

ВЛИЯНИЕ МОЛИБДЕНА НА ФИТОПЛАНКТОН, БПК₅ И АКТИВНОСТЬ ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗЫ В ЛАБОРАТОРНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Предеина Л. М., Хорошевская В. О., Андреев Ю. А., Котова В. Е.

MOLYBDENUM INFLUENCE ON PHYTOPLANKTON, BOD₅ AND ALKALINE PHOSPHATASE ACTIVITY IN A LABORATORY EXPERIMENT

Predeina L. M., Khoroshevskaya V. O., Andreev Yu. A., Kotova V. E.

Аннотация

Молибден — один из немногих тяжелых металлов, которые необходимы для нормального функционирования гидробиоценозов и в то же время обладают достаточно высокой токсичностью. Цель данного исследования состояла в изучении влияния добавок анионной формы Мо в концентрациях от 0,5 до 100 мкг/л на фитопланктон, БПК₅ и активность щелочной фосфатазы сестона в лабораторном эксперименте на природной воде из р. Дон. Молибден добавляли в виде гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Влияние Мо проявлялось в снижении скорости роста численности фитопланктона и увеличении его биомассы. Через трое суток после добавления Мо при всех изученных концентрациях численность фитопланктона была снижена на 11–55 % по сравнению с контролем. Наименее устойчивыми к воздействию Мо оказались сине-зеленые и криптофитовые водоросли. Биомасса фитопланктона при этом повышалась на 59–94 %. Наибольшее увеличение биомассы сине-зеленых, на 160–180 %, наблюдалось при добавлении низких концентраций Мо — 0,5 и 5 мкг/л. Биомасса зеленых водорослей повышалась от 39 до 275 % пропорционально концентрациям внесенного Мо. На показатель БПК₅ Мо не оказывал угнетающего влияния. Через одни сутки после внесения 0,5 и 5,0 мкг/л Мо отмечено увеличение значений БПК₅ соответственно на 15 и 46 %, через трое суток — на 24–35 % при всех изученных концентрациях. Влияние Мо на активность щелочной фосфатазы проявлялось снижением по сравнению с контролем по истечении двух суток на 20–30 %, трех суток — на 55–70 %. Зависимость между активностью щелочной фосфатазы и исследуемыми концентрациями Мо не обнаружена. В ходе эксперимента установлено значительное снижение концентраций аммонийного азота при всех концентрациях добавки Мо. При этом фитопланктон не испытывал недостатка в обеспеченности азотом и фосфором.

Ключевые слова: молибден, фитопланктон, численность, биомасса, биогенные вещества, БПК₅, активность щелочной фосфатазы

Введение

В поверхностных водах бассейна р. Дон присутствует достаточно широкий спектр тяжелых металлов (ТМ), обусловленный, в том числе,

Abstract

Molybdenum is one of the few heavy metals that are necessary for the normal functioning of hydrobiocenoses, and at the same time have quite high toxicity. The purpose of this research is to study the effect of additives of the molybdenum anionic form in concentrations ranged from 0.5 to 100 µg/L on phytoplankton, BOD₅ and seston alkaline phosphatase activity in a laboratory experiment with natural waters of the Don River. Molybdenum was added as ammonium heptamolybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Its effect was noticed in reducing the phytoplankton growth rate and increasing its biomass. In three days after molybdenum was added, the phytoplankton abundance reduced by 11–55% (in all studied concentrations) compared to the control experiment. Blue-green and cryptophyte algae were the least resistant to molybdenum. The phytoplankton biomass increased by 59–94%. The greatest blue-green algae biomass increase (160–180%) was observed when low concentrations of molybdenum (0.5 and 5 µg/L) were added. The green algae biomass increased from 39 to 275% proportionally to the added molybdenum concentrations. Molybdenum did not have a reducing effect on the rate of BOD₅. In one day after 0.5 and 5.0 µg/L molybdenum concentrations were added, BOD₅ values increased by 15 and 46%, respectively, and in three days — by 24–35% in all studied concentrations. The influence of molybdenum on the alkaline phosphatase activity was noticed in its reduction by 20–30% in two days, and by 55–70% in three days compared to the control experiment. No dependence between the values of the alkaline phosphatase activity and studied molybdenum concentrations was detected. During the experiment, a significant decrease in the ammonium nitrogen concentrations (in all molybdenum concentrations) was established. At the same time, there was no shortage of nitrogen and phosphorus supply for phytoplankton.

Keywords: molybdenum, phytoplankton, abundance, biomass, biogenic substances, BOD₅, alkaline phosphatase activity

развитием и реструктуризацией в регионе угольной промышленности [4]. Большое количество результатов научных исследований указывает на то, что, с одной стороны, в большинстве своем

ТМ проявляют ярко выраженные токсические свойства, с другой — отсутствие некоторых из них в тканях живых организмов вызывает различные нарушения в их жизнедеятельности. К ТМ с двойственным проявлением их влияния на живые организмы относится молибден. Этот металл играет важную роль в функционировании всего живого, поскольку участвует в процессах ферментативного восстановления азота: азотфиксации и денитрификации, окислении и нейтрализации пиримидиновых и пуриновых оснований и др. [22]. Таким образом, присутствие Мо в поверхностных водах необходимо для нормального функционирования живых организмов.

Однако соединения молибдена в повышенных концентрациях проявляют токсические свойства. Предельно допустимая концентрация Мо для поверхностных водных объектов рыбохозяйственного значения составляет 0,001 мг/л [11].

По данным Гидрохимического института Мо широко распространен в речных водах практически на всей территории бывшего СССР [6]. В природных водах соединения молибдена присутствуют вследствие химического выветривания минеральных пород и хозяйственной деятельности человека, где находятся, в основном, в анионной форме, а также в составе органоминеральных комплексов [8]. До 58 % Мо в речном стоке мигрирует в составе взвешенных веществ.

В программу государственного мониторинга рек Ростовской области наблюдения за концентрациями Мо в воде не входят. Однако в исследованиях Хорошевской В.О., проведенных в 2012–2014 гг. [21], установлено, что в воде этих рек присутствует молибден, концентрации которого достаточно часто превышают предельно допустимые значения.

В этой связи проведены эксперименты по изучению влияния анионной формы молибдена в широком диапазоне концентраций на показатели развития важнейшего продуцента первичного органического вещества, фитопланктона — численность, биомассу и видовой состав. Кроме того, измеряли концентрации минеральных форм азота и фосфора, БПК₅ и активность щелочной фосфатазы (АЩФ). Этот фермент играет важную роль в процессе роста и развития планктонных водорослей и цианобактерий, участвуя в минера-

лизации органического фосфора до ортофосфатов.

Материал и методы исследований

Эксперименты проводили в лабораторном помещении с естественным освещением. Использовали стеклянные аквариумы объемом в 10 л. Воду для экспериментов отбирали на фоновом для г. Ростова-на-Дону участке реки Дон с географическими координатами: широта — 47°56'86" с. ш., долгота — 41°09'91" в. д.

В воду аквариумов добавляли гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в концентрациях 0,5; 5,0; 25,0 и 100 мкг/л в расчете на элемент Мо. Таким образом, самая низкая концентрация Мо не превышала ПДК, остальные — превышали ПДК соответственно в 5, 25 и 100 раз. В контрольный аквариум гептамолибдат аммония не добавляли.

Эксперимент проводили в течение 3-х суток с 7 по 10 июля 2015 г.

Для определения показателей развития фитопланктона отбирали по 0,5 л воды и приливали раствор формалина до конечной концентрации 2 % [9, 10, 18]. Видовой состав, численность и биомассу фитопланктона определяли с использованием камеры Нажотта и световых микроскопов «Биолам» и «Микмед 1».

Пробы для определения АЩФ сестона, БПК₅, концентраций фосфатов, нитратов и ионов аммония отбирали через 2 ч, 1, 2 и 3 сут после внесения гептамолибдата аммония.

АЩФ сестона определяли по модифицированной методике [19] с использованием в качестве субстрата *n*-нитрофенилфосфата в трис-НСI буфере, 0,1 моль/л, рН 8,0. В инкубационную среду добавляли по 1 мл взвеси клеток планктона, которую получали 50-кратным сгущением с помощью фильтрования воды из аквариумов через мембранные фильтры.

БПК₅ и концентрации соединений фосфора и азота определяли по [20].

Результаты и обсуждение

В используемой для эксперимента воде сохранились достаточно высокие исходные концентрации минеральных форм фосфора и азота: 0,135 мг/л фосфора фосфатов, 0,182 мг/л нитратного азота и 0,104 мг/л аммонийного азота. К концу эксперимента во всех аквариумах, включая контрольный, отмечено небольшое сниже-

ние концентраций фосфатов до 0,116-0,121 мг/л. Концентрации нитратного азота практически не изменились. Наиболее существенно, до 0,011–0,034 мг/л, снизились концентрации аммонийного азота, поскольку именно эта форма азота наиболее доступна планктонным водорослям. При этом в аквариумах с добавками Мо отмечено более значительное снижение концентраций аммонийного азота, чем в контрольном варианте (рис. 1). Таким образом, в течение всего эксперимента не наблюдалось дефицита по основным биогенным элементам, лимитирующим развитие фитопланктона.

Валовое содержание Мо в пробе воды, отобранной для эксперимента, составило 1,2 мкг/л.

Численность фитопланктона в исходной воде до внесения Мо составила 747 тыс.кл./л, биомасса — 0,127 мг/л. Доминирующий комплекс представлен по численности синезелеными (55 %), зелеными (32 %) и диатомовыми водорослями (11 %), по биомассе — синезелеными (52 %), диатомовыми (27 %) и зелеными (14 %). Из 36 обнаруженных видов фитопланктона по численности доминировали представители синезеленых *Aphanizomenon flos-aquae* (L.) Ralfs f. *flos-aquae* и *Oscillatoria agardhii* Gom. f. *agardhii*, по биомассе — *Aphanizomenon flos-aquae* (L.) Ralfs f. *flos-aquae* и диатомея *Stephanodiscus hantzshii*.

Как и следовало ожидать, по окончании эксперимента в контрольном аквариуме численность и биомасса фитопланктона увеличились соответственно на 40 и 20 %, составив 1046,4 тыс. кл./л и 0,153 мг/л. В аквариуме с наименьшей добавкой Мо, 0,5 мкг/л, общая численность фитопланктона также повысилась по сравнению с исходными значениями на 25 %, но была меньше на 18 %, чем в контрольном аквариуме. Добавки Мо в концентрациях от 5 до 100 мкг/л приводили к более значительному, на 50–55 %, снижению общей численности фитопланктона не только в сравнении с контрольным аквариумом, но и с исходной численностью водорослей (рис. 2, табл. 1). Наибольший эффект высоких концентраций Мо отмечен для синезеленых и криптофитовых водорослей, численность которых уменьшилась соответственно на 70–75 и 65–88 %.

Эффект Мо на биомассу планктонных водорослей и синезеленых (цианобактерий) оказался полностью противоположным его воздействию на численность клеток. Значительное повышение общей биомассы фитопланктона, от 59 до 94 %, наблюдалось во всех вариантах опытных аквариумов с добавками Мо относительно контрольного (рис. 3, табл. 1).

Ответная реакция разных отделов фитопланктона на добавление Мо отличалась. Наиболее

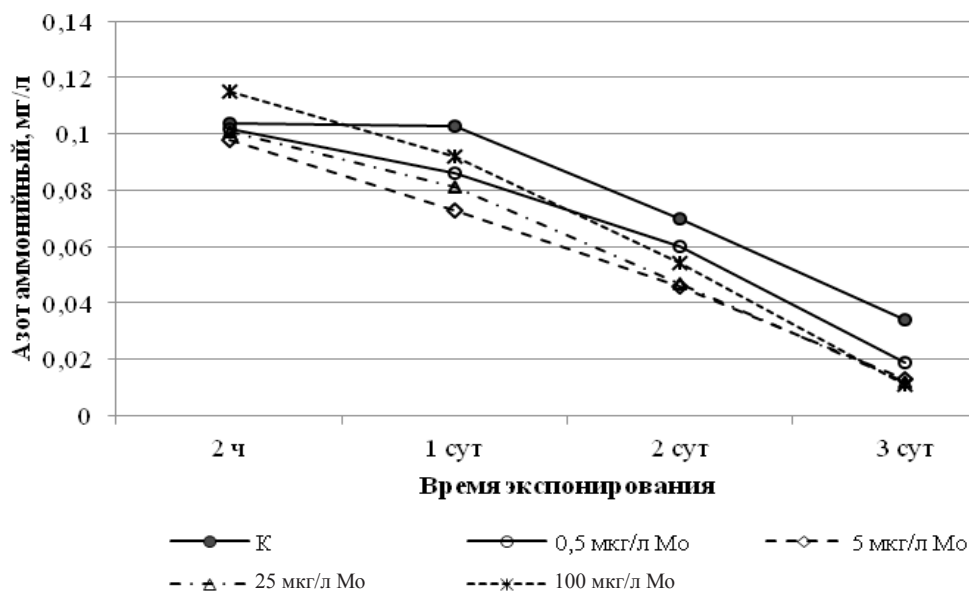


Рис. 1. Динамика концентраций аммонийного азота в лабораторном эксперименте на природной воде с добавками гептамолибдата аммония. (К — контрольный аквариум без добавок Мо)

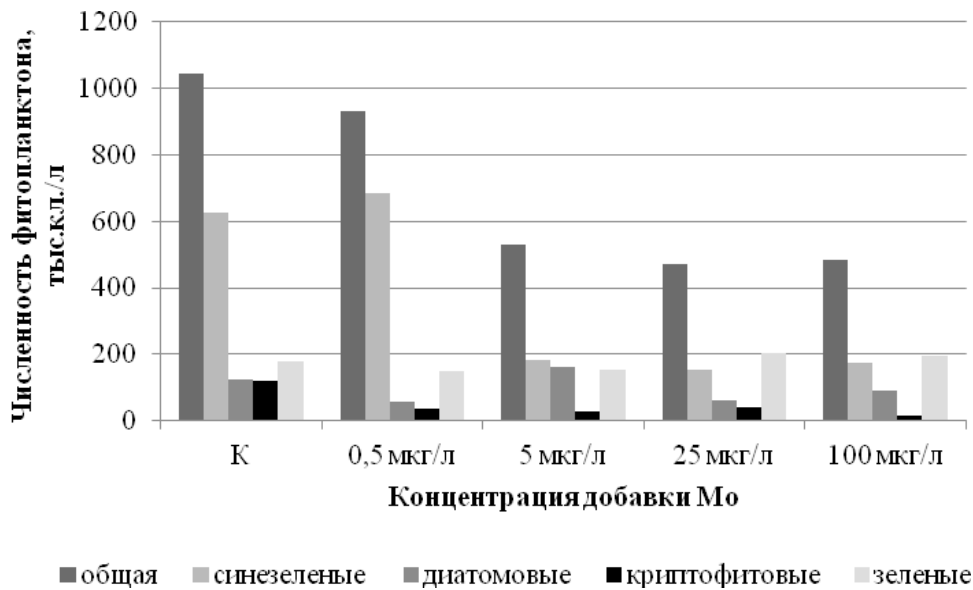


Рис. 2. Численность фитопланктона в эксперименте с добавками Mo через 3 сут после внесения гептамолибдата аммония (К — контрольный аквариум без добавки Mo)

значительное повышение биомассы отмечено для зеленых и криптофитовых водорослей — до 275 % при высоких концентрациях Mo, а также для синезеленых — до 160–180 % при относительно низких добавках металла. Для зеленых и диатомовых водорослей прослеживалась четкая тенденция повышения биомассы при увеличении концентраций добавки Mo.

Снижение численности и повышение биомассы фитопланктона обусловлено разной чувстви-

тельностью отдельных видов и особей к токсическому воздействию Mo, в результате чего формируется несколько пулов клеток [3]. Одни клетки, отличающиеся повышенной устойчивостью к токсическому воздействию Mo, продолжают активно делиться, другие, как правило, большинство, не делятся, но накапливают биомассу, а третьи гибнут. Этот феномен подтвержден в экотоксикологических исследованиях воздействия сублетальных концентраций меди и кадмия

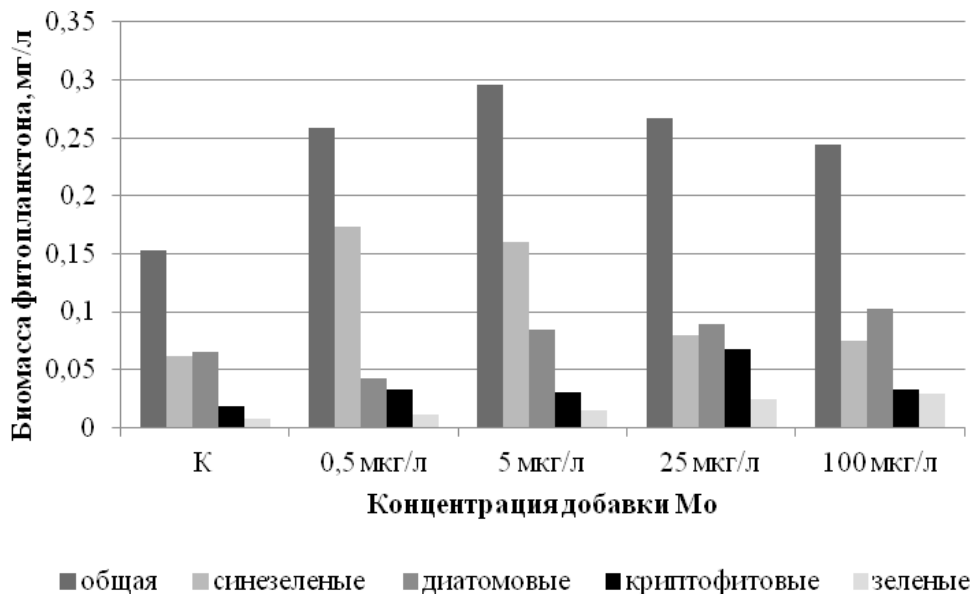


Рис. 3. Биомасса фитопланктона в эксперименте с добавками Mo через 3 сут после внесения гептамолибдата аммония (К — контрольный аквариум без добавки Mo)

Таблица 1
Направленность и величина изменений численности и биомассы фитопланктона через 3 сут после внесения гептамолибдата аммония

Таксоны фитопланктона	Концентрация добавки Мо, мкг/л			
	0,5	5,0	25,0	100,0
	Отклонение от контроля численности фитопланктона, %			
Общая численность	- 11	- 49	- 55	- 54
Синезеленые	10	- 71	- 75	-72
Диатомовые	- 52	30	- 49	- 25
Криптофитовые	- 71	- 78	- 65	- 88
Зеленые	- 16	- 14	16	10
	Отклонение от контроля биомассы фитопланктона, %			
Общая биомасса	69	94	75	59
Синезеленые	180	160	30	21
Диатомовые	- 24	30	37	60
Криптофитовые	80	67	275	85
Зеленые	39	95	216	275

Примечание: отрицательные значения свидетельствуют об уменьшении численности или биомассы фитопланктона по сравнению с контролем, положительные — об увеличении.

на морской фитопланктон из Кандалакшского залива Белого моря [5].

Одним из важнейших показателей качества вод является БПК₅, по значениям которого судят об интенсивности микробиологических процессов в природных водах, зависящих от концентраций и состава легкоокисляемых органических веществ. Микробиологические процессы обусловлены функционированием комплекса мультиферментных систем [18], на которые могут воздействовать различные вещества, вызывая как активацию ферментативных реакций, так и их ингибирование. Большая часть ТМ обладает способностью воздействовать на ферменты, при этом направленность их воздействия на одни и те же ферменты зависит от концентрации. Известно, что низкие концентрации ТМ, порядка 10⁻⁸–10⁻⁷ моль/л, могут вызывать активацию ферментов, высокие — приводить к ингибированию [1].

В эксперименте с добавками Мо значения БПК₅ изменялись незначительно (рис. 2). В контрольном аквариуме к концу эксперимента значения БПК₅ увеличились с 1,19 до 1,36 мг/л О₂, в опытных аквариумах диапазон варьирования БПК₅ составил от 1,03 до 1,87 мг/л О₂. Ни в од-

ном из опытных аквариумов не зафиксировано снижение показателя БПК₅ по сравнению с контролем. Напротив, при отборе воды через 1 сут после внесения Мо в аквариумах с относительно низкими концентрациями металла, 0,5 и 5,0 мкг/л, отмечено увеличение значений БПК₅ соответственно на 15 и 46 %. Через 3 сут после внесения Мо в аквариумах с добавками всех концентраций металла наблюдалось повышение БПК₅ на 24–35 %.

Таким образом, в проведенном эксперименте не выявлено угнетающего влияния анионной формы Мо на интенсивность микробиологических процессов в широком диапазоне концентраций от 0,5 до 100 мкг/л. В отдельных случаях наблюдался небольшой стимулирующий эффект.

Аналогичные результаты были получены в эксперименте с ванадатом аммония [17].

В отличие от анионных форм Мо и V в экспериментах с добавками катионов тяжелых металлов, Fe³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ и Hg²⁺, значения БПК₅ при длительном экспонировании (2 сут и более) и относительно высоких концентрациях ТМ, сопоставимых с концентрациями Мо и V, были существенно меньше таковых в контрольных вариантах [14, 16]. Относительно низкие концентрации исследованных ТМ, как правило, не оказывали воздействия на показатель БПК₅. В исследованиях Леонова А.В. с соавторами [7], проведенных на водных объектах Карелии в разные сезоны, установлено 12 характерных типов кинетики процесса биохимического потребления кислорода во времени (БПК-кривых), проявление которых обусловлено многими факторами, в том числе загрязненностью воды ТМ.

Высокая чувствительность к воздействию тяжелых металлов характерна для фермента щелочной фосфатазы (ЩФ), которая также является показателем, характеризующим функционирование планктонных сообществ в водных экосистемах. В исследованиях [24–27] установлено, что ионы Zn²⁺, Cu²⁺, Mo²⁺, Co²⁺ при относительно низких концентрациях, порядка 0,2–20 ммоль/л, активировали ЩФ цианобактерии *Anacystis nidulans* и *Plectonema boryanum*, а при концентрациях выше 20 ммоль/л — ингибировали. В этих же исследованиях анионная форма MoO₄²⁻ в отличие от Mo²⁺, при концентрации 0,2 ммоль/л и выше вызывала ингибирование ЩФ.

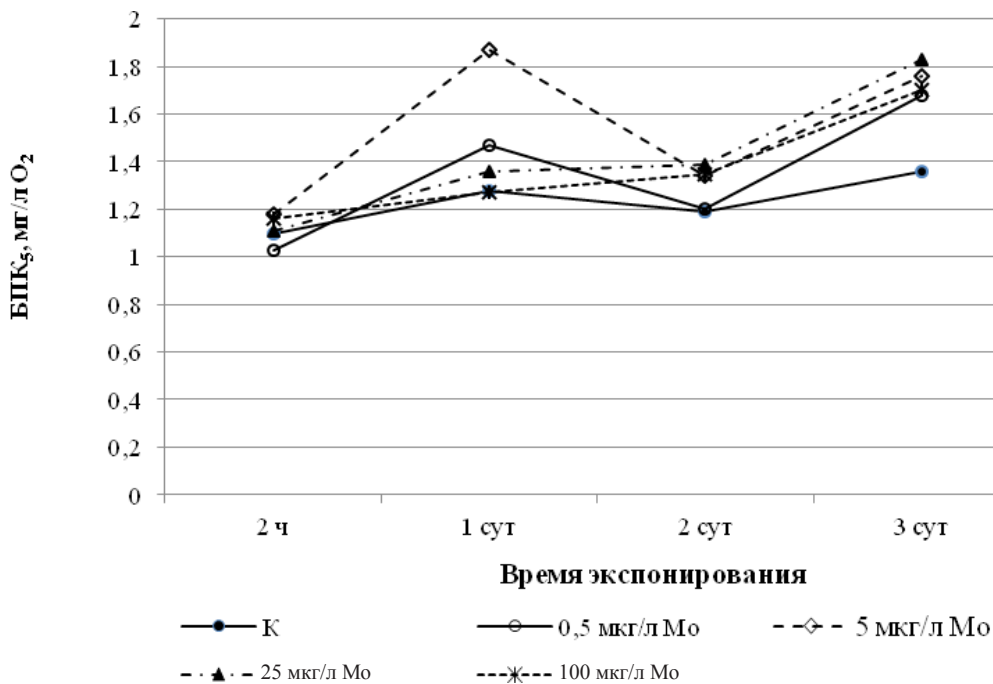


Рис. 4. Влияние добавок гептамолибдата аммония на показатель БПК₅ в лабораторном эксперименте на природной воде

Постановка данного эксперимента отличалась от приведенных выше не только более низкими концентрациями молибдена, от $5 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-3} ммоль/л. В цитируемых работах металлы вносились непосредственно в инкубационную среду, и время их воздействия на фермент ограничивалось периодом инкубации при определении АЩФ — от 0,5 до 1,0 ч. В данном эксперименте учитывалось воздействие металла не только на фермент при определении его активности, но и на метаболизм и структуру планктонного сообщества при разном времени экспонирования.

В контрольном аквариуме, несмотря на достаточно высокие концентрации фосфатов (конкурентные ингибиторы ЩФ) на протяжении всего эксперимента, АЩФ к концу эксперимента существенно увеличилась с 0,17 до 0,51 мкмоль/(л·ч) *n*-нитрофенола (рис. 5). Во всех аквариумах с добавками Мо АЩФ изменялась незначительно, варьируя в пределах 0,17–0,22 мкмоль/(л·ч) *n*-нитрофенола. В течение 1-х суток воздействия Мо значимых отклонений АЩФ в опытных аквариумах по сравнению с контрольным не установлено. По истечении 2-х суток во всех опытных аквариумах АЩФ была на 20–30 % меньше, чем в контроле, через 3 сут — на 55–70 %. При

этом зависимость между значениями отклонений АЩФ от контроля и концентрацией добавки Мо не выявлялась.

Таким образом, в лабораторном эксперименте в условиях достаточной обеспеченности соединениями азота и фосфора (мезотрофное состояние водной экосистемы) анионная форма молибдена в виде гептамолибдата аммония в широком диапазоне концентраций, от 0,5 до 100 мкг/л Мо, при кратковременном воздействии, в течение нескольких часов, на планктонное сообщество практически не оказывала воздействие на АЩФ сестона. Более длительное воздействие, от 1 до 3 суток, оказывало стабилизирующий эффект на щелочную фосфатазу, предотвращая активацию фермента, наблюдавшуюся в контрольном аквариуме без добавок Мо. Аналогичные результаты были получены в эксперименте с добавками ванадата аммония [17].

В исследованиях, проведенных в тех же условиях, но с добавками различных концентраций катионов металлов Fe³⁺, Zn²⁺ и Hg²⁺, получены другие результаты. Обладающее невысокой токсичностью железо (Fe³⁺) в диапазоне концентраций от 0,5 до 5,0 мг/л оказывало преимущественно активирующий эффект на ЩФ [13]. При этом

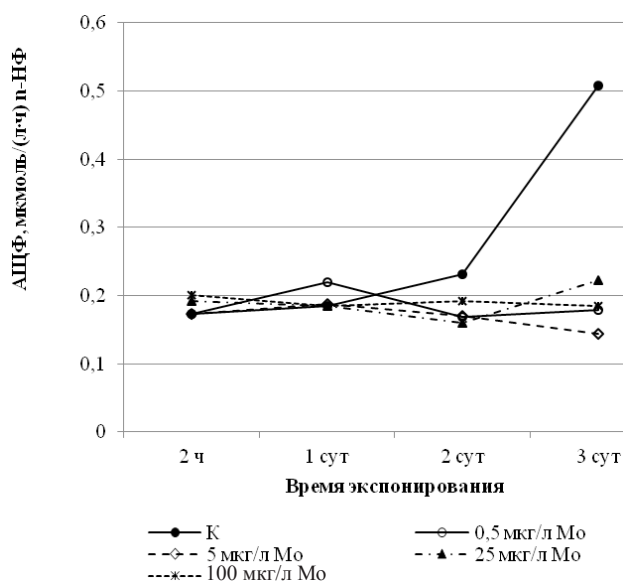


Рис. 5. Влияние добавок гептамолибдата аммония на показатель АЩФ сестона в лабораторных экспериментах на природной воде (К — контрольный аквариум без добавки Мо)

с увеличением концентрации Fe^{3+} и времени его воздействия активирующий эффект возрастал. Для добавок металлов с выраженным токсическим действием, Zn^{2+} , Cu^{2+} и Hg^{2+} , установлена фазность ответной реакции ЩФ, характеризующаяся снижением АЩФ при кратковременном воздействии, от нескольких часов до 1 сут, и повышением при более длительном воздействии, от 2 до 3 сут (эксперименты в аквариумах) и более (эксперименты на мезокосмах) [13, 14]. С увеличением концентрации металлов быстрее наступала смена угнетения на активацию и увеличивалась амплитуда колебаний значений АЩФ.

При низких концентрациях соединений азота и фосфора (олиготрофные условия) добавки катионов Zn^{2+} и Cu^{2+} не вызывали активацию ЩФ в концентрациях 0,005 и 0,05 мг/л. Напротив через 2 и 3 сут после внесения наблюдался угнетающий эффект, который увеличивался с увеличением концентрации металла и времени воздействия [15].

Таким образом, добавки анионной формы Мо в мезотрофных условиях в летний период оказывают по направленности такое же воздействие на ЩФ, как Zn^{2+} и Cu^{2+} в олиготрофных условиях.

Данные экспериментальных исследований, проведенных на изолированных участках водных объектов, показали, что влияние ТМ на функци-

онирование водных экосистем может усиливаться, ослабляться и даже изменять направленность воздействия в зависимости от концентраций биогенных веществ и загрязненности воды. Наиболее убедительно это продемонстрировано в экспериментах по изучению влияния сульфата меди на первичную продукцию в Балтийском море [2]. Эти результаты являются еще одним подтверждением того, что при исследовании влияния ТМ и других токсичных веществ на биологические и гидрохимические процессы в водных экосистемах необходимо учитывать большое количество факторов, включая содержание биогенных веществ, уровень загрязненности, структуру планктонных сообществ, сезон года и др.

В отличие от V [17] в экспериментах с добавками анионной формы Мо отсутствовала корреляционная зависимость между концентрацией добавки Мо и скоростью поглощения фосфатов. Не выявлена связь и между значениями АЩФ и концентрациями соединений азота и фосфора, а также между БПК₅ и АЩФ, установленная в натуральных наблюдениях на водных объектах с относительно невысоким уровнем загрязненности воды [12]. В то же время обнаружена четкая отрицательная зависимость между БПК₅ и концентрациями аммонийного азота; коэффициент корреляции составил $r = -0,74$ ($P < 0,01$).

Заключение

В результате проведенного эксперимента на природной воде из мезотрофного водного объекта выявлены особенности воздействия анионной формы Мо в диапазоне от концентраций ниже ПДК до 100-кратного его превышения на структуру фитопланктонного сообщества и некоторые функциональные характеристики планктонных организмов.

В отличие от VO_4^{2-} [17], при внесении анионной формы Мо в природную воду наблюдалось снижение общей численности фитопланктона и значительное повышение его биомассы вследствие увеличения размеров жизнеспособных организмов. При низких концентрациях добавок Мо (0,5 и 5,0 мкг/л) установлено значительное увеличение биомассы синезеленых, на 160–180 %, при высоких (25 и 100 мкг/л) — диатомовых, зеленых и криптофитовых водорослей, на 85–275 %. Для зеленых водорослей прослежива-

лась четкая тенденция повышения биомассы при увеличении концентраций Мо.

На функциональные показатели планктонного сообщества, АЩФ и БПК₅, добавки Мо оказывали разнонаправленное воздействие. Все испытанные концентрации Мо угнетающе воздействовали на АЩФ, снижение которой к концу эксперимента по сравнению с контролем составило от 55 до 70 %. Значения БПК₅, напротив, в присутствии Мо превышали таковые в контрольном аквариуме от 15 до 46 %, указывая на увеличение скорости потребления кислорода и соответственно на повышение интенсивности метаболизма планктонного сообщества. Об этом свидетельствует и увеличение скорости потребления аммонийного азота в присутствии Мо. Установлена отрицательная корреляционная зависимость между показателем БПК₅ и концентрацией аммонийного азота.

Таким образом, в мезотрофных пресноводных экосистемах анионная форма Мо даже при небольшом превышении ПДК может оказывать существенное влияние на структуру фитопланктона, изменяя соотношение численности и биомассы, как отдельных таксонов, так и сообщества в целом, приводить к увеличению скорости потребления кислорода и аммонийного азота, повышая таким образом интенсивность метаболических процессов.

При исследовании влияния ТМ, равно как и других токсичных веществ, на биологические и гидрохимические процессы в водных экосистемах необходимо учитывать большое количество факторов, важнейшими из которых являются концентрации биогенных веществ, уровень загрязненности, структура планктонных сообществ.

Литература

1. Берстон, М. (1964). Гистохимия ферментов. М.: Мир, 464 с.
2. Даллакян, Г. А., Корсак, М. Н. и Мошаров, С. А. (2002). Влияние меди на продукционные процессы в Балтийском море. Вестник Московского университета. Серия 16. Биология. № 1, сс. 42–45.
3. Дмитриева, А. Г. (2011). Закономерности действия токсикантов на водные растительные организмы. В: Современные проблемы водной токсикологии. Петрозаводск: Изд. Петр. ГУ, сс. 42–44.
4. Закруткин, В. Е., Иваник, В. М. и Гибков, Е. В. (2015). Изменение гидрохимических показателей рек Восточного Донбасса в связи с массовой ликвидацией нерентабельных угледобывающих предприятий. Водные ресурсы, т. 42, № 6, сс. 613–622.
5. Капков, В. И., Беленкина, О. А. и Федоров, В. Д. (2011). Влияние тяжелых металлов на морской фитопланктон. Вестник Московского университета. Серия 16. Биология, № 1, сс. 36–40.
6. Коновалов, Г. С. и Коренева, В. И. (1979). Вынос микроэлементов речным стоком с территории СССР в моря в современный период. Гидрохимические материалы, т. LXXV, Л.: Гидрометеиздат, сс. 11–21.
7. Леонов, А. В., Лозовик, П. А. и Икко, О. И. (2018). Использование экспериментальных данных по биохимическому потреблению кислорода для корректной оценки состояния водных объектов и качества природных вод. Труды Карельского научного центра РАН, № 3, сс. 11–30.
8. Линник, П. Н. и Набиванец, Б. И. (1986). Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 270 с.
9. Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации (2013). ГОСТ 31861–2012. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартиформ, 35 с.
10. Воловик, С. П. и Корпакова, И. Г. (ред.) (2005). Методы рыбохозяйственных и природоохранных исследований в Азово-Черноморском бассейне. (2005). Краснодар: Просвещение-Юг, 351 с.
11. Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (2011). Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. М.: Изд-во ВНИРО, 257 с.
12. Предеина, Л. М., Федоров, Ю. А., Морозова, Е. В., Уразаев, К. К. и Предеин, М. Н. (2003). Показатели активности щелочной фосфатазы и эстераз в мониторинге поверхностных вод — теоретические предпосылки и перспективы использования. Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки, № 4, сс. 91–95.
13. Предеина, Л. М., Бейсуг, О. И. и Предеин, М. Н. (2006). Влияние повышенных концентраций цинка и железа на активность внеклеточных эстераз и щелочной фосфатазы в природных и модельных пресноводных экосистемах. Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки, № 7, сс. 69–81.
14. Предеина, Л. М., Федоров, Ю. А., Бейсуг, О. И. и Предеин, М. Н. (2006). Влияние ионов меди и ртути на показатели активности внеклеточных эстераз и щелочной фосфатазы в водных экосистемах. Биология внутренних вод, № 2, сс. 89–96.
15. Предеина, Л. М. (2008). Влияние добавок меди и цинка на активность щелочной фосфатазы и эстераз сессона в экспериментах на природных водах. Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки, № 6, сс. 101–107.
16. Предеина, Л. М. и Штылев, А. Н. (2012). Влияние тяжелых металлов на биохимическое потребление кислорода в экспериментах на природных водах. В: Международная научная конференция по региональным проблемам гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды. Казань: Из-во КФУ, сс. 299–300.

17. Предеина, Л. М., Хорошевская, В. О., Андреев, Ю. А., Котова, В. Е., Тамбиева, Н. С. и Климерий, К. С. (2015). Влияние ванадия (V) на активность щелочной фосфатазы сестона и некоторые гидрохимические показатели в лабораторном эксперименте. В: Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод. Ч. 2. Ростов-на-Дону: Центр печатных технологий «Арт-артель», сс. 372–376.

18. Абакумов, А. В. (ред.) (1992). Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеиздат, 254 с.

19. Агапова, А. И. (2004). Руководство по современным биохимическим методам исследования водных экосистем, перспективных для промысла и марикультуры. М.: Изд-во ВНИРО, 123 с.

20. Боева, Л. В. (2009). Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Ч. 1. Ростов-на-Дону: НОК, 1044 с.

21. Хорошевская, В. О. (2015). Результаты экспедиционных исследований содержания ванадия, никеля и молибдена в водах рек Приазовья. Глобальный научный потенциал, № 2 (47), сс. 7–12.

22. Якушина, Н. И. и Бахтенко, Е. Ю. (2004). Физиология растений. М.: ВЛАДОС, 463 с.

23. Awasthi, M., Das, D. M. (2005). Heavy metal stress on growth, photosynthesis and enzymatic activity of free and immobilized *Chlorella vulgaris*. *Annals of Microbiology*, vol. 55, No. 1, pp. 1–7.

24. Glenn, A. R., Dilworth, M. J. (1980). The effect of metal ions on the alkaline phosphatase of *Rhizobium leguminosarum*. *Archives of Microbiology*, vol. 126, issue 3, pp. 251–256. <https://doi.org/10.1007/BF00409928>

25. Gupta, S. L. (1983). Acid and phosphatase activity in the cyanobacterium *Anacystis nidulans* under copper stress. *Folia Microbiologica*, vol. 28, issue 6, pp. 458–462. <https://doi.org/10.1007/BF02879682>

26. Doonan, B. B., Jensen T. E. (1979). Effect of ions on the enzyme alkaline phosphatase from *Plectonema boryanum*. *Microbios*, vol. 25 (101–102), pp. 177–186.

27. Flint, K. P., Hopton, J. W. (1977). Substrate specificity and ion inhibition of bacterial and particle associated alkaline phosphatases of water and sewage sludges. *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 4, issue 3, pp. 195–204. <https://doi.org/10.1007/BF01390480>

References

1. Burstone, M. (1964). *Gistokhimiya fermentov [Enzyme histochemistry]*. Moscow: Mir, 464 p. (in Russian)

2. Dallakyan G. A., Korsak M. N., Mosharov S. A. (2002). Vliyaniye medi na produktsionnye protsessy v Baltiyskom more [Effect of copper on production processes in the Baltic Sea]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 16. Biologiya*, No. 1, pp. 42–45 (in Russian).

3. Dmitriyeva, A. G. (2011). *Zakonomernosti deystviya toksikantov na vodnye rastitelnye organizmy [Regularities in toxicants' effect on aquatic plant organisms]*. In: *Sovremennye problemy vodnoy toksikologii [Modern problems of aquatic toxicology]*. Petrozavodsk: Publishing House of the Petrozavodsk State University, pp. 42–44 (in Russian).

4. Zakrutkin, V. E., Ivanik, V. M., Gibkov, E. V. (2015). *Izmeneniye gidrokhimicheskikh pokazateley rek Vostochnogo Donbassa v svyazi s massovoy likvidatsiyey nerentabelnykh ugledobyvayushchikh predpriyatiy [Changes in the hydrochemical characteristics of Eastern-Donbass rivers in the context of mass closing down of unprofitable coal producers]*. *Water Resources*, vol. 42, No. 6, pp. 613–622 (in Russian).

5. Kapkov, V. I., Belenkina, O. A., Fedorov, V. D. (2011). *Vliyaniye tyazhelykh metallov na morskoy fitoplankton [Effect of heavy metals on marine phytoplankton]*. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 16. Biologiya*, No. 1, pp. 36–40 (in Russian).

6. Kononov, G. S., Koreneva, V. I. (1979). *Vynos mikroelementov rechnym stokom s territorii SSSR v morya v sovremenny period [Removal of microelements by river flow from the territory of the USSR to the seas in the modern period]*. *Gidrokhimicheskiye Materialy*, vol. LXXV, Leningrad: Gidrometeoizdat, pp. 11–21 (in Russian).

7. Leonov, A. V., Lozovik, P. A., Ikko, O. I. (2018). *Ispolzovaniye eksperimentalnykh dannykh po biokhimicheskomu potrebleniyu kisloroda dlya korrektnoy otsenki sostoyaniya vodnykh obyektov i kachestva prirodnnykh vod [Using experimental data on biochemical oxygen demand for correct assessment of the status of water bodies and the quality of natural waters]*. *Transactions of Karelian Research Center of Russian Academy of Science*, No. 3, pp. 11–30 (in Russian).

8. Linnik, P. N., Nabivanets, B. I. (1986). *Formy migratsii metallov v presnykh poverkhnostnykh vodakh [Migration forms of metals in fresh surface waters]*. Leningrad: Gidrometeoizdat, 270 p. (in Russian).

9. Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification (2013). *GOST 31861-2012. Voda. Obshchie trebovaniya k otboru prob [State Standard GOST 31861-2012. Water. General requirements for sampling]* Moscow: Standartinform, 35 p. (in Russian).

10. Volovik, S. P., Korpakova, I. G. (2005). *Metody rybokhozyaystvennykh i prirodookhrannykh issledovaniy v Azovo-Chernomorskom basseyne [Methods of fishery and environmental research in the Azov-Black Sea basin]*. Krasnodar: Prosveshcheniye-Yug, 351 p. (in Russian).

11. Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography (2011). *Normativy kachestva vody vodnykh obyektov rybokhozyaystvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predelno dopustimyykh kontsentratsiy vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh obyektov rybokhozyaystvennogo znacheniya [Water quality standards for fishery water bodies, including maximum permissible concentrations of hazardous substances in waters of fishery water bodies]* Moscow: Publishing House of the Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography, 257 p. (in Russian).

12. Predeina, L. M., Fedorov, Yu. A., Morozova, E. V., Urazaev, K. K., Predein, M. N. (2003). *Pokazateli aktivnosti shchelochnoy fosfatazy i esteraz v monitoringe poverkhnostnykh vod — teoreticheskiye predposylki i perspektivy ispolzovaniya [Indices of activity of alkaline phosphatase and esterases in monitoring surface waters — theoretical background and prospects for use]*. *University News. North-Caucasian Region. Natural Sciences*, No. 4, pp. 91–95 (in Russian).

13. Predeina, L. M., Beisug, O. I., Predein, M. N. (2006). *Vliyaniye povyshennykh kontsentratsiy tsinka i zheleza na aktivnost vnekletochnykh esteraz i shchelochnoy fosfatazy v*

prirodnikh i modelnykh presnovodnykh ekosistemakh [Effect of elevated zinc and iron concentrations on the activity of extracellular esterases and alkaline phosphatases in natural and model freshwater ecosystems]. *University News. North-Caucasian Region. Natural Sciences*, No. 7, pp. 69–81 (in Russian).

14. Predeina, L. M., Fedorov, Yu. A., Beisug, O. I., Predein, M. N. (2006). Vliyaniye ionov medi i rtuti na pokazateli aktivnosti vnekletochnykh esteraz i shchelochnoy fosfatazy v vodnykh ekosistemakh [Influence of copper and mercury ions on the activity of extracellular esterases and alkaline phosphatase in aquatic ecosystems]. *Inland Water Biology*, No. 2, pp. 89–96 (in Russian).

15. Predeina, L. M. (2008). Vliyaniye dobavok medi i tsinka na aktivnost shchelochnoy fosfatazy i esteraz sestona v eksperimentakh na prirodnikh vodakh [Effect of copper and zinc additives on the activity of alkaline phosphatase and seston esterases in experiments in natural waters]. *University News. North-Caucasian Region. Natural Sciences*, No. 6, pp. 101–107 (in Russian).

16. Predeina, L. M., Shtylev, A. N. (2012). *Vliyaniye tyazhelykh metallov na biokhimicheskoye potrebleniye kisloroda v eksperimentakh na prirodnikh vodakh [Effect of heavy metals on biochemical oxygen demand in experiments in natural waters]*. In: Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya po regionalnym problemam gidrometeorologii i monitoringa okruzhayushchey sredy [International Scientific Conference on the Regional Problems of Hydrometeorology and Monitoring of the Environment]. Kazan: Publishing House of the Kazan Federal University, pp. 299–300 (in Russian).

17. Predeina, L. M., Khoroshevskaya, V. O., Andreev, Yu. A., Kotova, V. E., Tambieva, N. S., Klimeriya, K. S. (2015). *Vliyaniye vanadiya (V) na aktivnost shchelochnoy fosfatazy sestona i nekotorye gidrokhimicheskiye pokazateli v laboratornom eksperimente [Effect of vanadium (V) on the activity of seston alkaline phosphatase and some hydrochemical indices in laboratory experiments]*. In: *Sovremennyye problemy gidrokhimii i monitoringa kachestva poverkhnostnykh vod. Ch. 2 [Modern Problems of Hydrochemistry and Monitoring of Surface Waters Quality. Part 2]*. Rostov-on-Don: Tsentr Pechatnykh Tekhnologiy “Art-Artel”, pp. 372–376 (in Russian).

18. Abakumov, A. V. (ed.) (1992). *Rukovodstvo po gidrobiologicheskomu monitoringu presnovodnykh ekosistem [Guidelines for hydrobiological monitoring of freshwater ecosystems]*. Saint Petersburg: Gidrometeoizdat, 254 p. (in Russian).

19. Agatova, A. I. (ed.) (2004). *Rukovodstvo po sovremennym biokhimicheskim metodam issledovaniya vodnykh ekosistem, perspektivnykh dlya promysla i marikultury [Guide to modern biochemical methods for studying aquatic ecosystems promising for fisheries and mariculture]*. Moscow: Publishing House of the Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography, 123 p. (in Russian).

20. Boyeva, L. V. (ed.) (2009). *Rukovodstvo po himicheskomu analizu poverkhnostnykh vod sushi. Ch.1. [Guide to the chemical analysis of surface waters of the land. Part 1]*. Rostov-on-Don: NOK, 1044 p. (in Russian).

21. Khoroshevskaya, V. O. (2015). Rezultaty ekspeditsionnykh issledovaniy sodержaniya vanadiya, nikel'ya i molibdena v vodakh rek Priazov'ya [The results of field study

of vanadium, nickel and molybdenum content in Azov rivers]. *Global Scientific Potential*, No. 2 (47), pp. 7–12 (in Russian).

22. Yakushina, N. I., Bakhtenko, E. Yu. (2004). *Fiziologiya rasteniy [Plant Physiology]*. Moscow: Vldos, 463 p. (in Russian).

23. Awasthi, M., Das, D. N. (2005). Heavy metal stress on growth, photosynthesis and enzymatic activity of free and immobilized *Chlorella vulgaris*. *Annals of Microbiology*, vol. 55, No. 1, pp. 1–7.

24. Glenn, A. R., Dilworth M. J. (1980). The effect of metal ions on the alkaline phosphatase of *Rhizobium leguminosarum*. *Archives of Microbiology*, vol. 126, issue 3, pp. 251–256. <https://doi.org/10.1007/BF00409928>

25. Gupta, S. L. (1983). Acid and phosphatase activity in the cyanobacterium *Anacystis nidulans* under copper stress. *Folia Microbiologica*, vol. 28, issue 6, pp. 458–462. <https://doi.org/10.1007/BF02879682>

26. Doonan, B. B., Jensen, T. E. (1979). Effect of ions on the enzyme alkaline phosphatase from *Plectonema boryanum*. *Microbios*, vol. 25 (101–102), pp. 177–186.

27. Flint, K. P., Hopton, J. W. (1977). Substrate specificity and ion inhibition of bacterial and particle associated alkaline phosphatases of water and sewage sludges. *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 4, issue 3, pp. 195–204. <https://doi.org/10.1007/BF01390480>

Авторы

Предеина Людмила Михайловна, канд. хим. наук
Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: l.predeina@gidrohimi.com

Хорошевская Виктория Олеговна, канд. геогр. наук
Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: vv.z2@yandex.ru

Андреев Юрий Александрович, канд. хим. наук
Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: y.andreev@gidrohimi.com

Котова Валентина Евгеньевна
Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: Valentina.E.Kotova@gmail.com

Authors

Predeina Ludmila Mikhaylovna, Ph. D. in Chemistry
Hydrochemical Institute, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: l.predeina@gidrohimi.com

Khoroshevskaya Victoria Olegovna, Ph. D. in Geography
Hydrochemical Institute, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: vv.z2@yandex.ru

Andreev Yury Aleksandrovich, Ph. D. in Chemistry
Hydrochemical Institute, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: y.andreev@gidrohimi.com

Kotova Valentina Evgen'evna
Hydrochemical Institute, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: Valentina.E.Kotova@gmail.com