0
6	Лактоны	0	0	0	0	0
7	Гидрокситетрагидро-абиетиновая кислота	0	0	0	0	1.50 ± 0.1
Контроль	ДМСО/вода	0				

Результаты оценки токсичности соединений по отношению к грамположительным (*Bacillus subtilis*) и грамотрицательным (*Escherichia coli*) микроорганизмам представлены в табл. 1 и 2.

Основываясь на данных табл. 1, можно сделать вывод, что самым токсичным реагентом в отношении клеток *Escherichia coli* оказалась живичная канифоль и малеопимаровая кислота, а наименее – смесь  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактонов дигидроабиетиновой кислоты (6). Абиетинол проявил невысокую ингибирующую активность. Минимальная ингибирующая концентрация в отношении *E.coli* составила – 5 мг/мл. 12-сульфо-ДАК и её калиевая соль в исследуемом диапазоне концентраций не проявили токсичности в отношении клеток *Escherichia coli*, являющихся представителями грамотрицательных бактерий.

Живичная канифоль, абиетинол и в данной серии экспериментов на клетках *Bacillus subtilis* проявила токсичность в диапазоне исследуемых доз.

Малеопимаровая кислота сегодня широко используется в технологии лакокрасочных и полимерных материалов и рассматривается в качестве перспективного исходного материала для синтеза биологически активных соединений. Молекула МПК, содержащая гидрофенантроновое кольцо, двойную связь, карбоксильную и ангидридную группы, проявила активность как на штамме *Bacillus subtilis*, так и на штамме *Escherichia coli*.

Результаты влияния веществ на клетки дрожжевых грибов *Candida tropicalis* представлены в табл. 3.

Описывая фунгицидные свойства, можно сделать вывод, что наиболее токсичным соединением в отношении клеток дрожжей *Candida tropicalis*

**Таблица 4.** Влияние производных дегидроабиединовой кислоты на интенсивность прорастания семян редиса

Номер вещества	Исследуемое вещество	Концентрация, мг/мл	Количество пророщенных зерен, шт через, ч			Индекс токсичности
			24	48	72	
4	12-сульфо-ДАК	1	36	40	40	0
		5	25	33	37	0.075
		10	6	15	23	0.425
		25	0	0	0	1
5	Калиевая соль 12-сульфо-ДАК	1	36	40	40	0
		5	24	34	40	0
		10	19	31	37	0.075
		25	0	0	0	1
Контроль	Вода	0	38	40	40	–

**Таблица 5.** PASS-прогнозирование спектра биологической активности производных смоляных кислот: живичной канифоли (1), абиединола (2), малеопимаровой кислоты (3), лактонов (6), гидрокситетрагидроабиединовой кислоты (7)

Вид биологической активности	Вероятность P <sub>a</sub> , %					
	Эталон АК <sup>a</sup>	1	2	3	6	7
Противовирусная (грипп)	72	72	– <sup>b</sup>	–	–	–
Протектор слизистых оболочек	–	94	78	71		82
Ингибитор тестостерона 17-бетадегидрогеназы (НАДФ +)	84	84	71	73	71	81
Субстрат для цитохрома P450	–	83	79	–	–	–
Антигиперхолестеролемическая	59		81		–	80
Ингибитор оксидоредуктазы	87	87	82		–	
Ингибитор алкенилглицерофосфохолингидролазы	–	84	84	71	80	86
Антиэкзематозная	81	81	77	72	74	78

<sup>a</sup> Эталон – абиединовая кислота; <sup>b</sup> “–” отсутствие биологической активности

является живичная канифоль (1), т.к. зоны подавления роста наблюдались в трех концентрациях из пяти, но, в целом, клетки используемых в опытах дрожжей менее чувствительны к действию изучаемых соединений.

Ранее нами было установлено, что некоторые производные канифоли, в частности, диспропорционированная канифоль и 12-бромдегидроабиединовая кислота, а также их калиевые соли проявляют антимикробную активность в отношении культур *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* [13]. В работах [18, 19] была отмечена антимикробная активность амида дегидроабиединовой кислоты с N,N-диэтилэтилендиамином, который предложен для дезинфекции сточных вод и стабилизации

продуктов содержащих крахмал. Изучена цитотоксичность серии производных дегидроабиединовой кислоты с пиридиновыми фрагментами в отношении линий раковых клеток человека (линии клеток рака печени Hep G2, груди MCF-7, толстой кишки НСТ-116 и легких A549) [20].

Препараты на основе 12-сульфодегидроабиединовой кислоты и ее солей характеризуются активностью в отношении бактерии *Helicobacter pylori* и эффективно используются в терапии гастрита и язвы желудка [4, 21].

Результаты опытов оценки токсичности на семенах растений по скорости их прорастания представлены в табл. 4.

Из табл. 4 следует, что максимальным ингибирующим эффектом обладают концентрации обоих исследуемых препаратов в концентрации 25 мг/мл, а минимальным – 1 мг/мл. Токсичность препаратов 12-сульфо-ДАК (4) и ее калиевой соли (5) находится в прямой зависимости от их концентрации, в то время как длина проростков находилась в обратной зависимости. В качестве контроля использовали воду, т.к. она служила растворителем.

В опыте не исследовали вещества: (живичную канифоль (1), абиетинол (2) и малеопимаровую кислоту (3)), растворимые в ДМСО, т.к. он подавлял всхожесть семян.

Максимально исследуемая концентрация 12-сульфо-ДАК (4) и ее калиевой соли – 25 мг/мл полностью ингибировала всхожесть семян редиса, причем их прорастания не наблюдались даже на третьи сутки эксперимента, т.е. обладают сильной токсичностью.

Из приведенных данных табл. 4 видно, что концентрации исследуемых веществ 10 и 5 мг/мл заметно влияют на прорастание семян редиса в первые 24 ч проведения опыта. Через 72 ч число проросших семян редиса в опытах практически выравнивается. Вместе с тем, совершенно очевидно, что исследуемые вещества, даже в малых концентрациях, способны ингибировать прорастание семян редиса в первые сутки воздействия.

Ингибирование прорастания семян калиевой соли 12-сульфо-ДАК (5) практически не выявляется и составляет 7.5% – для концентрации 5 мг/мл. Статистическая обработка полученных результатов по критерию Стьюдента показала, что разница статистически недостоверна. Таким образом, калиевая соль 12-сульфо-ДАК (5) проявила меньшую фитотоксичность по сравнению с исходным соединением 12-сульфо-ДАК (4).

Для оценки возможной биологической активности препаратов 1–7 был выбран и использован сервис PASS online [22], результаты представлены в табл. 5.

Анализируя данные табл. 5 можно заключить:

Все препараты, кроме лактонов (6), живичная канифоль (1), абиетинол (2) и МПК (3), гидрокситетрагидроабиетиновая кислота (7) обладают

протекторной активностью по отношению к слизистым оболочкам в соответствующем порядке: 94, 78, 71 и 82%.

Ингибция действия тестостерона 17- $\beta$ -дегидрогеназы (НАДФ<sup>+</sup>) также возможна для препаратов 1–3, причем максимальная наблюдается у живичной канифоли (1) – 84%.

Ингибиторное воздействие на оксидоредуктазу у живичной канифоли (1) в сравнении с абиетинолом (2) снижается с 87 до 82%, соответственно; протекторное воздействие на мембраны (слизистые оболочки) составляет 94 и 78%; субстратное для СУР2J (цитохром) 83 и 79%; антиэкзематическая активность (81 против 77 %).

Ингибиторное действие алкенилглицерофосфохолингидролазы прогнозируется на достаточно высоком уровне для препаратов живичной канифоли (1), абиетинола (2) и МПК (3) (84, 84 и 71%), смеси лактонов (6) (80%) и гидрокситетрагидроабиетиновой кислоты 7 (86 %).

Антигиперхолестеролемическая активность может проявляться у абиетинола (2) и гидрокситетрагидроабиетиновой кислоты (7).

#### ВЫВОДЫ

Анализ исследуемых веществ в системе Passonline “прогнозируют” им ряд биологических активностей. Все препараты, кроме смеси лактонов (6), живичная канифоль (1), абиетинол (2), МПК (3) и гидрокситетрагидроабиетиновая кислота (7) обладают протекторной активностью по отношению к слизистым оболочкам млекопитающих в соответствующем порядке: 94, 78, 71 и 82%.

Исследуемые соединения – живичная канифоль, абиетинол и малеопимаровая кислота в данной серии экспериментов на клетках бактерий *Bacillus subtilis* и *Esherichia coli* проявили токсичность.

Клетки дрожжей менее чувствительны и зарегистрирована значимая активность для *Candida tropicalis* только у живичной канифоли.

Исследуемые соединения 12-сульфо-ДАК (4) и калиевая соль 12-сульфо-ДАК (5) не проявили ни антибактериальную активность, ни фунгицидную активность ни на одном из исследуемых штаммов микроорганизмов, но в наивысшей из исследуемых

концентраций показали ингибирующую активность в отношении клеток растений, что выражается в отсутствии прорастания семян.

Таким образом, используемые в работе биотесты, включающие представителей различных трофических уровней, позволили в короткий срок оценить безопасность исследованных веществ при выборе способа их утилизации и могут быть рекомендованы в качестве тест-систем в мониторинге экологической безопасности.

Такой способ оценки является практически единственно приемлемым для специфичных многокомпонентных систем и оценки безопасности отдельных химических соединений искусственно синтезируемых из естественных. Результатом метаболических реакций, осуществляемых микроорганизмами и ферментными системами клеток микроорганизмов и растений, является образование различных интермедиатов, которые вместе с продуктами химического взаимодействия исходных синтетических соединений создают обширный пул неидентифицируемых компонентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жмур, Н.С., *Методы оценки соответствия*, 2012, № 2, с. 22.
2. Иванченко, О.Б., Хабибуллин, Р.Э., Хусаинова, Х.Р., *Вестник Казанского технологического университета*, 2006, № 4, с. 157.
3. Игнатенко, А.В., *Труды Белорусского государственного университета. Серия 4. Химия и технология органических веществ*, 2004, Т. 1, № 4, с. 142.
4. Толстикова, Г.А., Толстикова, Т.Г., Шульц, Э.Э., Толстикова, С.Е., Хвостов М.В., *Химия, фармакология*, Новосибирск: Гео, 2011, 395 с.
5. Tretyakova, E.V., Smirnova, I.E., Kazakova, O.B., Tolstikov, G.A. *Bioorg. Med. Chem.*, 2014, vol. 22, p. 6481.
6. Guiyang, Y., Manyi, Y., Yongtao, Z., Zhixin, L., Hengshan W., *Anti-cancer agents in medicinal chemistry*, 2016, vol. 16, № 6, p.755.
7. Tretyakova, E.V., Smirnova, I.E., Salimova, E.V., Odinokov, V.N., *Bioorg. Med. Chem.*, 2015, vol. 23, № 20, p. 6543.
8. Yakupova, L.R., Nasibullina, R.A., Shamukaev, V.A., Sultanova, R.M., Safiullin, R.L., *Kinetics and Catalysis*, 2020, vol. 61, № 2, p. 232.
9. Spessard, G.O., Matthews, D.R., Nelson, M.D., *J. Agric. Food Chem.*, 1995, vol. 43, p 1690.
10. Попова, Л.М. Горбенко, А.Н., Чернецова, Ю.А., Вершилов, С.В., *ЖПХ*, 2013, Т. 86, № 3, с. 401.
11. Калниньш, А.И., Добелис, Ю.Я., *Изв. АН Латв. ССР.*, 1969. № 5, с. 54.
12. Арбузов, Б.А., *ЖОрХ*, 1932, Т. 2, № 8, с. 806.
13. Попова, Л.М., Иванченко, О.Б., Анисимова, А.О., Вершилов, С.В., Цырульникова, А.С., *Экологическая химия*, 2020, Т. 29, № 2, с. 331.
14. Fieser, L.F., Campbell, W.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, vol. 60, p. 2631.
15. Flek, E.E., Palkin, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, vol. 60, № 11, p. 2621.
16. Лебедев, В.П., *Экологическая культура и образование: инновационный опыт Вологодской области*, Вологда, 2006, с. 94.
17. МУК 4.2.1890 – 04 “Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам. Методические указания”, Москва: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.
18. Кушнир, С.Р., Радбиль, Б.А., Исмаилов, Р.М., Радбиль, А.Б., Шмидт, Э.Н. Пат. 2256649 Россия. Четвертичные аммониевые соединения на основе смоляных кислот и канифоли, обладающие фунгицидными, бактерицидными и поверхностно-активными свойствами, 2004, 8 с.
19. Радбиль, Б.А., Кушнир, С.Р., Шмидт, Э.Н., Смирнов, В.Ф., Мельников, Н.Б., *Журнал прикладной химии*, 2008, Т. 81, № 5. с. 837.
20. Lin Huang, Rong Huang, Fuhua Pang, Anke Li, Guobao Huang, Xiaoqun Zhou, Qian Li, Fangyao Li, Xianli Ma., *RSC Advances*. 2020, vol. 10, № 31, p. 18008.
21. Furukawa, O., Kume, E., Sugamoto, S., Kawachi, S., Takeuchi, K., *Digestion*, 2000, vol. 62, p. 116.
22. Passonline. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.pharmaexpert.ru/passonline/index.php>. (Дата обращения: 25.04.2021).

## Biotesting in the Environmental Monitoring System: Safety Assessment of Rosin Derivatives

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

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

Higher School of Biotechnology and Food Production, St. Petersburg, 194021 Russia

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

\*e-mail: obivanchenko@yandex.ru

**Abstract**—Resin acids and rosin derivatives can exhibit protective activity against the mucous membranes (Pa = 71–98%) according to the predicted biological activity by PASS online service. As a result these substances can be the basis for the drug development.

Biotesting of substances and drugs based on them is a necessary step in assessing the biological safety of their use. Studies of the antibacterial activity of drugs by the disk diffusion method have shown that the most toxic effect on *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* cells is possessed by gum rosin, maleopimaric acid and abietinol. It has been found that gum rosin has fungicidal activity against *Candida tropicalis* yeast.

12-sulfo-DAA and its potassium salt affect the intensity of seed germination of *Raphanus sativus* L. The toxicity and concentration of drugs are directly related. The complete inhibition of seed germination was at a concentration of 25 mg/ml.

**Keywords:** antimicrobial activity, gum rosin, abietinol, maleopimaric acid, 12-sulfodehydroabietinic acid,  $\gamma$ - and  $\delta$ -lactones of dihydroabietinic acid, hydroxytetrahydro-abietinic acid, PASS online



*Экологическая химия 2022, 31(1); 34–39.*

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОЗОНИРОВАНИЕ ВОДНОГО РАСТВОРА ПАРАЦЕТАМОЛА

**Н. А. Иванцова\*, П. Р. Каратаева**

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,*

*Москва, Миусская пл., 9, 125047 Россия*

*\*e-mail: ivantsova.natalya@gmail.com*

Поступило в редакцию 8 декабря 2021 г.

Исследованы каталитические свойства ионов железа на окислительную деструкцию активной фармацевтической субстанции – парацетамол, в присутствии пероксида водорода. Установлено, что в присутствии гомогенного катализатора степень окисления достигает более 98%. Определена зависимость эффективности окисления от концентрации катализаторов (пероксида водорода и ионов двухвалентного железа). Предложена схема очистки фармацевтических стоков, включающая стадии гомогенного озонирования, коагуляции продуктов окислительной деструкции и фильтрации, а также адсорбции на активированном угле. Концентрация парацетамола и значение химического потребления кислорода в модельных растворах после очистки не превышает максимально допустимых значений.

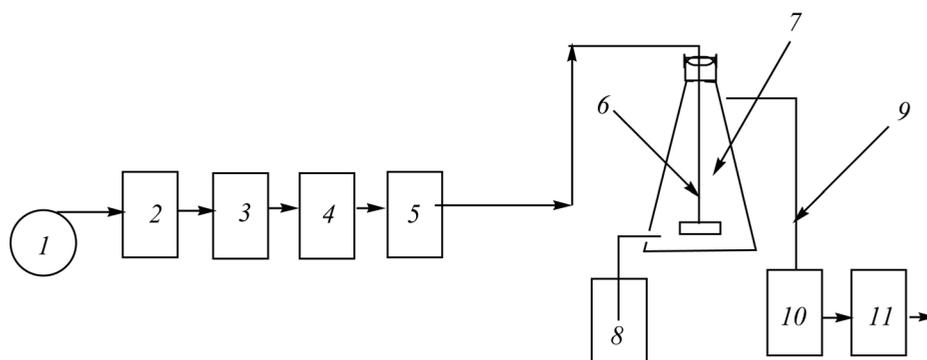
**Ключевые слова:** каталитическое озонирование, парацетамол, фармацевтические стоки, сульфат железа, пероксид водорода

### ВВЕДЕНИЕ

Несомненно, что за последнее десятилетие производство лекарственных средств значительно возросло не только за рубежом, но и в России [1]. Появление новых опасных инфекций (в частности SARS-CoV-2) способствует увеличению на рынке лекарственных препаратов новых высокоэффективных биологически активных веществ, анальгетиков, антибиотиков, антисептических препаратов и др. Вместе с развитием фармацевтической промышленности возникает и проблема правильной утилизации фармацевтических отходов. Одним из широко используемых анальгетиков в настоящее время является парацетамол, оказывающий жаропонижающее действие. Так как существует множество данных о нахождении парацетамола в сточных и природных водах по всему миру, можно сделать вывод, что очистка, производимая на очистных сооружениях, недостаточна для уменьшения его количества до безопасного уровня.

Парацетамол, по сравнению с остальными активными фармацевтическими субстанциями (АФС), наиболее часто обнаруживают в природных водах, приблизительно в 75% случаев, вследствие его устойчивости в окружающей среде и повсеместном использовании [2]. Парацетамол был обнаружен также в питьевой воде в США, Франции, Испании, Канаде (концентрации данного лекарственного препарата варьировались от 0.0003 до 0.298 мг/л) [3].

Одними из причин загрязнения окружающей среды АФС являются неполная очистка сточных вод и неправильная утилизация просроченных или испорченных лекарственных средств, которые приводят к попаданию АФС в грунтовые и поверхностные воды или в почву через полигоны. Постепенно они накапливаются в окружающей среде и, следовательно, в растениях и животных, что может приводить к нарушениям на органном и клеточном уровнях [4–5].



**Рис. 1.** Схема лабораторной установки по озонированию парацетамола: 1 – компрессор, 2 – кислородный концентратор, 3 – ротаметр, 4 – генератор озона, 5 – озонометр, 6 – распределитель озона, 7 – реактор, 8 – колба для отбора проб, 9 – отвод остаточного озона, 10 – сосуд с гопкалитом для разложения озона, 11 – водоструйный насос.

В последние годы ведутся активные исследования в сфере современных деструктивно-окислительных методов очистки воды от фармацевтических соединений, так как кроме высокой эффективности, они также более экологичны по сравнению с химическими методами очистки, и очистка проходит в разы быстрее, чем с применением биологических методов. Применение усовершенствованных окислительных процессов (Advanced Oxidation Processes – AOPs) является крайне перспективным направлением в очистке сточных вод фармацевтических компаний.

Усовершенствованные окислительные процессы были разработаны в 80-х годах как новый способ очистки от токсичных загрязняющих веществ. В процессе образуются активные гидроксид-радикалы ( $\cdot\text{OH}$ ), которые эффективно окисляют органические соединения. Высокая окислительная способность и скорость взаимодействия с АФС данных радикалов позволяет практически полностью разложить органическое соединение на безвредные неорганические вещества (углекислый газ и воду) [6].

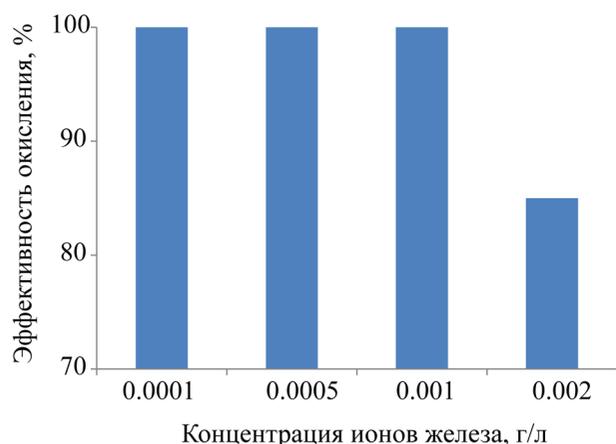
Целью данной работы являлась окислительная деструкция модельных растворов парацетамола путем каталитического озонирования в комбинации с пероксидом водорода, а также предложение принципиальной схемы очистки с последовательным применением физико-химических и окислительных методов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования выступал модельный водный раствор парацетамола ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ ) с исходной концентрацией АФС ( $\text{C}_\text{H}$ ) 0.23 г/л. Для приго-

товления раствора твердой формы АФС, таблетку парацетамола растирали в агатовой ступке, после чего взвешивали необходимое количество препарата на аналитических весах. Исходный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин до полного растворения определяемого компонента. Исследования по окислительной деструкции модельных стоков АФС объемом 100 мл проводили на лабораторной озонирующей установке XR-ZJ-1GT мощностью 10 Вт, представленной на рис. 1. Производительность установки – 1000 мг/ч. Напряжение сети 220 В (частота 50 Гц). Измеренная производительность по воздуху 7 л/мин и 2.5 мг  $\text{O}_3$  на 1 л воздуха в минуту.

Время озонирования варьировали от 0 до 15 мин. Для интенсификации процесса озонирования в обрабатываемые растворы парацетамола добавляли пероксид водорода ( $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ) с различными концентрациями в пробе от 0.06 до 0.48 г/л и ионы железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) – от 0.1 до 2 мг/л. Для количественного определения парацетамола, до и после окислительной деструкции, используют реакцию получения нитросоединения, щелочной раствор которого дает желто-оранжевый цвет. Основным регламентируемым показателем, характеризующим содержание органических веществ в воде, является ХПК, определение которого осуществляли согласно [7]. После проведения каталитического озонирования раствора проводили коагуляцию с использованием оксихлорида алюминия с концентрацией 40 г/л. Объем оксихлорида алюминия на 100 мл очищаемой воды составлял 0.8 мл. Адсорбцию проводили на активированном угле БАУ в количестве 1 гр на 100 мл пробы.



**Рис. 2.** Зависимость эффективности гомогенного каталитического озонирования от концентрации ионов железа.

Расчет начальных скоростей процесса проводили на основании определения скорости:

$$v = -dC/dt,$$

где  $v$  – скорость процесса в ммоль/л·с,  $C$  – концентрация субстрата в ммоль/л,  $t$  – время процесса в секундах. Экспериментальные зависимости аппроксимировали кривыми вида:

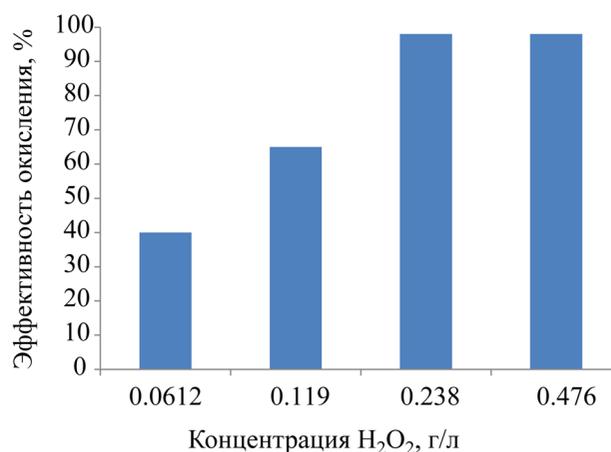
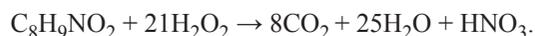
$$y = a \cdot \exp(-x/b) + c,$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – константы.

Начальную скорость процесса ( $v_0$ ) рассчитывали как значение производной данных функций при  $t = 0$ . Для нахождения скоростей деструкции парацетамола, проводилась обработка кинетических кривых разложения исходного соединения с использованием программного обеспечения пакета Origin 8.0.

Концентрации основных каталитических соединений (в нашем случае пероксид водорода и ионы двухвалентного железа) играют решающую роль в процессе окисления любых органических соединений [8]. На рис. 2 представлены результаты по исследованию зависимости количества/дозы гомогенного катализатора  $Fe^{2+}$  на эффективность процесса озонирования в присутствии пероксида водорода с концентрацией в системе 0.48 г/л.

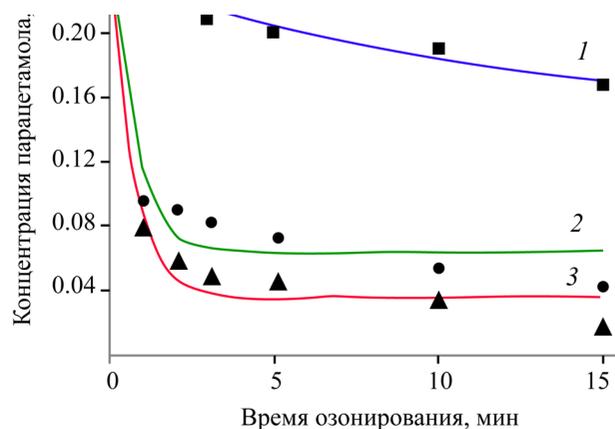
Согласно теоретическим расчетам парацетамол окисляется пероксидом водорода в соответствии с реакцией:



**Рис. 3.** Зависимость эффективности гомогенного каталитического озонирования от концентрации пероксида водорода.

Таким образом, при исходной концентрации парацетамола в воде равной 0.23 г/л до полного его окисления необходимо 0.48 г/л пероксида водорода (1.6 мл 3%  $H_2O_2$  на 100 мл пробы).

Исходя из полученных данных, эффективность комбинированного метода достигает более 99% при использовании даже наименьшей концентрации катализатора 0.0001 г/л. Значение эффективности уменьшилось при концентрации ионов железа – 0.002 г/л ввиду избытка катализатора, который, вероятно, ингибирует процессы окисления водного раствора парацетамола.



**Рис. 4.** Кинетика окисления водного раствора парацетамола ( $C_n = 0.23$  г/л). 1 – при озонировании, 2 – при каталитическом озонировании в присутствии ионов железа(II) (метод  $O_3/Fe^{2+}$ ), 3 – при каталитическом озонировании при совместном воздействии ионов железа(II) и пероксида водорода (метод  $O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$ ).

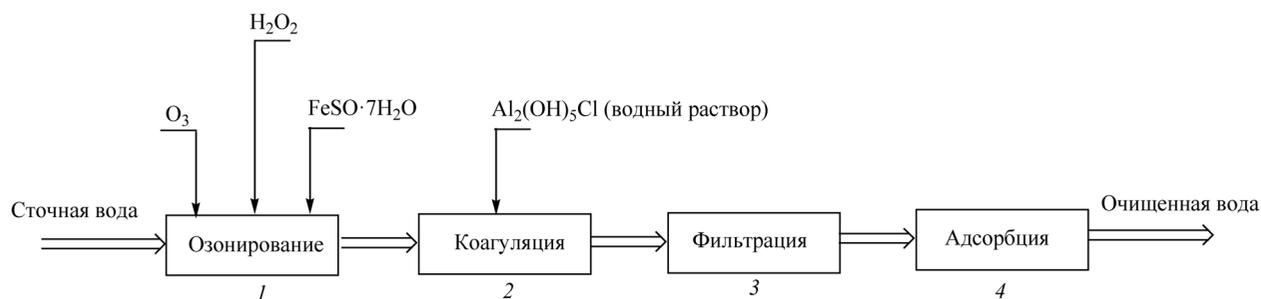
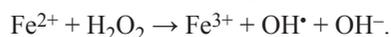


Рис. 5. Блок-схема процесса очистки сточных вод фармацевтического производства: 1 – озонатор; 2 – камеры хлопьеобразования; 3 – механические фильтры; 4 – адсорбционный фильтр.

На рис. 3 представлены исследования по каталитическому озонированию (концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в системе равна 0.0001 г/л) водного раствора парацетамола при различных концентрациях пероксида водорода.

Установлено, что при увеличении концентрации пероксида водорода в системе каталитического озонирования приводит к увеличению эффективности окисления парацетамола. Так, например, при увеличении концентрации пероксида в 7.7 раз происходит увеличение эффективности окисления парацетамола в 2.3 раза. Данный факт не является неожиданным, так как концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  в большей степени определяет количество образующихся гидроксильных радикалов, которые в свою очередь с высокой скоростью взаимодействуют с образованием органических радикалов, что приводит к реализации механизмов радикально-цепного окисления парацетамола. Реакция взаимодействия железа(II) с пероксидом водорода:



Исходя из результатов эксперимента (рис. 4) следует, что, во-первых, с увеличением времени озонирования происходит экспоненциальное снижение концентрации парацетамола независимо от способа обработки. Во-вторых, озонирование без применения катализаторов или дополнительных

окислителей достигает эффективности окисления лишь 30% при максимальном времени воздействия озона – 15 мин. Эффективность каталитического озонирования с использованием пероксида водорода достигает более 90% (в 3 раза эффективнее, чем чистое озонирование).

Расчет максимальных степеней и скоростей окислительной деструкции парацетамола (табл. 1) показал, что при комбинированном воздействии озона, пероксида водорода и ионов железа в начальный момент времени в разы выше, чем при индивидуальном озонировании.

Спектрометрический анализ модельных растворов парацетамола до и после окислительной деструкции, выполненный на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева, с помощью спектрофотометра GBC Cintra 303 показал, что максимум поглощения парацетамола происходит при длине волны 257 нм. После окислительной деструкции комбинированным методом при максимальном времени озонирования (15 мин) пик парацетамола при 257 нм отсутствует. Таким образом, метод каталитического озонирования в сочетании с пероксидом водорода (метод  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) увеличивает эффективность очистки от АФС до 98%. Оптимальный объем пероксида водорода от 0.8 до 1.6 мл (концентрация от 0.24 до 0.48 г/л).

Таблица 1. Степень и скорость окислительной деструкции парацетамола ( $C_n = 0.23$  г/л)

Метод	Степень окислительной деструкции, %	Скорость окислительной деструкции, моль/л·с
Озонирование	28.3	2.8
$\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$	81.9	90.9
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	92.9	107.6

**Таблица 2.** Значения по концентрациям определяемых показателей до и после очистки модельного стока, содержащего парацетамол

Определяемый показатель	До очистки	После очистки для каждой стадии		
		O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	коагуляция и фильтрация	адсорбция
Концентрация парацетамола, мг/л	173	8	< предела обнаружения	< предела обнаружения
ХПК, мгО/л	320	360	160	120

Ввиду того, что при каталитическом окислении парацетамола возможно образование промежуточных продуктов деструкции (кислот, альдегидов, спиртов), были проведены эксперименты по очистке модельного стока АФС с применением окислительных и физико-химических методов.

Была предложена технологическая схема очистки сточных вод с содержанием АФС, основанная на комбинации реагентно-окислительных методов (рис. 5). Данная схема позволяет достигнуть высоких степеней обезвреживания парацетамола за счет деструкции в процессе каталитического озонирования с использованием пероксида водорода и удаления остаточных концентраций продуктов деструкции сорбцией на завершающем этапе.

Оценено, что ХПК очищенных модельных сточных вод не превышает предельного значения (150 мгО/л), следовательно, сточные воды можно отправить в канализацию на дальнейшую биологическую очистку (табл. 2).

Дальнейшая разработка метода каталитического озонирования реальных фармацевтических сточных вод в присутствии сульфата железа и пероксида водорода весьма перспективна. Однако, при переходе от модельного эксперимента к реальным условиям следует ожидать изменения эффективности окислительных процессов, в первую очередь, по причине появления возможных побочных реакций, обусловленных наличием в реальных сточных водах веществ различной природы.

#### ВЫВОДЫ

На примере модельных растворов фармстоков, содержащих парацетамол, было определено, что комбинация озонирования с пероксидом водорода и гомогенным катализатором сульфатом железа (Fe<sup>2+</sup>) является эффективной и перспективной для окислительной деструкции парацетамола

(эффективность более 98–99%). На качественном уровне подтверждена окислительная деструкция водного раствора парацетамола методом O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>. Была предложена принципиальная технологическая схема процесса очистки сточных вод от парацетамола, основанная на комбинации реагентных и окислительных методов, которая позволяет уменьшить концентрацию парацетамола и ХПК до максимально допустимого значения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. GroupDMS *Маркетинговые исследования фармацевтического рынка*: [Электронный ресурс]. <https://dsm.ru/news-reports/> (Дата обращения: 08.11.2021)
2. Stackelberg, P.E., Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Lippincott, R.L., *Sci. Total Environ.*, 2007, vol. 377, p. 255.
3. Al-Kaf, A.G., Naji, K.M., Mohammed Abdullah, O.Y., Edrees, W.H.A., *A Review. Chronicles of Pharmaceutical Science*, 2017, vol. 1, no. 6, p. 341.
4. Пронина, Г.И., Корягина, Н.Ю., Ревякин, А.О., *Биомедицина*, 2014, № 1, с. 45.
5. Guiloski, I.C., Ribas, J.L., Piancini, L.D., Dagostim, A.C., Cirio, S.M., Favaro, L.F., Boschen, S.L., Cestari, M.M., Cunha, C., Silva de Assis, H.C., *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2017, vol. 53, p. 111.
6. Ribeiro, R., Nunes, O.C., Manuel, F.R.P., Silva, A.M.T., *Environmental International*, 2015, vol. 75, p. 33.
7. ПНД Ф 14.1:2.100-97. *Количественный химический анализ вод. Методика измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом*. Москва, 2016, 21 с.
8. Иванцова, Н.А., Матвеева, А.А., Тимашева, Н.А., *Экологическая химия*, 2012, Т. 21, № 2, с. 81.

## Catalytic Ozonization of Aqueous Solution of Paracetamol

N. A. Ivantsova\* and P. R. Karataeva

*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,  
Moscow, 125047 Russia*

*\*e-mail: ivantsova.natalya@gmail.com*

**Abstract**—The catalytic properties of iron ions on the oxidative destruction of an active pharmaceutical substance – paracetamol, in the presence of hydrogen peroxide have been investigated. It was found that in the presence of a homogeneous catalyst, the oxidation state reaches more than 98%. The dependence of the oxidation efficiency on the concentration of catalysts (hydrogen peroxide and ferrous ions) has been determined. A scheme for the purification of pharmaceutical effluents is proposed, including the stages of homogeneous ozonation, coagulation of products of oxidative destruction and filtration, as well as adsorption on activated carbon. The concentration of paracetamol and the value of the chemical oxygen consumption in the model solutions after purification does not exceed the maximum permissible values.

**Keywords:** catalytic ozonation, paracetamol, pharmaceutical effluents, ferrous sulfate, hydrogen peroxide



*Экологическая химия 2022, 31(1); 40–45.*

## ОЦЕНКА РОДНИКОВЫХ ВОД БРЯНСКОЙ ОБЛАСТИ ПО ДАННЫМ ЭКОЛОГО-ХИМИЧЕСКОГО И ФИТОТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗОВ

**О. А. Соболева\***, **Л. Н. Анищенко**

*Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского,  
ул. Бежицкая, 14, г. Брянск, 241036 Россия  
\*e-mail: OAsoboleva@bk.ru*

Поступило в редакцию 4 октября 2021 г.

В данной работе представлены результаты эколого-химического и фитотоксикологического анализов 20 родников в опорных точках городских и сельских поселений Брянской области. Проведено ранжирование родников по степени антропогенного преобразования ландшафта. Приведена классификация изученных родников по температуре, дебиту, величине рН, значению минерализации, показателю «общая жесткость», значению индекса загрязнённости воды. Показаны корреляционные связи между полученными гидрохимическими показателями родниковых вод.

**Ключевые слова:** родники, экологический мониторинг, эколого-химический анализ родниковых вод, фитотоксичность, Брянская область.

### ВВЕДЕНИЕ

Природные водные экосистемы – среда обитания многих организмов, источник питьевой воды, ресурс для хозяйственной деятельности человека в настоящее время подвергаются мощному антропогенному воздействию. Поэтому комплексная оценка водных ресурсов, в частности родниковых вод, включающая эколого-химический анализ и определение степени токсичности воды, является важным звеном в системе мероприятий по охране и рациональному использованию природной среды.

Целью данной работы стало проведение эколого-химического и токсикологического анализов родниковых вод на территории городских и сельских поселений Брянской области, проведение ранжирования родников по степени антропогенного преобразования ландшафта, а также выявление корреляционных трендов между полученными результатами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведён скрининг образцов природных вод из 20 родников 7 районов Брянской области и города Брянска: г. Брянск (Памятник природы регионального значения “Верхний Судок”, пос. Чайковичи), Брянский район (д. Добрунь, д. Тиганово, с. Супонево, Святой Источник Свенского Успенского монастыря), Унечский район (д. Рассуха, “Люба-Ключ”, родники Святого Серафима, Святого Антония), Суражский район (“Фёдоровская криница”, “Серебряный ключ”), Почепский район (д. Старопочепье), Погарский район (пгт. Погар, д. Балыкино), Жуковский район (“Деснянка”), Дятьковский район (пгт. Любохна, д. Бытошь).

Исследования проводили в летнюю межень 2020 года.

Эколого-химический анализ родниковых вод проводили по аттестованным методикам ГОСТа.

Органолептические характеристики определяли на основании ГОСТ Р 57164-2016<sup>1</sup>; pH измеряли потенциометрическим методом; общую минерализацию (сухой остаток), содержание сульфат-ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  определяли гравиметрией; общую жёсткость, содержание хлорид-ионов  $\text{Cl}^-$  – титриметрически; содержание нитрат-ионов  $\text{NO}_3^-$ , нитрит-ионов<sup>2</sup>  $\text{NO}_2^-$ , фосфат-ионов<sup>3</sup>  $\text{PO}_4^{3-}$ , общее содержание железа<sup>4</sup> – спектрофотометрически. Химический анализ проводили на базе лаборатории “Охрана окружающей среды” естественно-географического факультета БГУ имени академика И.Г. Петровского.

На основе полученных данных химического анализа рассчитывали действующий в сети Росгидромета индекс загрязнения воды (ИЗВ). Расчет производился по формуле (РД 52.44.2-94):

$$\text{ИЗВ} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\text{ПДК}_i},$$

где  $n$  – число загрязняющих веществ,  $C_i$  – концентрация  $i$ -го загрязняющего вещества,  $\text{ПДК}_i$  – предельно допустимая концентрация  $i$ -го загрязняющего вещества.

Для расчёта ИЗВ использовали полученные среднеарифметические значения следующих ингредиентов: водородный показатель pH, концентрация растворённого кислорода (РК), биохимическое потребление кислорода за 5 суток ( $\text{БПК}_5$ ) – как основных; нитрат-ионы, фосфат-ионы, общее содержание железа – как показатели, определяющие антропогенное влияние на экосистемы или иное загрязнение, определяющее качество родниковых вод.

<sup>1</sup> ГОСТ Р 57164-2016. Вода питьевая. Методы определения запаха, вкуса и мутности, Москва: Стандартинформ, 2019, 18 с.

<sup>2</sup> ГОСТ 33045-2014. Вода. Методы определения азосодержащих веществ, Москва: Стандартинформ, 2019, 20 с.

<sup>3</sup> ГОСТ 18309-2014. Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ (с Поправкой), Москва: Стандартинформ, 2015, 22 с.

<sup>4</sup> ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа (с Изменениями N 1, 2), Москва: Стандартинформ, 2008. с. 466.

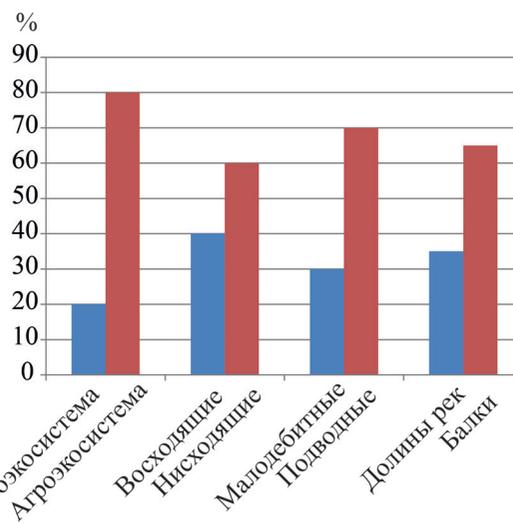


Рис. 1. Доля родников с различными характеристиками.

Рис. 1. Доля родников с различными характеристиками.

Наряду с физико-химическим анализом воды необходимы исследования биологических эффектов воздействия всех вредных агентов, присутствующих в водной среде [1]. Определить степень токсичности воды можно с помощью биотестирования [2, 3]. Для этих целей применяется биотест на фитотоксичность (фитотест), который способен адекватно реагировать на экзогенное химическое воздействие путем снижения интенсивности прорастания корней, и, следовательно, выступать в роли индикаторов токсичности.

В качестве объектов исследования использовали семена редиса (*Raphanus sativus* L.) ранне-спелого сорта “Французский завтрак” одной партии, производство “Группа компаний “Гавриш””, г. Москва. Определение фитотоксичности проводили по ГОСТ 12038-84 [4].

Определение индекса токсичности с помощью семян редиса основано на определении всхожести семян на исследуемой воде по сравнению с прорастанием семян на дистиллированной воде. Для этого готовили три пробы по 30 семян, которые распределяли равномерно фильтровальной бумаге в чашках Петри с 10 мл исследуемой воды. Через 3 сут. экспозиции при температуре 25°C проводили учёт не проросших семян и морфофизиологических характеристик проростков (длина стебля, дефекты развития). Контролем служили семена, пророщенные в дистиллированной воде.

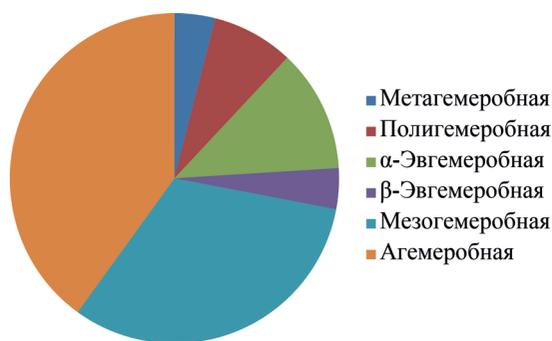


Рис. 2. Доля родников по степени гемеробности

Для количественного выражения токсического действия на всхожесть семян вычисляли индекс токсичности по формуле:

$$J = \frac{(B_{\text{контроль}} - B_{\text{опыт}})}{B_{\text{контроль}}},$$

где  $J$  – индекс токсичности;  $B_{\text{контроль}}$  – всхожесть семян в контроле;  $B_{\text{опыт}}$  – всхожесть семян в опытном варианте.

Величину эффекта торможения определяли по формуле:

$$E_T = \frac{L_K - L_{\text{ОП}}}{L_K} \times 100\%,$$

где  $E_T$  – эффект торможения, %;  $L_{\text{ОП}}$  – средняя длина корней в опыте, мм;  $L_K$  – средняя длина корней в контроле, мм.

Для ранжирования изученных родников по степени антропогенного преобразования ландшафта использовали классификацию [5], согласно которой выделяется семь степеней гемеробности – окультуренности ландшафта. 7. Метагемеробная (наибольшая степень окультуренности ландшафта); 6. Полигемеробная (полное уничтожение биоценоза и занятие экотопа чужеродным растительным материалом); 5. α-Эвгемеробная (сельскохозяйственные угодья с типичной развитой флорой сорняков); 4. β-Эвгемеробная (лесопосадки из видов, не свойственных местной флоре и данному местообитанию с развитым надземным ярусом); 3. Мезогемеробная (ландшафтные парки); 2. Олигогемеробная (леса с незначительным лесохозяйственным уходом или слабым выпасом); 1. Агемеробная (антропогенные воздействия отсутствуют).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из 20 исследованных родников на территории городских и сельских поселений Брянской области – 14 подводных. Средний дебит (расход воды в единицу времени) каптированных родников составил  $0.168 \pm 0.0948$  л/с, то есть исследованные родники относятся к классу малодобитных. Наибольший дебит у Святого источника в с. Супонево ( $0.304 \pm 0.010$  л/с). Родниковые воды классифицируются как холодные – средняя температура  $9.6^\circ\text{C} \pm 1.3^\circ\text{C}$  при наружной  $21\text{--}28^\circ\text{C}$ . Классификация родников по указанным критериям представлена на рис. 1.

Урочища родников распределены в ряд по возрастанию уровня экологической ценности, в качестве которой использована степень гемеробности, выражаемая в баллах (агемеробная среда – 7, олигогемеробная – 6, метагемеробная – 0). Распределение исследованных родников по степени гемеробности представлено на рис. 2. Как видно из представленных результатов, больший процент родников расположен на олигогемеробной территории (40%). В основном, это леса с незначительным лесохозяйственным уходом или слабым выпасом. Доля неофитов на этих территориях менее 5%, терофитов – менее 20%.

Измерения pH в родниковых водах показали, что водородный показатель не выходит за пределы нормативного значения и составляет, в среднем,  $7.66 \pm 0.33$ . В зависимости от pH, исследуемые родниковые воды отнесены к следующим группам: воды родников № 1, 7, 8, 10, 11, 15 – нейтральные; воды родников № 2–6, 9, 12–14, 16–20 – слабощелочные, классификация по [6].

Приоритетными загрязнителями проанализированных родниковых вод стали нитрат-ионы и железо общее [7]. Среднее содержание нитрат-ионов –  $27.3 \pm 23.2$  мг/л. 5 родников из 20 исследованных имеют значимое превышение этого показателя относительно норм ПДК. Родник № 17 превышает установленную норму в 1.8 раз, родник № 19 – в 2.0 раз.

Отмечена прямая корреляционная связь между параметрами “нитрат-ионы: степень гемеробности” ( $r = 0.493$ ) – это свидетельствует о том, что с увеличением степени преобразованности ландшафта повышается концентрация нитрат-ионов в родниковой воде. Так, значение  $\text{NO}_3^-$  в исследо-

ванных родниках варьируется от следовых количеств (родник № 8, степень гемеробности – 2) до 90.4 мг/л (родник № 19, степень гемеробности – 6). Таким образом, содержание нитратов в природных водах может рассматриваться в качестве индикатора антропогенного загрязнения вод, происходящего в результате попадания в них бытовых и иных стоков, или смыва минеральных удобрений с пахотных угодий.

Индикаторным показателем антропогенного воздействия на природные воды, наряду с нитрат-ионами, могут служить и хлорид-ионы ( $r = 0.526$ ), попадающие в избыточном количестве в питьевую воду с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами.

Зафиксированы наибольшие отклонения от норм ПДК показателя “железо общее”. 4 родника из 20 исследованных (№ 2, 8, 9, 10) имеют значительное превышение этого параметра – в 2.7; 2.2; 2.4; 1.3 раз, соответственно. Вода родников № 3, 4, 16 показывает содержание железа общего 0.8–0.9ПДК. В целом, 13 родников из 20 изученных (65%) имеют содержание выше 0.5ПДК. Среднее содержание общего железа составило  $0.262 \pm 0.158$  г/мл. Высокие показатели железа общего в родниках Брянской области могут быть объяснены природной геохимической аномалией железа в регионе [8]. Это предположение доказывает и рассчитанный нами отрицательный корреляционный коэффициент между параметрами “общее железо : степень гемеробности” ( $r = -0.255$ ), который указывает на отсутствие взаимосвязи антропогенного воздействия на ландшафт и содержания железа в питьевой воде.

Содержание солей кальция и магния (показатель “общая жесткость”) варьируется в родниках региона от 2.70 до 10.2°Ж. По данному показателю источники можно разделить на три группы [9]:

(а) источники с высоким суммарным содержанием солей Са и Mg, превышающим значения ПДК (больше 10°Ж) – родник № 12. Вода этого родника классифицируется как очень жёсткая;

(б) вода, соответствующая нормативам по общей жёсткости (7–10°Ж) – это родники № 9–11, 13, 16, 17, 19 – тип жёстких вод;

(в) родники, в воде которых содержание солей Са и Mg меньше нормы (меньше 7°Ж) – родники № 1–8, 14, 15, 18, 20. Согласно классификации [9]

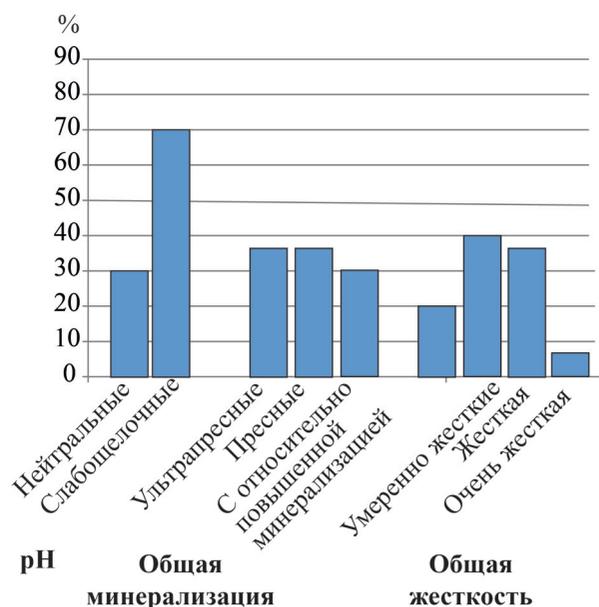


Рис. 3. Доля родников с различными характеристиками.

воды родников № 1–3, 6, 8, 14, 18, 20 – умеренно-жёсткие, воды родников № 4, 5, 7, 15 – мягкие.

Содержание нитрит-, фосфат-, сульфат-, хлорид-ионов удовлетворяло установленным нормативам.

Сухой остаток, характеризующий общую минерализацию воды, в исследуемых родниках составил  $368 \pm 188$  мг/л. Природные воды родников № 4–8, 14, 15 относятся к группе ультрапресных, родников № 1–3, 11, 17, 18, 20 – пресных; воды родников № 9, 10, 12, 13, 16, 19 характеризуются повышенной и высокой минерализацией [6].

Индекс фитотоксичности, вычисленный по формуле (2), показал, что образцы воды родников №8, и №19 – токсичны (коэффициент  $J > 20$ ). Расчёт фитозффекта (3) доказал фитотоксическое действие указанных родников ( $E_T > 20\%$ ). Можно сделать вывод, что изученные образцы родниковых вод в течение всего периода прорастания достоверно ингибировали прорастание семян по сравнению с контрольными значениями. Остальные родники имеют допустимую степень токсичности.

Определены сильные корреляционные зависимости между параметрами “общая минерализация : общая жесткость”, “электропроводность : хлорид-ионы”, “общая минерализация : хлорид-ионы”, “электропроводность : общая жёсткость”

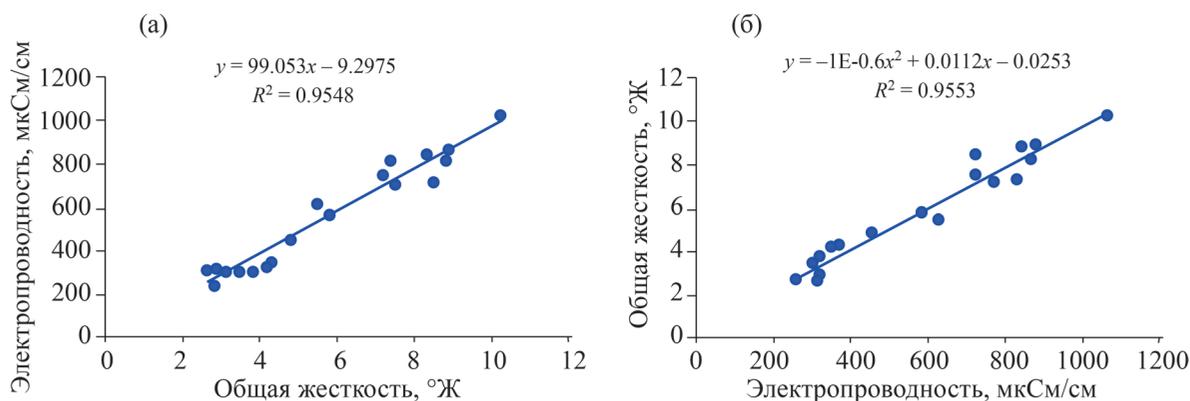


Рис. 4. Влияние общей жесткости на электропроводность (а) и, наоборот, электропроводности на общую жесткость (б).

(рис. 4), “электропроводность: общая минерализация”. Выявленные корреляционные тренды закономерны. Электрическая проводимость природной воды определяется концентрацией растворённых минеральных солей, суммарное содержание которых показывает значение минерализации. Минеральную часть воды составляют ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$

#### ВЫВОДЫ

Гидрохимические мониторинговые исследования обобщают результаты информационной базы эколого-химической оценки родников городских и сельских поселений Брянской области. Мониторинговые исследования показали, что основные загрязняющие компоненты родниковых вод поселений Брянской области – нитрат-ионы и общее содержание железа. Так, 5 родников из 20 исследованных (25%) имеют превышение содержания нитрат-ионов относительно норм ПДК (45 мг/л), 4 родника из 20 исследованных (20%) имеют значительное превышение нормируемого показателя “железо общее” (0.3 мг/л). Расчет индекса фитотоксичности показал, что образцы воды двух родников токсичны (коэффициент  $J > 20$ ).

Эколого-химический анализ родников и определение степени гемеробности урочища родников показали, что нитрат-ионы и хлорид-ионы являются индикаторными показателями антропогенного воздействия на природные воды.

Анализ 105 парных корреляционных коэффициентов выявил сильные корреляционные зависимости между параметрами “общая минерализация: общая жесткость”, “общая минерализация: хлорид-ионы”, “электропроводность: хлорид-ионы”,

“электропроводность: общая жесткость”, “электропроводность: общая минерализация”.

Результаты данной статьи будут использованы для дополнения мониторинговой базы, реализуемой в Атласе родников Брянской области.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ловинская, А.В., Колумбаева, С.Ж., Суворова, М.А., Илиясова, А.И., Бияшева, З.М., Абишев, С.К., *Genetic Toxicology*, 2019, Т. 17(2), с. 69.
2. Кабиров, Р.Р., Сагитова, А.Р., Суханова, Н.В., *Экология*, 1997, № 6, с. 408.
3. Поспелова, О.А., Окрут, С.В., Степаненко, Е.Е., Мандра, Ю.А., *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, 2011, Т. 13, № 5–1, с. 216.
4. *ГОСТ 12038-84* Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. Москва: ИПК Издательство стандартов, 2004.
5. Вайнерт, Э., Вальтер, Р., *Биоиндикация загрязнений наземных экосистем*. Под ред. Р. Шуберга. Москва, 1988.
6. *Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы*. Под ред. Т. В. Гусевой. Москва: Форум: ИНФРА-М, 2010, 192с.
7. Соболева, О.А., Анищенко, Л.Н., Щетинская, О.С., *Экологическая химия*, 2021, Т. 30, № 2, с. 85.
8. *Годовой доклад об экологической ситуации в Брянской области в 2019 г. “Природные ресурсы и окружающая среда Брянской области”*. Брянск: Департамент природных ресурсов и экологии Брянской области, 2020, 276 С.
9. Всеволожский, В.А., *Основы гидрогеологии*, Москва: Изд-во МГУ, 1991, 351 С.
10. Бегдай, И.В., Бондарь, Е.В., Перекопская, Н.Е., *Наука. Инновации. Технологии*. 2016, № 2. с. 77.

# Assessment of Spring Waters of the Bryansk Region According to Ecological, Chemical and Toxicological Analyses

O. A. Soboleva\* and L. N. Anishchenko

*Bryansk state university of academician I.G. Petrovsky, 241036, Bezhitskaya Str. 14, Bryansk, Russia*

*\*e-mail: OAsoboleva@bk.ru*

**Abstract**—The results of ecological-chemical and phytotoxicological analyzes of 20 springs in reference points of urban and rural settlements of the Bryansk region are presented. The springs are ranked according to the degree of anthropogenic transformation of the landscape. The classification of the studied springs according to temperature, flow rate, pH value, salinity value, “total hardness” indicator, value of water pollution index is given. Correlation relationships between the obtained hydrochemical parameters of spring waters are shown.

**Keywords:** springs, ecological monitoring, ecological-chemical analysis of spring waters, phytotoxicity, Bryansk region



*Экологическая химия 2022, 31(1); 46–52.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО МОЮЩЕГО СРЕДСТВА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА КУЛЬТУРНЫЕ РАСТЕНИЯ В ОДНОМ БИОТЕСТЕ

**В. А. Поклонов<sup>а\*</sup>, В. В. Глебов<sup>б</sup>, С. А. Остроумов<sup>в</sup>,  
Д. А. Аскарлова<sup>г</sup>, В. В. Ерофеева<sup>г</sup>, Е.В. Аникина<sup>г</sup>**

<sup>а</sup>Международный независимый эколого-политологический университет,  
Варшавское ш., 23, Москва, 117105 Россия

<sup>б</sup>Российский государственный аграрный университет (МСХА) имени К. А. Тимирязева,  
ул. Тимирязевская 49, Москва, 127550 Россия

<sup>в</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
ул. Колмогорова 1, Ленинские горы, Москва 119234 Россия

<sup>г</sup>Российский университет дружбы народов,  
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

\*e-mail: warvir@rambler.ru

Изучали воздействие СПАВ (синтетические поверхностно – активные вещества) – содержащего порошковые моющие средства (Tide) на проростках нескольких видов культурных растений: бобы мунг (*Vigna radiata*), фасоль белая (*Phaseolus vulgaris*), кресс-салат (*Lepidium sativum*) и чечевица (*Lens culinaris*). Растения показали неодинаковую толерантность к загрязнению. Токсический эффект наблюдался у всех растений. Полученные данные были статистически обработаны. Дeterгент проявлял ингибирующее действие на проростки растений. Информация об относительно высокой толерантности *V. radiata* представляет интерес в связи с разработкой технологий по биовосстановлению загрязненных участков окружающей среды и биотехнологической обработкой различных компонентов экосистем (воды, почвы, осадков). Расширены возможности использования более гуманных методов биотестирования без использования теплокровных животных. Выявлены факты токсического воздействия СПАВ на растительные организмы. Полученные данные полезны при подборе организмов для биотестирования загрязняющих веществ. Данные исследования привлекают внимание к проблеме антропогенного загрязнения окружающей среды этим классом веществ (СПАВ).

**Ключевые слова:** детергент, синтетические поверхностно – активные вещества (СПАВ), ингибирование, инкубация, *Phaseolus vulgaris*, *Lepidium sativum*, *Lens culinaris*, *Vigna radiata*

### ВВЕДЕНИЕ

Синтетические поверхностно – активные вещества (СПАВ) являются одним из классов загрязняющих веществ. Существуют нормативы максимального содержания СПАВ в водах, поступающих на очистные сооружения, которые колеблют-

ся от 20 до 50 мг/л [1]. На практике содержание СПАВ в стоках зачастую достигает 30 г/л [2].

Необходимо постоянно учитывать, что реальное загрязнение окружающей среды носит комплексный характер. СПАВ нередко попадают в окружающую среду в составе сложных смесей.

Водные среды, в которых растворены ПАВ – содержащие препараты – такие, как диспергаторы нефти, синтетические моющие средства (СМС) и пеномоющие средства (ПМС) могут нарушать жизнедеятельность организмов приспособленных к жизни в водной среде [3, 10].

К наиболее распространенным СПАВ относятся алкилсульфоновые кислоты, у которых остаток серной кислоты образует гидрофильный участок молекулы. У полиоксиэтиленов, соединений неионного характера, гидрофильная часть молекулы создается за счет спиртовых гидроксильных групп (–ОН).

Некоторая концентрация ПАВ в речной воде (0.05–0.1 мг/л) может оказаться достаточной, чтобы активизировать токсичные вещества, адсорбированные на донных осадках. Вода, просачивающаяся в почву, и скопления сточных вод, содержащих тензиды, также могут привести к активации токсичных соединений. Именно в этом видят некоторые авторы серьезную угрозу ПАВ для грунтовых вод [4]. В одной работе описывается стойкость СПАВ. Поверхностно-активные вещества (АПАВ и КПАВ), накапливающиеся в донных отложениях, не разлагались в течение 24 лет. Донные отложения собирались в заливе Ямайка каждые 12 лет. Этот залив сильно загрязнен сточными водами г. Нью-Йорка [5].

При этом некоторые авторы не включают СПАВ в список приоритетных загрязняющих веществ и считают, что экологической опасности для водных экосистем они не представляют [6].

Роль СПАВ усиливается также тем, что эффективность очистки от них в среднем 48–80%, а в зимний период лишь 20%. Отдельные виды СПАВ (например, НПАВ) относятся к труднорастворимым ксенобиотикам и процент очистки вод от них еще ниже [7].

В условиях значительного и даже катастрофического дефицита водных ресурсов в ряде регионов используется или планируется полив загрязненными водами участков почвы [8, 9]. СПАВ (синтетические поверхностно активные вещества) в настоящее время относятся к числу наиболее распространенных загрязняющих веществ окружающей среды, прежде всего водных ресурсов. Они плохо поддаются очистке, а между тем в водоемы их попадает не менее половины от начального

количества. Закономерности воздействия загрязняющих веществ, содержащихся в сточных водах и в иловом осадке сооружений по очистке сточных вод, на почвенные организмы и корневую систему растений изучены недостаточно полно. Среди недостаточно изученных в этом отношении контактантов – СПАВ и некоторые другие вещества. При поливе земель водами, содержащими СПАВ, происходит накопление их и в почвах и в растениях [10].

Эксперименты, проведенные на нескольких видах организмов (в том числе *Sinapis alba* – горчица белая, *Fagopyrum esculentum* – гречиха, *Lepidium sativum* – кресс-салат, *Oryza sativa* – рис и другие), впервые показали общую для многих видов закономерность того, что СПАВ в концентрациях, значительно меньших, чем максимальное содержание в сточных водах, ингибируют скорость удлинения проростков растений [10]. Скорость фильтрации воды моллюсками (*Mytilus edulis*, *Mytilus galloprovincialis*, *Crassostrea gigas*) практически полностью останавливалась (через полчаса после начала взаимодействия) при воздействии додецилсульфата натрия (АПАВ) в концентрации 5 мг/л [10].

В некоторых опытах на различных видах живых организмов доказано, что организмы, обитающие в тропических водных экосистемах, более чувствительны к детергентам, чем организмы широт с умеренным климатом [11].

При воздействии синтетического моющего средства “Кристалл” на *Euglena gracilis* в концентрации 0.02 мг/мл наблюдали слабый ингибирующий эффект. При концентрации 0.3 мг/мл рост Эвглен прекращался в течение 65 ч. (Остроумов, 1991). В одном опыте тестировали СМС Losk automat intensive, Dosia color, Пемолукс сода 3 эффект. Все три детергента проявили способность подавлять проростки обоих видов растений. Наблюдалось снижение роста и гибель растений в зависимости от концентраций. *Vigna radiata* обладал более высокой устойчивостью к воздействию СМС (Losk automat intensive, Dosia color, Пемолукс сода 3 эффект), чем *Lens culinaris*. При концентрации 0.05 г/л воздействие детергентов было минимальным. Однако, чечевица чувствительна к сравнительно небольшим концентрациям СМС. Это делает ее относительно высокочувстви-

тельным тест-объектом. Концентрации СМС 0.5 и 5 г/л оказывали высокую фитотоксичность на чечевицу (ингибирование более 99%). Следовательно, чечевица является перспективной и в других биотестах для исследования фитотоксичности поллютантов при изучении экологической опасности химических веществ [2].

В шампунях концентрация ДСН доходит до 40%. Содержание различных СПАВ в СМС может достигать 40%. ДСН является основой СМС и поверхностно – активным веществом.

СПАВ – вещества, биологические эффекты которых изучались многими авторами, но были охарактеризованы недостаточно для четких выводов о степени их опасности. Свидетельством недостаточной изученности СПАВ и сравнительно небольшого внимания к ним является и тот факт, что число публикаций об экологической опасности и биологических эффектах этих веществ значительно ниже, чем для других групп загрязняющих веществ – например для более подробно изученных пестицидов и биоцидов [12]. В одной работе исследовался детергент (с тремя видами ПАВ в своем составе), который оказывал токсичное воздействие на высшие водные растения [12]. Также эксперименты показали, что СПАВ-содержащий смесевой препарат Amway (с большой долей НПАВ в своем составе) подавлял проростки *L. sativum* (кресс-салат), *V. radiata* (маш), *P. vulgaris* (фасоль белая) и *L. culinaris* (чечевица) во всех концентрациях [13].

Опыт проведенный на проростках кукурузы (*Zea mays* L.) показал, что при концентрации от 1 до 10 мг/л количество хлорофилла и каротиноидов значительно снижались. При дозах выше 10 мг/л жизнеспособность клеток снижалась (проявление фитотоксичности) [14].

В экотоксикологическом тесте было выявлено снижение фотосинтетической способности растений. Этот факт был очевидным в конце эксперимента (11 дней), что свидетельствовало об отрицательном воздействии SLES (Анионное поверхностно-активное вещество, сульфат лаурилового эфира натрия) на растения в почве *L. sativum* и *Z. mays* [15].

Салат латук (*Lactuca sativa*) удалил 78% СПАВ из воды за 15 дней и практически не имел признаков токсичности. Эксперимент был проведен в

водно-болотных угодьях Мексики. Данное исследование показывает перспективность использования наземных растений в целях ремедиации (восстановления) загрязненных компонентов окружающей среды [16].

Еще в одной работе исследования показали, что степень токсичности моющих средств для бобовых культур (несколько видов фасоли) организована последовательно: мыло-порошок-гель. Токсический эффект выражается в степени прорастания семян, изменении формы и структуры тканевых клеток корня и стебля растения, 5% содержания моющих средств в культуральной среде вызывает ингибирование роста растений или гибели семян бобовых. Подобное содержание поверхностно-активных веществ в окружающей среде оказывает мягкое токсическое действие, но происходит изменение органогенеза [17].

Проростки растений рекомендованы как один из приоритетных объектов для биотестирования в области исследования качества вод. Метод высоко экономичен и эффективен с точки зрения соотношения объема полученной информации и затрат на проведение биотеста. Проростки могут использоваться в таких лабораториях (на производстве, в химических институтах), где не выживают более высокочувствительные организмы [10].

Проростки растений являются альтернативой тестированию на животных, что важно с гуманной точки зрения и ввиду официальных рекомендаций Международного союза токсикологии (IUTOX) [10].

Является актуальным получение сравнительной информации о чувствительности биотестов к СПАВ и другим ксенобиотикам, что необходимо для того, чтобы сопоставить степень экологической опасности СПАВ и других, хорошо изученных ранее веществ, загрязняющих среду – например, пестицидов [10].

Целью исследования было – изучение токсичности моющего средства Tide при воздействии на сельскохозяйственные растения.

СМС Tide впервые используется в опыте при взаимодействии с растениями *L. sativum* и *P. vulgaris*.

**Таблица 1.** Данные об использованном смесевом препарате.

Название	Фирма-производитель	Адрес производителя	Состав	ТУ (технические условия)
СМС Tide альпийская свежесть	ООО "Проктер энд Гэмбл-Новомосковск"	301650, Россия, г. Новомосковск Тульской области, Комсомольское шоссе 64	5–15% АПАВ, < 5% НПАВ, содержит поликарбоксилаты, оптические отбеливатели, цеолиты, энзимы, ароматизирующие добавки, отбеливающие вещества на основе кислорода.	2381-066-00204300-97

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тестированию подвергали вещество – синтетическое моющее средство: Tide (табл. 1).

Для приготовления растворов СМС использовали отстоянную в течение недели водопроводную воду. Жидкое моющее средство растворили в исходной концентрации 3.1 г/л. Методом последовательных разбавлений были получены растворы в концентрациях 0.3 г/л и 0.05 г/л. Тестируемые растворы содержали следующие концентрации СМС: 0 г/л (контроль); 0.05 г/л; 0.3 г/л; 3.1 г/л.

Для приготовления растворов использовалась ОВВ (отстоянная водопроводная вода). Для контроля тоже применяли ОВВ.

В качестве живых организмов для биотеста использовали проростки растений кресс-салат (*Lepidium sativum* Linne, вид рода Клоповник (*Lepidium*) семейства Капустные, или Крестоцветные (*Brassicaceae*)), чечевица (*Lens culinaris* Medikus, вид рода Чечевица (*Lens*) семейства Бобовые (*Fabaceae*)), фасоль белая (*Phaseolus vulgaris* Linne, семейства Бобовые (*Fabaceae*)) и бобы мунг (*Vigna radiata*, род Вigna (*Vigna*), семейства Бобовые (*Fabaceae*)).

Известно, что кресс-салат (*Lepidium sativum*) и чечевица (*Lens culinaris*) являются относительно высокочувствительными тест – объектами и являются перспективными растениями для исследований фитотоксичности поллютантов при изучении экологической опасности химических веществ [10].

При проведении биотестирования, каждую из концентраций тестировали в двух стеклянных чашках Петри (диаметром 200 мм). Опыты повторяли три раза, в каждом опыте – по 32 чашки, соответственно (по 2 чашки Петри для каждой

концентрации тестируемого вещества). В каждой чашке находилось по 100 семян *Lepidium sativum* (кресс-салат), *Lens culinaris* (чечевица) *Phaseolus vulgaris* (фасоль белая) и *Vigna radiata* (бобы мунг). В каждую чашку вносили по 50 мл растворов. Всего в опыте было задействовано 9600 семян. Инкубация чашек происходила при температуре  $20 \pm 1.5^\circ\text{C}$ . Наблюдения совершали на 6 сутки.

Был выбран метод определения фитотоксичности на основе измерения и расчета условной средней длины проростков. Степень ингибирования проростков рассчитывалась по формуле (1) [10]:

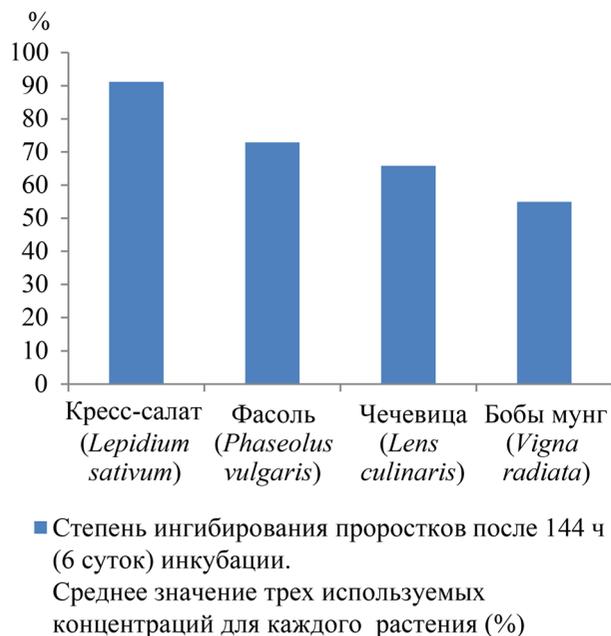
$$\left(1 - \frac{L_{\text{опыт}}}{L_{\text{конт}}}\right) \times 100\%,$$

где  $L_{\text{опыт}}$  – длина проростков в тестируемом растворе детергентов (СМС) и  $L_{\text{конт}}$  – длина проростков в отстоянной водопроводной воде без добавления СМС (контроль).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В сточных водах от населения, синтетических поверхностно – активных веществ может содержаться 20–50 мг/л. Взяли для тестирования проростков в опыте самую минимальную концентрацию 0.05 г/л (50 мг/л). Эта концентрация является максимальной для сточных вод от населения по содержанию синтетических поверхностно – активных веществ. Средняя концентрация СПАВ, которая воздействовала на проростки, составила 0.3 г/л (табл. 2), так как она является минимальной в стоках предприятий первичной обработки шерсти. Максимальная концентрация СПАВ составила 3.1 г/л (табл. 2), потому что это максимальная концентрация (в среднем по отраслям) в сточных водах многих предприятий [18].

Детергент Tide проявил способность подавлять проростки (табл. 2) *Lepidium sativum* (кресс-салат),



**Рис. 1.** Степень ингибирования проростков при взаимодействии с синтетическим мощным средством Tide.

*Lens culinaris* (чечевица) *Phaseolus vulgaris* (фасоль белая) и *Vigna radiata* (бобы мунг).

При действии СМС в наименьшей из испытанных концентраций 0.05 г/л наблюдались серьезные отличия от контроля у проростков *Lepidium sativum* (ингибирование составило 76.6%) и *Phaseolus vulgaris* (ингибирование составило 50%). У *Lens culinaris* и *Vigna radiata* в этой концентрации ингибирование было несущественным (ниже 20%).

В промежуточной концентрации 0.3 г/л степень ингибирования в трех опытах было намного сильнее у *L. sativum* (96.9%) и *L. culinaris* (89.1%), чем у *Phaseolus vulgaris* (68.8%) и *Vigna radiata* (58.6%)

Степень ингибирования в наибольшей из испытанных концентраций 3.1 г/л была абсолютно доминирующей для *L. sativum* и *L. culinaris* и составила 100% во всех случаях. Степень ингибирования в наибольшей из испытанных концентраций 3.1 г/л была почти летальной для фасоли 99.9% и очень сильной для бобов мунг 86.9%.

Из рис. 1 видно, что бобы мунг были самыми устойчивыми к воздействию СМС Tide. Данный

**Таблица 2.** Воздействие детергента Tide содержащего поверхностно-активные вещества на длину проростков *Lepidium sativum*, *Lens culinaris*, *Phaseolus vulgaris* и *Vigna radiata*, мм

Название растения	Концентрация, г/л	Средне-арифметическое, мм	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %	Количество семян	Степень ингибирования, %
Кресс-салат	0	2.5	4.2	168.0	600	0
	0.05	1	4.3	430.0	600	76.6
	0.3	0.18	0.8	444.0	600	96.9
	3.1	0	0	0	600	100.0
Чечевица	0	12	7.2	60.0	600	0
	0.05	11	6.9	62.7	600	8.4
	0.3	1.32	3.4	261.5	600	89.1
	3.1	0	0	0	600	100.0
Фасоль белая	0	2.0	4.1	205.0	600	0
	0.05	4.09	13.2	322.4	600	50.0
	0.3	0.64	4.3	673.4	600	68.8
	3.1	0.02	0.2	1000.0	600	99.9
Бобы мунг	0	19.7	12.9	65.4	600	0
	0.05	16.11	15.2	94.4	600	19.3
	0.3	8.17	8.16	99.8	600	58.6
	3.1	2.59	3.55	137.0	600	86.9

результат согласуется с данными работ [2, 13, 19] в том, что бобы мунг менее уязвимы к действию СМС, чем другие виды растений.

Шкала от 0 до 100 обозначает степень ингибирования роста четырех видов проростков в процентах от контроля. Гистограмма (рис. 1) построена по среднему значению трех серий опытов (повторностей).

При тестировании моющего средства СМС Tide на проростки *Lepidium sativum* (кресс-салат), *Lens culinaris* (чечевица), *Phaseolus vulgaris* (фасоль белая) и *Vigna radiata* (бобы мунг) получены следующие результаты:

(а) Всхожесть семян у растений *Phaseolus vulgaris* (фасоль белая) и *Lepidium sativum* (кресс-салат) очень низкая (от 1 до 12 проростков на каждые 100 семян во всех концентрациях кроме наивысшей 3.1 г/л) по сравнению с *Lens culinaris* (чечевица), где всхожесть составила от 25 до 94 проростков на каждые 100 семян в концентрациях 0; 0.05; 0.3 и *Vigna radiata* (бобы мунг), где всхожесть составила от 52 до 95 проростков на каждые 100 семян во всех концентрациях.

(б) Ингибирование проростков было выше во всех концентрациях у *L. sativum* (табл.2).

(в) Стандартное отклонение было больше у *Vigna radiata* во всех концентрациях (табл. 2).

(г) Наименьшее стандартное отклонение было в промежуточной концентрации 0.3 г/л у *L. sativum* и *L. culinaris*, в то время как у *Phaseolus vulgaris* и *Vigna radiata* наименьшее стандартное отклонение было в наибольшей из испытанных концентрации 3.1 г/л.

(д) Биотестирование показало, что *L. sativum* (кресс-салат), *Lens culinaris* (чечевица), *Phaseolus vulgaris* (фасоль белая) являются относительно высокочувствительными тест-объектами и их можно использовать в целях биоиндикации.

(е) Коэффициент вариации повышался с увеличением концентрации детергента при инкубации со всеми видами растений.

#### ВЫВОДЫ

Эксперимент показал, что СМС Tide подавлял проростки *L. sativum* (кресс-салат), *L. culinaris* (чечевица), *P. vulgaris* и *V. radiata* во всех концентрациях. Также опытные данные свидетельствуют о том, что проростки *L. sativum* (кресс-салат), про-

ростки *V. radiata* (маш), *P. vulgaris* (фасоль белая) и *L. culinaris* (чечевица) являются тест-объектами с разной степенью чувствительности (табл. 2).

Растения *L. sativum* (кресс-салат), *L. culinaris* (чечевица) и *P. vulgaris* (фасоль белая) являются относительно высокочувствительными тест-объектами.

Необходимо отметить, что проростки *L. sativum* (кресс-салат) подавлялись детергентом Tide во всех концентрациях сильнее, чем проростки остальных видов растений.

Результаты проведенных исследований согласуются с предположением, что СМС, попадая в среду обитания, могут быть опасны для сельскохозяйственных растений *L. sativum*, *L. culinaris*, *P. vulgaris* и *V. radiata*. Этот вывод согласуется с данными полученными в работе (Остроумов, 2001 г.), где был сделан аналогичный вывод для других видов сельскохозяйственных культур.

Детергент Tide показал, что может подавлять проростки растений *L. sativum* (кресс-салат), *L. culinaris* (чечевица), *P. vulgaris* (фасоль белая) и *V. radiata* (бобы мунг).

Ингибирование у проростков *V. radiata* (маш) было меньше, чем у всех остальных видов растений во всех концентрациях. Сведения о сравнительно высокой толерантности *V. radiata* можно использовать для создания систем для биотехнологической очистки и обработки загрязненных вод, осадков, почв или иных компонентов экосистем, а также при разработке подходов к биовосстановлению загрязненных участков и экосистем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Поклонов, В.А., *Вода: химия и экология*, 2015, № 10, с. 82.
2. Поклонов, В.А., Котелевцев, С.В., Остроумов, С.А., *Токсикологический вестник*, 2012, Т. 116, № 5, с. 49.
3. Ставская, С.С., Удод, В.М., Таранова, Л.А., Кривец, И.А., *Микробиологическая очистка воды от поверхностно-активных веществ*, Киев: Наукова думка, 1988, 184 С.
4. Квеситадзе, Г.И., *Экологический потенциал высших растений*. Ин-т биохимии им. Баха. Москва: Наука, 2005, 197 С.
5. Li, X., Doherty, A.C., Brownawell, B., Lara-Martin, P., *Environmental Pollution*, 2018, vol. 242 (Part A), p. 209.

6. Fendinger, N., Versteeg, D., Weeg, E., Dyer, S., Rapaport, R., *Environmental Chemistry of lakes and reservoirs*, 1994, p. 527.
7. Бойченко, В.К., *Водные ресурсы*, 1991, № 1, с. 78.
8. Измеров, Н.Ф., Кириллов, В.Ф., Трахтман, Н.Н., *Общая и коммунальная гигиена*. Москва: Медицина, 1978, 408 с.
9. Калиев, А.Ж., *Экология*, 1990, № 6, с. 436.
10. Остроумов, С.А., *Биологические эффекты при воздействии поверхностно-активных веществ на организмы*, Москва: МАКС Пресс, 2001, 344 с.
11. Sobrino-Figueroa, A., *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25, p. 13283.
12. Поклонов, В. А., *Вестник СВФУ*, 2017, № 2, с. 28.
13. Поклонов, В.А., Остроумов, С.А., *Экологическая химия*, 2019, Т. 28, № 5, с. 244.
14. Uzma, S., Khan, S., Murad, W., Taimur, N., Azizullah, A., *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, vol. 190, № 11, p. 651.
15. Salvatori, E., Rauseo, J., Patrolecco, L., Caracciolo, A.B., Spataro, F., Fusaro, L., Manes, F. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, vol. 28, p. 27900.
16. Perez-Lopez, M.E., Arreola-Ortiz, A.E., Malagon Zamora, P., *Ecological Engineering*, 2018, vol. 122, p. 135.
17. Issayeva, A.U., Syrlybayeva, E.Zh., Zhymadullayeva, A.I., Balgabekova, A., *Journal of Educational Policy and Entrepreneurial Research*, 2015, vol. 2, № 2, p. 18.
18. Когановский, А.М., Клименко, Н.А., *Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ*. Москва: Химия, 1983, 288 с.
19. Cai, X., Ostroumov, S.A., *Ecological Studies, Hazards, Solutions*, 2021, vol. 27, p. 11.

## Research of Toxicity of the Detergent on Cultivated Plants under Biotest Conditions

V. A. Poklonov<sup>a\*</sup>, V. V. Glebov<sup>b</sup>, S. A. Ostroumov<sup>c</sup>,  
D. A. Askarova<sup>d</sup>, V. V. Erofeeva<sup>d</sup>, and E. V. Anikina<sup>d</sup>

<sup>a</sup> International Independent University of Environmental & Political Sciences,  
Moscow, 117105 Russia

<sup>b</sup> Russian State Agrarian University-Timiryazev, Agricultural Academy,  
Moscow, 127550 Russia

<sup>c</sup> Moscow State University, Faculty of Biology,  
Moscow, 119234 Russia

<sup>d</sup> Peoples Friendship University of Russia,  
Moscow, 117198 Russia

\*e-mail: warvir@rambler.ru

**Abstract**—Studied influence of synthetic detergent which contains synthetic surface-active substances (SSAS) on the seedlings of several species of plants: *Vigna radiata*, *Phaseolus vulgaris*, *Lepidium sativum* and *Lens culinaris*. Plants showed unequal tolerance to pollution. The toxic effect was observed in the tests with all species of plants. Detergent suppressed growth and development of plant seedlings. The seedlings of the plant species *V. radiata* appeared the most tolerant to pollution. Information about the high tolerance of *V. radiata* is of interest in connection with the development of technologies for bioremediation of polluted areas of the environment. The inhibition was the least in comparison with other species. This information can be used to remediation environment from pollution (SSAS). These studies increase attention to the problem of contamination with this class of substances.

**Keywords:** detergent, synthetic surface-active substances (SSAS), inhibition, incubation, *Phaseolus vulgaris*, *Lepidium sativum*, *Lens culinaris*, *Vigna radiata*



*Экологическая химия 2022, 31(1); 53–58.*

## РАЗВИТИЕ КОПЕПОД В РЫБОВОДНОМ ПРУДУ ПРИ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ОРГАНИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ

Т. Н. Герасимова<sup>а,\*</sup>, А. П. Садчиков<sup>б,\*\*</sup>

<sup>а</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт водных проблем Российской академии наук,  
ул. Губкина 3, Москва, 119333 Россия

<sup>б</sup>Международный биотехнологический центр  
Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова,  
Ленинские горы, дом 1, корп. 12, Москва, 119992 Россия

\*e-mail: gerasiming@gmail.com

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

Поступило в редакцию 6 декабря 2021 г.

Искусственный корм рыб обогащал толщу воды взвешенным органическим веществом. Он являлся пищей для зоопланктона. В пруду присутствовал фитопланктон в небольших количествах; преобладали зеленые, эвгленовые, золотистые водоросли. Рыбы, роясь в грунте, перемешивают ил и отходы жизнедеятельности. Бактерии, обитающие на дне и в толще воды, выделяют пузырьки газов, выносят в поверхностные слои бактерии и мельчайшие частицы детрита. Они являются пищей для зоопланктона.

**Ключевые слова:** рыбоводный пруд, копеподы, науплиусы, детрит, фитопланктон, прозрачность воды, мутность воды, фосфор, азот, кислород в воде

### ВВЕДЕНИЕ

Обычно, зоопланктон рассматривается как основной потребитель водорослей [1–5]. Однако, увеличение в водоеме органической взвеси приводит к изменению физико-химических показателей среды: возрастает мутность, уменьшается прозрачность воды, появляется дефицит растворенного кислорода, ухудшается качество воды. Понимание этих процессов и последствия для водных экосистем имеет первостепенное значение для восстановления качества воды в водоемах. Основу зоопланктона в водохранилищах и небольших водоемах составляют широко распространенные виды.

К комплексу космополитов отнесен представитель копепод – *Mesocyclops (Thermocyclops) crassus*. Он относится к теплолюбивым видам и является обычным компонентом стоячих и слабопроточных водоемов. Рачки ведут преимущественно хищный образ жизни. Пищевой рацион взрослых и молоди *M. crassus* состоит из простейших, молоди ветвистоусых ракообразных, бактерий, детрита и фитопланктона [6].

Нас интересовало, как влияют условия среды на зоопланктон рыбоводного пруда при высокой органической нагрузке. В качестве примера исследована динамика популяционного состава *Mesocyclops (Thermocyclops) crassus*.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в небольшом рыбноводном пруду, расположенном в 15 км от Московской кольцевой дороги по Киевскому шоссе. Площадь пруда составляла 200 м<sup>2</sup>, средняя глубина – 2.5 м, максимальная – 4 м. В конце мая в водоеме провели зарыбление: запустили 100 кг карпа *Cyprinus carpio*, 50 кг осетра *Acipenser gueldenstaedtii*, 5 кг карася *Carassius carassius* и 2 кг окуня *Perca fluviatilis*, массой особей, соответственно, по 0.8–2.5 кг, 0.8–1.5 кг, 0.5 кг и 0.2 кг. Рыба была относительно крупная, поэтому ее воздействие на зоопланктонное сообщество было небольшим. Рыбу кормили искусственным кормом: жмыхом подсолнечника, смешанным с кашей из дробленой пшеницы и ячменя. Корм массой 4–5 кг вносили в водоем ежедневно.

Отбор проб воды для определения видового и размерного состава фито- и зоопланктона проводили еженедельно с июля по сентябрь. Прозрачность воды измеряли с помощью диска Секки. Температуру воды, концентрацию растворенного кислорода определяли послойно через каждые 20 см от поверхности до дна (анализатор Water quality checker U-10, “Horiba”, Япония). Количество биогенных элементов определяли химическими методами [7]. Пробы воды для учета фитопланктона отбирали батометром с глубины 20 см. Ракообразных отлавливали планктонной сетью Апштейна из капронового газа № 77 с диаметром входного отверстия 11.5 см. Анализ проб зоопланктона (видовой состав, численность и др.) проводили в камере Богорова под бинокляром (МБС-9, Россия).

Для оценки структуры популяции *M. crassus*, из пробы отбирали особей и определяли их размер с помощью окуляр-микрометра с ценой деления 0.05 мм. Учитывали долю науплиусов, копепоидных стадий и яйценосных самок. Биомассу ракообразных вычисляли на основе зависимости массы от длины тела [8]. Биомассу фитопланктона определяли методом приравнивания формы клеток к наиболее близкому геометрическому телу (метод геометрического подобия фигур) [9].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Гидрохимические показатели состояния воды.* Рыбоводный пруд имеет небольшие размеры, из-за чего он хорошо прогрелся; температура поверх-

ностного слоя воды в течение июля составляла 20–26°C. На глубине более двух метров – 23°C. В августе и сентябре температура толщи воды стала более равномерной, в пределах 17–19°C.

Вселение рыб и искусственный корм привели к значительному воздействию на экосистему водоема. Максимальные концентрации общего фосфора Р<sub>общ</sub> (0.20 мг Р/л) и минерального фосфора Р<sub>мин</sub> (0.13 мг Р/л) были зарегистрированы в начале июля. Высокие значения органического фосфора 0.07–0.06 мг Р/л в начале и второй декаде июля связаны с наличием в среде большого количества взвеси за счет корма и отходов жизнедеятельности рыб.

Возрастание общего азота (N<sub>общ</sub>) до 2.60 мг N/л в июле происходило за счет органического вещества поступающего в водоем с кормом и экскрементами рыб. Это привело к возрастанию нитратов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (до 0.50 мг N/л) в середине июля и аммония NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (1.37 мг N/л) в конце июля. Наибольшая концентрация нитритов (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) (0.006 мг N/л) отмечена в начале июля.

Таким образом, высокие показатели азота и фосфора отражают высокую органическую нагрузку на водоем.

В начале июля концентрация растворенного кислорода в поверхностном метровом слое составляла 3.8–3.6 мг O<sub>2</sub>/л, на дне – 2.1 мг O<sub>2</sub>/л. Через неделю, во второй и третьей декадах июля, эти показатели в поверхностном метровом слое снизились с 3.1 до 2.5 мг O<sub>2</sub>/л, на дне – до 0.2 мг O<sub>2</sub>/л. В конце июля в поверхностном метровом слое показатели кислорода снизились с 2.8 до 2.4 мг O<sub>2</sub>/л, – на дне до 1.5 мг O<sub>2</sub>/л.

Взмучивание ила рыбами оказало влияние на прозрачность воды. Она в течение исследованного периода не превышала 1–1.5 м. Цвет воды имел темно-бурую окраску, который во многом зависел от наличия взвеси. Одним из показателей состояния водоема является мутность, измеренная анализатором “Horiba”. В начале июля в поверхностном слое (около 0.2–0.5 м) ее показатели были в 3–10 раз ниже, чем на глубинах более одного метра. В августе и сентябре такого расслоения уже не наблюдалось. Это, скорее всего, связано с взмучиванием рыбами ила, а также микробиологическими процессами на дне водоема. Наличие легкоусвояемых органических веществ (а это остатки корма,

экскременты рыб и пр.) повышает физиологическую активность бактерий. Пузырьки газов, выделяемые бактериями, поднимают в верхний слой водоема мелкий детрит и иную взвесь. Это, соответственно, способствует перемешиванию толщи воды [10].

*Развитие фитопланктона.* В рыбоводном пруду видовой состав фитопланктона характеризовался высоким видовым разнообразием. В его составе было отмечено 120 таксономических единиц. Однако, биомасса фитопланктона ( $B_{\text{ф}}$ ) была низкая. Ее основу составляли эвгленовые, зеленые и золотистые водоросли. Наибольшее значение  $B_{\text{ф}}$ , 4.6 мг/л отмечено во второй декаде июля. Зеленые водоросли в этот период составляли 49%  $B_{\text{ф}}$ . Минимальное значение  $B_{\text{ф}}$ , 1.2 мг/л зарегистрировано в середине августа. Доля зеленых, эвгленовых и золотистых водорослей в это время составляла 36, 32 и 30%  $B_{\text{ф}}$ , соответственно. Присутствие этих водорослей указывает на наличие в среде больших количеств органического вещества в растворенной и взвешенной формах.

Таким образом, несмотря на высокое видовое разнообразие фитопланктона, его биомасса при использовании искусственного корма была относительно низкой.

*Популяционный состав Mesocyclops crassus.* В составе зоопланктона рыбоводного пруда зарегистрированы 23 таксономические единицы, среди которых – пять – копеподы. Копеподы в течение исследованного периода составляли 4–84% общей численности зоопланктона.

Среди копепод по численности и биомассе преобладал *Mesocyclops (Thermocyclops) crassus* (максимальная численность – 502 экз/л). Он постоянно регистрировался в период исследования пруда (с июля по сентябрь).

Вторым по численности был *Mesocyclops oithonoides*, 383 экз/л, – зарегистрирован в третьей декаде июля. Третьим по численности был *Cyclops vicinus*, 328 экз/л. Он отмечался в середине августа. Четвертым по численности, 132 экз/л, был *Acanthocyclops vernalis* – отмечен в конце августа. Растительоядный *Eudiaptomus gracilis*, численностью 4 экз/л, был обнаружен только в начале июля, в другое время он не встречался.

Таким образом, кроме *M. crassus*, остальные виды копепод встречались в планктоне эпизодически. Науплиусы хищных копепод питаются простейшими, бактериями, детритом и фитопланктоном. Размеры захватываемых частиц лежат в пределах 2–40 мкм. *M. crassus* ведет преимущественно хищный образ жизни. Основу его пищи составляют простейшие и молодь ветвистоусых рачков [6].

В составе популяции *M. crassus* с июля по третью декаду июля средняя длина копеподитов и самок возрастала – с 0.6 до 0.9 мм. В августе и сентябре их размер изменялся от 0.5 до 0.8 и от 0.5 до 0.6 мм, соответственно (табл.). Минимальный размер копеподитов в июле был в пределах 0.4–0.7 мм, в августе – 0.4 мм, в сентябре – 0.3 мм. Уменьшение их размера осенью связано с понижением температуры воды и кормовыми ресурсами.

Минимальная длина яйценосных самок в июле была в пределах 0.9–1.0 мм. Максимальная длина особей (1.3 мм) впервые была отмечена в начале третьей декады июля. В это время *M. crassus* достигал максимальной численности и биомассы (383 экз/л, 5.1 мг/л). Численность в 4 раза превышала таковую в начале июля (табл.). Доля численности самок и копеподитов в составе популяции составляла 35%, а науплиусы – 65%. Во второй декаде июля биомасса особей составляла 42% биомассы зоопланктона.

В середине августа был зарегистрирован второй пик биомассы *M. crassus* – 4.2 мг/л. В периоды максимальной биомассы доля биомассы самок и копеподитов в составе популяции составляла наибольшее значение – 98% (табл.).

В сентябре при понижении температуры толщи воды от 17 до 14°C *M. crassus* составлял 100% биомассы копепод. В конце сентября минимальные размеры копеподитов и самок составляли наименьшие значения: 0.3 мм (копеподиты), 0.8 мм (самки). Численность особей составляла более 500 экз/л, достигала максимальных показателей. Науплиусы составляли 99% численности и 96% биомассы популяции *M. crassus*.

Таким образом, несмотря на низкие показатели биомассы фитопланктона условия для развития *M. crassus* были вполне благоприятные. Снижения

**Таблица.** Структура популяции *Mesocyclops crassus* в рыбоводном пруду (прочерк – не обнаружено; доверительный интервал рассчитан при уровне значимости 95%)

Показатели	Июль				Август					Сентябрь		
	6	13	20	27	3	10	17	24	31	7	14	21
Средняя длина тела копепо- дитов и самок, мм	0.6± 0.1	0.6± 0.1	0.9± 0.2	0.7± 0.2	0.6± 0.1	0.8± 0.2	0.6± 0.2	0.5± 0.1	0.7± 0.2	0.5± 0.2	0.6± 0.2	0.6± 0.2
Минимальная длина тела копеподитов, мм	0.45	0.35	0.7	0.4	0.45	0.4	0.45	0.4	0.45	0.35	0.45	0.3
Минимальная длина тела яйценосных самок, мм	0.9	–	1.0	–	–	0.85	0.85	–	–	0.85	0.9	0.8
Максимальная длина тела, мм	0.9	1.2	1.3	1.2	0.8	1.3	0.9	0.8	1.0	0.85	0.9	0.8
Численность, экз/л	104	324	383	289	232	328	197	328	132	69	89	502
Доля численности самок и копеподитов, %	33	36	35	43	50	49	50	37	32	22	13	0.4
Биомасса, мг/л	0.5	1.2	5.1	2.0	1.0	4.2	1.1	0.8	0.5	0.1	0.2	0.3
Доля биомассы самок и копеподитов, %	94	92	98	96	94	98	95	85	90	75	77	4

трофического пресса рыб при питании искусственными кормами позволяет копеподам достигать высокой численности и биомассы.

В условиях высокой степени эксплуатации рыбоводного пруда значительную часть в питании *M. crassus* составляют продукты обмена ихтиофауны (мелкий детрит, слизь), а также бактерии, органические растворенные и взвешенные вещества.

Искусственный корм, взмучивание ила крупными рыбами способствовали обогащению воды растворенным и взвешенным органическим веществом. Это способствовало развитию зеленых, эвгленовых и золотистых водорослей, способных питаться этим органическим веществом. Несмотря на наличие в среде большого количества соединений азота и фосфора, развитие водорослей было невысоким.

Рыбы не полностью поедают поступающий в водоем искусственный корм, он накапливался на дне водоема. Кормовая база для зоопланктона обеспечивалась за счет детрита и бактерий. Карп, карась постоянно роются в грунте, перемешивают имеющиеся на дне отходы жизнедеятельности. В результате размер частиц сильно уменьшался. Бактерии, обитающие на дне и в толще воды, активно разрушают органическое вещество. Выделяемые ими пузырьки газа выносят в поверхностные слои воды бактериальные клетки и мель-

чайшие частицы детрита. Таким образом, в верхних слоях воды накапливаются органические вещества. Все это потребляется простейшими, бактериями и зоопланктоном. Простейшие поедают хлопья органики и увеличивают свою биомассу. Сам РОВ имеет большое значение в биотическом круговороте веществ [10, 11].

Наличие крупных копепод в водоеме свидетельствует о невысоком трофическом прессе рыб на зоопланктон [12].

#### ВЫВОДЫ

(а) Исследования рыбоводного пруда показали, что различия размерного и количественного состава популяции *M. crassus* определяются отсутствием трофического пресса ихтиофауны. Переход рыб на питание искусственными кормами способствует наращиванию биомассы *M. crassus* за счет поступления в верхние слои водоема детрита, бактерий, высококалорийного органического вещества.

(б) Динамика популяции *M. crassus* показывает, что этот вид хорошо приспособлен к условиям жизни при высоком количестве органического вещества и отсутствии трофического пищевого пресса ихтиофауны. Это проявляется в увеличении спектра их размеров, высокой численности и большой биомассе в составе популяции в отличие от водоемов при пищевом прессе рыб-планктофа-

гов. В пищевом рационе значительную часть могут составлять простейшие, бактерии, детрит.

Работа выполнена в рамках темы № FMWZ-2022-0002 Государственного задания ИВП РАН; работа выполнена в рамках научно-образовательной школы Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gerasimova, T.N., Pogozhev, P.I., Sadchikov, A.P., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2019, vol. 89, № 13, p. 2840. <https://doi.org/10.1134/S1070363219130164>.
2. Gerasimova, T.N., Pogozhev, P.I., Sadchikov, A.P. *Water Resources*, 2020, vol. 47, № 2, p. 231. <https://doi.org/10.1134/S00978078220020050>.
3. Gerasimova, T.N., Pogozhev, P.I., Sadchikov, A.P., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, № 13, p. 2681. doi: 10.1134/S107036322013023.
4. Amorim, C.A., Valença, C.R., de Moura-Falcão, R.H., Moura, A.N., *Aquatic Ecology*, 2019, vol. 53, Issue 3, p. 453. <https://doi.org/10.1007/s10452-019-09701-8>.
5. Briland, R.D., Stone, J.P., Manubolu, M., Lee, J., Ludsin, S.A., *Harmful Algae*, 2020, vol. 92, Issue 101586, p. 1. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2019.03.004>.
6. Набережный, А.И., в кн.: *Мишанки, моллюски, членистоногие* (из серии “Животный мир Молдавии”). Под ред. М.Ф. Ярошенко, А.И. Набережного, Кишинев: Штиинца, 1984, с. 83.
7. Фомин, Г.С., *Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. Серия “Международные стандарты России”*, Москва: Протектор, 2000, 840 С.
8. Балушкина, Е.В., Винберг, Г.Г., в кн.: *Общие основы изучения водных экосистем*. Под ред. Г.Г. Винберга, Ленинград: Наука, 1979, с. 169.
9. Садчиков, А.П., *Методы изучения пресноводного фитопланктона: методическое руководство*, Москва: Ун-т и шк., 2003, 157 с.
10. Садчиков, А.П., *Дисс. доктора биол. наук*. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1997, 591 с.
11. Куликов, А.С., Садчиков, А.П., Максимов, В.Н., *Микробиологический журнал*, 1989, Т. 51, № 5, с. 7.
12. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Экологические системы и приборы*, 2021, № 5, с. 30. <https://doi.org/10.25791/esip.05.2021.1228>.

## Copepoda Development in a Fish Pond under High Organic Load

T. N. Gerasimova<sup>a,\*</sup>, and A. P. Sadchikov<sup>b,\*\*</sup>

<sup>a</sup>*Federal State-Financed Research Institution*

*Water Problems Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

*\*e-mail: gerasiming@gmail.com*

<sup>b</sup>*International Research Centre for Biochemical Technology, Lomonosov Moscow State University,  
Moscow, 119992 Russia*

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

**Abstract**—Artificial feeding of fish enriched water mass with suspended organic matter, which served as food for zooplankton. Phytoplankton was present in the pond in small amounts with the predominance of green, euglena, and yellow-green algae. Digging the soil, fishes mix silt and biowastes. The bacteria living on the bed and in water mass release gas bubbles, which bring bacteria and fine detritus particles into surface layers, where they serve as food for zooplankton.

**Keywords:** fish pond, copepodas, naupliuses, detritus, phytoplankton, water transparency, water turbidity, phosphorus, nitrogen, oxygen in water