

УДК 546.215

© 1991 г.

РОЛЬ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПРИРОДНОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ*Штамм Е. В., Пурмаль А. П., Скурлатов Ю. Н.*

Рассмотрены химические и биохимические процессы, определяющие круговорот H_2O_2 в природных водах и в биологических объектах. Приведены оценки поступления H_2O_2 в поверхностные воды из атмосферы, собраны данные по содержанию H_2O_2 в морских и пресных водах. В образовании H_2O_2 основной вклад дают фотохимические, каталитические и биохимические процессы. Обсуждается взаимосвязь внутриклеточных редокс-процессов водных микроорганизмов с редокс-состоянием водной среды. Рассмотрены биотические и абиотические процессы разложения H_2O_2 в природных водах, роль свободных радикалов, сопряженных с круговоротом H_2O_2 , в самоочищении природной водной среды. Приведены данные, указывающие на важную роль H_2O_2 в формировании биологической полноценности природных вод.

Библиография – 289 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2373
II. Методы обнаружения пероксида водорода	2374
III. Распространение пероксида водорода в объектах окружающей среды	2377
IV. Процессы образования пероксида водорода в природных водах	2383
V. Роль пероксида водорода в формировании единой редокс-системы клетка – среда	2387
VI. Процессы разрушения пероксида водорода в природных водах	2394
VII. Радикальные процессы самоочищения, сопряженные с круговоротом пероксида водорода	2397
VIII. Внутриводоемный круговорот пероксида водорода и биологическая полноценность водной среды	2401

I. ВВЕДЕНИЕ

Общезвестны истины типа «вода — это жизнь» или «без кислорода невозможно существование животного мира». Причем вода содержится не только в гидросфере, но и является одним из существенных компонентов атмосферы, в больших количествах в связанном и свободном виде входит в состав литосферы. В свою очередь, молекулярный кислород находится не только в виде атмосферного газа, но и частично растворен в воде, входит в состав почвенного воздуха. Степень влияния воды и кислорода на процессы жизнедеятельности различна: если органическая жизнь без воды невозможна в принципе, то без кислорода она, собственно и возникла на Земле.

Известно, что в процессе фотосинтеза кислород образуется в результате 4-электронного окисления воды. В свою очередь, кислород при 4-электронном восстановлении превращается обратно в воду. Однако в природе одноактные 4-электронные процессы осуществляются лишь в специфических биологических и в каталитических системах [1, 2]. Как правило, в результате окисления воды или восстановления O_2 образуются различные промежуточные частицы, среди которых устойчивым промежуточным продуктом 2-электронных превращений кислорода и воды является пероксид водорода.

Даже на основе столь общих соображений можно предположить, что пероксид водорода должен сопутствовать окислительно-восстановительным превращениям воды и кислорода. Более того, без применения специальных мер довольно трудно очистить воду от примесей H_2O_2 . Весь вопрос — в каких процессах и в каких количествах он образуется и распадается, каково «назначение» пероксида водорода в процессах жизнедеятельности аэробных организмов и в окружающей среде. Рассмотрению этих вопросов и посвящен настоящий обзор применительно к проблемам формирования качества природных вод.

II. МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Содержание пероксида водорода в объектах окружающей среды как правило, невелико, поэтому для обнаружения его необходимы специальные, высокочувствительные методы. Такие методы появились лишь сравнительно недавно, чем, в частности, и объясняется пробудившийся в последнее время интерес к изучению роли H_2O_2 в окружающей среде. Методы титрования H_2O_2 с применением иодометрической методики [3] имеют нижний предел чувствительности на уровне 10^{-5} М. Синельникову [4] удалось снизить предел чувствительности иодометрического титрования до 10^{-6} М, однако метод оказался весьма трудоемким и не нашел широкого применения. Не нашли пока широкого применения и электрохимические методы анализа H_2O_2 , хотя на применении электрохимического датчика основан, в частности, высокочувствительный хроматографический метод анализа содержания H_2O_2 в водной среде. Наибольшее распространение получили спектральные методы — хемилюминесцентные, флуорометрические и фотометрические.

1. Хемилюминесцентные методы

Хемилюминесцентные методы имеют наибольшую чувствительность. В этих, по сути своей кинетических методах для генерации электронно-возбужденных частиц, испускающих кванты света, используют реакцию окисления пероксидом водорода люминола и других веществ. Интенсивность хемилюминесценции пропорциональна скорости окисления реагента, которая в оптимальных условиях пропорциональна концентрации H_2O_2 в анализируемом образце. Наиболее распространены методы с использованием люминола [5]. Люминол хорошо растворим лишь в среде с $\text{pH} \geq 10$, в силу чего в большинстве хемилюминесцентных методов с применением люминола реакция осуществляется в щелочной среде. В качестве катализаторов разложения H_2O_2 в щелочной среде используют соли кобальта, гемин, феррицианид калия и др.

В природных водных объектах содержатся различные растворенные органические и неорганические вещества; некоторые из них в щелочной среде (в которой проводится анализ) участвуют в катализе разложения H_2O_2 , другие взаимодействуют с промежуточными активными частицами, либо влияют на свойства используемого катализатора и кинетические характеристики реакции. В силу этого применение хемилюминесцентной методики не всегда дает корректные результаты. Для каждого нового объекта исследований необходимо построение калибровочных графиков «добавляемый пероксид водорода — наблюдаемый сигнал». Кроме того, для фоновое свечения необходимы контрольные анализы образцов воды, где пероксид водорода был бы полностью разрушен. Для разрушения H_2O_2 обычно используют добавки катализаторов.

Катализатором хемилюминесцентного свечения люминола при окислении его пероксидом водорода служит также фермент пероксидаза [6]. Эта

реакция осуществляется в нейтральной или слабощелочной средах с оптимумом в районе pH 8-8,5. В силу низкой растворимости люминола в нейтральной среде примеси в природных водах могут оказывать заметное ингибирующее действие.

Сравнительно недавно несколько чувствительных хемилюминесцентных методик определения пероксида водорода в растворе было разработано на основе свечения пероксиоксалатов — продуктов окисления эфиров щавелевой кислоты пероксидом водорода [7-9].

Большое распространение получили флуориметрические и фотометрические методы определения H_2O_2 , основанные на пероксидазном окислении специфических субстратов. В отличие от кинетических хемилюминесцентных методов, флуориметрические и фотометрические методы можно отнести к разряду стехиометрических — регистрируется убыль исходного реагента, либо концентрация конечного продукта пероксидазной реакции. При этом необходимо быть уверенным, что стехиометрия взаимодействия H_2O_2 с субстратом сохраняется в достаточно широком диапазоне условий проведения анализа.

Сам факт селективного пероксидазного окисления доноров водорода пероксидом водорода и другими органическими пероксидами известен давно. Субстратами служат фенолы, ароматические амины, триарилметаны и некоторые гетероциклические соединения.

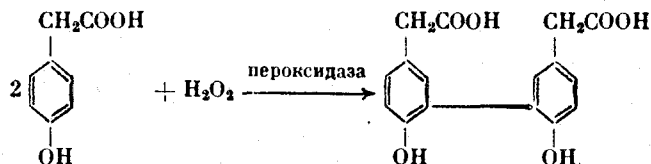
2. Флуориметрические методы

Флуориметрические методы определения следовых количеств H_2O_2 реализованы в двух вариантах.

Первый вариант включает окисление пероксидом водорода субстрата-донора Н, обладающего выраженными флуоресцентными свойствами, в нефлуоресцирующий продукт. В этом случае концентрацию H_2O_2 измеряют по уменьшению интенсивности флуоресценции. В [10-12] в качестве донора для пероксидазы из хрена при определении содержания H_2O_2 в клеточных культурах использовали скополетин (флуоресцирующий фенол).

Зика с соавт. [13-15], Кибер и Хельц [3] и Хольм с соавт. [16] модифицировали эту методику применительно к анализу содержания H_2O_2 в природных водах. Методика позволяет осуществлять измерение в непрерывном, автоматизированном режиме.

В другом варианте в качестве субстрата пероксидазной реакции использовали пара-гидроксифенилуксусную кислоту — субстрат, окисление которого приводит к образованию продукта, обладающего флуоресцентными свойствами [9, 17-26]:



Флуоресцентный анализ годен лишь для относительно чистых вод, поскольку пресные и прибрежные морские воды содержат большое количество мешающих органических компонент [27]. Преимуществом метода является возможность длительного хранения флуоресцирующего продукта в анализируемой пробе воды.

3. Фотометрические методы

Наибольшее распространение получили фотометрические методы определения H_2O_2 [28, 29].

В 1970 г. Мотолла с соавт. [30] впервые использовал реакцию пероксидазного окисления лейко-формы красителя кристаллического фиолетового для разработки высокочувствительного аналитического метода определения пероксида водорода.

Позже в [31] применили этот метод для анализа природных объектов. Предложенная в [31] процедура несовершенна: нелинейный характер зависимости поглощения окисленной формы от концентрации H_2O_2 в образце, длительное (около часа) время проведения анализа сравнительно низкая чувствительность (10^{-5} М).

В [25] проведена оптимизация метода [30, 31] путем варьирования концентраций реагентов, порядка их смешения и условий проведения анализа. В итоге такой оптимизации удалось значительно повысить чувствительность (10^{-7} М), уменьшить время проведения анализа (3 мин), уменьшить расход реагентов, добиться линейности калибровочных графиков. Выяснилось, в частности, что скорость нарастания и достигаемый уровень окраски красителей (малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый) зависит от относительного содержания в воде пероксидазы и гумусовых веществ. Связано это, по-видимому, с образованием комплекса пероксидазы с гумусовыми веществами и с участием реакционноспособных остатков гумусовых веществ во взаимодействии с пероксидазно-перекисным комплексом.

В оптимальных условиях с применением лейко-кристаллического фиолетового (ЛКФ) при анализе пробы воды на содержание H_2O_2 берут 5 мг/л лейко-основания, 20 мг/л пероксидазы хрена. Реакцию проводят в ацетатном буфере (0,05 М) при pH 4,5. При проведении серийных измерений возможно приготавление «проявляющего» раствора, содержащего в 10 раз более концентрированную смесь лейко-основания и пероксидазы в ацетатном буфере. При этом анализ сводится к добавлению 1 мл смеси к 9 мл анализируемой пробы воды.

Преимущество фотометрических методов анализа образцов природных вод на содержание H_2O_2 заключается в простоте аппаратного оформления, в возможности визуального контроля (кристаллического фиолетового), в возможности длительного сохранения «проявленных» проб (F-замещенный малахитовый зеленый [32]), в возможности увеличения чувствительности метода за счет использования жидкостной хроматографии [23].

Среди недостатков метода — проведение реакции в слабо кислых средах и возможное появление в связи с этим, неучтенных факторов, влияющих на результаты анализа, влияние мутности анализируемых проб воды на результаты фотометрических измерений (необходимость фильтрации либо центрифугирования проб с высоким содержанием взвешенных частиц), необходимость построения калибровочных графиков для определения эффективного коэффициента экстинкции красителя, как правило, низкая растворимость в воде лейкооснований красителей, что приводит к конкуренции за пероксидазно-перекисный комплекс со стороны доноров H, содержащихся в анализируемой пробе воды.

В последнее время предложен пероксидазный субстрат N,N-диэтил-п-фенилендиамин, обладающий выгодными аналитическими свойствами и высокой растворимостью в воде [33].

Как показано в [31, 34, 35], при анализе природных вод с применением лейко-кристаллического фиолетового характерная синяя окраска определяется присутствием в пробе воды исключительно H_2O_2 , а не органических пероксидов. Тем не менее, для учета возможного вклада органических пероксидов в наблюдаемую окраску и с целью определения фонового поглощения необходимо проведение опытов с добавками в анализируемую воду каталазы.

Появление окрашенных форм лейко-оснований в пробах воды может

Содержание H_2O_2 в природных водах

Анализируемая проба воды	Место отбора	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, 10^7 М	Ссылки
Снег	Япония	20-40	[36]
Дождь	Япония	100-250	[36]
	США, Калифорния	3-40	[37]
	США, Флорида	9-75	[13]
	США, Северная Каролина	0,01-1,5	[38]
	США, Северная Каролина	1,5-45	[39]
	Мексиканский залив	114-820	[40]
	Западная Атлантика	84-206	[40]
	США, Флорида	284 ± 38	[40]
	США, Калифорния	9-880	[41]
	США	3-720	[20]
Морские воды	Мексиканский залив	0,14-1,7	[12]
	Мексиканский залив	1,7-2,9	[42]
	Мексиканский залив	1,2-1,4	[43]
	Мексиканский залив у берега	1,0-2,4	[44]
	Мексиканский залив вдали от берега	0,9-1,4	[44]
	Бискайский залив (побережье Флориды)	0,8-2,1	[45]
	Багамская банка	0,5-1,9	[45]
Эстуарий	Тихий океан, побережье Перу	0,08-0,7	[46]
	Чезпикский залив (Chesapeake)	0,03-17	[47]
Пресные воды	Волга, СССР	13-32	[4]
	Водохранилища, СССР	7-13	[48-50]
	США, Ю.-В.	0,9-3,2	[14]
Подземные воды	США	0	[14]

возникать не только за счет пероксидазной реакции, но и за счет возможного содержания в среде других веществ-окислителей. Для проверки такой возможности необходимо проводить «холостой» опыт без добавок пероксидазы к анализируемому образцу.

Фотометрический метод анализа малых концентраций H_2O_2 в среде может быть применен и в кинетическом режиме. Эта возможность определяется образованием окрашенного соединения I при взаимодействии H_2O_2 с пероксидазой. В присутствии H_2O_2 и подходящего субстрата стационарная концентрация соединения I определяется скоростью его образования (пропорциональна концентрации H_2O_2 в среде) и эффективной константой его трансформации (пропорциональна концентрации субстрата). Измеряя концентрацию соединения I, зная константу скорости взаимодействия H_2O_2 с пероксидазой, можно рассчитать концентрацию в среде пероксида водорода.

III. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

До середины 60-х годов внимание исследователей к пероксиду водорода было приковано главным образом, с точки зрения его практического использования и как удобного модельного реагента для изучения механизмов каталитических окислительно-восстановительных процессов. В то же время еще в 40-х годах было известно, что H_2O_2 в довольно больших концентрациях содержится в атмосферных осадках. В последние годы появилось большое количество работ, посвященных обнаружению H_2O_2 в различных природных водах. Результаты некоторых из этих исследований собраны в табл. 1.

1. Пероксид водорода в атмосфере

Качественный факт наличия H_2O_2 в атмосфере был известен еще в XIX веке. Основная масса пероксида водорода находится приблизительно в тринадцатикилометровой толще тропосферы. В атмосфере пероксид водорода присутствует в газообразной форме и в форме раствора в каплях атмосферной влаги — облаков, дождей, туманов, дымки.

Соотношение количеств H_2O_2 в этих формах определяется тремя показателями: облака занимают $\approx 0,1$ часть объема тропосферы [51]; коэффициент заполнения облачного объема каплями влаги $\approx 10^{-6}$ [51]; константа Генри, характеризующая распределение H_2O_2 между водной и газовой фазой, составляет $1,2 \cdot 10^5$ моль/л·атм.

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{(p-p)} = K_H P_{\text{H}_2\text{O}}$$

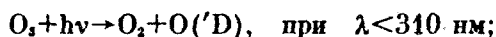
Из этих характеристик следует, что

$$M_{\text{H}_2\text{O}_2(g)} / M_{\text{H}_2\text{O}_2(p-p)} \approx 1/0,1 \cdot 10^{-6} \cdot 1,2 \cdot 10^5 \approx 80,$$

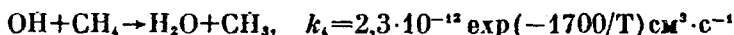
т. е. основная масса H_2O_2 находится в газовой фазе.

Абсолютное количество атмосферного H_2O_2 по нашей оценке, основанной на данных о вертикальном профиле распределения H_2O_2 в тропосфере, составляет ≈ 2 мегатонны.

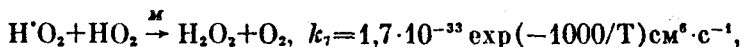
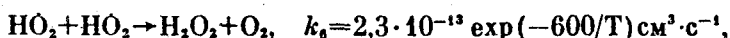
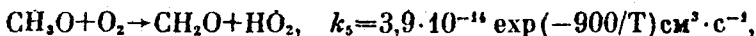
Образование H_2O_2 в атмосфере имеет фотохимическую природу [52]:



Обе частицы — и $\text{O}('D)$, и OH реагируют с метаном:



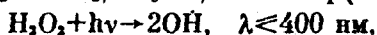
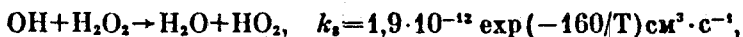
В последующей цепи превращений происходит образование первичных стабильных продуктов окисления метана CH_2O , H_2O , O_3 , а также H_2O_2 [52]:



где M — любая из частиц среды (N_2 , O_2 , H_2O и др.), участвующая в три-молекулярной реакции для отвода избытка тепловой энергии.

К образованию H_2O_2 в результате подобных реакций ведет и окисление других углеводородов в атмосфере, но поскольку основной массой органических веществ в атмосфере является метан, основным источником H_2O_2 можно считать фотоиницированное окисление метана.

Расход газообразного пероксида водорода в атмосфере происходит по трем каналам [52]:



В рамках одномерной модели атмосферы для каждой высоты справедливым будет выражение

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{k_7 [\text{H}'\text{O}_2]^2}{k_8 [\text{OH}] + a_0 I_A + \kappa_{10}}$$

где a_0 — сечение захвата фотона с определенной λ , I_λ — интенсивность солнечного излучения с длиной волны λ на высоте H , κ_{10} — эффективная константа скорости «вымывания» пероксида водорода за счет поглощения его атмосферной влагой и вывода из атмосферы с осадками.

В зависимости от высоты может меняться значимость слагаемых знаменателя. Для тропосферных условий наибольшую значимость имеет последнее из слагаемых, т. е. $[\text{H}_2\text{O}_2]_{(r)}$ в тропосфере тем выше, чем больше $[\text{HO}_2]$ или $[\text{OH}]$, линейно связанная с $[\text{HO}_2]$, и чем меньше содержание атмосферной влаги. Поскольку образование OH происходит со скоростью, пропорциональной $[\text{O}_3]$, $[\text{H}_2\text{O}]$ и интенсивности УФ-излучения, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ будет тем больше, чем больше будут эти факторы. Наибольшей будет $[\text{H}_2\text{O}_2]$ в хорошо освещенной и увлажненной атмосфере при минимальном содержании аэрозолей. Наличие аэрозолей естественного или антропогенного происхождения может привести к уменьшению $[\text{OH}]$ и соответственно $[\text{HO}_2]$ [53]. Как очевидно из приведенного выражения, 3–5-кратное уменьшение $[\text{HO}_2]$ повлечет 10–25-кратное уменьшение $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Общее количество пероксида водорода, поступающего из атмосферы с осадками на поверхность океанов и суши за год, не может превышать количества возникающих за этот период атомов $\text{O}(\text{'D})$. Однако глобальный расчет такого рода достаточно сложен. К оценке максимального количества H_2O_2 , попадающего на Землю из атмосферы, можно подойти по иному, исходя из усредненной цифры осадков ≈ 1000 мм в год и концентрации H_2O_2 в осадках. Последняя цифра варьирует в широких пределах — от нуля до 10^{-4} М [55] (см. также табл. 1). Приняв как характерное, значение $[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 10^{-5}$ М, получим, что на каждый квадратный метр поверхности суши и океана за год с осадками выпадает ≈ 200 г H_2O_2 . К этому количеству следует добавить пероксид водорода, растворяющийся в природных водах и влаге почв. Провести какую-то глобальную оценку количества H_2O_2 , попадающего в воды таким путем, не представляется возможным, так как определяющим это количество будет фактор перемешивания, обновления поверхности контакта воды и воздуха. Вопрос о динамике растворения газов в воде рассмотрим, в частности, в [56]. При характерных для атмосферы $[\text{H}_2\text{O}_2]$ время достижения равновесной $[\text{H}_2\text{O}_2]_{(p=p)}$ в каплях атмосферной влаги составляет несколько секунд [56]. Принимая величину $K_H = 1,2 \cdot 10^5$ моль/л·атм, получим $[\text{H}_2\text{O}_2]_{(p=p)} \approx 10^{-4}$ М. Однако это значение характеризует $[\text{H}_2\text{O}_2]$ в тонком поверхностном слое. Диффузионный перенос даже на метровую толщину водного слоя потребовал бы $\approx 10^7$ с при коэффициенте диффузии $\approx 10^{-5}$ см²·с⁻¹. Более эффективным механизмом переноса H_2O_2 от поверхности является ветровое и волновое перемешивание поверхностных слоев воды. Для оценки максимального количества H_2O_2 , которое может поступить в природные воды по механизму растворения из атмосферы, можно воспользоваться выражением

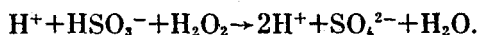
$$\frac{dN}{dt} = \frac{\bar{v}n}{4} S\alpha,$$

где \bar{v} — среднеквадратичная скорость движения газовых частиц, n — их концентрация, S — поверхность контакта газа с жидкостью, α — коэффициент аккумуляции.

Подставляя в интегральную форму этого уравнения значения $t = 3,15 \cdot 10^7$ с (1 г.), $S = 10^8$ см² (1 м²), $n = 2,2 \cdot 10^{10}$ см⁻³ [51], $\bar{v} = 4,2 \cdot 10^5$ см·с⁻¹, $\alpha = 0,18$ [57] получим $N = 1,23 \cdot 10^{24} \approx 2$ моля, т. е. ≈ 70 г/м², число, сопоставимое с приведенной выше оценкой количества H_2O_2 , попадающей в природные воды с осадками. Не следует упускать из виду «сверхмаксимальный» характер приведенной оценки, сделанной в предположении о максимальной концентрации H_2O_2 в газе, поглощаемой постоянно обновляе-

мой поверхностью воды. Видимо, разумно говорить о двух близких по масштабу каналах поступления H_2O_2 из атмосферы — с осадками и в результате растворения газового H_2O_2 . Интересно отметить, что если бы в природных водах не происходило разложения и других химических превращений пероксида водорода, в перемешиваемом поверхностном слое толщиной 20 м за год накапливалось бы $[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 10^{-4}$ М, т. е. порядка насыщающей концентрации H_2O_2 .

Оба потока пероксида водорода из атмосферы в природные воды, как уже указывалось выше, высоко чувствительны к антропогенным загрязнениям атмосферы аэрозолями, уменьшаясь при интенсивном загрязнении в десятки раз. Это связано с химическим генезисом H_2O_2 — его образованием при рекомбинации HO_2 -радикала. Уменьшение же количества H_2O_2 в потоке осадков может быть еще более сильным. Это связано с тем, что в каплях облаков происходит автокаталитическое окисление сульфит-ионов пероксидом водорода:



Анализ различных процессов окисления HSO_3^- кислородом, озоном, катализа этих процессов ионами железа и марганца показал, что окисление HSO_3^- пероксидом водорода является более значимым [58, 59]. Ранее было отмечено [60], что чем больше $[\text{SO}_2]_{(г)}$, тем меньше $[\text{H}_2\text{O}_2]$ в дождевых каплях. В других исследованиях отмечалась обратно пропорциональная зависимость между концентрациями сульфат-ионов и пероксидом водорода в дождевой влаге [61, 62]. Имеются и другие данные, полученные в аэрохимических исследованиях химического состава облачных капель [63], в которых такого рода корреляции не обнаружены.

Вопрос о соответствии составов дождевых и облачных капель не прост. Различны и характерное время их жизни (≈ 1 ч для облачных и ≈ 100 с для дождевых) и характерные размеры — радиус облачных капель 10 мкм, а дождевых — 300–1000 мкм. Изменение состава падающей дождевой капли по сравнению с облачной происходит за счет абсорбции ею различных газовых компонент, захвата аэрозольных частиц. Однако за время жизни дождевой капли из-за малой скорости диффузии равновесные концентрации абсорбируемых веществ достигаются лишь в тонких поверхностных слоях капли. Количественного решения задачи о соответствии состава дождевой капли составу облачной с учетом поглощения газов в приземной атмосфере нам неизвестно. Большой интерес представляют исследования содержания H_2O_2 в ископаемых льдах Гренландии и Антарктиды [8]. Оказалось, что в Северном полушарии H_2O_2 обнаруживается в заметных концентрациях даже во льдах, возраст которых исчисляется десятками тысяч лет. Это наблюдение является основанием для утверждения, что пероксид водорода является неотъемлемым компонентом атмосферных осадков — естественным «спутником» O_2 и H_2O .

Из данных [8] следует также, что во льдах Антарктиды, в отличие от Арктики, содержание H_2O_2 с возрастом льда быстро уменьшается. Не исключено, что это связано с распадом H_2O_2 под влиянием солнечной УФ-радиации. Тем самым результаты измерений H_2O_2 в ископаемых льдах Антарктиды косвенно свидетельствуют о природном происхождении «озоновых дыр» над Антарктидой, существовавших и в былые времена. Впервые обратили внимание на эти «дыры» лишь в начале 80-х гг. [64, 65]. Изменения УФ-радиации в тропосфере влияют на реакции фотодиссоциации, что приводит к изменению равновесных концентраций атмосферных окислителей: O_3 , OH , HO_2 , H_2O_2 [66].

Измерения содержания H_2O_2 в снеге показали наличие корреляции: чем выше дымовое атмосферное загрязнение, тем ниже концентрация H_2O_2 в плавленом снеге [67]. Это наблюдение находится в согласии

с приведенным выше положением: рост аэрозольного загрязнения — уменьшение стационарной концентрации OH , HO_2 и сильное уменьшение стационарной концентрации H_2O_2 в газовой фазе. При совместном загрязнении атмосферы и аэрозолями и диоксидом серы возможной становится незавершенность процесса окисления HSO_3^- в каплях из-за уменьшения $[\text{H}_2\text{O}_2]_{(г)}$, и, соответственно $[\text{H}_2\text{O}_2]_{(р-р)}$. В этом случае в дождевых осадках могут содержаться непрореагировавшие субстраты окисления — сульфат-ионы, формальдегид. Это приводит к тому, что во многих местах вместо H_2O_2 в воде обнаруживаются вещества, эффективно взаимодействующие с H_2O_2 . Тем самым, можно предполагать, что по мере индустриального развития региона снижается поток окислительных эквивалентов в виде растворенного в воде пероксида водорода. Более того, возможен приток на поверхность Земли преимущественно восстановительных эквивалентов (ионов металлов в восстановленной форме, сульфит-ионов, других восстановленных форм серы). Вопрос этот недостаточен изучен.

2. Пероксид водорода в морской среде

Впервые измерение содержания H_2O_2 в природных водах проведено в 1966 г. Ван Бааленом и Марлером [12] в Мексиканском заливе. Стимулированы эти исследования были интересом авторов к изучению экологической роли сине-зеленых водорослей. Содержание H_2O_2 в морской среде оказалось равным $\sim 10^{-7}$ М. Авторы сделали предположение, что источником H_2O_2 служат атмосферные осадки, метаболиты водных организмов и фотохимические процессы.

После долгого перерыва, в 80-х гг. изучение содержания H_2O_2 в морской среде было продолжено Зика с соавт. [45, 68]. Показано, что содержание H_2O_2 в водах Мексиканского залива уменьшается от $(1,2-1,4) \cdot 10^{-7}$ М в поверхностном слое до $5 \cdot 10^{-9}$ М на глубине 100 м [43, 69].

Детальное изучение распределения пероксида водорода в водах Мексиканского залива было предпринято в 1985 г. [44]. В олиготрофных, слабо насыщенных органическим веществом районах содержание H_2O_2 в воде варьировало в пределах $(1,2-1,6) \cdot 10^{-7}$ М, причем до глубин 40 м, в слое конвективного перемешивания, концентрация H_2O_2 остается примерно постоянной, глубже — уменьшается. В прибрежной зоне наблюдаются незначительные суточные изменения концентрации H_2O_2 : от $1,7 \cdot 10^{-7}$ М в 8 ч утра до $1,9 \cdot 10^{-7}$ М в 14 ч в мае и от $1,9 \cdot 10^{-7}$ в 6 ч до $2,9 \cdot 10^{-7}$ М в 18 ч в августе. Ниже 20-метрового слоя эффективного перемешивания концентрация уменьшалась до $0,3 \cdot 10^{-7}$ М и не претерпевала суточных изменений.

В [40] показан десяти- и более кратный рост концентрации после дождя в слое глубиной до 50 м и более.

В работе [46] описано исследование содержания H_2O_2 в океанической среде вдоль побережья Перу. Отмечена корреляция содержания H_2O_2 в воде с биологической активностью и фотохимическими реакциями.

Возможная роль микроорганизмов в образовании H_2O_2 в морской воде установлена в работе [70]. Авторы обнаружили у некоторых видов водорослей способность к продуцированию H_2O_2 не только под действием солнечного света, но и в темноте. Таким свойством обладают не все водоросли. Так морская диатомовая водоросль *Tallasilosira weissfoggi* не продуцирует H_2O_2 ни в темноте, ни на свету.

В работе [47] изучали распределение H_2O_2 в эстуарных водах. Исследования проводились в ноябре. Авторы обнаружили суточную изменчивость содержания в воде H_2O_2 : максимального значения $9 \cdot 10^{-7}$ М концентрация пероксида водорода достигала в 18 ч. Те же авторы обнаружили

сезонные вариации содержания H_2O_2 в водной среде от $0,35 \cdot 10^{-7}$ М в феврале до $1,3 \cdot 10^{-6}$ — в июле.

В [71] приведены результаты измерения содержания H_2O_2 в водной среде Северо-Западной части Черного моря. Концентрация H_2O_2 не превышала $1,5 \cdot 10^{-7}$ М, в отдельных пробах вместо H_2O_2 регистрировались вещества восстановительной природы, эффективно взаимодействующие с H_2O_2 .

С применением хемилюминесцентных методов изучено распределение концентрации H_2O_2 в морской среде на Белом море [72]. Сотрудники Тихоокеанского океанологического института ДВО АН СССР провели исследования во мнѣгих районах Мирового океана [73]. Концентрация H_2O_2 в этих исследованиях варьировала в пределах 20—470 нМ.

В [74] рассмотрены методы математического моделирования распределения H_2O_2 в морской среде во времени и пространстве.

3. Пероксид водорода в пресных водах суши

Первые измерения содержания H_2O_2 в природных водах суши с применением хемилюминесцентного и иодометрического методов сделаны В. Е. Синельниковым [4, 48, 49, 75—77]. Исследования были проведены, в основном, на Волге — на протяжении нескольких лет в конце 60-х начале 70-х гг. Содержание H_2O_2 в волжской воде варьировало в пределах $3 \cdot 10^{-7}$ — $3 \cdot 10^{-6}$ М. В результате, авторы [48] приходят к выводу, что для незагрязненных участков воды типичное содержание H_2O_2 составляет 10^{-6} М.

Согласно этим исследованиям, в образовании H_2O_2 в природных водах большую роль играют микроорганизмы, в частности, водоросли [78]. Авторами обнаружено также значительное увеличение (до 10^{-5} М [79]) концентрации H_2O_2 в зоне загрязнения водоемов бытовыми стоками, содержащими легкоокисляемую органику. Наряду с H_2O_2 методом иодометрического титрования с применением каталазы для разрушения пероксида водорода, измеряли содержание органических перекисей. Их концентрация не превышала 10% от концентрации H_2O_2 .

Позже, в начале 80-х гг. изучение пероксида водорода в пресных природных водах предприняли в [31, 34]. Брали пробы воды, применяемой для поливного земледелия, речную воду, сток с полей, недоочищенную сточную воду и облучали их в лабораторных условиях искусственным источником света, симулирующим солнечное излучение. Концентрация образующейся H_2O_2 составляла для большинства изученных проб (2—7) $\cdot 10^{-6}$ М, тогда как в пробах воды, взятых из биологических очистных прудов, она достигала $3 \cdot 10^{-5}$ М.

В работе [8] обнаружены суточные колебания содержания H_2O_2 в поверхностном слое воды в пруду в солнечный день: $2,9 \cdot 10^{-7}$; $8,8 \cdot 10^{-7}$; $1,5 \cdot 10^{-6}$ М, соответственно в 8,00; 13,00 и 24,00 ч.

В нашей стране в 80-х гг. было выполнено большое количество измерений содержания H_2O_2 в различных водных объектах. Основные результаты этих измерений собраны в [80—83]. Исследования были проведены с применением хемилюминесцентных и пероксидазных фотометрических методов.

В тех же районах Волги, где 10—15 лет назад проводил измерения Синельников, авторы [82] обнаружили интенсификацию суточной и возникновение сезонной динамики содержания H_2O_2 в водной среде. В мае концентрация H_2O_2 в волжской воде в районе Волгограда варьировала в пределах 10^{-6} — $3 \cdot 10^{-6}$ М. К середине июня содержание H_2O_2 в воде начало претерпевать резкие суточные изменения. В солнечную погоду максимум по содержанию H_2O_2 приходится на 16 ч, минимум на ранние

утренние часы. В пасмурную погоду пероксид водорода вообще перестал обнаруживаться. Вскоре наступил период, когда H_2O_2 в волжской воде исчез вообще. Напротив, титрование природной воды малыми добавками пероксида водорода позволило обнаружить присутствие в ней веществ восстановительной природы, эффективно взаимодействующих с H_2O_2 . Тем самым авторы констатировали изменение состояния среды от нормального, окислительного, когда в воде присутствует H_2O_2 , к квазивосстановительному, когда вместо H_2O_2 регистрируется восстановитель, титруемый добавками пероксида водорода. Это изменение «знака» редокс-состояния среды впервые произошло, по-видимому, в середине 70-х гг. и привело к поистине катастрофическим изменениям в экосистеме Волги [80] (см. раздел VIII, 2).

Результаты измерений содержания H_2O_2 в водах Волги [82], Днепра [84] и других водных объектов нашей страны показывают, что сезонное изменение динамического редокс-состояния водной среды стало в последние годы не исключением, а правилом.

IV. ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

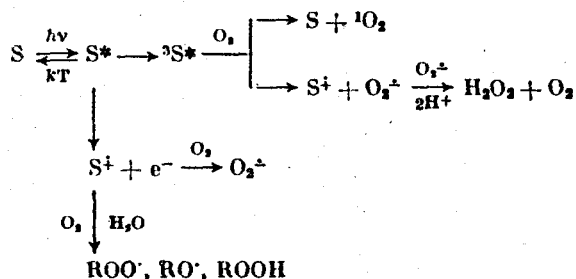
Тот факт, что часто концентрация H_2O_2 в воде претерпевает суточные изменения, коррелирующие с солнечной активностью, наводит на мысль, что пероксид водорода образуется преимущественно за счет фотохимических реакций. В то же время образование H_2O_2 в водной среде связано и с деятельностью водорослей и бактерий. Общие соображения, высказанные в начале обзора, свидетельствуют также о возможной роли в образовании пероксида водорода каталитических процессов окисления легкоокисляемых веществ молекулярным кислородом. Рассмотрим наиболее вероятные каналы поступления в водную среду более подробно.

1. Фотохимические процессы в природных водах, приводящие к образованию H_2O_2

Фотохимия природных вод — одно из наиболее успешно развиваемых направлений в области изучения химических процессов, протекающих в окружающей среде [85, 88].

Под действием солнечного излучения ($\lambda \geq 300$ нм) в воде в качестве первичных продуктов образуются электронно-возбужденные частицы S^* , $^1\text{O}_2$ (S — растворенные в воде органические вещества — фотосенсибилизаторы) [89–92], свободные радикалы OH^\bullet [87, 93–97], O_2^\bullet [14, 34, 98–101], перокси-радикалы ROO^\bullet [93, 102], сольватированные электроны [92, 103–106]. Взаимодействие активных промежуточных частиц друг с другом и с растворенными в воде веществами в аэробной среде может приводить к образованию H_2O_2 [15].

Общая схема фотохимических превращений органических веществ (S) в природных водах в результате прямого фотолиза может быть представлена в виде [107, 108]:

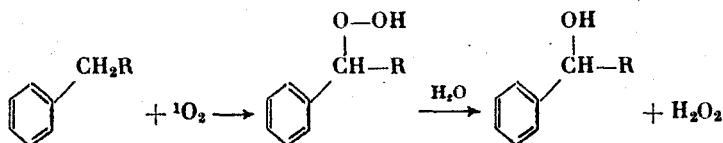


Растворенные в природных водах органические вещества представлены, в основном, гумусовыми веществами. Авторы [31, 34] изучали эффективность образования H_2O_2 в водных растворах, содержащих гуминовые и фульвокислоты, а также различные аминокислоты и обнаружили, что на гуминовых кислотах скорость образования H_2O_2 выше, чем на фульвокислотах, а из аминокислот наиболее продуктивен триптофан, поглощающий свет в наиболее длинноволновой области УФ-спектра.

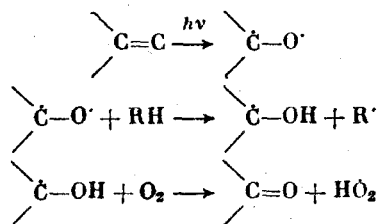
Авторы [14] облучали солнечным светом пробы поверхностных и грунтовых вод с различным содержанием гумусовых веществ и обнаружили, что скорость образования H_2O_2 коррелирует с концентрацией веществ, поглощающих свет в близкой УФ-области [15].

Присутствие $\text{O}_2^{\cdot-}$ в природных водах подтверждено в работах [14, 34, 98, 99, 109] с помощью добавок супероксиддисмутазы, а также акцепторов $\text{O}_2^{\cdot-}$, таких как дихлорфенолиндифенол, цитохром С, нитро-тетразольный синий.

Показано, что $\text{O}_2^{\cdot-}$, как предшественник H_2O_2 , образуется также при фотолизе триптофана [34, 110, 111]. Из других веществ биологического происхождения высокой эффективностью в образовании H_2O_2 отличаются флавины [112], причем генерация H_2O_2 ускоряется в присутствии доноров электрона. Высокая скорость образования пероксида водорода через промежуточное образование $\text{O}_2^{\cdot-}$ -радикала наблюдалась при фотохимических превращениях пирувата, глиоксалата и других окси-кислот, особенно в присутствии доноров Н. Ускоряющее влияние доноров электрона (атома Н) на скорость образования H_2O_2 может быть связано с участием их во взаимодействии с $^1\text{O}_2$ [113] с образованием $\text{O}_2^{\cdot-}$ -радикалов, либо с частицами-окислителями S^+ с последующим окислением образующегося радикала-донора молекулярным кислородом. Пероксид водорода может образоваться в качестве продукта взаимодействия $^1\text{O}_2$ с некоторыми органическими веществами и минуя стадию образования радикала $\text{O}_2^{\cdot+}$ [114]:



Из органических веществ в фотохимические реакции легко вступают различного рода карбонильные соединения, в частности, гуминовые кислоты, которые в возбужденном состоянии образуют реакционноспособные бирадикалы [115, 116]:

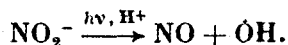
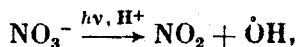


В аэробной среде в присутствии ионов металлов переменной валентности многие из образующихся радикалов претерпевают различные превращения (см. гл. УП), часто, с промежуточным образованием H_2O_2 .

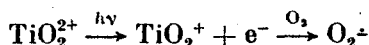
Фотохимическим превращениям в природных водах могут быть подвержены не только органические, но и неорганические соединения. В результате в воде образуются различные активные промежуточные частицы, которые в аэробной среде могут приводить к иницированию

радикальных процессов окисления растворенных в воде органических веществ с сопутствующим образованием H_2O_2 .

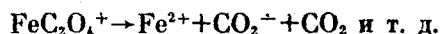
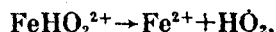
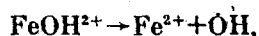
Первичными продуктами фотохимических превращений неорганических соединений служат, как правило, свободные радикалы, главным образом, OH [117–119]:



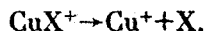
Радикалы $\text{O}_2^{\cdot -}$ могут образовываться при фотолизе некоторых оксидов полупроводникового типа [42, 120, 121]:



Фотохимическим превращениям подвержены комплексы переходных металлов, распадающиеся под действием света с образованием иона металла в восстановленной форме. В случае комплексов железа, поглощающих свет в близкой УФ-области, эти процессы происходят с наиболее высокой эффективностью [122, 127]:



Некоторые комплексы меди в морской среде восстанавливаются под действием солнечного излучения [69]:



X^- — анион-лиганд.

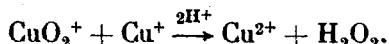
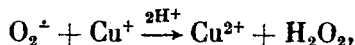
В фотохимических превращениях участвуют также ионы марганца [128, 129] и хрома [130, 131].

Роль ионов металлов в образовании H_2O_2 в водной среде будет рассмотрена более подробно ниже.

2. Образование H_2O_2 в результате редокс-каталитических процессов

В природных процессах наиболее существенны реакции с участием растворенного кислорода и ионов металлов переменной валентности.

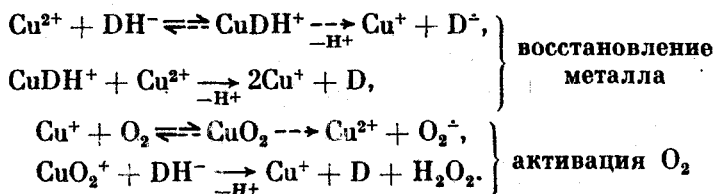
В работе [132] показано, что в морской среде в образовании H_2O_2 участвуют ионы меди. Показано, что в концентрации 10^{-7} М пероксид водорода влияет на соотношение $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ и что автоокисление хлоридных комплексов Cu^+ в Cu^{2+} приводит к образованию H_2O_2 . Это процесс детально изучен в работах [133, 134]. Механизм процесса включает промежуточное образование меднокислородных комплексов [135]:



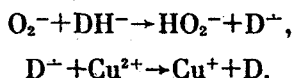
Наряду с реакциями автоокисления ионов переходных металлов в образовании H_2O_2 могут вносить вклад катализируемые ионами металлов реакции окисления различных легкоокисляемых органических веществ.

Типичными представителями веществ-восстановителей, при окислении которых кислородом воздуха образуются стехиометрические количества H_2O_2 , являются аскорбат [136], дигидроксифумаровая кислота [67]. Эти редокс-лиганды (DH^-) взаимодействуют с ионами металлов, в частности,

ионами меди с образованием восстановленных форм, участвующих в активации O_2 [138]:



Возможен и радикальный механизм образования H_2O_2 при каталитическом окислении восстановителей, являющихся эффективными донорами электронов (атома H) [137, 138]:



Подобные реакции представляют собой по сути цепные процессы, обрыв которых происходит в результате гибели переносчиков цепи ($O_2^{\cdot-}$, Cu^+ , D^+) на гетерогенных примесях, либо в результате рекомбинации друг с другом.

Существенно, что скорость каталитического окисления аскорбата и родственных восстановителей кислородом гораздо выше, чем пероксидом водорода, что и приводит к накоплению в среде H_2O_2 .

3. Роль микроорганизмов в образовании пероксида водорода

К выводу о важной роли водорослей в процессах образования H_2O_2 первыми пришли Ван Баален и Марлер [12] и Синельников [78]. Еще ранее в классических работах Мехлера [139—141] была продемонстрирована способность хлоропластов к продукции H_2O_2 под действием света. Позднее было показано, что в процессе образования H_2O_2 кислород может окислять восстановительные эквиваленты в электроно-транспортной цепи фотосинтеза [142—146].

Фотохимическое образование H_2O_2 было впервые продемонстрировано в 1973 г. Патерсоном и Мейерсом [147] при облучении синезеленых водорослей *Anacystis nidulans* светом с длиной волны 620—675 нм.

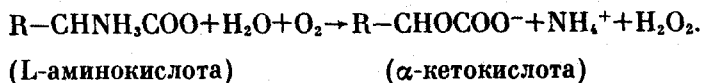
С помощью добавок 3-(3,4-дихлорфенил)-1,1-диметилмочевин (ДХММ), блокирующих фотосистему II, было показано, что источником восстановительных эквивалентов для образования H_2O_2 при восстановлении O_2 служит фотосинтетический аппарат. Скорость образования H_2O_2 растет при добавках в среду ингибиторов цикла Кельвина (ПХМБ, под-ацетамид), ингибитора фосфорилирования (карбоцианид-м-хлорфенил-гидразон), а также в условиях дефицита CO_2 . В то же время компоненты цикла Кельвина подавляют образование H_2O_2 .

Авторы [147] приходят к выводу, что при действии света в клетках водоросли продуцируются восстановительные эквиваленты, за которые конкурируют O_2 и CO_2 . Предполагается, что центр образования H_2O_2 локализован в конечном восстановительном звене фотосистемы I.

Кроме *Anacystis nidulans* было обнаружено большое число пресноводных [148] и морских [70] водорослей, которые способны продуцировать H_2O_2 во внешнюю среду в процессе фотосинтеза. При этом не отмечено корреляции между морфологическими особенностями или принятым номенклатурным разделением водорослей и способностью их к продуцированию H_2O_2 . В то же время кинетические характеристики процесса образования H_2O_2 для разных видов водорослей сильно различаются.

Авторы [70, 148] обнаружили у некоторых видов водорослей способность к продуцированию H_2O_2 не только под действием света, но и в темноте. Это показывает, что образование H_2O_2 водорослями возможно не только в связи с фотосинтезом.

В работах Палинека с соавт. [149, 150] показана роль внеклеточных оксидаз L-аминокислот (деаминаз) в образовании H_2O_2 по реакции:



Ион аммония, освобождаемый в реакции, захватывается клетками водоросли (*Pleurochrysis carterae*) и используется в качестве источника N.

Известны и другие поверхностные деаминазы, участвующие в трансформации азота в морской среде: аминоксидазы, окисляющие первичные амины (этаноламин, путресцин) в присутствии фитопланктона, полиаминоксидаза диатомовой водоросли *Thalassiora weissflogii*, использующая в качестве субстрата спермин и спермидин с образованием H_2O_2 в качестве подобного продукта [151].

Активность поверхностных деаминаз обычно велика, когда рост фитопланктона лимитируется азотом. По этой причине особенно существенны процессы с их участием для районов с низким содержанием неорганических форм азота (например, в открытом океане).

Количественный вклад процессов с участием деаминаз не установлен. Судя по данным [15], образование H_2O_2 в приповерхностных водах в абиотических процессах происходит с большей скоростью, чем в биотических, в то время как на глубине доминирующим становится биотический вклад. Паленек с соавт. [149] установил, что только за счет *Pleurochrysis carterae* скорость образования H_2O_2 достигает $(1-2) \cdot 10^{-9}$ моль/л·ч. Учитывая тот факт, что оксидазы аминокислот широко распространены среди микроводорослей и что к образованию H_2O_2 могут приводить и другие деаминазные реакции, темновое биологическое продуцирование H_2O_2 может быть в ряде случаев значительно.

В работах [152, 153] показано, что в клетках водорослей под действием УФ-составляющей солнечного излучения эффективно осуществляются также нефотосинтетические фотохимические процессы образования H_2O_2 за счет фотолиза водорастворимых внутриклеточных компонент. Часть образующегося пероксида водорода разрушается с участием внутриклеточных ферментов (каталаз и пероксидаз, см. ниже), часть его выделяется во внешнюю среду. Скорость фотопродуцирования H_2O_2 и его стационарная концентрация в среде зависят как от вида водорослей, так и от возраста культуры [109]. Предшественником H_2O_2 в клетках водорослей являются радикалы $\text{O}_2^{\cdot-}$.

В работе [154] показано, что H_2O_2 образуется при автоокислении ферредоксина. В то же время в [146] обнаружено образование H_2O_2 в мембранных препаратах сине-зеленой водоросли *Anabena* с отмытыми ферредоксинами.

V. РОЛЬ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ФОРМИРОВАНИИ ЕДИНОЙ РЕДОКС-СИСТЕМЫ «КЛЕТКА — СРЕДА»

Круговорот пероксида водорода в природных водах тесно связан с обменом окислительно-восстановительных эквивалентов между водными организмами и окружающей водной средой. Опираясь на общие принципы функционирования живой клетки [155], можно сделать заключения о закономерностях такого редокс-обмена как в пределах клетки, так и между клеткой и внешней средой.

1. Внутриклеточные редокс-процессы с участием H_2O_2

Редокс-состояние внутриклеточной среды определяется взаимосвязанным распределением окисленных и восстановленных форм ионов металлов переменной валентности, входящих в активные центры окислительно-восстановительных ферментов и лабильных редокс-метаболитов — НАДФ, НАДФН, цитохрома С ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), АТФ/АДФ+Ф (Ф — фосфат) и др. Состояние окисления цитохрома С определяет скорость дыхания клетки и, соответственно, скорость процессов фосфорилирования. Регуляторную роль в поддержании внутриклеточного редокс-состояния играет фосфат, обмен которого с внешней средой регулируется клеткой.

Взаимосвязь внутриклеточных редокс-систем подразумевает существование обмена окислительно-восстановительными эквивалентами между клеточными структурами. Другими словами, существует система регулирования внутриклеточного редокс-состояния, от которого зависит протекание таких сложных биохимических процессов, как клеточное дыхание, синтез белков, секреция гормонов и нейротрансмиттеров.

Особую роль в редокс-процессах в клетке наряду с O_2 играет пероксид водорода.

Внутриклеточное содержание H_2O_2 в клетках водорослей определяется не только фотохимическими процессами, но и другими кислородзависимыми процессами в клетке. Среди них центральное место занимают процессы биологического окисления с участием O_2 — окислительные (кислород выступает в качестве акцептора электронов), оксигеназные (кислород как донор атома О) и реакции перекисного окисления липидов, протекающие с участием O_2 и свободных радикалов. Из ферментов, образующих H_2O_2 в метаболических процессах с участием O_2 , известны гликолатоксидаза, α -гулонилактонооксидаза, альдегидоксидаза, ксантиноксидаза, оксидаза D-аминокислот, моноаминоксидаза, галактозооксидаза, простагландинсинтаза, дигидрооротатдегидрогеназа и некоторые другие.

Пероксид водорода образуется в животной клетке в митохондриях, микросомах и в пероксисомах [156—158]. Образование H_2O_2 происходит также при окислении НАДФН в эндоплазматическом ретикулуме. В [159] указывается, что до 15% всего потребляемого организмом животного кислорода превращается в H_2O_2 .

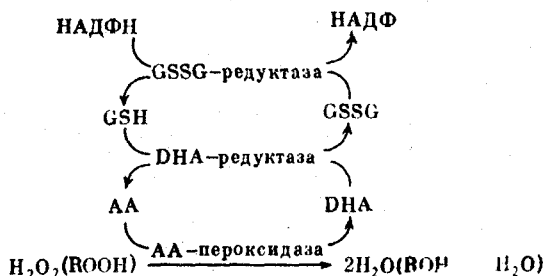
Содержание H_2O_2 в разных клетках в темновых условиях варьирует в широких пределах: от 10^{-9} до 10^{-6} М [159, 160]. В случае водорослей достигаемая в среде стационарная концентрация H_2O_2 при освещении солнечным светом варьирует в зависимости от вида водорослей и их функционального состояния в пределах $3 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ М [109]. Вероятно, столь же высокие концентрации H_2O_2 устанавливаются и в клетках водорослей. Тот факт, что многие водоросли выделяют H_2O_2 во внешнюю среду, свидетельствует о том, что у них слабо развиты процессы с использованием пероксидных окислительных эквивалентов.

Физиологическим регулятором содержания внутриклеточного пероксида водорода служат ферменты супероксиддисмутаза, каталаза и пероксидаза [161, 162]. При сравнительном изучении каталазной активности различных видов сине-зеленых и зеленых водорослей в [163] обнаружено, что сине-зеленые гораздо менее активны. Кроме того, каталаза сине-зеленых водорослей оказывается более чувствительной к действию солнечного УФ-излучения, чем у зеленых водорослей [164].

Недостаток каталазной активности во многих водорослях компенсируется глутатион- и аскорбатзависимой пероксидазами [164]. Высокая глутатионредуктазная активность и высокая концентрация глутатиона ($3 \cdot 10^{-3}$ М) обнаружена в сине-зеленой водоросли *Nostoc muscorum* [165], для которой характерна высокая скорость образования H_2O_2 как

в темноте, так и на свету [148]. Эта водоросль не содержит глутатионпероксидазу [166], но проявляет высокую дегидроаскорбатредуктазную и аскорбатоксидазную активности.

Общая схема регуляции содержания H_2O_2 в клетках сине-зеленых водорослей предложена в работе [166]:



где GSH(GSSG) и AA(DHA) — восстановленные (окисленные) формы глутатиона и аскорбиновой кислоты, соответственно.

По такому механизму могут быть разрушены относительно большие количества H_2O_2 , поступающей в клетку со скоростью до 30% фотосинтетического транспорта электронов.

В клетках млекопитающих ведущая роль в поддержании стационарной концентрации H_2O_2 отводится глутатиону. Это — основной клеточный фонд мобильных сульфгидрильных форм, причем зависимость скорости глутатионпероксидазной реакции от концентрации пероксида водорода подчиняется уравнению нулевого порядка [167]. До 70% глутатионпероксидазы находится в цитозоле и 30% в матриксе митохондрий. Особенностью глутатионпероксидазы является способность использовать в качестве окислителей гидропероксиды жирных кислот, что играет решающую роль в регуляции перекисного окисления липидов. Для функционирования глутатионпероксидазы необходим приток восстановительных эквивалентов в виде НАДФН.

Типичными субстратами для пероксидазной реакции являются различные амины и фенолы [168]. Механизм действия пероксидазы подробно рассмотрен в [134]. Пероксидазной функцией обладают не только сами преоксидазы, но и другие гем-содержащие белки, в частности цитохром P-450 [169]. Особое место среди пероксидаз занимает хлорпероксидаза, катализирующая не только окисление субстрата, но и разложение H_2O_2 [170].

В свою очередь, каталаза также обладает пероксидазной активностью в отношении некоторых субстратов [171]. Так, каталаза участвует в пероксидажном окислении этилового спирта [162], вызывающего развитие дисбаланса в редокс-состоянии клетки [172].

Кинетической особенностью каталазы, в отличие от пероксидазы, является отсутствие у нее субстратного насыщения. При попадании экзогенного пероксида водорода в клетку его метаболизм в среднем на 40—60% связан с каталазой, остальной пероксид участвует в процессах пероксидажного окисления [173].

Наряду с реакциями прямого образования H_2O_2 в ферментативных процессах окисления большая часть внутриклеточного пероксида водорода образуется в результате диспропорционирования $O_2^{\cdot -}$ [153]. Согласно оценке, приведенной в [160], стационарная концентрация $O_2^{\cdot -}$ в митохондриальных мембранах печени достигает 10^{-14} М. Образующиеся в клетке радикалы $O_2^{\cdot -}$ участвуют как в реакциях дисмутации, катализируемых супероксиддисмутазой, так и в инициировании свободно-радикаль-

ных процессов [174, 175]. Несмотря на то, что радикал $O_2^{\cdot -}$ — естественный метаболит клетки, при его избытке возможны токсические эффекты [174, 176].

При концентрациях, заметно превышающих физиологические, токсический эффект может проявлять и пероксид водорода [177, 178]. Так, при высоких концентрациях пероксид водорода инактивирует трансформацию ДНК [179], а также индуцирует хромосомные aberrации в асцитных опухолевых клетках [180]. Известны и другие физиологические изменения при воздействии H_2O_2 [178].

В то же время физиологические концентрации H_2O_2 не только не токсичны, но и необходимы для нормальной жизнедеятельности клетки [155]. В [172, 181–183] показано, что пероксид водорода участвует в регуляции дыхательной цепи. Показано, также, что сам по себе H_2O_2 не индуцирует перекисное окисление липидов [184], не разрушает митохондрий [185], используется растительными клетками для индуцирования внутриклеточных восстановительных процессов [186].

Известно, что клеточным мембранам присущ нормальный (стационарный) уровень перекисного окисления липидов [169]. Это необходимо для регулирования различных функций клетки или даже всего организма, таких как формирование метаболического состояния дыхательной цепи, изменение проницаемости мембран и т. д. Известно также, что липоперекиси являются обязательными промежуточными продуктами в биосинтезе гормонов, (простагландина, прогестерона), участвуют в гидроксигировании стероидного ядра холестерина [175].

В гипербарических условиях происходит одновременное увеличение концентрации H_2O_2 и свободных радикалов в клетке, что приводит к уменьшению отношения НАДФН/НАДФ⁺. В свою очередь это вызывает снижение содержания в клетке восстановленного глутатиона и, соответственно, — активацию перекисного окисления липидов. В иницировании перекисного окисления липидов может принимать участие реакция $O_2^{\cdot -}$ с H_2O_2 , катализируемая комплексами металлов [187, 188]. В работе [184] было показано, что эта реакция ответственна также за инактивацию клеток водорослей под действием солнечного УФ-излучения.

Эта же реакция лежит, по-видимому, в основе явления «фотоокислительной смерти» — резкого прекращения «цветения» сине-зеленых водорослей при недостатке CO_2 [189, 190]. В этих условиях в клетке образуется как пероксид водорода, так и его предшественник — радикал $O_2^{\cdot -}$. Клетки становятся чувствительными к действию света не только в отсутствие CO_2 , но и при действии ингибитора фотосистемы II ДХММ [190]. «Фотоокислительная смерть» сопровождается отбеливанием фотосинтетических пигментов, но этот процесс не связан с гибелью клеток.

Источником CO_2 в процессе «цветения» сине-зеленых водорослей служит не столько атмосферный углекислый газ, сколько деятельность бактерий. С этим обстоятельством, в частности, связано более длительное и устойчивое цветение эвтрофированных водоемов [191]. Высокая чувствительность сине-зеленых водорослей к фотоокислительной инактивации объясняет, почему водоросли этого типа наиболее приспособлены к функционированию в условиях дефицита по кислороду, в квазивосстановительной среде и при слабой освещенности.

2. Обмен окислительно-восстановительными эквивалентами между клеткой и внешней средой

Для сохранения постоянства внутриклеточного редокс-состояния существенна изоляция клетки по отношению к внеклеточной среде. Наличие обмена с внеклеточной редокс-системой расширяет возможности

клетки к изменению направленности внутриклеточных редокс-процессов, но здесь же заключается и опасность неблагоприятного воздействия внешней среды на внутреннее редокс-состояние клетки.

Многие внутриклеточные метаболические процессы связаны с трансмембранным переносом окислительно-восстановительных эквивалентов из клетки во внешнюю среду и обратно.

Носителем окислительных эквивалентов в живой природе, наряду с O_2 , служит пероксид водорода. Поэтому вопрос о транспорте H_2O_2 в пределах клетки и через клеточную мембрану имеет важное значение. В [155] показано, что митохондриальная мембрана слабо проницаема для H_2O_2 , тогда как другие биологические мембраны проницаемы достаточно легко. Так, из пероксисом, где образуются большие количества H_2O_2 [192], 10–40% пероксида водорода проникает в цитозоль и может затем из цитозоля поступать во внешнюю среду [157]. Высокая проницаемость клеточных мембран в отношении H_2O_2 следует также из данных по кинетике образования и разрушения водорода в культурах водорослей [84, 153].

Многие внутриклеточные метаболические процессы связаны с трансмембранным переносом восстановительных эквивалентов из клетки во внешнюю среду. Очевидная роль такого обмена проявляется в жизнедеятельности микроорганизмов. Так, начальная стадия размножения многих бактерий связана с формированием восстановительной среды [193]. Если в культуральную среду вводить вещества восстановительной природы, то индукционный период в размножении клеток бактерий исчезает, тогда как при введении окислителей он возрастает [193]. В процессе роста бактериальных культур редокс-потенциал среды уменьшается, причем анаэробные штаммы характеризуются большими сдвигами потенциала по сравнению с аэробными.

В работе [194] показано, что в дрожжевых культурах феррицианид восстанавливается, причем добавки цитрата — участника цикла Кребса — ускоряют этот процесс, хотя сам цитрат с феррицианидом не взаимодействует. Этот эксперимент показывает, что восстановительные эквиваленты, образующиеся в цикле Кребса, частично выделяются во внешнюю среду. Поток восстановительных эквивалентов определяется внутриклеточным редокс-состоянием и возрастает при ингибировании процессов переноса их на O_2 .

Перенос восстановительных эквивалентов во внешнюю среду служит одним из основных процессов, обеспечивающих оптимальное редокс-состояние клетки. Существенная роль в трансмембранном переносе восстановительных эквивалентов отводится редокс-системе аскорбат/дегидроаскорбат [155].

Имеющиеся данные показывают, что между метаболической активностью микроорганизмов и редокс-состоянием окружающей водной среды существует тесная взаимосвязь. Предположение о существовании единой редокс-системы внутри- и внеклеточной среды согласуется с идеей Скадовского [195], рассматривавшего водоем как биологический индивидуум, а также с гипотезой академика Вернадского о том, что природная вода представляет собой биокосное тело [196]. Фактически, природную водную среду, подобно монокультуре микроводорослей, следует рассматривать как специфический организм, обладающий незначительной интеграцией клеток. В этом «организме» экстраметаболиты гидробионтов могут играть роль «средовых гормонов», регулирующих состав ценозов [197]. Решающая роль в формировании качественного состояния водной среды в природных условиях принадлежит мелким и мельчайшим формам гидробионтов, поскольку, как подчеркивал автор [195], по мере увеличения дисперсности гидрэкосистемы стирается грань между физико-химическими и биологическими процессами.

Возможные механизмы участия микроорганизмов во внутриводоемных редокс-процессах включают следующие пять основных типов реакций [151]: 1) экскретирование вещества восстановительной природы во внешнюю среду;

2) трансмембранный электронный перенос на внеклеточный акцептор электрона;

3) катализ внеклеточных редокс-реакций ферментом, локализованным на внешней поверхности клетки;

4) катализ связанным с поверхностью клетки внеклеточным ферментом редокс-реакций с участием экскретируемого клеткой восстановителя;

5) катализ клеточной поверхностью неферментативных редокс-реакций с участием внеклеточных редокс-агентов.

Выделение растворимых органических веществ во внешнюю среду характерно для растущих клеток. По оценкам [198, 199] 5–10% общего углерода фитопланктона выделяется в среду и служит источником восстановительных эквивалентов для осуществления химических и биологических реакций. Многие из экскретов участвуют в реакциях комплексообразования с металлами [200–202] и тем самым влияют на их редокс-каталитическую активность. Так, некоторые водные микроорганизмы способны продуцировать сидерофоры, связывающие ионы железа [203]. Другие бактерии, использующие в качестве источника электронов сульфат, выделяют сульфиды, участвующие в восстановлении металлов [204].

Электроны, образующиеся в клетке в световых реакциях (или в процессах дыхания), могут переноситься на наружную клеточную поверхность и использоваться на восстановление различных клеточных субстратов. Эти процессы электронного переноса осуществляются с помощью трансплазмомембранных редуктаз, транспортирующих электроны от внутриклеточного донора (НАДН, НАДФН) к внеклеточным акцепторам электрона. Такие мембранонепроницаемые окислители как феррицианид, цитохром С, комплексы меди восстанавливаются при этом непосредственно на поверхности клетки.

Микроорганизмы могут также катализировать внеклеточные редокс-реакции (и реакции гидролиза) за счет иммобилизованных на их внешней поверхности эктоферментов. Существует целый класс поверхностных ферментов — деаминаз, типичных для фитопланктона, которые катализуют выделение NH_4^+ при окислении азотсодержащих органических соединений [151] с одновременным восстановлением O_2 до H_2O_2 (см. гл. IV).

В отличие от внутриклеточных ферментов, функционирующих в строго контролируемых условиях (ионная сила, pH, содержание Ca^{2+} , Mg^{2+} и т. д.) эктоферменты находятся в тесной зависимости от состава внешней среды. В частности, содержащиеся в водной среде ионы металлов могут приводить к инаktivации эктоферментов. Например, щелочная фосфатаза в культуре фитопланктона или в натуральных образцах ингибируется ионами меди(II) даже при их очень низких концентрациях в среде [205]. Столь сильная чувствительность эктоферментов к присутствию металлов может определять экотоксические свойства последних, отличающиеся от токсичности их в отношении метаболических процессов, таких как фотосинтез или дыхание, которые интегрируются с большим числом биохимических реакций.

Восстановление внеклеточных субстратов может происходить и без участия ферментов, непосредственно на восстановленных участках поверхности клетки. Такие реакции могут протекать как в темноте, так и на свету. Реакции неферментативные и требуют регенерации восстановителя. Примером таких реакций может служить восстановление ионов меди и железа клетками микроводорослей [151].

Многие виды микроводорослей, включая диатомовые [150], пирофи-

товые [206] и сине-зеленые [207] восстанавливают внеклеточные акцепторы электрона. На примере водоросли *Thalassiosira weissflogii* показано [208, 209], что в этих процессах участвуют три типа восстановителей:

1) восстановители, выделяющиеся клетками и не регенерируемые в отсутствии микроводорослей; 2) восстановленные участки клеточной поверхности, которые могут быть инактивированы предобработкой водорослей окислителями; 3) поверхностные редуктазы, активность которых не зависит от освещения.

В культуральной среде *T. weissflogii* после фильтрации водорослей присутствуют растворенные вещества, которые восстанавливают комплексы меди (II) [208] и железа (III) [209]. Химическая природа веществ-восстановителей неизвестна. Предполагается, что это могут быть полисахариды, входящие в состав клеточной стенки (полигалактурановая кислота), а также сульфидрилысодержащие белки и аминокислоты [208].

Восстановительные центры на поверхности клеточных мембран встречаются двух типов. В водоросли *T. weissflogii* такие центры не регенерируются, окисляются при предварительной обработке ионами меди (II), причем такая обработка не сказывается на способности клеток восстанавливать комплексы металлов по ферментативному пути. В случае *Dunaliella tertiolecta* [208] поверхностные редокс-реакции клеток катализируются реакционноспособными группами.

При этом восстановление меди (II) происходит только на свету (>425 нм), причем образующийся ион меди (I) окисляется молекулярным кислородом. Регенерация восстановленных групп на поверхности клетки осуществляется в результате внеклеточных фотохимических процессов. Интактные клетки *T. weissflogii* восстанавливают мембранопроницаемые комплексы меди (II), железа (III) с потенциалом в диапазоне от -10 до $+100$ мВ как на свету, так и в темноте, за счет ферментативных процессов с участием трансмембранных редуктаз [151]. Плазмомембранная редокс-активность сопряжена с потреблением водорослью нитрата [210], так что скорость образования клеткой восстановительных эквивалентов достигает 10% скорости восстановления нитрата [15].

Трансмембранные редуктазы присутствуют также в других микроводорослях и макрофитах и, вероятно, в водных бактериях. Свидетельство этому — окисление и восстановление различных мембранопроницаемых веществ интактными клетками. Плазмомембранные редокс-системы участвуют в восстановлении ионов металлов переменной валентности и в клетках высших растений и млекопитающих [211].

Клетки растений способны восстанавливать хелаты железа (III), включая Fe ЭДТА [212]. Это происходит двумя путями. Первый — за счет активности связанных с поверхностью клетки эктоферментов: образование НАДН при действии малатдегидрогеназы и использование НАДН на восстановление хелатов железа (III) ферри-НАДН оксидоредуктазой [213]. Второй путь — образование в плазмомембранной редокс-системе супероксид-радикала, участвующего в восстановлении Fe(III) [214]. Процесс внеклеточного восстановления железа тесно связан с его потреблением клетками фитопланктона [215–217]. Последующее окисление восстановленных в результате действия эктоферментов ионов металлов пероксидом водорода служит важным звеном в круговороте металлов переменной валентности в водной среде.

В работе [69] дана численная оценка скорости образования Cu(I) в прибрежных морских водах за счет действия клеточных водорастворимых восстановителей. Эта скорость составляла 2 нмоль/л·сут, что оказывается в 10 раз выше скорости, ожидаемой для плазмомембранной редуктазы водорослевых клеток при их численности 10^7 шт. в литре воды. Авторы [151] делают вывод, что для полного учета скорости восстановления меди необ-

ходим учет вклада бактериопланктона, а также абиотических процессов.

В случае марганца получены доказательства участия эктоферментов как в его окислении, так и в восстановлении. Круговорот марганца в фотической зоне природных вод включает редокс-переходы между растворенным $Mn(II)$ и частицами $Mn(IV)$ [218–223]. Окисление $Mn(II)$ осуществляется в результате фотосинтетической активности пресноводных водорослей [219]. Образующийся $Mn(IV)$ включается в состав внеклеточной карбоангидразы, которая катализирует превращение бикарбоната в CO_2 . В окисгенированных [220] и анаэробных [219] морских водах окисление $Mn(II)$ водными микроорганизмами осуществляется по иному механизму. Измеренные скорости окисления $Mn(II)$ в 100 раз превышают скорость захвата марганца фитопланктоном [220] и гораздо выше, чем скорости абиотического окисления $Mn(II)$ в стерильной среде.

В поддержании марганца в восстановленном состоянии в приповерхностных водах основной вклад дают два процесса: фотовосстановление оксида марганца [222] и восстановительное растворение MnO_2 пероксидом водорода [224], продуцируемым, в частности, аминоксидазой фитопланктона.

Пероксид водорода вовлекается также во внутриводоемный круговорот железа, участвуя как в окислении $Fe(II)$ [225, 226], так и в восстановлении $Fe(III)$ под действием света. Биота может промотировать эти реакции через активность своих внеклеточных ферментов.

VI. ПРОЦЕССЫ РАЗРУШЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Образование H_2O_2 в природных водах в результате фотохимических и каталитических процессов сопровождается процессами его распада. Судя по суточной динамике содержания H_2O_2 в водной среде, процессы образования и распада H_2O_2 сбалансированы, и речь может идти о стационарной (либо о квазистационарной) концентрации пероксида водорода. Значение этой концентрации зависит не только от скорости образования H_2O_2 , но и от кинетических характеристик процесса распада.

Разложение H_2O_2 в природных водах рассмотрено во многих работах [31, 80, 82, 152, 227–230]. Согласно [31] время полупревращения H_2O_2 в эвтрофных водах составляет около 1 ч. В [229] показано, что в олиготрофных водах при темновом распаде пероксида водорода период полупревращения 130 ч, а в прибрежных водах — 10 ч. Эти данные показывают, что как и в процессе образования, в распаде H_2O_2 могут участвовать абиотические, и биотические процессы.

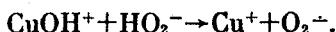
1. Абиотические процессы разложения H_2O_2 в природной водной среде

Для описания абиотических процессов распада H_2O_2 в природной среде может быть использован весь багаж, накопленный по катализу разложения H_2O_2 ионами переходных металлов [134, 231]. Спецификой природных вод является низкая концентрация ионов металлов, нейтральные значения pH среды, неопределенный состав и низкая концентрация лигандов. Изучению форм существования ионов металлов в природных водах посвящен ряд монографий и обзоров [200, 201, 232, 233].

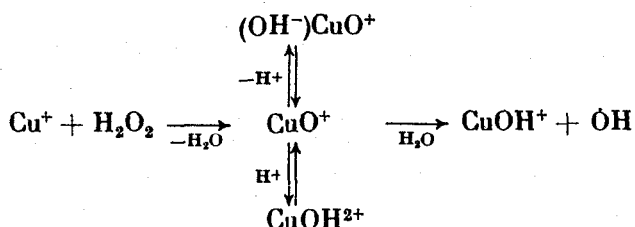
На основе имеющихся данных можно заключить, что из ионов металлов — потенциальных катализаторов процесса разложения H_2O_2 — в гомогенной форме в природной водной среде могут находиться лишь ионы меди и хелатные комплексы железа [234].

Относительный вклад различных ионов металлов в процесс разложения H_2O_2 изучен в работе [235]. Показано, что каталитический распад пе-

роксида водорода в нейтральных водных растворах осуществляется, в основном, на микроколлоидальном гидрооксиде железа и на ионах меди. В первом случае процесс осуществляется по нерадикальному механизму, во втором — через образование свободных радикалов [132, 236]:

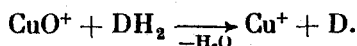


Взаимодействие Cu^+ с H_2O_2 детально изучено в [133]. В качестве первичного продукта этого взаимодействия образуется частица CuO^+ , которую можно рассматривать как гидролизированный ион Cu^{3+} [1]. В отсутствии посторонних реакционноспособных субстратов эта частица окисляет воду (распадается) с образованием OH -радикала [133, 237]:



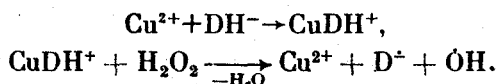
Аналогичным образом, при взаимодействии Fe^{2+} с H_2O_2 в нейтральной среде радикал OH появляется в результате превращений первично образующихся частиц типа $\text{FeH}_2\text{O}_2^{2+}$, FeO^{2+} [1].

В присутствии донора H возможно участие частиц типа CuO^+ , FeO^{2+} с донором по двухэлектронному механизму [237]:

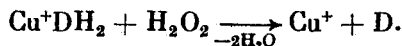


В этом случае пероксид водорода расходуется на каталитическое окисление донора без образования промежуточных свободных радикалов.

В то же время в силу специфических свойств комплексов частичного переноса заряда [1, 238] сами доноры H (редокс-лиганды) могут участвовать в иницировании свободных радикалов [239]:



Следует подчеркнуть, что ион металла в этой реакции остается в окисленном состоянии. Тем самым поступление редокс-лигандов в водную среду, содержащую H_2O_2 и ионы меди, может иницировать образование в ней радикалов OH , играющих важную роль в процессах самоочищения природных вод [240]. Напротив, поступление H_2O_2 в среду, содержащую донор H , DH_2 , может приводить к окислению этого восстановителя без образования свободных радикалов:



Собственно, эти два крайних случая и иллюстрируют принципиальную разницу двух редокс-ситуаций, которые могут реализоваться в природных водах — окислительного и квазивосстановительного состояния водной среды (см. ниже): в первом случае восстановители иницируют распад H_2O_2 на свободные радикалы, во втором пероксид водорода расходуется на окисление поступающего в среду восстановителя.

Наряду с каталитическим распадом H_2O_2 в природных условиях немаловажное значение имеет и распад H_2O_2 на свободные радикалы под действием солнечного излучения [96, 241, 242].

2. Роль микроводорослей в разложении H_2O_2

Разделение биотического и абиотического вкладов в наблюдаемую в природных водах кинетику разложения H_2O_2 [230] весьма условно, поскольку природная вода представляет собой каталитическую окислительно-восстановительную систему принципиально открытого типа: в ней в результате процессов жизнедеятельности микроорганизмов осуществляется постоянный обмен окислительно-восстановительными эквивалентами между биотой и водной средой. Прервать этот поток можно путем фильтрации проб воды через достаточно мелкопористый фильтр (обычно 0,22 мк). Однако остановка потока существенным образом меняет наблюдаемую кинетическую картину. Поэтому более адекватная информация может быть получена при сочетании натурных исследований по разложению H_2O_2 в природных водах [80, 82] с исследованием модельных систем на культурах водорослей и бактерий.

Детальное изучение кинетики разложения H_2O_2 микроводорослями проведено в [152, 153]. Главный вывод из проведенных исследований — существование двух основных типов биотических процессов разложения H_2O_2 , различающихся по зависимости скорости реакции от исходной концентрации пероксида водорода.

Для молодых культур водорослей реакция имеет первый порядок по концентрации H_2O_2 и скорость ее (w_1) пропорциональна биомассе микроорганизмов (концентрации хлорофилла) [152]. Для природных альгоценозов и старых культур наряду с этой реакцией в разложение H_2O_2 дает вклад также реакция нулевого порядка по концентрации H_2O_2 [84, 153], скорость которой (w_0) также пропорциональна биомассе водорослей. Относительный вклад реакций нулевого и первого порядков зависит от исходной концентрации пероксида водорода (чем выше концентрация, тем больше вклад реакций первого порядка), а также от состояния альгоценоза или культуры водорослей.

Исследования, выполненные с целыми и растертыми водорослями при добавке ингибиторов различных реакций показали [84], что реакция первого порядка обусловлена действием каталазы, тогда как в реакцию нулевого порядка основной вклад вносят пероксидазные процессы. Каталазные реакции локализованы в мембранных фракциях клетки, пероксидазные — в водорастворимой (не отделяется при центрифугировании в течение 5 мин при 10 тыс. об./мин).

Кинетическое насыщение пероксидазной реакции при относительно низких концентрациях H_2O_2 связано с ограниченной скоростью поступления в реакционную среду пероксидазных субстратов — доноров Н (w_+). Опыты с добавками ингибитора дегидрогеназ (*m*-крезола) показывают [84], что субстраты пероксидазной реакции поставляются в среду в результате действия дегидрогеназ.

В [82] показано, что восстановители — доноры Н, эффективно взаимодействующие с H_2O_2 , не только образуются в клетках водорослей, но и выделяются ими во внешнюю среду. Скорость образования веществ-восстановителей (w_+) пропорциональна биомассе водорослей и зависит от экологической ситуации в альгоценозе. Наиболее эффективными продуцентами восстановителей являются сине-зеленые водоросли.

Таким образом, скорость разложения пероксида водорода в природных водах (w_d) определяется скоростью образования веществ-восстановителей и скоростью его каталазного разложения (w_1):

$$w_d = w_0 + w_1 = w_+ + \kappa_1 [\text{H}_2\text{O}_2],$$

где κ_1 — эффективная константа скорости первого порядка.

В условиях квазистационарности скорость разложения H_2O_2 совпадает со скоростью его образования (w_i):

$$w_d = w_i = w_r + \kappa_1 [\text{H}_2\text{O}_2].$$

Отсюда следует очевидный вывод:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \approx (w_i - w_r) / \kappa_1.$$

Иными словами, содержание пероксида водорода в природной водной среде определяется разностью скоростей внутриводоемных потоков H_2O_2 и восстановителей, взаимодействующих с O_2 гораздо менее эффективно, чем с H_2O_2 . В зависимости от соотношения этих скоростей и выделяются два принципиально различных редокс-состояния водной среды (см. выше).

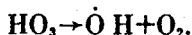
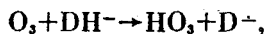
Как указывалось, изменение редокс-состояния среды сопутствует цветению сине-зеленых водорослей, что обусловлено их способностью продуцировать во внешнюю среду вещества-восстановители, эффективно взаимодействующие с H_2O_2 .

VII. РАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ САМООЧИЩЕНИЯ, СОПРЯЖЕННЫЕ С КРУГОВОРОТОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Как видно из данных, представленных в гл. IV и VI, процессы образования и распада H_2O_2 в природных водах сопровождаются образованием в среде свободных радикалов. Из других процессов, приводящих к появлению свободных радикалов, следует отметить возможную роль радиационно-химических процессов, коллапсические явления (эффекты кавитации газовых микропузырьков в глубоких водоемах [243, 244]), акустические явления [245, 246], растворение атмосферных активных газов [94, 247--249], биологические процессы [250].

Радиационно-химические процессы существенны лишь при радиационном загрязнении местности [249], поскольку естественный радиационный фон невелик. Вклад коллапсических и акустических явлений в образование свободных радикалов количественно не изучен. Значительный вклад может давать растворение в воде атмосферного озона [249, 251].

В отсутствие загрязнений при растворении O_3 в воде происходит его разложение по цепному радикальному механизму с участием радикалов OH , O_2^+ в реакциях продолжения цепи [248, 252--254]. В то же время в присутствии в воде веществ-восстановителей (доноров H) озон взаимодействует с ними с последующим распадом на радикалы [248]:



Количественная оценка вкладов различных каналов в инициирование свободных радикалов затруднена [96]. Для практических целей важно иметь оценку стационарной концентрации свободных радикалов. Эту оценку можно получить как путем прямых измерений, так и расчетным, определяя независимо скорость инициирования радикалов и эффективную константу скорости их гибели в данной среде.

1. Свободные радикалы в природных водах

Методы обнаружения свободных радикалов в природных водах основаны на использовании различного рода «ловушек» радикалов. В зависимости от концентрации «ловушка» может перехватывать либо все образующиеся в среде радикалы, либо лишь малую их долю. В первом случае по скорости расхода «ловушки» или скорости накопления продукта взаимо-

Таблица 2

**Типичные значения концентраций активных промежуточных частиц
в поверхностных природных водах [107, 264, 262]**

Активные частицы	Скорость образования, моль/л·с	Константа скорости гибели, с ⁻¹	Концентрация, М в поверхностном слое (на глубине 1 м)	Примечание
*S	(3-300)·10 ⁻⁹	5·10 ⁵	(1-5)·10 ⁻¹³	морская среда пресные воды пресные воды [263]
°O ₂	(3-300)·10 ⁻⁹	2,5·10 ⁵	10 ⁻¹⁴ -10 ⁻¹³	
	—	—	10 ⁻¹⁴ -10 ⁻¹²	
	—	—	8·10 ⁻¹⁴ (5·10 ⁻¹⁴)	
ROO	10 ⁻¹¹ -10 ⁻¹⁰	0,1-1(?)	10 ⁻¹¹ -10 ⁻¹⁰	морская среда пресные воды пресные воды [263]
OH	—	10 ⁷	2·10 ⁻¹⁹	
	10 ⁻¹¹ -10 ⁻¹⁰	(0,2-2)·10 ⁵	(2-6)·10 ⁻¹⁶	
	—	—	2·10 ⁻¹⁶ (4·10 ⁻¹⁷)	
e _{aq} ⁻	(5-10)·10 ⁻¹¹	(0,5-1,5)·10 ⁷	(1-2)·10 ⁻¹⁷	[263]
	—	—	1,2·10 ⁻¹⁷ (5,2·10 ⁻¹⁸)	
O ₂ ⁻	10 ⁻¹¹ -10 ⁻⁷ (?)	10 ⁻³ (?)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸ (?)	
	0,14-0,79 * нМ·кг ⁻¹ ·мин ⁻¹	—	—	

действия ее с радикалом определяется скорость инициирования радикалов в системе. Во втором случае, зная константу скорости взаимодействия «ловушки» с данным радикалом, можно оценить его стационарную концентрацию в среде.

Впервые метод «ловушек» для оценки содержания свободных радикалов в природных водах применили Милл и соавт. [93]. Они использовали толуол для перехвата радикалов OH и пиридин для перехвата радикалов RO₂.

В [84] в качестве «ловушки» использовали краситель *n*-нитрозодиметиланилин (ПНДМА), широко применяемый для той же цели в радиационной химии. В образцах природных вод этот краситель постепенно обесцвечивается, причем определяющий вклад вносят химико-биологические процессы: в фильтрованных пробах скорость резко уменьшается.

В последние годы метод «ловушек» значительно усовершенствован. Наиболее адекватные результаты дает применение в качестве ловушек стабильных нитроксильных радикалов [255-262]. Образующийся при взаимодействии с тем или иным радикалом стабильный продукт может быть идентифицирован хроматографически и тем самым четко устанавливается природа исходного радикала. С применением таких «ловушек» были получены данные о стационарных концентрациях и скоростях образования свободных радикалов и других активных промежуточных частиц в различных природных водах (табл. 2, 3).

2. Кинетические методы оценки стационарной концентрации радикалов и их роли в самоочищении природной водной среды

Как указывалось, для оценки стационарной концентрации свободных радикалов необходимо знать скорость их инициирования и эффективную константу скорости гибели.

Последний из этих параметров в случае радикалов OH определяется достаточно просто с применением ПНДМА. В [84, 240] разработан способ измерения параметра «ингибиторной способности» водной среды $-\Sigma k_i[S_i]$, с⁻¹, где *S_i* — содержащиеся в воде «ловушки» радикала OH, *k_i* — константа скорости взаимодействия OH с «ловушкой» *S_i*. Суть способа:

Измеряемые и оценочные стационарные концентрации и скорости инициирования (w) ОН-радикалов при воздействии солнечного света на образцы морской и пресной воды [96]

Образцы	$[OH]$, 10^{10} М	$w \cdot 10^{10}$, моль/л·с (нМ·ч ⁻¹)	Вклад от различных фотохимических источников радикалов, % (концентрации инициаторов, мМ)			
			NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	H ₂ O ₂	РОВ *
Поверхностные воды открытого океана (Саргасово море)	1,1±0,1	2,8±0,2 (10,1)	1 (0,05)	—	4 (0,05)	95 (200)
Поверхностные воды Гольфстрима	1,2	3,1 (11,2)	—	—	—	—
Глубоководные пробы (Саргасово море, 700 м)	6,3±0,3	15,9±0,7 (57,2)	19 (10)	1 (0,01)	3 (0,1)	77 (70)
Глубоководные пробы Гольфстрима (700 м)	5,8	14,7 (52,9)	—	—	—	—
Субтропические прибрежные воды (Висконсинский залив, Флорида, прилив)	9,7±1,2	24,4±3,0 (87,8)	2 (2,0)	—	2 (0,2)	96 (300)
То же (отлив)	13,7±1,7	34,5±4,3 (124,2)	—	—	—	—
Прибрежные воды умеренных широт (Виньярд Саунд, Массачусетс)	10,6	26,5 (95,4)	—	—	—	—
Экваториальные апвеллинговые воды	7,4	18,6 (67,0)	3 (5)	25 (0,2)	3 (0,1)	65 (200)
Прибрежные апвеллинговые воды	26,3	66,1 (238)	7 (15)	35 (1)	6 (0,1)	52 (300)
Обогащенные РОВ пресные воды	840	420±58 (1,5·10 ³)	—	—	—	—

* РОВ — растворенное органическое вещество.

иницирование ОН за счет фотолитического разложения H₂O₂, скорость инициирования измеряется по скорости обесцвечивания ПНДМА в дистиллированной воде, а по скорости обесцвечивания ПНДМА в природной воде определяется доля радикалов, участвующих во взаимодействии с ингибиторами радикалов, содержащимися в пробе воды. Поскольку значения k_t для подавляющего большинства «ловушек» лежат в диапазоне 10⁸–10¹⁰ М⁻¹ с⁻¹ [264], можно принять $k_t \approx 10^9$ М⁻¹ с⁻¹ и по величине параметров $\Sigma k_t [S_i]$ оценивать эффективную концентрацию в водной среде «ловушек» радикалов ОН (S_0):

$$S_0 = \Sigma [S_i] \approx 10^{-9} \cdot (\Sigma k_t [S_i]).$$

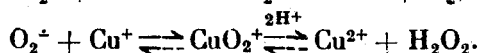
Если в природную воду добавить H₂O₂ и следить за изменением S_0 по мере разрушения H₂O₂, можно оценить долю H₂O₂, распавшегося на радикалы:

$$\alpha = \Delta S_0 / \Delta [H_2O_2].$$

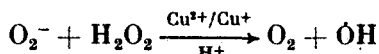
Эта доля по оценкам [265] варьирует для разных природных вод в пределах 0,1–0,5 и в среднем составляет 0,3. Таким образом, около 30% пероксида водорода распадается в природной воде на радикалы ОН.

Процесс образования H₂O₂ протекает также через промежуточное образование радикалов. Как указывалось в гл. IV, предшественниками H₂O₂ служат радикалы O₂⁻. Диспропорционирование двух радикалов O₂⁻ в нейтральной среде протекает малоэффективно [266], и при низких скоростях

инициирования более вероятны каталитические процессы с участием ионов меди:



Величины констант скорости взаимодействия $\text{O}_2^{\cdot -}$ с Cu^{2+} и Cu^+ близки [267], так что соотношение скоростей этих реакций определяется редокс-отношением $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$. В окислительной среде взаимодействие Cu^+ с H_2O_2 приводит к снижению выхода H_2O_2 за счет реакции $\text{O}_2^{\cdot -}$ с Cu^+ . Фактически это находит свое отражение в том, что в присутствии фермента супероксиддисумутазы (СОД) скорость образования H_2O_2 в природных водах обычно возрастает [98, 99]. Если в присутствии СОД скорость образования H_2O_2 в 2 раза меньше скорости инициирования радикалов $\text{O}_2^{\cdot -}$, то в отсутствие СОД часть радикалов $\text{O}_2^{\cdot -}$ опосредованно участвует в восстановлении H_2O_2 до ОН-радикала:



Соответственно, по разности скоростей фотохимического образования H_2O_2 в присутствии и в отсутствие СОД можно оценить степень трансформации первично образующегося $\text{O}_2^{\cdot -}$ -радикала в ОН. Эта доля варьирует в зависимости от химического состава водной среды, но обычно составляет около 50%.

Поскольку в квазистационарном приближении скорости образования и распада H_2O_2 равны друг другу, и в этих процессах скорость образования радикалов ОН составляет заметную долю от образующегося или распавшегося пероксида водорода, в качестве ориентировочной оценки для скорости инициирования ОН можно взять скорость фотохимического образования H_2O_2 в водной среде:

$$w_i \approx w_f.$$

Зная w_i и параметр $\Sigma k_i[S_i]$, можно оценить стационарную концентрацию ОН и эффективную константу скорости радикального окисления любого загрязняющего вещества $P(k_p)$:

$$[\text{OH}] = w_i / \Sigma k_i[S_i],$$

$$k_p = k_{(\text{OH}+P)}[\text{OH}] = k_{(\text{OH}+P)} w_i / \Sigma k_i[S_i],$$

где $k_{(\text{OH}+P)}$ — бимолекулярная константа скорости взаимодействия ОН с Р.

Наряду с радикальными реакциями в присутствии H_2O_2 в водной среде эффективно осуществляются и различные пероксидазные процессы самоочищения [152]. Так, 3,4-дихлоранилин практически не претерпевает превращений в природном альгоценозе в темноте в отсутствие добавок H_2O_2 и быстро расходуется, если к водорослям добавлять пероксид водорода [265]. Аналогичным образом различные амины — субстраты пероксидазы окисляются при выдерживании с водорослевыми культурами [152].

Тем самым, скорость внутриводоемного круговорота H_2O_2 отражает эффективность радикальных (и пероксидазных) процессов самоочищения водной среды. Это позволяет оценивать потенциал химико-биологического самоочищения водной среды, что существенно для оценки допустимых нагрузок на природные водоемы по органическим загрязняющим веществам как в совокупности, так и в отношении индивидуальных веществ [71]. Фактически количество образующегося (и распадающегося) в природной воде пероксида водорода дает представление о количестве растворенных органических веществ, которые могут быть окислены во внеклеточных химико-биологических процессах (потенциал химико-биологического само-

очищения). В реальных условиях часть H_2O_2 образуется без образования активных промежуточных частиц и распад H_2O_2 может осуществляться по каталазному механизму, также без образования промежуточных частиц.

VIII. ВНУТРИВОДОЕМНЫЙ КРУГОВОРОТ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЛНОЦЕННОСТЬ ВОДНОЙ СРЕДЫ

В глобальном масштабе потоки окислительных и восстановительных эквивалентов в биосфере Земли сбалансированы в процессах фотосинтеза и дыхания. Но наряду с этой глобальной редокс-системой в природной водной среде существуют еще и квазистационарные редокс-подсистемы, включающие пероксид водорода и восстановительные эквиваленты биотического происхождения. Ввиду многообразия и сложности механизмов взаимодействия H_2O_2 с природными восстановителями в естественных условиях, для адекватности их описания полезная информация может быть получена на основе изучения модельных каталитических редокс-систем.

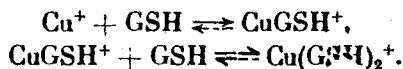
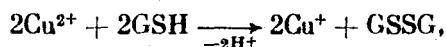
1. Моделирование внутриводоемных редокс-процессов с участием пероксида водорода

Среди наиболее распространенных в живой природе восстановителей — пероксидазных субстратов, выделяются аскорбат, гидрохинон и глутатион [155]. Наиболее детально изучены редокс-каталитические реакции с участием аскорбат-иона [268]. Как указывалось выше, для аскорбата характерно более эффективное окисление его кислородом, чем пероксидом водорода. Другая особенность аскорбата — инициирование сопряженных процессов радикального окисления различных трудноокисляемых веществ [239]. Третья особенность — аскорбат является эффективным донором H, например, по отношению к органическим радикалам [137], препятствуя окислению органических веществ. В то же время радикалы аскорбиновой кислоты, стабилизированные системой двойных связей, кинетически крайне инертны [138].

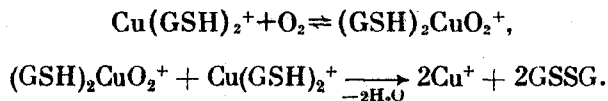
Гидрохинон служит предшественником водного гумуса. Несмотря на его широкое практическое использование в различных исследованиях, механизм редокс-каталитических реакций гидрохинона до последнего времени не был ясен. В [269] проведено детальное кинетическое исследование процесса каталитического окисления гидрохинона пероксидом водорода в присутствии ионов меди. Найдено, что наряду с нерадикальными процессами, гидрохинон участвует в реакциях сопряженного радикального окисления трудноокисляемых соединений. Тем самым, гидрохинон, служит наиболее подходящим восстановителем, поступление которого в среду в присутствии H_2O_2 моделирует процессы радикального самоочищения, индуцируемые веществами-восстановителями биогенного происхождения.

Тиольные соединения входят в состав белков, гумусовых веществ и продуктов жизнедеятельности водных организмов, в частности микроводорослей [270, 272]. Однако механизм каталитических редокс-реакций с участием тиолов и, в частности глутатиона, изучен недостаточно. Этот пробел частично восполнен в [269]. Показано, что по сравнению с аскорбатом и гидрохиноном, глутатион обладает весьма существенными особенностями.

Прежде всего, глутатион легко восстанавливает ионы меди и образует прочные (ковалентные) моно- и менее прочные *μ*с-комплексы с Cu^+ :

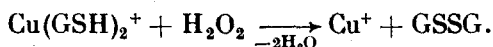


Комплексы CuGSH^+ , $\text{Cu}(\text{GSH})_2^+$ обратимо присоединяют O_2 (см. также [273]), но на продукты электронного переноса не распадаются. Восстановление O_2 осуществляется сразу до воды, минуя образование промежуточного пероксида водорода, при взаимодействии оксигенированного комплекса со вторым глутатионным комплексом меди:



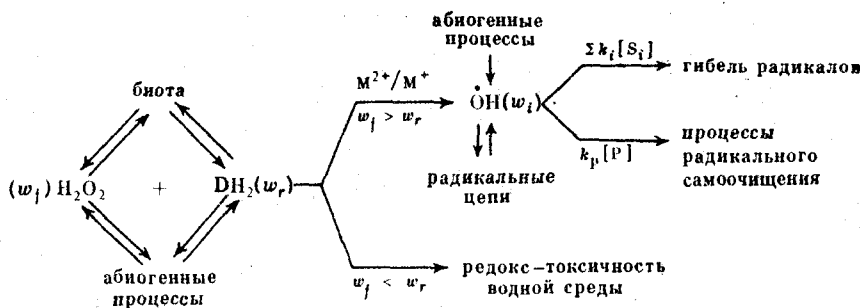
Очевидно, при низких природных концентрациях меди процесс окисления глутатиона кислородом будет протекать крайне медленно.

С пероксидом водорода глутатионные комплексы Cu^+ взаимодействуют гораздо более эффективно:



Фактически глутатион и, по-видимому, другие тиольные соединения связывают ионы меди в форму нереакционноспособных, биологически недоступных комплексов. Тем самым глутатион может служить восстановителем, моделирующим возникновение токсичности и ингибирование процессов самоочищения природной водной среды восстановителями-токсикантами.

Обобщенные результаты натурных и лабораторных исследований в [274] позволили нам предложить динамическую химико-биологическую редокс-модель природной водной среды:



Суть модели: в природной водной среде постоянно осуществляются биотические и абиотические процессы образования окислительных и восстановительных эквивалентов, взаимодействующих друг с другом. Результат этого взаимодействия определяется соотношением внутриводоемных потоков активных окислительных эквивалентов — пероксида водорода (w_i) и веществ-восстановителей (DH_2), эффективно с ним взаимодействующих (w_r). Если поток окислительных эквивалентов преобладает ($w_i > w_r$), реализуется окислительное состояние среды. Поступающие в среду восстановители либо окисляются пероксидом водорода, либо инициируют сопряженные радикальные процессы самоочищения водной среды от загрязняющих веществ (P). Если же поток восстановителей превышает поток H_2O_2 ($w_r > w_i$), реализуется квазивосстановительное редокс-состояние водной среды (при прерывании потока восстановители будут постепенно окисляться растворенным в воде кислородом). В этих условиях в воде возникают различные токсические эффекты [82].

2. Пероксид водорода и биологическая полноценность водной среды

Участие H_2O_2 в самоочищении водной среды тесно связано с поддержанием ее биологической полноценности. Однако имеется и другой аспект биологической полноценности, связанный с внутриводоемным круговоротом пероксида водорода. Речь идет о факторе редокс-токсичности среды, возникающем при формировании в водной среде квазивосстановительных условий [80, 82].

В [275] показано, что присутствие H_2O_2 в водной среде необходимо для развития рыб на ранних стадиях. Связано это с возможным участием перекисных окислительных эквивалентов в осуществлении метаболических редокс-процессов. Фактически, в природной водной среде существует некий оптимум по содержанию H_2O_2 , при котором внутриводоемные химико-биологические редокс-процессы сбалансированы. Разбалансировка этих процессов может привести к двум специфическим ситуациям.

Как указывалось в гл. VII круговорот H_2O_2 в водной среде тесно связан с круговоротом свободных радикалов. В то же время (см. гл. V), круговорот H_2O_2 тесно связан с круговоротом микроэлементов (в частности, ионов марганца). При интенсификации свободнорадикальных процессов окисление $Mn(II)$ может сопровождаться образованием метастабильных микроколлоидных частиц со смешанной валентностью $Mn(III, IV)$ [276, 277], обладающих сильно выраженными окислительными свойствами. Связано это с тем, что ион $Mn(IV)$ хоть и имеет высокий потенциал окисления, но в силу специфических особенностей электронной структуры (d^3) крайне инертен в реакциях лигандного замещения. Соответственно, восстановление $Mn(IV)$ под действием веществ-восстановителей осуществляется сравнительно медленно. Ион $Mn(III)$ (d^4), имеет, напротив, лабильную координационную сферу и, обладая высоким окислительным потенциалом, является эффективным окислителем. В составе микроколлоидной частицы со смешанной валентностью ион $Mn(III)$ восстанавливается до иона $Mn(II)$, который легко диспропорционирует с ближайшим ионом $Mn(IV)$ с образованием уже двух ионов $Mn(III)$, т.е. частицы с еще более выраженными окислительными свойствами. Образование таких частиц особенно характерно для водной среды, подверженной радиационному загрязнению.

Сверхокислительное состояние среды, когда в воде присутствуют метастабильные микроколлоидные частицы $Mn(III, IV)$, находящиеся в связанном или сорбированном состоянии, оказывается токсичным для рыб — наблюдается поражение жабер. Факторы, контролирующие возникновение сверхокислительного состояния среды, до конца не выяснены.

Более полно изучено другое явление, связанное с разбалансировкой окислительно-восстановительных процессов, — формирование квазивосстановительного состояния водной среды (см. гл. VI). В этих условиях возникает целая гамма отрицательных факторов.

Очевидный — снижение способности среды к самоочищению, что приводит к накоплению в воде различного рода токсикантов.

Поскольку возникновение квазивосстановительных условий сопровождается обычно бурным развитием в воде сине-зеленых водорослей, то большинство отрицательных последствий связано именно с этим фактором. Сине-зеленые водоросли занимают в экосистеме современных водоемов особое положение. В летние месяцы они зачастую становятся доминирующим видом в фитопланктоне.

Сочетание способности к фотосинтезу и потреблению органического вещества из внешней среды [278], а также к фиксации атмосферного азота [279] обусловило высокую приспособляемость этих микроорганизмов. По сравнению с зелеными и диатомовыми водорослями, сине-зеленые осу-

ществляют фотосинтез при гораздо меньших интенсивностях света, а на темновое дыхание тратят гораздо меньше энергии. Большое значение имеет также ингибирующее влияние продуктов выделений и распада сине-зеленых водорослей на других представителей альгофлоры [280]. Сине-зеленые водоросли наиболее приспособлены к обитанию в восстановительных условиях и в придонных слоях воды могут интенсивно усваивать серу в ее сульфидрильной форме [281]. Массовое развитие сине-зеленых водорослей приводит к комплексу отрицательных последствий.

При «цветении» водоема растет рН среды, иногда до величин 10–12. Это создает благоприятные условия для появления в воде патогенной микрофлоры и возбудителей кишечных заболеваний, в том числе, холерного вибриона [281]. Большую опасность представляет то обстоятельство, что в процессе жизнедеятельности и при отмирании многие виды сине-зеленых водорослей выделяют в водную среду вещества, обладающие сильным токсическим действием [280, 282–285]. Случаи массовой гибели животных и водоплавающих птиц, связанные с «цветением» воды сине-зелеными водорослями, отмечаются, начиная с середины нашего столетия во многих регионах земного шара [286].

* * *

Совокупность литературных данных и наши исследования свидетельствуют о важной роли пероксида водорода в водной составляющей окружающей среды. По-видимому, и эволюция аэробной жизни в океане протекала с участием H_2O_2 как основной формы активированного кислорода [287]. Окислительный характер среды и сегодня является условием полноценного функционирования водной экосистемы.

Под влиянием антропогенных факторов содержание H_2O_2 в природной водной среде может увеличиться или уменьшиться. При сбросе в водоем неочищенных бытовых сточных вод в зоне выброса регистрируется повышенная концентрация H_2O_2 . При сбросе же в водоем биологически очищенных сточных вод возможно резкое понижение концентрации пероксида водорода из-за взаимодействия с поступающими со сточными водами веществами-восстановителями.

Аналогичным образом может уменьшаться (при выбросах SO_2) или увеличиваться (выброс органических веществ) содержание H_2O_2 в воздухе и в атмосферной влаге. В условиях загрязнения воздушной среды оксидами серы вместо окислительных эквивалентов в виде H_2O_2 в почвенные экосистемы будет поступать серная кислота и недоокисленный сульфит. Такая «замена» оказывает неблагоприятное воздействие на функционирование почвенных экосистем [288].

Помимо влияния на окислительно-восстановительное состояние водной среды пероксид водорода дает существенный вклад в образование свободных радикалов и участвует в самоочищении водной среды от трудноокисляемых органических веществ. Свободные радикалы также могут оказывать значительное влияние на биологическую полноценность водной среды, участвуя в окислении веществ, вовлекаемых в биохимический круговорот, в иницировании перекисного окисления липидов и т. д. По-видимому, в природной водной среде, как и в клетке, имеется физиологический оптимум как по содержанию H_2O_2 , так и по стационарной концентрации активных промежуточных частиц.

Влияние антропогенных факторов на содержание H_2O_2 в природных водах может быть компенсировано с помощью искусственных добавок окислительных эквивалентов (H_2O_2 , пероксосолей) в водный объект или в почвенную экосистему (при поливном земледелии). Варьируя содержание H_2O_2 , можно регулировать биологическую полноценность водной среды, подавлять развитие нежелательных микроорганизмов, в частности,

сине-зеленых водорослей, интенсифицировать процессы самоочищения. Практическое осуществление таких мероприятий на больших акваториях и площадях требует, однако, больших количеств H_2O_2 . Поэтому перспективным направлением исследований представляется создание гетерогенных систем (пришитых фотосенсибилизаторов), эффективно генерирующих H_2O_2 под действием солнечного излучения. Перспективно также налаживание производства малогабаритных электрохимических генераторов H_2O_2 на базе катодного восстановления O_2 .

Безусловно необходимо осуществление профилактических мер по предотвращению поступления токсичных веществ-восстановителей в водоем со сточными водами, прошедшими биологическую очистку. С этой целью могут быть использованы, в частности, водопогружные источники УФ-излучения. Под действием жесткого УФ-света в сточных водах образуется H_2O_2 , инициируются радикально-цепные процессы окисления, погибает патогенная микрофлора, происходит гидроксилирование ароматических соединений, дехлорирование хлорорганических соединений, снижается общее содержание растворенных органических веществ.

К сожалению, решение многих экологических проблем в нашей стране наталкивается на дефицит H_2O_2 . Практически не используется H_2O_2 в очистке сточных вод, несмотря на то, что на этот счет имеется множество патентов и в мировой практике пероксид водорода широко применяется в очистке как коммунальных, так и промышленных сточных вод [289].

ЛИТЕРАТУРА

1. Скурлатов Ю. И. // Успехи химии комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей / Под ред. М. Л. Хидекея и др. Черногловка, 1986. С. 184.
2. Коздова Н. Б., Скурлатов Ю. И. // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 234.
3. Kieber R. J., Helz G. R. // Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 2312.
4. Синельников В. Е. // Гидробиол. журн. 1971. Т. 7. С. 115.
5. Kok G. L., Holler T. P., Lopez M. B. et al. // Env. Sci. Technol. 1978. V. 12. P. 1077.
6. Cormier M. J., Prichard P. M. // J. Biol. Chem. 1968. V. 243. P. 4706.
7. Van Zoonan P., Kamminga D. A., Gooljer C. et al. // Anal. Chim. acta. 1985. V. 167. P. 249.
8. Klockow D., Jacob P. // Chemistry of Multiphases Atmospheric Systems. NATO ASI Ser. V. C6. / Ed. W. Jaeschke. Berlin: Springer-Verlag, 1986. P. 117.
9. Beltz N., Jaeske W., Kok G. L. et al. // J. Atmos. Chem. 1987. V. 5. P. 311.
10. Andreae W. A. // Nature. 1955. V. 175. P. 859.
11. Perschke H., Broda E. // Ibid. 1961. V. 190. P. 257.
12. Van Baalen C., Marler J. E. // Ibid. 1966. V. 211. P. 951.
13. Zika R. G., Saltzman E. S., Chamblides W. L., Davis D. D. // J. Geophys. Res. 1982. V. 87. P. 5015.
14. Cooper W. J., Zika R. G. // Science. 1983. V. 220. P. 711.
15. Cooper W. J., Zika R. G., Petasne R. G., Plane J. M. C. // Env. Sci. Technol. 1988. V. 22. P. 1156.
16. Holm T. R., George G. K., Barcelona M. J. // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 582.
17. Guibault G. G., Brignac P. J., Junlan M. // Anal. Chem. 1968. V. 40. P. 1256.
18. Kunen S. M., Lazrus A. L., Kok G. L., Meikes B. G. // J. Geophys. Res. 1983. V. 88. P. 3671.
19. Lazrus A. L., Kok G. L., Gitlin S. N. et al. // Anal. Chem. 1985. V. 57. P. 917.
20. Kelly T. J., Daum P. H., Schwartz S. E. // J. Geophys. Res. D: Atmos. 1985. V. 90. P. 7861.
21. Kok G. L., Thompson K., Lazrus A. L. // Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 1192.
22. Hwang H., Dasgupta P. K. // Ibid. 1986. V. 58. P. 1521.
23. Tanner R. L., Markovits G. Y., Ferreri E. M., Kelly T. J. // Ibid. 1986. V. 58. P. 1857.
24. Lee Y.-N., Shen J., Klotz P. J. et al. // J. Geophys. Res. D: Atmos. 1986. V. 91. P. 13264.
25. Zepp R. G., Skurlatov Y. I., Kitmüller L. F. // Env. Technol. Lett. 1988. V. 9. P. 287.
26. Miller W. L., Kester D. R. // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 2711.
27. Zepp R. G., Schlotzhauer P. F. // Chemosphere. 1981. V. 10. P. 453.
28. Tamaoku K., Murao Y., Akiura K., Ohkura Y. // Anal. Chim. acta. 1982. V. 136. P. 121.
29. Johnson K. S., Sakamoto-Arnold C. M., Willason S. W., Beehler C. L. // Ibid. 1987. V. 201. P. 83.
30. Mottola H., Simpson B., Gorin G. // Anal. Chem. 1970. V. 42. P. 410.

31. Draper W. M., Crosby D. G. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1983. V. 12. P. 121.
32. Власова Г. В., Скурлатов Ю. И., Кузнецова Н. А., Эрнестова Л. С. А. с. 1286995 СССР // О. И. 1987. № 4. С. 180.
33. Bader H., Sturzenegger V., Hoigné J. // Wat. Res. 1988. V. 22. P. 1109.
34. Draper W. M., Crosby D. G. // J. Agric. Food. Chem. 1981. V. 29. P. 699.
35. Draper W. M. // J. Chromatogr. 1981. V. 216. P. 413.
36. Matsui H. // J. Met. Soc. Japan. 1949. V. 2. P. 380.
37. Kok G. L. // Atmos. Environ. 1980. V. 14. P. 653.
38. Wilson W. E., Sirkles J. E., Kok G. L. // Abstr. Papers ACS Environ. Chem. Div. 1983. V. 23. P. 137.
39. Bufalini J. J., Lancaster H. T., Namie G. R., Gay B. W. // J. Environ. Sci. Health. 1979. V. A14. P. 135.
40. Cooper W. J., Saltzman E. S., Zika R. G. // J. Geophys. Res. 1987. V. 92. P. 2970.
41. Richards L. W., Anderson J. A., Blumental D. L. et al. // Atmos. Environ. 1983. V. 17. P. 911.
42. Larson R. A. // Photochemistry of Natural Waters. Extended abstr. NATO-ARI Workshop. Woods Holl, Massachusetts, 1983. P. 12.
43. Moffett J. W., Zika R. G. // Mar. Chem. 1983. V. 13. P. 239.
44. Zika R. G., Moffett J. W., Petasne R. G. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. V. 49. P. 1173.
45. Zika R. G. // Trans. Amer. Geophys. Union. 1980. V. 61. P. 1010.
46. Zika R. G., Saltzman E. S., Cooper W. J. // Mar. Chem. 1985. V. 17. P. 265.
47. Helz G. R., Kieber R. J. // Water Chlorination: Chem. Environ Impact Health Eff Proc. Conf./Eds R. L. Jolley at al. Chelsea: Lewis Publ. 1985. P. 1033.
48. Синельников В. Е., Демина В. И. // Гидрохимические материалы. 1974. Т. 60. С. 30.
49. Синельников В. Е., Либерман А. С. // Тр. Ин-та биологии внутренних вод АН СССР. 1974. Т. 29. С. 27.
50. Штамм Е. В., Батовская Л. О., Скурлатов Ю. И., Зенн Р. Г. // Поведение пестицидов и химикатов в окружающей среде. Труды советско-американского симпозиума (Айова-сити, США, 1988)/Под ред. М. А. Новицкого. Л.: Гидрометеоиздат, 1991. С. 280.
51. Mason B. D. // The Physics of Clouds. Oxford; Clarendon Press. 1971.
52. Звенигородский С. Г., Смышляев С. П. // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1985. С. 1065.
53. DeMore W. B., Sander S. P., Golden D. M. // Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in stratospheric Modeling. NASA. V. 1. 1990.
54. Гершензон Ю. М., Звенигородский С. Г., Розенштейн В. Б. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1601.
55. Kok G. L. // Gas-Liquid Chemistry of Natural Waters/Ed. L. Newman. Upton, Long Island, N. Y.: Brookhaven national laboratory, 1984. V. 1. P. 18-1.
56. Schwartz S. E., Friberg J. E. // Atmosph. Environ. 1981. V. 15. 1129.
57. Warsnop D. R., Zahuiser M. S., Kobb C. E. et al. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 1459.
58. Гершензон Ю. М., Пурмаль А. П. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1729.
59. Hoffman M. R. // Gas-Liquid Chemistry of Natural Waters/Ed. L. Newman. Upton, Long Island, N. Y.: Brookhaven national laboratory. 1984. V. 1. P. 12-1.
60. Daum P. H., Kelly T. J., Schwartz S. E., Newman L. // Atmos. Environ. 1984. V. 18. P. 197.
61. Romer F. G., Slangewal H. J., Veldkamp A. A., Reijnders H. F. R. // Dutch. Symp. on Acid Rain. S-Metogenbosch, 1983.
62. Penkett S. A. // Nature. 1986. V. 319. P. 624.
63. Olszyna K. S., Meagher J. F., Baily E. M. // Atmos. Environ. 1988. V. 22. P. 1699.
64. Farman J. C., Gardiner B. G., Shanklin J. D. // Nature. 1985. V. 315. P. 207.
65. Guthrie P. D. // Effects of Solar Ultraviolet Radiation on Biogeochemical Dynamics in Aquatic Environments/Eds N. V. Blough, R. G. Zepp. Woods Hole: Oceanographic Inst. 1990. P. 19.
66. Thompson A. M. // Ibid. 1990. P. 22.
67. Дука Г. Г. Дис. ... докт. хим. наук. Одесса: ОГУ, 1988.
68. Zika R. G. // Marine Organic Chemistry/Eds E. K. Duwrsma, R. Dawson. Amsterdam: Elsevier Scientific Publ. 1981. P. 299.
69. Moffett J. W., Zika R. G. // Photochemistry of Environmental Aquatic Systems. ACS Symp. Ser. 327/Eds R. G. Zika, W. J. Cooper. Washington: Amer. Chem. Soc. 1987. P. 116.
70. Palenik B., Morel F. M. M. // EOS. 1985. V. 66. P. 1266.
71. Альтман Э. Н., Безбородов А. А., Богатова Ю. И. и др. // Практическая экология морских регионов. Черное море/Под ред. Кеонджияна, А. М. Кузина, Ю. В. Терехиной. Киев. Наук. думка, 1990. С. 146.
72. Lapshin A. I., Nesvetova G. I., Stepin S. B., Shnavykin A. A. // Rapp P. V. Reun Cons. in explor mer. 1989. V. 78. P. 188.

73. Бельчева Н. Н., Мишуков В. Ф. // Экологическая химия водной среды. Материалы III Междунар. шк. Алма-Ата. 1990. В печати.
74. Plane J. M. C., Zika R. G., Zepp R. G., Burns L. A. // Photochemistry of Environmental Aquatic Systems. ACS Symp. Ser. 327/Eds R. G. Zika, W. J. Cooper. Washington: Amer. Chem. Soc., 1987. P. 250.
75. Синельников В. Е. Люминесцентный анализ природных и загрязненных вод. Обнинск: Гидрометцентр СССР. 1968.
76. Синельников В. Е. // Биофизические аспекты загрязнения биосферы. М.: Наука, 1973. С. 136.
77. Синельников В. Е. // Тр. Ин-та биологии внутренних вод АН СССР. 1971. Т. 20. С. 159.
78. Синельников В. Е. // Химия и жизнь. 1980. № 12. С. 60.
79. Лукина Г. А., Синельников В. Е. // Гидробиол. журн. 1969. № 2. С. 44.
80. Скурлатов Ю. И., Эрнестова Л. С., Штамм Е. В. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. С. 1014.
81. Эрнестова Л. С. // Экологическая химия водной среды. Материалы I Всесоюз. шк. Кишинев, 1985/Под ред. Ю. И. Скурлатова. М.: ЦМП ГКНТ, 1988. С. 256.
82. Штамм Е. В. // Там же. 1988. С. 278.
83. Болдырева Н. М., Скурлатов Ю. И., Швыдкий В. О. и др. // Водные ресурсы. 1987. № 5. С. 73.
84. Багаская Л. О. Дис. ... канд. биол. наук. М.: МГУ, 1988.
85. Zepp R. G., Cline D. M. // Env. Sci. Technol. 1977. V. 11. P. 359.
86. Zepp R. G. // The Handbook of Environmental Chemistry. V. 2. Pt B/Ed. O. Hutzinger. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1982. P. 19.
87. Zafiriou O. C., Jousset-Dubien J., Zepp R. G., Zika R. G. // Env. Sci. Technol. 1984. V. 18. P. 358A.
88. Zepp R. G. Photochemical Processes in aquatic Environments. Athens GA: EPA-Research and Development, 1988.
89. Zepp R. G., Schlottzauer P. F., Sink R. M. // Env. Sci. Technol. 1985. V. 19. P. 74.
90. Haag W. R., Hoigné J. // Ibid. 1986. V. 20. P. 341.
91. Haag W. R., Hoigné J., Gassmann E., Braun A. M. // Chemosphere. 1984. V. 13. P. 631.
92. Fischer A. M., Winterle J. S., Mill T. // Photochemistry of Environmental Aquatic Systems. ACS Symp. Ser. 327/Eds R. G. Zika, Cooper W. J. Washington: Amer. Chem. Soc. 1987. P. 141.
93. Mill T., Hendry D. G., Richardson H. // Science. 1980. V. 207. P. 886.
94. Zafiriou O. C. // J. Geophys. Res. 1974. V. 79. P. 4491.
95. Russi H., Kotzias D., Korte F. // Chemosphere. 1982. V. 11. P. 1041.
96. Mopper K., Zhou Z. // Effects of Solar Ultraviolet Radiation on Biogeochemical Dynamics in Aquatic Environments/Eds N. V. Blough, R. G. Zepp. Woods Hole: Oceanographic Inst, 1990. P. 151.
97. Cooper W. J., Zika R. G., Petasne R. G., Fischer A. M. // Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants/Eds I. H. Suffet, P. MacCarthy. Washington: Amer. Chem. Soc., 1989. P. 333.
98. Petasne R. G., Zika R. G. // Nature. 1987. V. 325. P. 516.
99. Baxter R. M., Carey J. H. // Ibid. 1983. V. 306. P. 575.
100. Waite T. D., Sawyer D. T., Zafiriou O. C. // Appl. Geochem. 1988. V. 3. P. 9.
101. Millero F. J. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. P. 351.
102. Faust B. C., Hoigné J. // Env. Sci. Technol. 1987. V. 21. P. 957.
103. Power J. F., Sharma D. K., Langford C. H. et al. // Photochemistry of Environmental Aquatic Systems. ACS Symp. Ser. 327/Eds R. G. Zika, W. J. Cooper. Washington: Amer. Chem. Soc., 1987. P. 157.
104. Hoigné J., Faust B. C., Haag W. R. et al. // Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants/Eds I. H. Suffet, P. MacCarthy. Washington: Amer. Chem. Soc., 1989. P. 363.
105. Zepp R. G., Braun A. M., Hoigné J., Leenheer J. A. // Env. Sci. Technol. 1987. V. 21. P. 485.
106. Fischer A. M., Kliger D. S., Winterle J. S., Mill T. // Chemosphere. 1985. V. 14. P. 1299.
107. Haag W. R. // J. Res. Nat. Bureau Stand. 1988. V. 93. P. 285.
108. Haag W. R., Mill T. // Effects of Solar Ultraviolet Radiation on Biogeochemical Dynamics in Aquatic Environments/Eds N. V. Blough, R. G. Zepp. Woods Hole: Oceanographic Inst., 1990. P. 82.
109. Штамм Е. В. // Экологическая химия водной среды. Материалы II Всесоюз. шк. Ереван. 1988/Под ред. Ю. И. Скурлатова. М.: ИХФ АН СССР. 1988. С. 125.
110. McCormick J. P., Fischer J. R., Pachlatko J. P., Eisenstak A. // Science. 1976. V. 191. P. 468.
111. McCormick J. P., Thompson T. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 312.
112. Mopper K., Zika R. G. // Photochemistry of Environmental Aquatic Systems. ACS

- Sump. Ser. 327/Eds R. G. Zika, W. J. Cooper. Washington: Amer. Chem. Soc., 1987. P. 174.
113. Saito I., Matsura T. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 188.
 114. Ehrhardt M., Petrick G. // Photochemistry of Nature Waters. Extended abstr. NATO-ARI Workshop. Woods Hole, Massachusetts, 1983. P. 5.
 115. Mill T. // Ibid. 1983. P. 13.
 116. Turro N. J. Modern Molecular Photochemistry. Menlo Park, CA: Benjamin/Cummings. Publ. Company, 1978.
 117. Zafiriou O. C., True M. B. // Mar. Chem. 1979. V. 8. P. 9.
 118. Zafiriou O. C., True M. B. // Ibid. 1979. V. 8. P. 33.
 119. Zafiriou O. C., True M. B. // Geophys. Res. Lett. 1979. V. 6. P. 81.
 120. Langford C. H., Carey J. H. // Photochemistry of Environmental Aquatic Systems. ACS Symp. Ser. 327/Eds R. G. Zika, W. J. Cooper. Washington: Amer. Chem. Soc., 1987. P. 225.
 121. Draper R. B., Crosby D. G. // Ibid. 1987. P. 240.
 122. Balzani V., Carassiti V. Photochemistry of Coordination Compounds. N. Y.: Acad. Press, 1970.
 123. Trott T., Henwood R. W., Langford C. H. // Environ. Sci. Technol. 1972. V. 6. P. 367.
 124. Lockhart H. B., Blakeley R. V. // Ibid. 1975. V. 9. P. 1035.
 125. Colloenne R. H. // Limnol. Oceanogr. 1983. V. 28. P. 83.
 126. Hong H., Kester D. R. // Ibid. 1986. V. 31. P. 512.
 127. McKnight D. M., Kimball B. A., Bencala K. E. // Science. 1988. V. 240. P. 637.
 128. Sunda W. G., Huntsman S. A., Harvèy G. R. // Nature. 1983. V. 301. P. 234.
 129. Waite T. D., Wripley I. C., Szymczak R. // Environ. Sci. Technol. 1988. V. 22. P. 778.
 130. Van der Weijden C. H., Reith M. // Mar. Chem. 1982. V. 11. P. 565.
 131. Helz G. R., Kieber R. J. // Effects of Solar Ultraviolet Radiation on Biogeochemical Dynamics in Aquatic Environments/Eds N. V. Blough, R. G. Zepp. Woods Holl: Oceanographic Inst., 1990. P. 94.
 132. Moffett J. W., Zika R. G. // Environ. Sci. Technol. 1987. V. 21. P. 804.
 133. Скурлатов Ю. И. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1980.
 134. Сычев А. Я., Травин С. О., Дука Г. Г., Скурлатов Ю. И. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. Кншинев: Штиница. 1983.
 135. Gorbunova N. V., Purmal A. P., Skurlatov Y. I., Travin S. O. // Int. J. Chem. Kinet. 1977. V. 9. P. 983.
 136. Shtamm E. V., Purmal A. P., Skurlatov Y. I. // Ibid. 1979. V. 11. P. 461.
 137. Штамм Е. В., Пурмаль А. П., Скурлатов Ю. И. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 117.
 138. Моравский А. П., Скурлатов Ю. И., Штамм Е. В., Шувалов В. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 61.
 139. Mehler A. H. // Arch. Biochem. Biophys. 1951. V. 33. P. 66.
 140. Mehler A. H. // Ibid. 1951. V. 34. P. 339.
 141. Mehler A. H., Brown A. H. // Ibid. 1952. V. 38. P. 365.
 142. Brown A. H., Good N. // Ibid. 1955. V. 57. P. 340.
 143. Good N., Hill R. // Ibid. 1955. V. 57. P. 355.
 144. Arnou D. I., Lasoda M., Whatley F. R. et al. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1961. V. 47. P. 1314.
 145. Heber U., French C. S. // Planta. 1968. V. 79. P. 99.
 146. Honeycutt R. C., Krogmann D. W. // Biochim. Biophys. acta. 1970. V. 197. P. 267.
 147. Patterson C. O., Meyers J. // Plant Physiol. 1973. V. 51. P. 104.
 148. Stevens S. E., Patterson C. O., Meyers J. // J. Phycol. 1973. V. 9. P. 427.
 149. Palenik B., Zafiriou O. C., Morel F. M. M. // Limnol. Oceanogr. 1987. V. 32. P. 1365.
 150. Palenik B., Morel F. M. M. // Ibid. 1988. V. 33. P. 1606.
 151. Price N. M., Morel F. M. M. // Aquatic chemical kinetics/Ed. W. Stumm. N. Y.: John Wiley and Sons, 1990. P. 235.
 152. Zepp R. G., Skurlatov Y. I., Pierce J. T. // Photochemistry of Environmental Aquatic Systems. ACS Symp. Ser. 327/Eds R. G. Zika, W. J. Cooper. Washington: Amer. Chem. Soc., 1987. P. 215.
 153. Багоская Л. О., Козлова Н. Б., Штамм Е. В., Скурлатов Ю. И. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. С. 1513.
 154. Telfer A., Cammach R., Evans M. C. W. // FEBS Lett. 1970. V. 10. P. 21.
 155. Лукьянова Л. Д., Балмуханова Б. С., Уголев А. Т. Кислородзависимые процессы в клетке и ее функциональное состояние. М.: Наука, 1982.
 156. Boveris A., Chance B. // Biochem. J. 1973. V. 134. P. 707.
 157. Boveris A., Oshino N., Chance B. // Ibid. 1972. V. 128. P. 617.
 158. Sies H. // Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 1974. V. 13. P. 706.
 159. Oshino N., Jamieson D., Sugano T., Chance B. // Biochem. J. 1975. V. 146. P. 67.
 160. Oshino N., Chance B., Sies H., Bücher T. // Arch. Biochem. Biophys. 1973. V. 154. P. 117.
 161. Chance B., Oshino N. // Biochem. J. 1971. V. 122. P. 225.
 162. Thurman R. G., Ley H. G., Scholz R. // Eur. J. Biochem. 1972. V. 25. P. 420.

163. Chua N. H. // Biochem. Biophys. acta. 1974. V. 245. P. 277.
164. Tozum S. R. D., Galla J. R. // J. Gen. Microbiol. 1979. V. 111. P. 313.
165. Karni L., Moss S. J. // Arch. Microbiol. 1984. V. 140. P. 215.
166. Tel-or E., Huflejt M., Packer L. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1985. V. 132. P. 533.
167. Flohe L., Schegel W. // Hoppe-Seyler's tschr. Phys. Chem. 1971. V. 352. P. 1401.
168. Job D., Dunford H. B. // Eur. J. Biochem. 1976. V. 66. P. 607.
169. Арчаков А. Н. Микросомальное окисление. М.: Наука, 1975.
170. Hager L. P., Donbek D. L., Silverstein R. M. et al. // J. Amer. Soc. 1972. V. 94. P. 4364.
171. Прайт Дж. // Методы и достижения бионеорганической химии/Под ред. К. Мак Олифф. М.: Мир, 1978. С. 194.
172. Chance B. // Physiol. Rew. 1979. V. 59. P. 527.
173. Oshino N., Chance B. // Biochem. J. 1977. V. 162. P. 509.
174. Rabinowitch H. D., Fridovich I. // Photochem. Photobiol. 1983. V. 37. P. 679.
175. Козлов Ю. П. // Биоантиоксиданты. М.: Наука, 1975. С. 5.
176. Tyler D. D. // Biochem. J. 1975. V. 147. P. 493.
177. Ларский П. П., Глейberman С. Е., Панкратова Г. Г. и др. // Гигиена и санитария. 1983. С. 28.
178. Пак З. П., Лобачева Г. В. // Химия и технология воды. 1986. Т. 8. С. 59.
179. Schonich J. // Mut. Res. 1967. V. 4. P. 385.
180. Hersey S. Y. // Biochem. Biophys. acta. 1974. V. 344. P. 157.
181. Лазович В. В., Цырлов И. Б. Структурные аспекты биохимии монооксигеназ. Новосибирск: Наука, 1978.
182. Миронова Г. Д., Кондрашова М. Н., Косия Т. А. // Митохондрии. М.: Наука, 1969. С. 54.
183. Boveris A., Chance B. // Experientia. 1977. V. 33. P. 1306.
184. Zummerman R., Flohe L., Udser U. et al. // FEBS Lett. 1973. V. 29. P. 117.
185. Nechelets T. F. // Glutathione/Eds L. Flone et al. Stuttgart: Thilme, 1974. P. 173.
186. Захарова Т. К. Дис. ... канд. биол. наук. Красноярск: Краснояр. пед. ин-т, 1972.
187. Halliwell B. // FEBS Lett. 1978. V. 92. P. 321.
188. Legge R. L., Thompson J. E., Baker J. E. // Plant Cell Physiol. 1982. V. 23. P. 171.
189. Abeliovich A. // Verh. Int. Verein. Limnol. 1969. V. 17. P. 594.
190. Abeliovich A., Shilo M. // J. Bacteriology. 1972. V. 111. P. 682.
191. Kulntzel L. E. // J. Water. Pollut. Contr. Fed. 1969. V. 41. P. 1737.
192. Oshino N., Jamieson D., Chance B. // Biochem. J. 1975. V. 146. P. 53.
193. Работнова И. Л. Роль физико-химических условий (pH и H₂) в жизнедеятельности микроорганизмов. М., 1957.
194. Балмуханов Б. С., Замула С. В., Агфуллаханов Ф. И. // Биохимия. 1978. Т. 45. С. 945.
195. Скадовский С. Н. // Журн. эксперим. биол. 1925. Т. 1. С. 15.
196. Телитченко М. М. // Экологическая химия водной среды. Материалы I Всесоюз. шк. Кишинев, 1985/Под ред. Ю. И. Скурлатова. М.: ЦМН ГКНТ, 1988. С. 166.
197. Одум Ю. Основы экологии. М.: Наука, 1980.
198. Fogg G. E. // Bot. Mar. 1983. V. 26. P. 3.
199. Sharp J. H. // Heterotrophic Activity in the Sea/Eds J. E. Hobbie. P. J. IeB Williams. N. Y.: Plenum Press, 1984. P. 101.
200. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеониздат, 1986.
201. Hering J. G., Morel F. M. M. // Aquatic Chemical Kinetics/Ed. W. Stumm. N. Y.: John Wiley and Sons, 1990. P. 145.
202. Zigg L. // Aquatic Surface Chemistry/Ed. W. Stumm. N. Y.: John Wiley and Sons. 1987. P. 319.
203. Kerry A., Laudenback D. E., Trick C. G. // J. Phycol. 1988. V. 24. P. 566.
204. Burdige D. J., Nealson K. H. // Geomicrobial. J. 1986. V. 4. P. 361.
205. Reuter J. G. // Limnol. Oceanogr. 1983. V. 28. P. 743.
206. Ivankina N. G., Novak V. A. // Physiol. Plant. 1988. V. 73. P. 161.
207. Peschek G. A., Kury M. A., Erber W. W. A. // Ibid. 1988. V. 73. P. 175.
208. Jones G. J., Palenik B. P., Morel F. M. M. // J. Phycol. 1987. V. 23. P. 237.
209. Jones G. J., Morel F. M. M. // Plant Physiol. 1988. V. 87. P. 143.
210. Crane F. L., Low H., Clark M. G. // The Enzymes of Biological Membranes/Ed. A. N Maronosi. 1985. V. 4. P. 465.
211. Crane F. L., Sun I. L., Clark M. G. et al. // Biochem. Biophys. acta. 1985. V. 861. P. 233.
212. Bienfait H. F. // J. Bioenerg. Biomem. 1985. V. 17. P. 73.
213. Tipton C. L., Thowson J. // Plant Physiol. 1985. V. 79. P. 432.
214. Cakmak I., Van De Wetering D. A. M., Marschner H., Bienfait H. F. // Ibid. 1987. V. 85. P. 310.
215. Anderson M. A., Morel F. M. M. // Limnol. Oceanogr. 1981. V. 27. P. 798.

216. Anderson M. A., Morel F. M. M. // *Mar. Biol. Lett.* 1980. V. 1. P. 263.
217. Allnutt F. C. T., Bonner W. D. // *Plant. Physiol.* 1987. V. 85. P. 746.
218. Richardson L. L., Aguilar C., Neilson K. H. // *Limnol. Oceanogr.* 1988. V. 33. P. 352.
219. Emerson S. S., Kalthorn S., Jacobs L. et al. // *Geochim. Cosmochim. acta.* 1982. V. 46. P. 1073.
220. Sunda W. G., Huntsman S. A. // *Limnol. Oceanogr.* 1987. V. 32. P. 552.
221. Sunda W. G., Huntsman S. A. // *Deep-Sea. Res.* 1988. V. 35. P. 1297.
222. Sunda W. G., Huntsman S. A., Harvey G. R. // *Nature.* 1983. V. 301. P. 234.
223. Sunda W. G., Huntsman S. A. // *Effects of Solar Ultraviolet Radiation on Biogeochemical Dynamics in Aquatic Environment*/Eds N. V. Blough, R. G. Zepp. Woods Hole: Oceanographic Inst., 1990. P. 104.
224. Sunda W. G., Huntsman S. A. // *EOS.* 1983. V. 64. P. 1029.
225. Waite T. D., Morel F. M. M. // *Env. Sci. Technol.* 1984. V. 18. P. 860.
226. Зальцбергс Б. // Экологическая химия водной среды. Материалы III Международной школы. Алма-Ата. 1990. М.: ИХФ АН СССР. 1991. В печати.
227. Cooper W. J., Lean D. R. S. // *Env. Sci. Technol.* 1991. In press.
228. Cooper W. J., Lean D. R. S., Carey J. M. // *Can. J. Fish. Aquatic. Sci.* 1989. V. 46. P. 1.
229. Petasne R. G., Zika R. G. // *Limnol. Oceanogr.* In press.
230. Cooper W. J., Zepp R. G. // *Env. Sci. Technol.* In press.
231. Пурмаль А. П. Дис. ... док. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1971.
232. Зигг Л. // Экологическая химия водной среды. Материалы I Всесоюз. шк. Кн-шнев, 1985/Под ред. Ю. И. Скурлатова. М.: ЦМП ГИИТ, 1988. С. 54.
233. Zigg L. // *Aquatic Surface Chemistry*/Ed. W. Stumm. N. Y.: John Wiley and Sons, 1987. P. 349.
234. Пурмаль А. П., Скурлатов Ю. И. // *Природа.* 1984. № 10. С. 94.
235. Эрнестова Л. С., Скурлатов Ю. И., Фурсина Л. А. // *Журн. физ. химии.* 1984. Т. 58. С. 914.
236. Эрнестова Л. С., Скурлатов Ю. И. // Там же. 1984. С. 739.
237. Skurlatov Yu. I. // *Int. J. Chem. Kinet.* 1980. V. 12. P. 347.
238. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г., Батыр Д. Г., Травин С. О. // *Координационная химия.* 1989. Т. 15. С. 291.
239. Штамм Е. В., Пурмаль А. П., Скурлатов Ю. И. // *Журн. физ. химии.* 1977. Т. 51. С. 3136.
240. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г., Эрнестова Л. С. // *Изв. АН МССР. Сер. биол.-хим. наук.* 1983. № 5. С. 3.
241. Zepp R. G., Hoigné J., Bader H. // *Env. Sci. Technol.* 1987. V. 21. P. 443.
242. Haag W. R., Hoigné J. // *Chemosphere.* 1985. V. 14. P. 1659.
243. Добрынин В. И., Скурлатов Ю. И., Буднев Н. М. // *Хим. физика.* 1990. Т. 9. С. 212.
244. Anbar M. // *Science.* 1968. V. 161. P. 1343.
245. Sehgal C., Sutherland R. G., Verrall R. E. // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. P. 388.
246. Домрачев Г. А., Селивановский Д. А. Роль звука и жидкой воды как динамически нестабильной полимерной системы в небиогенном происхождении кислорода и возникновении жизни на Земле. Горький. Ин-т металлоорганич. химии АН СССР, 1990. Препринт.
247. Hoigné J., Bader H. // *Wat. Res.* 1976. V. 10. P. 377.
248. Hoigné J. // *Process Technologies for Water Treatment*/Ed. S. Stucki. N.-Y.: Plenum Publish., 1988. P. 121.
249. Zafiriou O. C. // *Chemical Oceanography*. 2-nd ed./Eds J. P. Riley, R. Chester. L.: Acad. Press, 1983. P. 339.
250. Zafiriou O. C. // *Photochemistry of Natural Waters*. Extended abstr. NATO-ARI Workshop. Woods Holl, Massachusetts, 1983. P. 24.
251. Hoigné J., Bader H. // *Ozone Sci. Eng.* 1979. V. 1. P. 357.
252. Staehelin J., Bühler R. E., Hoigné J. // *Gas-liquid Chemistry of Natural Waters*/Ed. L. Newman. Upton, Long Island, N. Y.: Brookhaven National Laboratory, 1984. V. 2. P. 43-1.
253. Hoigné J. // *Ibid.* V. 1. P. 13-1.
254. Hoigné J. // *Photochemistry of Natural Waters*. Extended abstr. Nato-ARI Workshop. Woods Holl, Massachusetts, 1983. P. 10.
255. Blough N. V., Zafiriou O. C. // *Inrg. Chem.* 1985. V. 24. P. 3502.
256. Blough N. V. // *Env. Sci. Technol.* 1988. V. 22. P. 77.
257. Blough N. V., Simpson D. J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 1915.
258. Kieber D. J., Blough N. V. // *Free Radical Res. Commun.* 1991. In press.
259. Kieber D., Blough N. V. // *Anal. Chem.* 1991. In press.
260. Samuni A., Krishna C. M., Reisz P. et al. // *Free Radical Biology and Medicine.* 1989. V. 6. P. 141.
261. Samuni A., Samuni A., Swartz H. M. // *Ibid.* 1989. V. 6. P. 179.
262. Zafiriou O. C., Blough N. V., Micinski E. et al. // *Mar. Chem.* 1991. In press.

263. Hoighe J., Faust B. C., Haag W. R., Zepp R. G. // Influence of Aquatic Humic Substances on Fate and Treatment of Pollutants/Eds I. H. Suffet, P. Mac Carthy. ACS. Adv. Chem. Series. Washington: Amer. Chem. Soc., 1989. P. 363.
264. Пикаев А. К., Кабакчи С. А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. М.: Энергоиздат, 1982.
265. Шпотова Т. В. Дис. ... канд. хим. наук. Кишинев: Кишинев. ун-т, 1985.
266. Bielski H. J., Allen A. O. // J. Phys. Chem. 1977. V. 91. P. 1048.
267. Bielski H. J., Cabelli D. E., Arudi R. L., Ross A. B. // J. Phys. Chem. Ref. Data 1985. V. 14. P. 1041.
268. Шгамм Е. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1974.
269. Семеняк Л. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1990.
270. Jüttner F. // Wat. Sci. Tech. 1988. V. 20. № 8/9. P. 107.
271. Henatsch J. J., Jüttner F. // J. Chromatogr. 1988. V. 445. P. 97.
272. Hofbauer B., Jüttner F. // FEMS Microbiology Ecology. 1988. V. 53. P. 113.
273. Базилян Г. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1987.
274. Скурлатов Ю. И. // Экологическая химия водной среды. Материалы I Всесоюз. шк. Кишинев, 1985 / Под ред. Ю. И. Скурлатова. М.: ЦМП ГКНТ, 1988. С. 230.
275. Верещагин Г. В. Дис. ... канд. биол. наук. М.: МГУ, 1988.
276. Lume-Pereira C., Baral S., Henglein A., Janata E. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5772.
277. Baral S., Lume-Pereira C., Janata E., Henglein A. // Ibid. 1985. V. 89. P. 5779; 1986. V. 90. P. 6025.
278. Кузьменко М. И. Миксотрофизм синезеленых водорослей и его экологическое значение. Киев: Наук. думка, 1981.
279. Cox R. M., Fay P., Fogg G. E. // Biochim. Biophys. acta. 1964. V. 88. P. 208.
280. Горюнова С. В., Демина Н. С. Водоросли – продуценты токсических веществ. Киев: Наук. думка, 1974.
281. Сиренко Л. А., Гавриленко М. Я. Цветение воды и эвтрофирование. Киев: Наук. думка, 1978.
282. Carmichael W. W., Jones C. L. A., Mahmood N. A., Theiss W. C. // CRC Critical Reviews in Environmental Control, CRC Press. Inc. 1985. V. 15. P. 275.
283. The Water Environment; Algae Toxines and Health. V. 20 / Ed. W. W. Carmichael. Env. Sci. Res. Ser. N. Y.: Plenum Press, 1981. P. 491.
284. Телитченко М. М., Гусев М. В. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. С. 1424.
285. Влияние синезеленых водорослей на обмен веществ у рыб / Под ред. А. Я. Мажаревской. Киев: Наук. думка, 1973.
286. Кирпенко Ю. А., Сиренко Л. А., Орловский В. М., Лукина Л. Ф. // Токсины синезеленых водорослей и организм животного. Киев: Наук. думка, 1977. С. 19.
287. Пурмаль А. П. // Химия и жизнь. 1973. № 9. С. 11.
288. Орлов А. И. Химия почв. М.: Агропромиздат, 1983.
289. Селюков А. В., Тринко А. И. // Экологическая химия водной среды. Материалы II Всесоюз. шк. Брест, 1988 / Под ред. Ю. И. Скурлатова. М.: ИХФ АН СССР, 1988. С. 318.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР,
Москва