ОЦЕНКА ПРОЦЕССОВ САМООЧИЩЕНИЯ ВОДЫ ДАНЧЕНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА МЕТОДОМ «ПРАВИЛА НЕРНСТА» В УСЛОВИЯХ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Р. И. Бородаев, Е. Г. Бундуки
Молдавский государственный университет, e-mail: borusiv@mail.ru

Введение

Метод «правила Нернста» был разработан нами при проведении полевых исследований на Среднем Днестре [1], прекрасно адаптирован для проведения лимнологических экспериментов на озерах парковых зон Кишинева [2], Нижнем Днестре [3] и его бассейне [4].

Метод позволяет на основании измерения Eh исследуемой воды, температуры, pH, растворенного кислорода и расчетных значений $Eh_pH_O_2$ делать заключение о присутствии или отсутствии пероксида водорода природного происхождения в водной среде [1]. Присутствие пероксида водорода отвечает окислительному (нормальному) состоянию природной водной среды и является признаком ее биологической полноценности [5]. Отсутствие пероксида водорода в природной воде, согласно некоторым научным предположениям, может быть обусловлено интенсивным поступлением в водную фазу веществ восстановительной природы, содержащих свободные SH-группы [6]. Интенсивное поступление веществ восстановительной природы в наших экспериментах в водную фазу мы моделировали с помощью увеличивающейся концентрации цистеина в диапазоне $(8 \div 20) \bullet 10^{-5}$M.

Целью работы являлось установление концентраций цистеина, способных вызвать квази эффекты «редокс-токсичности» в природной воде Данченского водохранилища.

Материалы и методы

Модельные системы в работе представляли собой так называемые микрокосмы, приготовленные на основе воды Данченского водохранилища, отобранной 9.06.2020. Пять систем с исходным объемом шесть литров готовились в стеклянных аквариумах. Ставилась задача оценить, как справляются изолированные химико-биологические системы (микрокосмы) с нарастающим потоком вещества восстановительной природы – цистеина, содержащего свободную SH-группу. Одна из систем служила контрольным микрокосмом, в четыре оставшихся добавляли возрастающие концентрации цистеина от $8 \bullet 10^{-5}$M до $20 \bullet 10^{-5}$M.

Наблюдения за приготовленными микрокосмами велись в течение недели с измерением температуры воды, растворенного кислорода, перманганатной окисляемости, pH, Eh водной среды, rH_2 и расчетом $Eh_pH_O_2$.

Растворенный кислород определяли с помощью анализатора МАРК-201, pH и Eh – с помощью портативного прибора фирмы HANNA. Кроме того, атомно-абсорбционным методом определяли сосуществующие формы миграции железа и меди микрокосмов. Мутность и цветность химико-биологических систем определяли фотометрическим методом.

Результаты и обсуждение

Влияние цистеина на редокс показатели подготовленных микрокосмов было выявлено за первые 48 часов эксперимента. Полученные результаты представлены в таблице 1. Как следует из таблицы 1 микрокосмы I и II успешно справляются с нагрузками цистеина на химико-биологическую систему в диапазоне $(8 \div 10) \bullet 10^{-5}$M, окисляя от 31.25% до 49.55% субстрата. В микрокосмах не исключается присутствие пероксида водорода ($Eh > Eh_pH_O_2$), а значит и радикального процесса самоочищения в водах Данченского водохранилища.

Таблица 1. Влияние концентраций цистеина на редокс показатели микрокосмов

	Дата	Eh, mv	Eh_pH_O_2, mv	Процент окисленного цистеина, %
Микрокосм – контроль ($C_{цистеина}$= 0 М)	10.06.20	223	135	0
	11.06.20	212	145	
Микрокосм I ($C_{цистеина}$= 8•10^{-5} М)	10.06.20	175	134	49.55
	11.06.20	191	145	
Микрокосм I I ($C_{цистеина}$= 10•10^{-5} М)	10.06.20	151	135	31.25
	11.06.20	204	144	
Микрокосм III ($C_{цистеина}$= 15•10^{-5} М)	10.06.20	127	133	26.92
	11.06.20	214	145	
Микрокосм IV ($C_{цистеина}$= 20•10^{-5} М)	10.06.20	112	145	31.82
	11.06.20	212	147	

Квази эффекты «редокс-токсичности» фиксировались нами в микрокосмах III и IV, начиная с концентрации цистеина 15•10^{-5} М. При этом, 10.06.20 как в микрокосме III, так и в микрокосме IV наблюдалось следующее: Eh < Eh_pH_O_2, что указывало на отсутствие пероксида водорода в химико-биологических водных системах. 11.06.20 ситуация в микрокосмах изменилась, Eh водной среды превысил Eh_pH_O_2, продемонстрировав обратимый характер «редокс-токсичности», не превышающий 48 часов, установленный в водах Данченского водохранилища для концентраций цистеина в диапазоне (15÷20)•10^{-5}М.

В течение всего эксперимента для определяемых параметров были зарегистрированы следующие диапазоны: температура воды возрастала от 21 до 23 ^{0}C; показатель растворенного кислорода в водных системах менялся в интервале 7.09 ÷ 11.87 мг/л; потенциал Eh водных систем находился в пределах 112 ÷ 248 mv ; pH химико – биологических водных систем варьировал в диапазоне 9.3 ÷ 9.9; показатель rH_2 характеризовался границами от 22.67 до 28.25.

Являясь относительно сильным комплексообразователем, цистеин после добавления в микрокосмы должен был повлиять на перераспределение форм миграции металлов. Результатами атомно-абсорбционного анализа показан рост растворенно-коллоидных форм(РКФ) миграции металлов по сравнению с микрокосмом – контролем и уменьшение взвешенных форм(ВФ) миграции. Для РКФ меди рост по сравнению с микрокосмом-контролем составляет иногда 1.33 раза, а для РКФ железа – достигает 1.47 раза. Особенно явно рост РКФ металлов наблюдается при сравнении микрокосма -контроля и микрокосма IV, приведенных в таблице №2.

Из таблицы 2 можно заключить, что количество РКФ меди увеличилось по сравнению с контролем с 60% до 80%, а количество РКФ железа выросло с 13.64 % до 20%. В модельных системах РКФ меди варьировали в диапазоне 2 ÷ 4 мкг/л, РКФ железа находились в пределах 1÷3 мкг/л.

Таблица 2. Распределение меди и железа между сосуществующими формами миграции металлов

	Формы миграции металлов		Единицы измерения	Концентрация
Микрокосм – контроль ($C_{цистеина}$= 0 М)	Медь	РКФ	мкг/л	3
			%	60
		ВФ	мкг/л	2
			%	40
	Железо	РКФ	мкг/л	3
			%	13.64
		ВФ	мкг/л	19
			%	86.36
Микрокосм IV ($C_{цистеина}$=20•10^{-5} М)	Медь	РКФ	мкг/л	4
			%	80
		ВФ	мкг/л	1
			%	20
	Железо	РКФ	мкг/л	3
			%	20
		ВФ	мкг/л	12
			%	80

В микрокосмах III и IV с наибольшими концентрациями цистеина, в конце исследования был зафиксирован показатель мутности, соответствующий 9.64 мг/л SiO_2 (микрокосм III) и 18.37 мг/л SiO_2 (микрокосм IV). Причем 42.86% и 33.33% от выявленной мутности составляла цветность

в III и IV микрокосмах, соответственно. Микрокосмы I , II и контроль оставались в то же время абсолютно прозрачными и бесцветными системами. Таким образом, можно предположить, что концентрации цистеина в диапазоне (15÷20)•10^{-5}М могут способствовать появлению «цветения» в химико-биологических водных системах.

Полученные в работе результаты подтверждаются и стандартным методом определения пероксида водорода, проведенным для этих же микрокосмов [7].

Выводы

1. Квази эффекты «редокс-токсичности» в водах Данченского водохранилища могут вызывать концентрации цистеина в диапазоне концентраций (15÷20)•10^{-5}М;
2. «Редокс-токсичность» вод Данченского водохранилища, выявленная для концентраций цистеина, не является необратимым процессом и не превышают 48 часов;
3. Максимальные концентрации цистеина приводят к перераспределению металлов между сосуществующими формами миграции, способствуя увеличению доли растворенно-коллоидных форм;
4. Концентрации цистеина в диапазоне (15÷20)•10^{-5}М могут способствовать последующему «цветению» вод Данченского водохранилища.

Библиография

1. Бородаев Р.И. Редокс потенциал днестровской воды как показатель ее биологической полноценности // Managementul bazinul transfrontalier al fluviului Nistru şi Directiva – cadru apelor a Uniunii Europene / Mat. Conf. Int. 2–3 oct, Chişinău: Eco-TIRAS, 2008, p.38-41.
2. Бородаев Р.И., Шурыгина О., Коленковская Е., Попович М., Лисник А. Экологическое благополучие вод бассейна Днестра и миграция металлов переменной валентности // Managementul bazinul transfrontalier Nistru în cadru noului acord bazinal: Mat. Conf. Int., 20-21 sept. 2013, Chişinău, Eco-TIRAS, p. 35- 39.
3. Р.И. Бородаев. Влияние различных форм миграции железа и меди на интенсивность редокс процессов водных систем Нижнего Днестра // Hydropower Impact on River Ecosystem Functioning: Proceedings of the International Conferencee, Tiraspol: Eco-TIRAS, October 8-9, 2019, p.22-25.
4. Borodaev R.I., Bunduchi E.G., Goreacheva N.V. On the mechanism of “Quasi toxicology” of the photic layer of the warers of the Dniester basin // Int. scientific conf., dedicated to 95th Anniversary of Acad. of the NAS of Ukraine Yuvenaly Zaitsev «Achievements in studies of marginal effect in water ecosystems and their practical significance»: Book of abstracts, June 13-14, 2019, Odessa, Ukraine, p. 14.
5. РД 52.18.24.83-89 Руководящий документ. Методические указания. Методика определения кинетических показателей качества поверхностных (пресных) вод. М.: Гидрометеоиздат, 1990, 35 с.
6. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г. Загрязнение и самоочищение природной водной среды. În: Mediul ambiant. Chişinău. 2003, N 3(8), p. 4-11.
7. Bunduchi E., Borodaev R. Evaluarea capacităţii de autopurificare a apelor lacului Dănceni în condiţii de încreştere a concentraţiei de cisteină // Integrare prin cercetare şi inovare. Conf. ştiinţ. naţională cu participare internaţională. Ştiinţe ale naturii şi exacte: Rezumate ale comunicărilor, 10-11 noiembrie, Chişinău, 2020, CEP USM, p. 251-254.