NATURE MANAGEMENT, RESOURCE SAVING AND ECOLOGY

Бородаев Руслан Иванович
доктор химических наук,
преподаватель департамента Индустриальной и экологической химии,
Молдавский государственный университет, Республика Молдова

Бундуки Елена Георгиевна
доктор химических наук, доцент департамента
Индустриальной и экологической химии,
Молдавский государственный университет, Республика Молдова

О ПРОЦЕССАХ САМООЧИЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД С УЧАСТИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ПРОДУКТОВ АКТИВАЦИИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

Аннотация. *В работе приводятся результаты модельных экспериментов изучения процессов самоочищения природной воды Данченского водохранилища для установления предельной тиольной нагрузки на редокс систему самоочищения антропонатуральной системы водоема, выявления эффектов «редокс-токсичности» и способности водной экосистемы к самоочищению.*

Ключевые слова: *химическое самоочищение, микрокосмы, редокс процессы.*

Вода является одной из фундаментальных составляющих окружающей среды, так как о воде часто упоминают, как о среде обитания гидробионтов и в то же время уровень обеспечения водой человеческой цивилизации коррелирует с уровнем ее экономического развития. Поступление в природные водоемы антропогенных стоков, содержащих вещества - загрязнители, несвойственные природным системам, ведет к изменению качества водных потоков, уменьшению биологической полноценности природных вод. Ответом природных вод на антропогенный прессинг является запуск комплексного механизма, включающего несколько каналов

процессов самоочищения, приводящих к восстановлению качества природной воды. Окислительно-восстановительные процессы образуют один из важных каналов этого комплексного механизма, ведущего к самоочищению [1], [2].

Благодаря кислороду, продуктам его активации (H_2O_2, $^{\bullet}OH$…), солнечному излучению, присутствию металлов переменной валентности в природных водах постоянно протекают редокс процессы образования и разложения веществ, обеспечивающие способность природных вод к самоочищению и поддержание определенного уровня качества водной среды.

Изучение процессов самоочищения, связанных с редокс процессами в водных экосистемах, является одним из приоритетных направлений в области охраны окружающей среды. Исследования, связанные с процессами самоочищения, служат основой для прогноза поведения различных загрязнителей в естественной водной среде как в химическом, так и в количественном аспектах, с указанием возможных изменений в качестве природных вод.

На примере цистеина и воды водохранилища (Данчены), были выполнены исследования для выявления предельной тиольной нагрузки на систему редокс самоочищения Данченского водохранилища. Исследования проводились на изолированных химико-биологических модельных системах (микрокосмах)[3] в лабораторных условиях. Концентрация цистеина в микрокосмах возрастала в пределах $(0{,}8\text{-}2{,}0)\cdot 10^{-4}$M.

Оценка химических редокс процессов самоочищения производилась с помощью трех интегральных параметров: rH_2, отношение H_2O_2/Red (Red – вещества, окисляемые H_2O_2), ингибиторная способность природной воды $\sum k_i\cdot[S_i]$, s^{-1} (эффективная константа псевдо первого порядка обрыва цепей реакций радикального окисления в природных водах).

Результаты эксперимента позволяют утверждать следующее.

До добавления цистеина в микрокосмы (Таблица 1) значение rH_2 находилось на уровне 28.3, что приблизительно соответствует нейтральному

редокс статусу (28.0). Через 24 часа эксперимента в микрокосмах с цистеином фиксировалось уменьшение показателя rH_2 до значений 25.0-22.7, причем степень уменьшения коррелировала с увеличением концентрации цистеина в химико-биологических системах. Дальнейшие наблюдения за параметром rH_2 указывали на рост показателя, однако первоначальное значение 28.3 не было достигнуто ни в одном из микрокосмов. В случаях малых концентраций цистеина, $(0,8\text{-}1,0)\cdot10^{-4}$М регистрируемый рост rH_2 не достигал уровня в контрольной химико-биологической системе, не содержащей цистеин. В микрокосмах с концентрациями цистеина более чем [Cys] = $1,0\cdot10^{-4}$М уровень rH_2 контрольной химико-биологической системы был даже немного превышен.

Природная вода Данченского водохранилища до добавления цистеина характеризовалась пониженной способностью к самоочищению с участием пероксида водорода и радикалов ОН, в воде отсутствовал H_2O_2 и доминировали вещества восстановительной природы (Red), фиксировались также значительные концентрации веществ – «ловушек» радикалов ОН (Таблица 2, Таблица 3) .

Таблица 1

Динамика изменения параметра rH_2 в микрокосмах

Время после начала экспе-римента, ч	**Контроль-природная вода**	**Микрокосмы**			
		I [Cys] = $0.8\cdot10^{-4}$ М	**II** [Cys] = $1.0\cdot10^{-4}$ М	**III** [Cys] = $1.5\cdot10^{-4}$М	**IV** [Cys] = $2.0\cdot10^{-4}$ М
0	28.3	28.3	28,3	28.3	28.3
2	26.7	25.0	24.2	23.4	22.7
24	26.1	25.4	25.8	26.2	26.1
96	26.6	25.6	25.8	26.9	27.1
168	27.4	25.4	26.4	27.2	28.1

Кинетические показатели в начале эксперимента сигнализировали о проявлении в микрокосмах эффекта «редокс-токсичности» [1] (Таблица 2, Таблица 3). По сравнению с контрольной химико-биологической системой в микрокосмах с цистеином регистрировали рост концентраций пероксидазных восстановителей и веществ – «ловушек» радикалов ОН.

Таблица 2

Динамика содержания H_2O_2 и пероксидазных восстановителей в микрокосмах, $[H_2O_2]$ / [Red], µg/L

Время после начала экспе-римента, ч	**Контроль-природная вода**	**Микрокосмы**			
		I [Cys] = $0.8 \cdot 10^{-4}$ M	**II** [Cys] = $1.0 \cdot 10^{-4}$ M	**III** [Cys] = $1.5 \cdot 10^{-4}$M	**IV** [Cys] = $2.0 \cdot 10^{-4}$ M
0	- / 1.9	- / 1.8	- / 1.9	- / 1.8	- / 1.7
2	- / 1.7	- / 5.5	- / 6.3	- / 6.7	- / 7.0
24	- / 2.1	- / 1.8	- / 2.1	- / 2.6	- / 3.0
96	- / 1.1	- / 2.0	- / 1.4	- / 2.1	- / 1.5
168	- / 1.7	- / 1.8	- / 2.7	- / 2.7	- / 1.1

То есть добавление цистеина в химико-биологическую систему приводило к повышению в 3-3.9 раза по сравнению с контролем концентраций веществ восстановительной природы, легко окисляемых H_2O_2 . Рост концентраций восстановителей в микрокосмах не был синхронным по отношению к росту концентраций цистеина в микрокосмах. Через 24 часа после выявленного эффекта «редокс-токсичности» концентрации пероксидазных восстановителей уменьшились и в последствии не отличались сильно от концентраций восстановителей в микрокосме-контроле. В дальнейшем, в течение эксперимента значимых изменений веществ восстановительной природы выявлено не было, однако их концентрации всегда количественно превышали концентрацию H_2O_2 .

Кинетический показатель – ингибиторная способность воды Данченского водохранилища указывает на наличие в исходной природной воде веществ– «ловушек» радикалов ОН (Таблица 3). Добавление цистеина в микрокосмы привело к увеличению ингибиторной способности химико-биологических систем. В течение эксперимента наблюдалось уменьшение возросшего после добавления цистеина показателя, однако его значение в системах с цистеином всегда превышало уровень веществ– «ловушек» радикалов ОН в микрокосме-контроле.

Таким образом, исследования продемонстрировали, что цистеин в диапазоне концентраций $(0,8\text{-}2,0) \cdot 10^{-4}$M влияет на способность к

самоочищению природной водной системы - снижая ее, при этом происходит значительное потребление растворенного кислорода, пероксид водорода оказывается нейтрализованным, как и радикалы ОН.

Таблица 3

Динамика ингибиторной способности в микрокосмах, $\sum k_i \cdot [S_i]$, 10^{-5}, s^{-1}

Время после начала экспе-римента, ч	**Контроль-природная вода**	**Microcom**			
		I [Cys] = $0.8 \cdot 10^{-4}$ M	**II** [Cys] = $1.0 \cdot 10^{-4}$ M	**III** [Cys] = $1.5 \cdot 10^{-4}$M	**IV** [Cys] = $2.0 \cdot 10^{-4}$ M
0	7.0	7.2	6.8	7.0	7.1
2	6.8	8.9	11.0	19.2	16.7
24	7.7	10.2	13.6	11.4	12.2
96	7.5	8.7	7.9	8.0	10.6
168	5.9	9.0	7.4	9.0	11.1

В то же время, необходимо отметить, что химико-биологическая система Данченского водохранилища, благодаря механизму самоочищения успешно ликвидировала эффект «редокс-токсичности» в течение не более 48 часов.

Список источников:

1. СКУРЛАТОВ, Ю.И., ВИЧУТИНСКАЯ, Е. В., ЗАЙЦЕВА, Н. И. и др. Формы и пути миграции и трансформации опасных химических веществ в окружающей среде. În: *Химическая физика*, 2017, том 36, №7, с. 42-53.
2. DUCA, Gh., TRAVIN, S. Reactions Mechanisms and Applications of Hydrogen Peroxide. În: *American Journal of Physical Chemistry,* 2020, 9(2): 36-44.
3. Г. Г. Дука, Н.В. Горячева, Л. С. Романчук. Исследование самоочищающей способности природной воды в модельных условиях. В: Водные ресрсы, Том 23, №6, 1996, ноябрь-декабрь, с. 668-672.

Работа выполнена в рамках институционального проекта 20.8009.5007.27