

УДК 504.064.4:622.34

О.К. ТЯПКИН, д-р геол. наук, заместитель директора по научной работе Института проблем природопользования и экологии НАН Украины, г. Днепропетровск, Украина

И.Н. ПОДРЕЗЕНКО, канд. геол.-мин. наук, старший научный сотрудник отдела антропогенных изменений геологической среды Института проблем природопользования и экологии НАН Украины, г. Днепропетровск, Украина

Н.С. ОСТАПЕНКО, канд. хим. наук, старший научный сотрудник отдела антропогенных изменений геологической среды Института проблем природопользования и экологии НАН Украины, г. Днепропетровск, Украина

С.В. КРЮЧКОВА, ведущий инженер отдела антропогенных изменений геологической среды Института проблем природопользования и экологии НАН Украины, г. Днепропетровск, Украина

В.А. КИРИЧЕНКО, главный геолог отдела антропогенных изменений геологической среды Института проблем природопользования и экологии НАН Украины, г. Днепропетровск, Украина

К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ НЕГАТИВНЫХ ПОСЛЕДСТВИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЙ ДЛЯ ГИДРОСФЕРЫ*

Проанализировано на результатах круглогодичных мониторинговых исследований изменения содержания фосфора и азота в поверхностной гидросфере. Показано, что основным источником накопления фосфора в природных водах в вегетативный период можно считать внесение фосфорных удобрений в грунт. Исследованы изменения содержания фосфора в организме гидробионтов и его метаболическая роль. Объяснена массовая гибель рыбы в малых реках избыточным внесением фосфорных удобрений под сельскохозяйственные культуры.

Ключевые слова: поверхностная гидросфера, массовая гибель рыбы, фосфорные удобрения.

Введение

По объемам водопользования крупнейшими потребителями в Украине являются сельское хозяйство и промышленность, на долю которых приходится соответственно 40 % и 45 % общего водопотребления. Почти половина забранной воды возвращается в реки и водоемы в виде сточных и дренажных вод. Только в 2009 г. в поверхностные водные объекты было сброшено 1766 млн м³ загрязненных обратных вод, из которых больше 15 % сброшено без очистки, остальные – очищенные недостаточно [1].

Анализ многолетних наблюдений показал, что наиболее распространенными загрязняющими веществами поверхностных вод бассейна р. Днепр являются нитриты, азот аммонийный, биогенные и органические

вещества, тяжелые металлы, нефтепродукты и фенолы. Концентрация их свидетельствует о нарушении качественных нормативов воды, принятых для промышленно-хозяйственных комплексов, рыбохозяйственных водоемов, а также для хозяйственно-бытовых целей. По уровню химического и бактериального загрязнения вода многих рек бассейна р. Днепр классифицируется как загрязненная и грязная. При этом необходимо учитывать довольно условные отличия в понятиях «чистая» или «загрязненная» вода, что зависит от видов водопользования и соответствующих действующих нормативов качества воды. Под сущностью термина «загрязненная вода» следует понимать ухудшение ее качества в результате действия

© Тяпкин О.К., Подрезенко И.Н., Остапенко Н.С., Крючкова С.В., Кириченко В.А., 2015

* Статья публикуется в порядке обсуждения.

антропогенных факторов, в связи с чем вода становится малопригодной или непригодной, даже для одного вида водопользования.

Основными причинами химического загрязнения воды в р. Днепр являются: сбрасывание неочищенных стоков предприятиями, объем которых достигает ~273 млн м³/год, поверхностный сток (дождевые и талые воды) с территорий промышленной и жилой зон, составляющий приблизительно ~3,2 млн м³/год, а также разгрузка в реку загрязненных подземных вод (в том

числе в результате чрезмерного внесения удобрений, со временем попадающих в подземные воды вместе с инфильтрацией атмосферных осадков).

В связи с этим крайне актуальными являются исследования и оценка отдельных составляющих негативного антропогенного влияния (в т.ч. интенсивного сельского хозяйства) на поверхностную гидросферу, особенно в бассейнах основных рек Украины.

Организация мониторинговых исследований поверхностной гидросферы и предварительный анализ результатов

В основу проведенных исследований положены результаты мониторинга гидросферы Днепровского водохранилища, в котором аккумулируются промышленные и хозяйственно-бытовые стоки города Днепропетровска [2] и прилегающих сельскохозяйственных территорий. Отбор проб и химический анализ воды производился дважды в месяц в течение года с 12.03.2013 г. по 12.03.2014 г.

Фосфор, также как и азот, относится к биогенным веществам в природных водах. Ранее было установлено, что азотные удоб-

рения вымываются в коллекторные и грунтовые воды в довольно ощутимых количествах. Наибольшее содержание азота наблюдается в вегетативный период – июнь – сентябрь, т.е. в период интенсивного внесения азотистых удобрений [3].

Аналогичная картина наблюдается и по распределению содержания фосфора в природных водах (рисунок 1). Зафиксированный первый пик роста концентрации общего фосфора общеизвестен и связан с весенним половодьем, когда фосфаты смываются с водосборной площади.

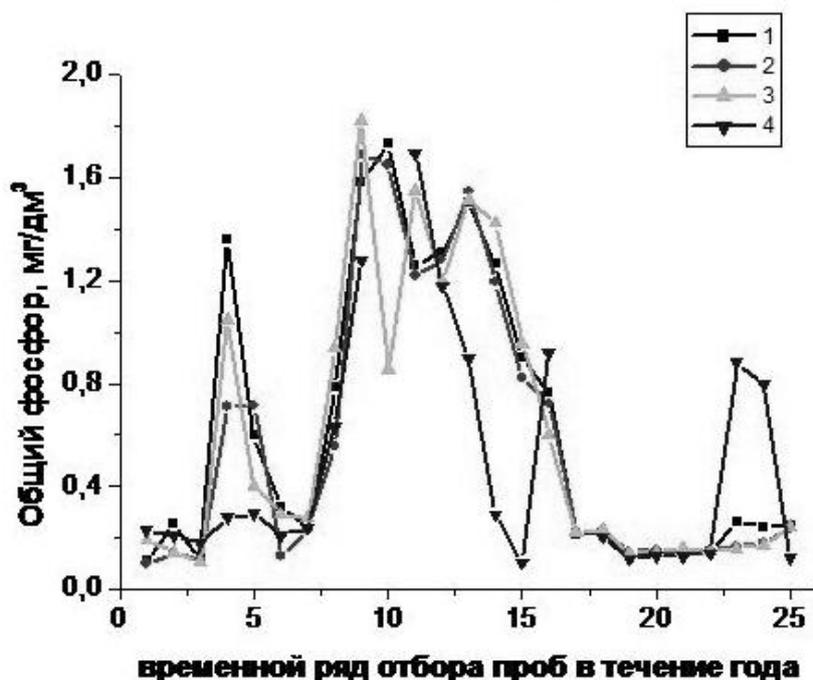


Рисунок 1 – Динамика изменения содержания общего фосфора в воде: 1, 2, 3, 4 – места отбора проб, соответственно в районах: Кайдакского моста, Монастырского острова, Южного моста и устья р. Самара (г. Днепропетровск).

В период с июля по сентябрь включительно довольно показательно выделяется второй пик значений содержания общего фосфора с существенным превышением предельно допустимой концентрации (ПДК). Содержание общего фосфора во всех отобранных пробах воды (р. Днепр, р. Самара) находится в этот период в пределах 1,184-1,805 мг/дм³ (ПДК ≤ 1,030) [4].

Считается, что с интенсивной вегетацией водной флоры в летний период связано уменьшение содержания общего фосфора в воде, а с похолоданием и с уменьшением светового дня в осенний период – её отмирание, сопровождающееся увеличением содержания фосфора в 5-10 раз [3,5]. Подтверждением этого отмирания водной флоры в сентябре служит зафиксированное по отобраным пробам воды резкое увеличение содержания карбонатов кальция в реках Днепр и Самара и уменьшение органической

составляющей в воде. Тем не менее, не найдено подтверждения тому, что содержание фосфора в летний период в воде уменьшилось. Т.е. это является дополнительным доказательством того, что повышенное содержание фосфора в летний период связано с его поступлением с полей (во время внесения фосфорных удобрений) через водные коллекторы в реки Днепр и Самара. Повышенное содержание общего фосфора в вегетативный период как в р. Днепр, так и в р. Самара, свидетельствует о том, что его поступление в природные воды имеет тот же механизм, что и поступление азота (т.е. связано с внесением удобрений, содержащих фосфор, в почву и последующей его миграцией через коллекторные воды в реки). Таким образом, главным источником накопления фосфора в природных водах в вегетативный период можно считать внесение фосфорных удобрений в грунт.

Характеристика наиболее распространенных удобрений

Комплексные удобрения содержат обычно 2-3 химических элемента, питательных для растений. Наиболее распространенные

азотно-фосфорные, азотно-фосфорно-калийные удобрения (таблица 1) и органические удобрения (таблица 2).

Таблица 1. Характеристика основных комплексных удобрений.

Удобрение	Соотношение N:P ₂ O ₅ :K ₂ O	Содержание, %			Гигроскопичность, %
		N +P ₂ O ₅ +K ₂ O	Водорастворимость P ₂ O ₅	Влаги в готовой продукции	
Аммофос	1:4:0	62-64	90	0,5	65
Диаммофос	1:2,5:0	64-66	90	0,6	72
Нитроаммофос	1:1:0	46-48	95	0,9	54
Нитроаммофоска	1:1:1	51-53	95	0,9	54
Нитрофос	1,4:1:0	40-42	45	0,9	-
Нитрофоска	1:1:1	32-34	55	1,1	59
Азофоска	1:1:1	48-50	85	-	-
Смешанные и сложно-смешанные	0:1:1	26-28	80	0,9	-
	1:1:1	30-33	80	1,0	-
	1:1,5:1	25-28	80	1,0	-

Наиболее легко поглощаются растениями водорастворимые или быстро действующие удобрения (почти все азотные, калийные и ряд фосфорных), однако часть их безвозвратно теряется вследствие вымывания из грунта дождями или при поливе водой [6]. Характерная особенность комплексных удобрений – высокое содержание питательных элементов. Удобрения не слёживаются

при транспортировке или загрузке в емкость, хорошо рассеиваются при внесении в грунт машинами, применяются под все виды сельскохозяйственных культур.

Органические удобрения содержат питательные для растений химические макро- и микроэлементы, преимущественно в виде органических соединений растительного или животного происхождения.

Таблица 2. Характеристика основных органических удобрений

№ п/п	Удобрение	Содержание, %			Примечания
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	
1	Торф	1,6-1,8	0,05-0,4	0,15-0,2	Для приготовления компостов
2	Компосты	2,3	0,79	1,14	№ 1+3 или 4; 1+5
3	Подстилочный гной	0,5	0,25	0,6	Смесь жидких и твердых животных выделений
4	Полужидкий гной	0,45	0,25	0,37	
5	Птичье гуано	0,5-1,8	0,5-1,8	0,6-1,0	Смешивают с № 1
6	Люпин	0,45	0,12	0,17	Зеленые удобрения (сидераты)
7	Солома	содержит (%): 35-35 клетчатки и других сложных углеводов, 2-6 белков, 1-2 жиров			
8	Осадок сточных вод	1,6	0,6	0,2	+ < 40 органические соединения
9	Промышленные отходы	0,7-9,2	0,2-18,0	0, 4-1,0	Специальная подготовка
10	Бытовые отходы	0,3-0,5	0,3-0,5	0, 4-2,7	
11	Сапропель (ил)	0,6-3,4	0,15-0,19	0,1-0,2	Донные отложения

Фосфор и калий в органических удобрениях легкодоступны для растений; азот в первый год использования усваивается только на 20-30 %, остальное количество действует на протяжении 2-3 лет. Твердую часть жидкой фракции безподстилочного гноя применяют для получения компостов (например, с фосфоритной мукой). Разновидность органических удобрений – органо-минеральные удобрения. Они состоят из органических веществ и связанных с ними (адсорбционно или химически) минеральных соединений; получают их обработкой гуминовых кислот или материалов их вмещающих (торф, бурый уголь, сланец, перегной) аммиаком, аммиачными растворами фосфатов, фосфорной кислотой, калийными солями.

Как регулятор роста зерновых и зернобобовых растений в сельском хозяйстве применяют оксиэтилодендифосфоновую кислоту, содержащую в себе фосфор. Доза внесения органических удобрений в последние десятилетия имеет тенденцию к уменьшению: от 8,6 (в 1990 г.) до 0,6 т на 1 га (в 2009 г.) [2,3].

Минеральные удобрения вносят в грунт перед посевом (основное удобрение, 70-80 %), в ходе посева (припосевное удобрение), и в период роста растений (подкормка) (таблица 3). Усвоение растениями минеральных удобрений в значительной степени зависит от их растворимости в грунтовой среде.

Таблица 3. Дозы внесения минеральных удобрений.

Удобрения	Средние дозы, кг/га		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Основное	60-120	30-90	40-120
Припосевное	10-15	10-20	10-15
Подкормка	15-30	20-30	20-40

Учитывая хорошую растворимость фосфорных удобрений и большие объемы их внесения под разные сельскохозяйственные культуры, было доказано, что фосфорные удобрения, как и азотные, вымываются в коллекторные и грунтовые воды, попадая потом в водотоки в значительных количе-

ствах. Подтверждением этого является и то, что наибольшее содержание азота и фосфора наблюдается в вегетативный период – июнь-сентябрь, т.е. в период интенсивного внесения удобрений. Азотные соединения могут накапливаться только в подземных водах. В поверхностных водах азот в значительных

количествах утилизируется водной растительностью. Фосфорные соединения, в от-

личие от азотных, могут накапливаться в поверхностных водах.

Повышение концентрации фосфора в поверхностных водах

Раньше считалось, что основным природным источником неорганического фосфора являются апатиты и фосфаты, содержащиеся в породах. Обмен фосфора между неорганическими формами, с одной стороны, и живыми организмами, с другой, является основным фактором, определяющим его концентрации [6, 7]. Нами показано, что определяющим фактором концентрации фосфора в реках является его миграция с полей, где применяются удобрения, содержащие фосфор в значительных количествах. Об этом свидетельствует и вынос реками большого количества фосфора у моря. По результатам исследований Black Sea Ecology Program (BSEP) установлено, что 58 % всего азота и 66 % фосфора попа-

дает в растворенном виде в Черное море из бассейна реки Дунай. Так, если в 50-х гг. XX ст. Дунай выносил в Черное море около 100 тыс. т азота и 15 тыс. т фосфора за год, то уже через 30 лет эти объемы увеличились: азота – до 250 тыс. т, а фосфора – больше 40 тыс. т ежегодно. В последующие годы, с 80-х до 90-х гг. объемы выноса азота в Черное море возросли более, чем в 2,5 раза, а фосфора – в 3-4 раза. Также установлено межгосударственное распределение выноса фосфора и азота реками Черноморского бассейна (таблица 4) [7]. Увеличение выноса в Черное море биогенных и токсичных веществ влияет отрицательно не только на качество воды, но и на жизнедеятельность гидробионтов.

Таблица 4. Распределение выноса питательных элементов реками стран Черноморского бассейна в начале XXI ст. (в % к общему объему)

Страна	Фосфор	Азот
Болгария	5	12
Грузия	1	1
Россия	7	5
Румыния	30	28
Турция	17	13
Украина	10	10
Другие	30	31

Создание каскада водохранилищ и связанные с этим факторы привели к последовательному увеличению в каскадах биопродукционных элементов (N, P, Si), увеличению теплоспасов в водной массе по сравнению с природной рекой, увеличению минеральных и биологических взвешенных

частиц (живых организмов, планктона, их агрегаций, экскрементов и др.). Постепенно аккумулируются, перезахороняются и включаются в биотический оборот токсические элементы, не присущие природному химическому режиму реки.

Исследование изменений содержания фосфора в организме гидробионтов и его метаболической роли

О концентрации фосфора в организме гидробионтов свидетельствуют следующие данные. В сухой массе морского планктона содержится около 0,42 % фосфора, в бактериях – 3,0 %, в бурых водорослях – 2,8 %, а в высших растениях – 2,3 %. У пресноводных сине-зеленых водорослей родов *Microcystis* и *Anabaena* общее содержание

фосфора оценивается соответственно в 0,52 и 0,53 %, у зеленых водорослей рода *Cladophora* этот показатель составляет 1,4 %, а у урути – 0,52 % в расчете на сухую массу. Водоросли не только утилизируют фосфор из воды, но и выделяют его в процессе жизнедеятельности или после отмирания. На разных стадиях их массового раз-

вития концентрация фосфора в воде может существенно меняться. Так, при интенсивной вегетации фитопланктона в летние месяцы она снижается в поверхностном слое воды водохранилищ до $0,03 \text{ мг/дм}^3$. При осеннем похолодании и ослаблении фотосинтеза (сокращении продолжительности светового дня) содержание фосфора в воде возрастает до $0,055 \text{ мг/дм}^3$. В местах сосредоточения биомассы, за счет отмирания сине-зеленых водорослей, в осенний период уровень минерального фосфора может повышаться в 5-10 раз. При этом концентрация органического фосфора увеличивается в зоне «цветения» воды до $4,8 \text{ мг/дм}^3$, а в отдельных случаях – и до $8,0 \text{ мг/дм}^3$ [3]. Как уже отмечалось выше, увеличение содержания фосфора в воде в осенний период не наблюдается (рисунок 1).

Организм водных животных содержит значительно больше фосфора, чем растения. У большинства планктонных ветвистоусых этот показатель колеблется в пределах 1,02-1,60 %. У рыб (карап) при пребывании в воде с концентрацией фосфора $0,3 \text{ мг/дм}^3$ суммарное количество неорганического и органического фосфора составляет в жабрах 3,36 %, в гепатопанкреасе – 0,86 % и в почках – 1,61 % в расчете на сухую массу тканей. Фосфор, как и кальций, необходим для нормального роста и развития рыб. Потребности в фосфоре обеспечиваются поступлением в организм рыб не менее 0,6-0,7 % их общего рациона. Значительное количество фосфора пресноводные рыбы получают непосредственно из воды через железистый аппарат жабр. Однако протекание физиолого-биохимических процессов в организме зависит не только от содержания в пище фосфора, но и от его соотношения с кальцием. У пресноводных рыб оптимальное соотношение кальция и фосфора в пищевом рационе равно 2:1, а у морских – 1:2. Рыбы утилизируют кальций не только из пищи, но и непосредственно из воды. У молодняка карпа 68-88 % кальция проникает в организм через жабры и лишь 12-36 % – через кожу. У зеркальных карпов, тело которых не покрыто чешуей, через кожу проникает 31 % кальция, а через жабры – 69 %, тогда как у рыб, имеющих чешую, соответственно около 12 и 88 %. У форели через железистый аппарат жабр и кожные покровы в организм поступает

75 % кальция из воды и 25 % – с пищей. Отмеченные особенности поступления кальция в организм рыб играют важную роль в регуляции их физиолого-биохимических процессов. В отличие от наземных животных, у рыб абсорбированный железистыми клетками жабр кальций с током крови сразу же разносится по всему организму. В связи с этим гепатопанкреас как внутренний фильтр организма не играет в гомеостазе у рыб такой важной роли, как у теплокровных животных. У рыб более развит механизм тканевого депонирования кальция. При повышении концентрации растворенного в воде кальция от 100 до 200 мг/дм^3 его содержание возрастает от 9,0 до $13,3 \text{ мкг/г}$ белка. С увеличением накопления кальция в митохондриях резко повышается содержание как общего, так и неорганического фосфора. Большая потребность морских рыб в фосфоре связана с необходимостью сбалансированного содержания кальция, поступающего в их организм при заглатывании морской воды. У костистых рыб значительное количество фосфора, поступающего в организм, утилизируется при образовании мышечных и костных тканей. В костях, чешуе и отолитах кальций находится в виде фосфорнокислых и карбонатных соединений, соотношение которых у рыб составляет 11:1. В костном скелете содержится также фосфорнокислая и углекислая соль типа апатита. По сравнению с костной тканью, в которой преобладает кальций, в мягких тканях (мышцы, органы пищеварительной системы и др.) содержится значительно больше фосфора. Количество фосфора, аккумулирующегося в организме рыб, зависит от его концентрации в воде [3]. Так, с ее увеличением от $0,06$ до $0,3 \text{ мг/дм}^3$ уже в течение 72 часов уровень общего фосфора возрастает в гепатопанкреасе от 0,86 до 1,14 %, а в жабрах – от 3,36 до 4,14 % в расчете на сухую массу тканей. Это происходит вследствие утилизации в метаболических реакциях при синтезе нуклеиновых кислот и других кислоторастворимых органических соединений. Как один из основных элементов фосфатной буферной системы, фосфор играет важную роль в механизме поддержания кислотно-щелочного равновесия в крови и других биологических жидкостях организма рыб. При значительном повышении

концентрации диоксида углерода в воде и угрозе развития углекислотной ацидемии (возрастание кислотности биологических жидкостей) существенно увеличивается уровень фосфатов в крови. Благодаря этому обеспечивается поддержание баланса кислых щелочных элементов в крови, а соответственно и кислотно-щелочного равновесия в организме рыб.

Главный катаболический процесс в обмене веществ – биологическое окисление (совокупность реакций окисления, протекающих во всех живых клетках, – дыхание и окислительное фосфорилирование). Интегральной характеристикой биологического окисления служит дыхательный коэффициент, представляющий собой отношение объема выделенного организмом CO_2 к объему поглощенного O_2 . При окислении углеводов объем расходуемого O_2 соответствует объему образующегося CO_2 и поэтому дыхательный коэффициент в этих случаях равен единице. При окислении жиров и белков такое соответствие отсутствует, т.к. кроме окисления углерода до CO_2 часть O_2 расходуется на окисление водорода с образованием воды. Вследствие этого величины дыхательного коэффициента в случае окисления жиров и белков составляют соответственно около 0,7 и 0,8. Подавляющая часть белкового азота при окислении белка в организме млекопитающих переходит в мочевины. Поэтому по дыхательному коэффициенту и данным о количестве выделяемой мочевины у млекопитающих можно определять соотношение участвующих в биологическом окислении углеводов, жиров и белков.

Основным анаболическим процессом, противоположным биологическому окислению, является осуществляемый автотрофами фотосинтез органических соединений из CO_2 и воды. Вместе с тем автотрофы осуществляют частичное окисление продуктов фотосинтеза. Для характеристики их общего обмена веществ также используют дыхательный коэффициент. Последовательности реакций в организме, в которых осуществляется превращение субстратов в конечные продукты обмена веществ, называют путями обмена веществ или метаболическими путями, а вещества, участвующие в этих реакциях – метаболитами. В зависимости от характера превращения субстратов мета-

болические пути подразделяют на анаболические и катаболические. Обратимые участки метаболических путей, состоящие из равновесных реакций и используемые организмами, как для синтеза, так и для расщепления сложных соединений, называют амфиболическими. Подавляющую часть реакций, составляющих метаболические пути, катализируют ферменты. Для своего функционирования многие ферменты нуждаются в низкомолекулярных соединениях, называемых коферментами. Важную роль в катаболизме углеводов играет пентозофосфатный цикл. Ключевые реакции этого пути – окисление глюкозо-6-фосфата до 6-фосфоглюконата и декарбоксилирование последнего с образованием CO_2 , воды и рибулозо-5-фосфата. Благодаря цикличности этого процесса обеспечивается стационарность окисления глюкозы в тканях. Так же, как и в случае гликолиза, равновесные реакции этого пути составляют амфиболический участок, который наряду с реакцией карбоксилирования рибулозо-1,5-дифосфата обеспечивает при фотосинтезе у зеленых растений обратный процесс – биосинтез глюкозы из CO_2 и воды. При этом глюкоза в результате ферментативного превращения в олиго- и полисахариды выводится из сферы обмена веществ в виде крахмала, целлюлозы и др. С реакциями пентозофосфатного цикла связан метаболизм входящих в состав нуклеиновых кислот пентоз, а также биосинтез углеводных предшественников биополимера лигнина и ароматических аминокислот.

Рассмотрим более подробно указанный цикл. Этот цикл осуществляется в цитозоле (жидкой фазе) клеток животных, растений (особенно в темноте) и микроорганизмов. Первая (окислительная) стадия пентозофосфатного цикла осуществляется с образованием восстановленного никотинаададениндинуклеотидфосфата (НАДФН) (осуществляет восстановление субстратов в организме) и рибулозо-5-фосфата, который затем превращается в рибозо-5-фосфат (все сахара находятся в D-форме), входящий в состав молекул ряда важнейших природных соединений (нуклеиновых кислот, нуклеотидов и др.). На неокислительной стадии пентозофосфатного цикла (остальные реакции) в результате взаимопревращения саха-

ров образуются промежуточные продукты гликолиза (фруктозо-6-фосфат, глицеральдегид-3-фосфат) и таким образом осуществляется обратимая связь пентозофосфатного цикла с гликолитическим путем метаболизма глюкозы.

В отличие от других основных путей метаболизма углеводов (гликолиза, цикла трикарбоновых кислот) функционирование пентозофосфатного цикла нельзя представить в виде линейной последовательности реакций, приводящей непосредственно от молекулы глюкозо-6-фосфата к молекулам CO_2 . Пентозофосфатный цикл характеризуется возможностью многообразных взаимопревращений его метаболитов, происходящих по нескольким альтернативным путям.

Важная особенность пентозофосфатного цикла (в сравнении с другими путями метаболизма углеводов) – его гибкость. Если потребность в рибозо-5-фосфате значительно превышает потребность в НАДФН, то большая часть глюкозо-6-фосфата по гликолитическому пути превращается в глицеральдегид-3-фосфат, молекула которого, вступая в реакции с молекулами фруктозо-6-фосфата, превращается в молекулы рибозо-5-фосфата. В случаях, когда потребность в НАДФН и рибозо-5-фосфате сбалансирована, преобладающими становятся реакции окислительной стадии пентозофосфатного цикла. Если потребность в НАДФН значительно превышает потребность в рибозо-5-фосфате, происходит полное окисление глюкозо-6-фосфата до CO_2 , включающее окислительную стадию пентозофосфатного цикла и ресинтез глюкозо-6-фосфата из фруктозо-6-фосфата по пути глюконеогенеза. В условиях, когда потребность в НАДФН значительно превышает потребность в рибозо-5-фосфате, возможна реализация другого механизма, в соответствии с которым образующийся рибозо-5-фосфат превращается не в глюкозо-6-фосфат, а в пировиноградную кислоту (пируват) в результате гликолиза фруктозо-6-фосфата и глицеральдегид-3-фосфата. При этом образуются НАДФН, НАДН (восстановленная форма никотинамидадениндинуклеотида) и АТФ. Образующаяся пировиноградная кислота может далее претерпевать превращение в цикле трикарбоновых кислот (при этом образуется АТФ) в других реакциях в обмене

веществ. Регуляция направленности реакций в пентозофосфатном цикле осуществляется главным образом ферментами, участвующими в этом цикле: избыток того или иного субстрата подавляет активность фермента, катализирующего его синтез, или активирует фермент, катализирующий его трансформацию в другое соединение.

Относительные количества глюкозы, превращающиеся через пентозофосфатный цикл, неодинаковы в разных тканях. В мышцах скорость пентозофосфатного цикла очень низка, а в печени не менее 30 % CO_2 образуется при окислении глюкозы в пентозофосфатном цикле. В других тканях, где активно проходит биосинтез жирных кислот и стероидов (семенниках, жировой ткани, лейкоцитах, коре надпочечников, молочной железе), доля пентозофосфатного цикла в окислительном метаболизме глюкозы также очень значительна.

Интенсивность пентозофосфатного цикла зависит от функционального состояния ткани и от гормонального статуса (например, в печени резко снижается при голодании из-за инактивации дегидрогеназ пентозофосфатного цикла и восстанавливается вскоре после кормления). Скорость пентозофосфатного цикла регулируется в первую очередь концентрацией НАДФН. Обе дегидрогеназы пентозофосфатного цикла чувствительны к изменению величины отношения НАДФ/НАДФН: при его величине 0,02 активность дегидрогеназ в печени максимальна, а при величине 0,01 снижается на 90 %. Интенсивный пентозофосфатный цикл происходит в эритроцитах, что связано с необходимостью НАДФН-зависимого восстановления глутатиона кофактора глутатионредуктазы эритроцитов.

На обмен веществ постоянно оказывают воздействие различные факторы внешней и внутренней среды. Большая часть из них эффективно используется организмами для своего роста и развития. Это происходит благодаря функционированию механизмов регуляции обмена веществ. Наиболее простым из них, способствующим сохранению внутренней среды организма (поддерживанию гомеостаза), является механизм восстановления в химической системе равновесия в соответствии с законом действующих масс. Благодаря этому значения рН в буферных жидкостях организма устойчивы

к случайным воздействиям. Предотвращение накопления в организме невыводимых продуктов обмена веществ также осуществляется благодаря восстановлению равновесия в замыкающих участках циклических путей обмена веществ. Более сложные механизмы регуляции обмена веществ обусловлены прямыми и обратными управляющими связями. Суть их состоит в воздействии метаболитов на интенсивность биохимических процессов, в которых они сами образуются или испытывают превращения. В обмене веществ регуляция активности ферментов часто осуществляется посредством аллостерического взаимодействия ферментов с субстратами или промежуточными продуктами.

Классический пример подобной регуляции с отрицательной обратной связью – подавление изолейцином собственного биосинтеза в результате его аллостерического взаимодействия с ферментом треониндегидратаза, катализирующим начальную реакцию пути биосинтеза изолейцина. Пример положительной прямой связи – стимуляция синтеза фосфоенолпирувата в гликолизе предшествующими метаболитами: фруктозо-1,6-дифосфатом, глюкозо-6-фосфатом и глицеральдегид-3-фосфатом. Управляющие связи такого рода позволяют стабилизировать концентрации метаболитов в неравновесной системе.

Объяснение массовой гибели рыбы в малых реках избыточным фосфорных удобрений под сельскохозяйственные культуры

Основываясь на вышеизложенных представлениях можно объяснить причину массовой гибели рыбы осенью 2013 г. в малых реках (Гнилопять, Самара), впадающих в р. Днепр.

В летний период бурное развитие водной флоры, приведшее к уменьшению

бикарбонатов (рисунок 2), давало возможность рыбе запустить пентозофосфатный цикл для вывода лишнего фосфора из организма, несмотря на содержания фосфора в воде выше нормы в июле и августе 2013 г.

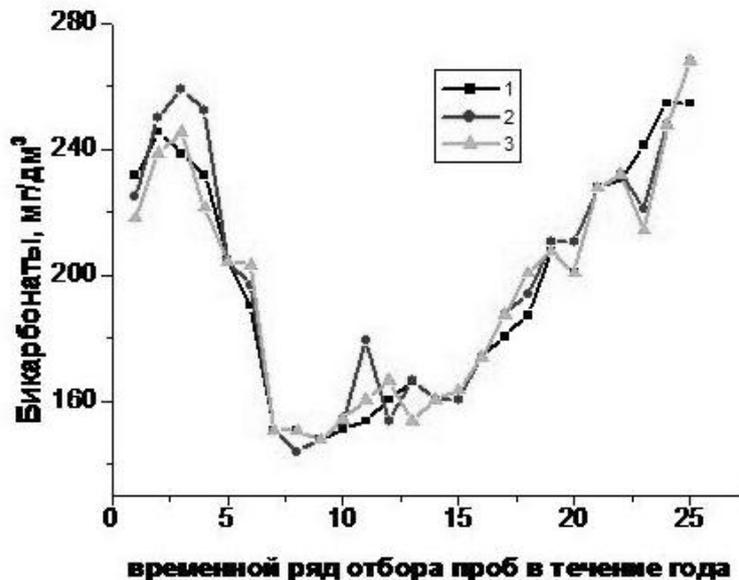


Рисунок 2 – Динамика изменения бикарбонатов в воде:

1, 2, 3 – места отбора проб, соответственно в районах: Кайдакского моста, Монастырского острова, Южного моста (г. Днепропетровск).

Повышение концентрации в осенний период кальция за счет массового отмирания водной растительности, участвующей в выводе фосфора из воды, наряду с повышенной концентрацией фосфора в воде запу-

стила механизм равновесия в соответствии с законом действующих масс. Это привело к резкому возрастанию фосфорорганических соединений в рыбах, с одной стороны связывающих кислород и вызывающих

кислородное голодание путем окисления фосфорилированием, а с другой стороны к повышенному содержанию лизофосфолипидов, вызывающих гемолиз (разрушение) эритроцитов и оказывающих литическое (разрушающее) действие на клеточные мембраны (в высоких концентрациях действуют как детергенты, вызывая солюбилизацию мембранных белков и липидов). В результате появления фосфорорганических соединений и карбаматов, ингибирующих фермент ацетилхолинэстеразу (АХЭ) (соответственно путем фосфорилирования или карбамоилирования), последний теряет способность гидролизовать ацетилхолин – вещество, участвующее в передаче нервного импульса через синапсы, что приводит к остановке сердца у рыб. К этому необходимо добавить, что при повышенном содержании фосфора происходит гибель бактерий, находящихся в воде и рыбах, и накопление повышенного содержания гуанозинтетрафосфата, попадающего в рыбу через воду, а также образующегося непосредственно в рыбе. При этом подавляется синтез рибосомных и тРНК, транскрипция генов, коди-

рующих структуру рибосомных белков и белковых факторов трансляции, транспорт углеводов, синтез липидов и дыхание. Одновременно усиливается транскрипция оперонов, ответственных за биосинтез аминокислот, и ускоряется распад клеточных белков. Совместное воздействие всех перечисленных выше факторов привело к массовой гибели рыбы. Причем надо отметить, что такая рыба как карась, способная выживать в самых неблагоприятных условиях также погибла. Основными факторами, вызвавшими гибель рыб, следует считать внесение избыточного количества фосфорных удобрений под сельскохозяйственные культуры, а также подпор воды в реках Гнилопять и Самара, приведший к уменьшению скорости течения рек и, как следствие, уменьшению выноса фосфора, повышению прогреваемости речных вод (усилению окисляемости фосфорилированием при катаболических процессах в организме рыб), уменьшению содержания кислорода в воде (при более быстром течении содержание кислорода в реках увеличивается).

Выводы

Установлено, что фосфорные удобрения, как и азотные, попадают в поверхностные воды в значительном количестве в виду их хорошей растворимости и повышенного внесения под разные сельскохозяйственные культуры, особенно в вегетативный период – с июня по сентябрь.

Прослежен путь, приведший к массовой гибели рыбы в рр. Гнилопять и Самара: химическая промышленность городских технозосистем → изготовление фосфорных удобрений → агропромышленный комплекс → избыточное внесение фосфорных удобрений под сельскохозяйственные культуры → миграция фосфора через природные коллектора в реку → содержания фосфора, превышающие ПДК в вегетативный период в реках → июль и август – уменьшение карбонатной составляющей и увеличение органической составляющей (факторы, которые предотвратили гибель рыбы в эти месяцы) → первая декада сентября – увеличение карбонатной составляющей и уменьшение органической составляющей (делает невозможным извлечение

«лишнего» фосфора из организма рыб в процессе пентозофосфатного цикла, так как преобладает его вхождение в организм рыб в соответствии с законом действующих масс между водной средой и организмом рыб) → повышенная минерализация рр. Гнилопять и Самара по сравнению с р. Днепр (усиливающая механизм переноса фосфора в организм рыбы в соответствии с законом действующих масс) → подпор воды рр. Гнилопять и Самара водохранилищами (уменьшение выноса фосфора, повышение температуры речных вод, уменьшение содержания кислорода в воде) → возрастание фосфорорганических соединений в рыбах в первой декаде сентября → кислородное голодание путем интенсивного окисления фосфорилированием, при кажущейся его достаточности в воде → образование фермента ацетилхолинэстеразы, не дающего возможность гидролизовать ацетилхолин – вещество, участвующее в передаче нервного импульса через синапсы, что приводит к остановке сердца у рыб → попадание в органы рыбы гуанозинтетра-

фосфата (подавляється синтез рибосомних і тРНК, транскрипція генів, кодируючих структуру рибосомних білків і білкових факторів трансляції, транспорт вуглеводів, синтез ліпідів і дихання) → масова гибель риби осінню в рр. Гнилопять і Самара.

Основними факторами предотвращения гибели рыб под действием фосфора являются нормированное внесение удобрений в почву и приведение поверхностных гидросистем к природному состоянию.

Перечень ссылок

1. Статистичний щорічник України / За ред. О.Г.Осауленка. – Київ: Держкомстат України, 2010. – 566 с.
2. Петербургский А.В. Агрехимия и физиология питания растений / А.В. Петербургский. – М: Изд. «Колос», 1981. – 435 с.
3. Романенко В.Д. Основы гидроэкологии / В.Д. Романенко. – Киев: Генеза, 2004. – 664с.
4. Оценка изменений естественного режима подземных вод под влиянием функционирования крупных водохранилищ (на примере Каховского водохранилища на р. Днепр) / П.И. Пигулевский, И.Н. Подрезенко, О.К. Тяпкин, И.Н. Ярошевич / Экология и природопользование: Сб. науч. работ Института проблем природопользования и экологии НАН Украины. – Днепропетровск, 2014. – Вып.18. – С. 65-83.
5. Никаноров А.М. Гидрохимия / А.М. Никаноров. – Ленинград; Гидрометеоиздат, 1989. – 351 с.
6. Подрезенко И.Н. Обоснование подходов к определению антропогенного влияния на гидрохимическую составляющую водных экосистем / И.Н. Подрезенко, С.В. Крючкова, Н.С. Остапенко // Проблемы природопользования, устойчивого развития и техногенной безопасности регионов: Материалы VII международ. научн.-практич. конференции. – Днепропетровск: Монолит, 2013. – С. 218-221.
7. Сарикая Хасан С. Состояние загрязнения Черного моря. Результаты исследований BSEP / С. Сарикая Хасан // Инф. бюл. Экологической программы по Черному морю (BSEP) при Глобальном фонде по окружающей среде «Спасение Черного моря». – Вып. № 4 (сентябрь 1996), № 5 (февраль 1998). – С. 3-5.

*Стаття надійшла до редколегії 11.11.2015 р. російською мовою
Стаття рекомендована членом редколегії канд. техн. наук М.А. Ємцем*

**О.К. ТЯПКІН, І.М. ПОДРЕЗЕНКО, Н.С. ОСТАПЕНКО,
С.В. КРЮЧКОВА, В.А. КИРИЧЕНКО**

*Інститут проблем природокористування та екології НАН України,
м. Дніпропетровськ, Україна*

ДО ПИТАННЯ ОЦІНКИ НЕГТИВНИХ НАСЛІДКІВ ВИКОРИСТАННЯ ХІМІЧНИХ ДОБРІВ ДЛЯ ГІДРОСФЕРИ

Проаналізовано на результатах цілорічних моніторингових досліджень зміни вмісту фосфору та азоту в поверхневій гідросфері. Показано, що основним джерелом накопичення фосфору в природних водах у вегетативний період можна вважати внесення фосфорних добрив у ґрунт. Досліджено зміни вмісту фосфору в організмі гідробіонтів та його метаболічна роль. Пояснена масова загибель риби в малих річках надлишковим внесенням фосфорних добрив під сільськогосподарські культури.

Ключові слова: поверхнева гідросфера, масова загибель риби, фосфорні добрива

**O.K. TYAPKIN, I.N. PODREZENKO, N.S. OSTAPENKO,
S.V. KRUICHKOVA, V.A. KYRYCHENKO**

*Institute for Nature Management Problems and Ecology of NAS of Ukraine,
Dnipropetrovsk, Ukraine*

**TO THE QUESTION OF THE NEGATIVE CONSEQUENCES OF THE USE OF CHEMICAL
FERTILIZERS FOR HYDROSPHERE**

The results of year-round monitoring studies of changes in the content of phosphorus and nitrogen in the surface hydrosphere is analyzed. It is shown that the main source of accumulation of phosphorus in natural waters in the growing season can be considered the introduction of phosphate fertilizers in the soil. The changes in the concentration of phosphorus in the aquatic organism and its metabolic role were studied. The mass death of fish in small rivers due to excessive injection of phosphate fertilizers for agricultural crops had explained.

***Keywords:* surface hydrosphere, mass death of fish, phosphate fertilizers.**