

Роль окислительных процессов в токсигенизации природной воды после аварии в коммунальной сети

© 2024. Л. Н. Шишкина, д. х. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
А. Ю. Повх, инженер-исследователь,
В. О. Швыдкий, к. х. н., с. н. с.,
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
119334, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4,
e-mail: slavuta58@gmail.com

В настоящее время показано, что состояние процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ), играющих важную роль в регуляции метаболизма в различных биологических объектах, может служить основой экологического мониторинга. Однако изучению состояния процессов ПОЛ в природных водах после попадания в них стоков из канализационных коллекторов посвящены единичные исследования. Целью работы явилось изучение роли параметров физико-химической системы регуляции ПОЛ в формировании токсических свойств воды реки Дубна после аварии в коммунальной сети в рабочем посёлке Вербилки (июнь 2020 г.). Выявлено, что в воде р. Дубны после аварии наблюдается существенный рост гидрофобных соединений (легкоокисляемые фракции фосфолипидов, кетодиены, жирные кислоты) по сравнению с величинами аналогичных показателей в природной воде до аварии. Совокупность полученных результатов и анализ литературы позволяют заключить, что рост гидрофобных соединений, обладающих выраженными токсическими свойствами и оказывающих литическое действие на биологические мембраны, обуславливает токсигенизацию природной воды.

Ключевые слова: фосфолипиды, кетодиены, жирные кислоты, УФ-спектрометрия, тонкослойная хроматография, токсичность.

The role of the oxidation processes in toxigenization of the nature water after the public utility accident

© 2024. L. N. Shishkina ORCID: 0000-0003-0147-2301
A. Yu. Povkh ORCID: 0000-0001-9518-5148
V. O. Shvydkiy ORCID: 0000-0001-7875-218X
Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences,
4, Kosygyn St., Moscow, Russia, 119334,
e-mail: slavuta58@gmail.com

As known, the lipid peroxidation processes play an important role in regulation of the metabolism in the biological system of varying complexity. Besides, it is shown that the state of the physicochemical regulatory system of the lipid peroxidation is a base for the ecological monitoring, and the disruptions in the redox-state of the natural water is due to a development of its toxic properties. However, the status of lipid peroxidation process after the public utility accident is poorly studied. The aim of this work was to study dynamics of the lipid composition and its physicochemical properties in samples of the Dubna River water after the accident with sewer in Verbilki (June 2020) to assess their role in toxigenization of the nature water. The low content of hydrophobic compounds and no phospholipids identified in the natural water before the accident. Five days after the accident, the content of the hydrophobic compound was 8.4 times higher than the initial value. Within 9 days after the accident, the phospholipids in water samples are predominantly in the easily oxidizable fractions. These data are confirmed by UV-spectrophotometry and TLC methods. The data obtained and the literature analysis allow us to conclude that a significant increase in the content of hydrophobic compounds (including ketodienes and fat acids) with pronounced toxic properties and lytic effect on biological membranes causes toxigenization of natural water.

Keywords: phospholipids, ketodienes, fat acids, UV-spectrophotometry, thin-layer chromatography, toxicity.

Баланс окислительно-восстановительных процессов определяет качество природных вод [1]. При различных техногенных авариях и в процессе хозяйственной деятельности в окружающую среду (ОС), в том числе и водную, попадают токсичные соединения разных классов опасности и состава. При этом необходимо иметь в виду, что загрязняющие вещества способны перемещаться на значительные расстояния от источников загрязнения. Поэтому природная вода представляет собой сложную систему, содержащую различного рода компоненты и примеси, способные существенно изменять её свойства, которые сохраняются в течение длительного времени [2]. Вполне закономерно, что изучением проблем загрязнения ОС, разработкой методов мониторинга и контроля за её состоянием занимается большое количество исследователей [3–5]. Среди промежуточных продуктов окислительно-восстановительных процессов в природных водах важную роль играют активные формы кислорода (АФК), которые являются и инициаторами процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ) в биологических объектах любой степени сложности.

Исследование важности окислительных процессов в липидах для функционирования биообъектов были начаты в СССР на кафедре биофизики Биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и в Отделе кинетики химических и биологических процессов в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова АН СССР ещё в 50-х годах XX века. Затем сотрудниками Отдела было установлено существование физико-химической системы регуляции ПОЛ на мембранном уровне, а нарушение в ней взаимосвязей между показателями вызывает развитие патологий [6, 7]. Впоследствии было показано, что данная система регуляции существует в биологических объектах любой степени сложности [8], однотипно функционирует на всех уровнях организации биологических объектов: мембранном, клеточном, органном [9, 10] и может являться основой экологического мониторинга [11].

Очевидно, что соотношение концентраций АФК, среди которых свободные радикалы, неорганические и органические пероксиды, будет зависеть от химического и биологического состава источника загрязнения. Однако изучению состояния процессов ПОЛ в природных водах после аварий в коммунальной сети исследователи пока не уделяют должного внимания, несмотря на то, что актуальность

таких исследований несомненна. По данным Росстата, по состоянию на 2021 г., 45,6% коммунальных сетей требуют замены.

Цель данной работы – изучить роль параметров системы регуляции ПОЛ в формировании токсических свойств воды реки Дубны после аварии в коммунальной сети в рабочем посёлке Вербилки Талдомского района Московской области.

Материалы и методы

Отбор проб воды проводили с 5 июня по 5 июля 2020 г. из р. Дубны в окрестностях г. Дубны около д. Юркино с глубины 10 см. Контролем служили показатели проб воды р. Дубны, взятые до аварии, произошедшей 5 июня, и озера Лебяжье, взятые 27 июня 2020 г. Озеро находится в окрестностях р. Дубны, имеет подземное питание и отделено от канала им. Москвы дамбой. Уровень воды в озере на 1 м выше, чем в канале. Это позволяет предполагать отсутствие водообмена между р. Дубной и озером. Карта-схема с указанием мест аварии и отбора проб представлена на рисунке 1.

Для выделения общих липидов из проб воды после их фильтрования использовали метод Фолча в модификации Кейтса [12]. Качественный и количественный анализ состава фосфолипидов (ФЛ) осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) [13], используя стеклянные пластинки размером 9–12 см, силикагель типа Н (Sigma, США) и смесь хлороформ:метанол:ледяная уксусная кислота:вода в соотношении 50:30:8:4

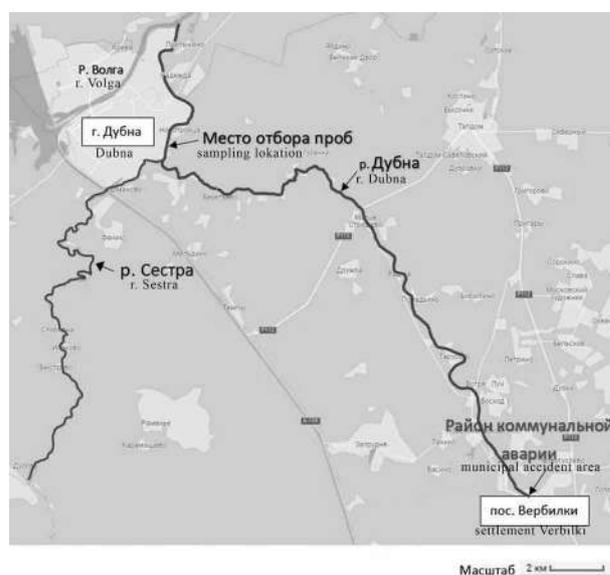


Рис. 1. Карта-схема мест аварии и отбора проб
Fig. 1. The accident and sampling map-scheme

в качестве подвижной фазы. Количественное содержание фракций ФЛ определяли спектрофотометрически по образованию фосфорномолибденового комплекса в присутствии аскорбиновой кислоты при длине волны 815 нм на спектрофотометре ПЭ-5400ВИ (группа компаний «ЭКРОС», Россия). Для калибровки при определении неорганического фосфора (Р) использовали **однозамещённый фосфорнокислый калий ос. ч.** Содержание стерина определяли по методу [14], используя для калибровки холестерин (фирма «Serva», Германия). Рассчитывали также доли ФЛ (%Р) и стерина (%) в составе общих липидов. Подробности методики анализа состава ФЛ представлены в работе [15].

УФ-спектры отобранных проб природной воды после фильтрования и разбавления в 2 раза дистиллированной водой регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV-1700 PharmaSpec» (Япония) относительно дистиллированной воды в кварцевой кювете с толщиной оптического слоя 10 мм. Необходимость разбавления анализируемых проб связана с высокой оптической плотностью ($D > 2$) **исходных растворов, что вызывает нарушение** прямолинейной взаимосвязи между оптической плотностью и концентрацией соединений. Полученные дифференциальные УФ-спектры подвергали математической обработке по методу Гаусса в программе Excel solver путём аппроксимации величины суммы квадратов разности экспериментального и расчётного спектров при соблюдении условий: их разность после аппроксимации составляет $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$.

Экспериментальные данные обрабатывали стандартными статистическими методами, используя программный продукт MS Excel, и с помощью пакета компьютерных программ KINS [16]. Данные представлены в виде средних арифметических значений с указанием их средних квадратичных ошибок ($M \pm m$).

Результаты и обсуждение

Первые признаки неблагополучия водной среды (появление пены и неприятного запаха) отметили жители окрестности посёлка Вербилки ещё 13 – 14 июня 2020 г. Вечером 19 июня 2020 г. образовался провал на окраине посёлка Вербилки и прорыв канализационного коллектора. Информация об аварии представлена в [17, 18]. Авария привела к масштабному загрязнению бассейна р. Дубны, вызвавшему массовую гибель рыбы. Ключья пены, мёртвая

рыба и резкий запах от воды р. Дубны в месте отбора проб сохранялись в течение недели. Необходимо отметить, что от места аварии до места отбора проб расстояние составляет приблизительно 43 км. Кроме того, место отбора проб находится в 1,5 км ниже впадения в р. Дубну р. Сестры, имеющей близкий по значению расход воды, основной водосбор которой происходит в Тверской области, а признаки попадания загрязнённых коммунальными стоками вод в воды р. Сестры отсутствовали.

Необходимо отметить, что именно однотипность функционирования физико-химической системы регуляции на разных уровнях организации биообъектов позволяет использовать различные модельные системы для оценки способности компонентов водной среды участвовать в регуляции окислительных процессов [11]. Среди параметров этой регуляторной системы состав и физико-химические свойства липидов. При этом именно ФЛ, одни из основных компонентов биологических мембран, являются и главным субстратом окисления. Вышеизложенное и определило выбор параметров для изучения состояния окислительных процессов в пробах воды после коммунальной аварии.

Поскольку в процессе выделения липидов вместе с ними экстрагируются и такие гидрофобные соединения, как свободные жирные кислоты, карбонильные, азот- и серосодержащие органические соединения, то, очевидно, при анализе проб природной воды более правомерно использовать термин гидрофобные соединения (ГС), а не общие липиды. Обнаружено, что содержание ГС в пробах воды р. Дубны до аварии и озера Лебяжье от 27.06.2020 г. составляло $0,17 \pm 0,04$ мг/мл хлороформа ($n = 5$). При этом ФЛ в хлороформных растворах из контрольных проб воды отсутствовали. В пробах воды р. Дубны после аварии наблюдался резкий рост содержания ГС и выявлено наличие в них ФЛ, доля которых в составе общих ГС во всех опытных пробах сохранялась на уровне $2,11 \pm 0,03\%$ мг/мл ($n = 32$). К 20 и 21 июня содержание ГС увеличилось более чем в 2 раза, достигнув максимального значения 24 июня, превышающее их содержание в воде до аварии в 8,4 раза. Только спустя 9 дней после начала работ по ликвидации аварии, 28 июня, началось уменьшение содержания ГС, достигнув доаварийных значений 5 июля.

Использование математической обработки УФ-спектров проб воды позволило выявить состав ГС. О наличии сложноэфирной связи

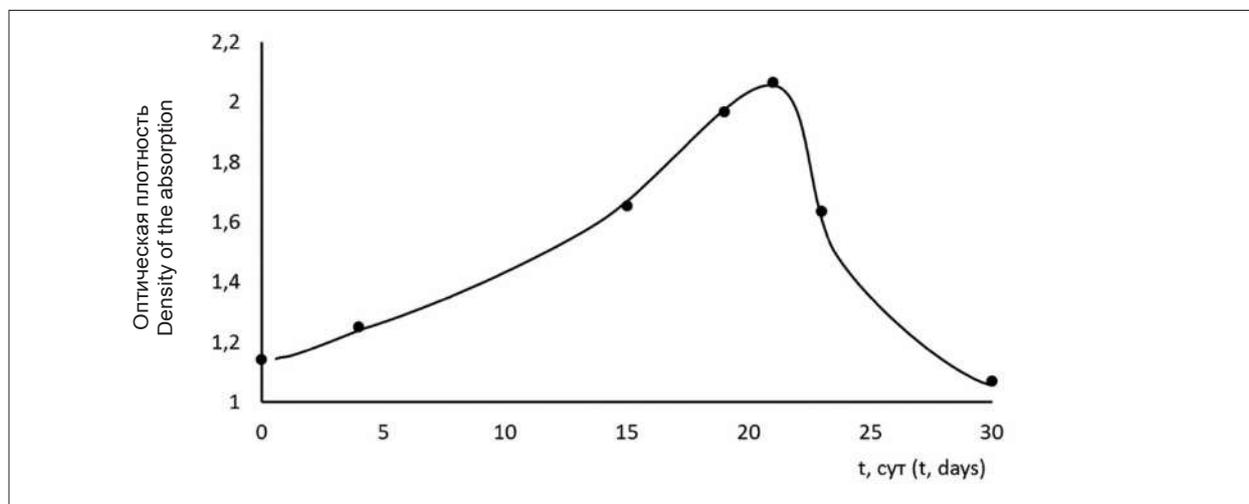


Рис. 2. Оптическая плотность полосы поглощения проб природной воды при $\lambda=201\pm 2$ нм в зависимости от промежутка времени после взятия контрольной пробы 05.06.2020 г.
Fig. 2. Density of the absorption band for natural water samples at $\lambda=201\pm 2$ nm as a function of time after the control sampling of water 05.06.2020

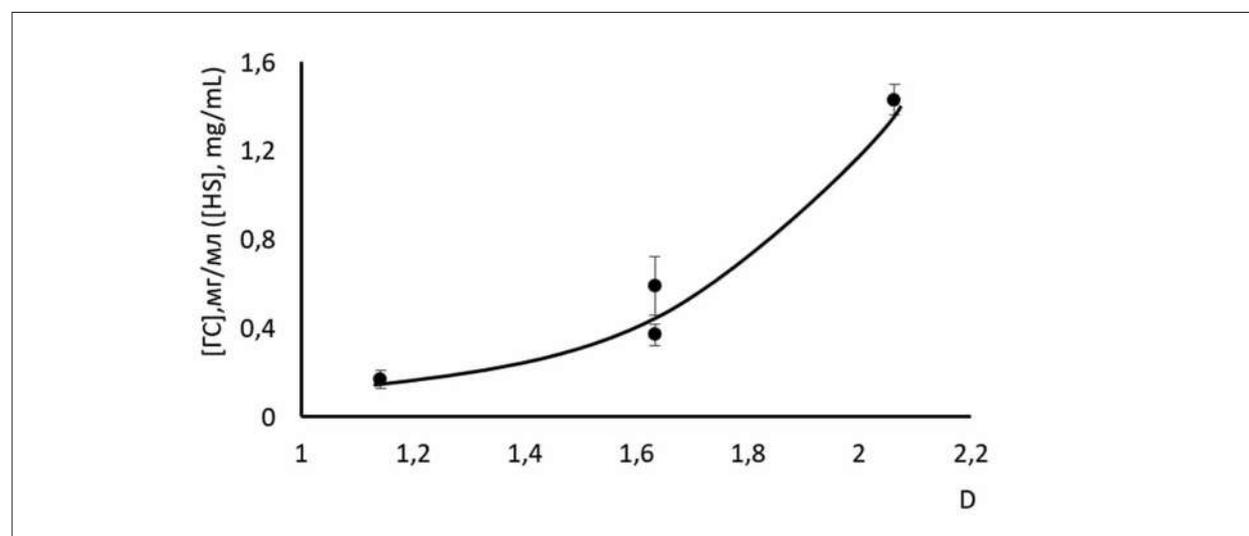


Рис. 3. Взаимосвязь между содержанием гидрофобных соединений [ГС] в контрольных и опытных пробах воды р. Дубны и оптической плотностью полосы поглощения в области $\lambda=201\pm 2$ нм
Fig. 3. Interrelation between the hydrophobic substances [HS] content in the control and test samples of the Dubna River water and the density of the absorption band at $\lambda=201\pm 2$ nm

–O-C(=O)R, характерной для эфиров длинно-цепочечных жирных кислот, свидетельствует наличие максимума полосы поглощения в области 203 нм, обусловленного $n\rightarrow\sigma^*$ переходами электронов [16]. Обычно по величине максимума полосы поглощения в этой области судят о содержании общих липидов в пробе. Динамика изменения оптической плотности проб воды р. Дубны при $\lambda=201\pm 2$ нм в зависимости от времени после взятия контрольной пробы приведена на рисунке 2.

Необходимо отметить, что увеличение содержания ГС в пробах воды сопровождается ростом интенсивности полосы поглощения в

области 201 нм, что иллюстрируют данные, представленные на рисунке 3.

В контрольных пробах воды в незначительных концентрациях присутствуют жирные кислоты, характеризующиеся максимумами полос поглощения в области 220 нм [20], и отсутствуют соединения с сопряжёнными двойными связями, $\pi\rightarrow\pi^*$, максимумы полос поглощения которых лежат в области 230–238 нм и 270 ± 5 нм [19]. Выявлено присутствие в незначительных концентрациях и кетодиенов, о наличии которых судят по полосе поглощения в области 275 ± 5 нм, обусловленной $n\rightarrow\pi^*$ переходами карбонильной связи. Это следует

из величин максимумов полос поглощения и их оптической плотности, приведённых на рисунке 4. Аналогичный график для проб воды р. Дубны, взятых до аварии, опубликован в работе [24].

Существенный рост содержания жирных кислот и наличие кетодиенов в пробах воды р. Дубна был отмечен уже 9 июня. Наличие же соединений с одиночными и сопряжёнными двойными связями и кетодиенов выявлено в пробах воды, отобранных с 20 июня по 5 июля. При этом максимальное содержание соединений с сопряжёнными двойными связями обнаружили 20 июня, а кетодиенов – 24 и 26 июня. Это соответствует последовательности появления максимумов концентрации

промежуточных продуктов при окислении органических соединений в жидкой фазе. Типичный УФ-спектр проб воды р. Дубна после аварии представлен на рисунке 5.

В пробах воды р. Дубны от 20.06.2020 г. и, в существенно меньшем количестве, в воде р. Сестры обнаружено присутствие полифенольных соединений, $n \rightarrow \pi^*$ переходы лежат в области $\lambda > 285$ нм. В следовом количестве эти соединения обнаружены в пробах воды р. Дубны и 5 июля 2020 г. ($D = 0,030$). Это следует из величин максимумов полос поглощения и их оптической плотности (рис. 5). Необходимо отметить также, что в процессе выделения липидов только для контрольных проб воды не потребовалось фильтрование.

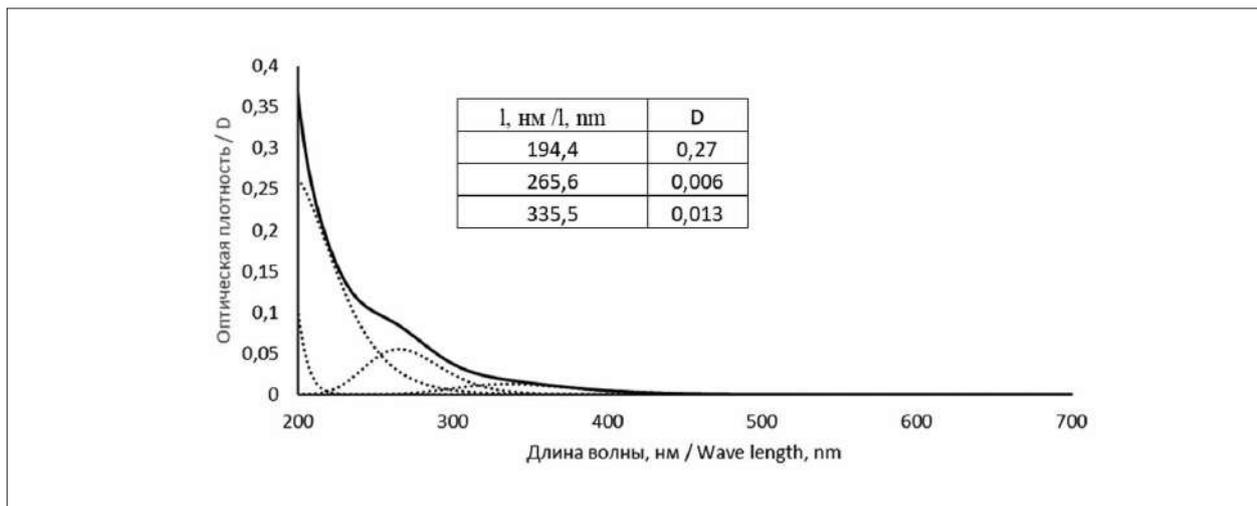


Рис. 4. УФ-спектр и его гауссианы проб воды озера Лебяжье (без разбавления) от 27.06.2020 г. Сплошная линия – исходный и расчётный спектры; прерывистые линии – его гауссианы
Fig. 4. UV-spectra and its Gaussians for the water samples of the Lake Lebyazh'ye (27.06.2020; without dilution). Solid curve is initial and calculated spectra; dashed lines – its Gaussians

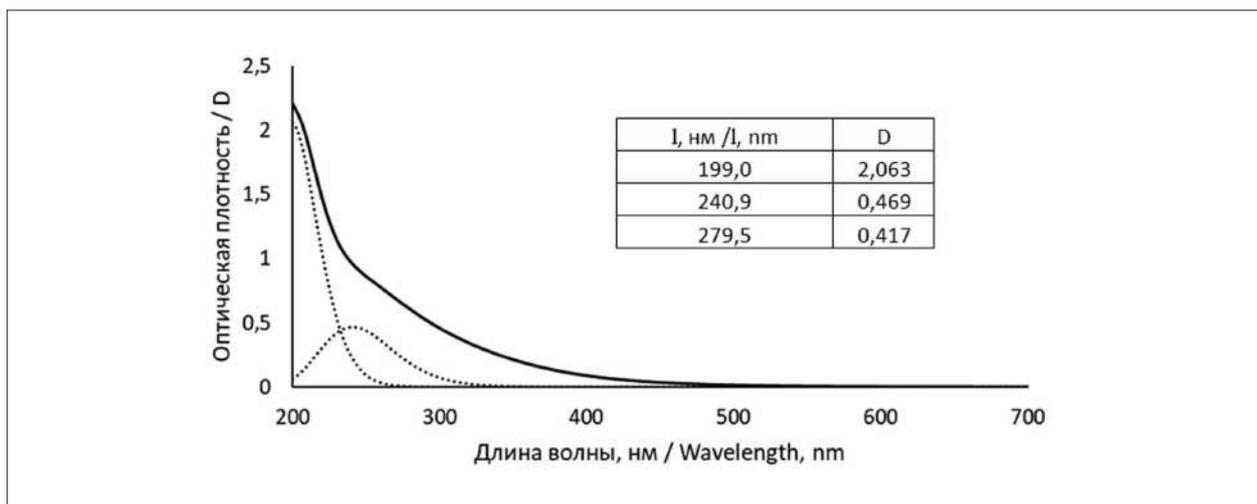


Рис. 5. УФ-спектр и его гауссианы проб воды р. Дубны от 26.06.2020 г. Сплошная линия – исходный и расчётный спектры; прерывистые линии – его гауссианы
Fig. 5. UV-spectra and its Gaussians for the water samples of the Dubna River (26.06.2020). Solid curve is initial and calculated spectra; dashed lines – its Gaussians

Таблица / Table

Динамика количественного соотношения фракций фосфолипидов в пробах воды р. Дубны после аварии в коммунальной сети / Dynamics of the phospholipid fractions quantitative ratio in water samples of the Dubna River after the public utility accident

Фракция ФЛ, %P Phospholipid fractions, %P	Отбор проб 20.06.2020 г. (n = 5) Water sampling 20.06.2020	Отбор проб 21.06.2020 г. (n = 5) Water sampling 21.06.2020	Отбор проб 24.06.2020 г. (n = 5) Water sampling 24.06.2020	Отбор проб 28.06.2020 г. (n = 4) Water sampling 28.06.2020
ФХ / PC	–	18,0 ± 1,6	–	46 ± 7
ФЭ / PE	18,71 ± 0,04	37,6 ± 2,6	30,4 ± 1,3	33 ± 6
КЛ / CL	47,1 ± 0,7	29,6 ± 2,4	32,0 ± 2,4	21,2 ± 1,5
ФК / PA	34,2 ± 0,8	14,8 ± 0,6	37,6 ± 3,7	

Примечание: n – количество хроматографических дорожек; ФХ – фосфатидилхолин, ФЭ – фосфатидилэтанолламин, КЛ – кардиолипин, ФК – фосфатидная кислота; «–» – не обнаружено.

Note: n – chromatographic tracks quantity; PC – phosphatidylcholine, PE – phosphatidylethanolamine, CL – cardiolipin, PA – phosphatidic acid; “–” – not detected.

Во всех опытных пробах присутствовал не-большой осадок светлорычного цвета, что свидетельствует о наличии в воде нелипидных примесей. Возможно, это высокомолекулярные гуминовые вещества, содержащиеся в любых водных экосистемах и имеющие жёлтую окраску [22].

Изучение состава ФЛ проб воды после аварии (табл.) подтвердило результаты, полученные при анализе их УФ-спектров.

При анализе представленных в таблице экспериментальных данных обращает на себя внимание тот факт, что в составе ФЛ в пробах воды в течение 20–28 июня содержатся преимущественно более легкоокисляемые фракции ФЛ: фосфатидилэтанолламин (ФЭ), кардиолипин (КЛ) и фосфатидная кислота (ФК). Основной ФЛ тканей млекопитающих – фосфатидилхолин (ФХ) выявлен только в пробах воды от 21 и 28 июня, при этом его относительное содержание в составе ФЛ из проб воды 28 июня в 2,5 раза выше, чем 24 июня. Поскольку окисляемость липидов определяется именно долей более легкоокисляемых фракций в составе ФЛ [9], то это свидетельствует о снижении способности липидов к окислению спустя 9 дней после аварии, что подтверждает и существенное снижение интенсивности полос поглощения в УФ-спектрах воды в области 237 и 274 нм. Необходимо отметить и присутствие достаточно высокого относительного содержания стероидов в составе ГС проб воды р. Дубна 24 июня (18,5%).

В пробах воды р. Сестры, взятых 25 июня 2020 г., также было обнаружено ГС (0,58 ± 0,10 мг/мл, n = 2), присутствие которых подтверждает наличие интенсивной полосы поглощения при 199,8 нм. Среди ГС обнаружены ФЛ (2,83 ± 0,11%, n = 8), однако количественное

соотношение фракций ФЛ существенно отличается от показателей в пробах р. Дубны после аварии: сфингомиелин (1,3 ± 0,7%), ФХ (61,9 ± 1,1), ФЭ (0,46 ± 0,29), КЛ+ФК (36,3 ± 1,9). В УФ-спектрах воды р. Сестра обнаружены максимумы полос поглощения, характерные для кетодиенов и соединений с сопряжёнными двойными связями. При этом сравнительный анализ результатов определения состава и УФ-спектров липидов проб воды рек Дубны и Сестры позволяет заключить, что состояние процессов ПОЛ воды р. Дубны обусловлено именно аварией в коммунальной сети посёлка Вербилки.

Заключение

Таким образом, существенные количественные изменения состава воды р. Дубны на расстоянии 43 км от аварии в коммунальной сети п. Вербилки соответствуют представлению не только о способности загрязняющих веществ перемещаться на значительные расстояния от источников загрязнения, но и о их присутствии в природной воде в течение длительного периода времени после аварии. Применение математической обработки УФ-спектров проб природной воды позволило заключить, что после попадания стоков канализационного коллектора в природную воду наблюдается существенный рост содержания сложных эфиров и жирных кислот, содержащих одиночные двойные –C=C– связи, а также окисленных соединений с сопряжёнными двойными связями и кетодиеновой группировкой, являющихся продуктами процессов ПОЛ [9, 10, 23]. Методом ТСХ показано появления в пробах воды фосфолипидов, среди которых преобладают легкоокисляемые фракции и

полифенольные соединения. Карбонильные соединения при попадании в организм в количествах, превышающих их физиологическое содержание в метаболических процессах вследствие нарушения регуляции ПОЛ, способны ингибировать экспрессию генов и ускорять клеточную гибель, вызывать мутации [23, 24], а окисленные ФЛ существенно изменяют структуру и функционирование мембран [25].

Совокупность полученных экспериментальных результатов и анализ данных литературы о влиянии химических токсикантов на регуляцию ПОЛ при поступлении их в организм [26] позволяет предположить, что изменение состояния окислительных процессов после аварии в коммунальной сети обуславливает токсичные свойства природной воды после попадания в неё стоков из канализационного коллектора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (№ 44.4, гос. № темы: 0084-2019-0014).

Литература

1. Швыдкий В.О., Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Вичутинская Е.В., Зайцева Н.И., Семеняк Л.В. Интоксикация природной водной среды как следствие разбалансировки внутриводоемных окислительно-восстановительных и свободнорадикальных процессов // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 23–33. doi: 10.7868/S0207401X17080131
2. Гуриков Ю.В., Бондаренко Н.Ф. Природная вода как окислительная среда // Журнал физической химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1221–1224.
3. Методы и средства обеспечения химической безопасности: монография / под ред. А.В. Рощина. М.: ИХФ РАН, Буки Веди, 2016. 356 с.
4. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Спасский В.В., Опекунова М.Г., Шейнерман Н.А., Чернышова А.В. Химический состав и токсичность донных отложений малых водотоков Санкт-Петербурга // Водные ресурсы. 2020. Т. 47. № 2. С. 196–207. doi: 10.31857/S032105962002011X
5. Руднева И.Н., Омельченко С.О. Нитрозамины в водных экосистемах: источники, образование, токсичность, экологический риск (обзор). 1. Структура, свойства, источники поступления и образование в водоёмах // Водные ресурсы. 2021. Т. 48. № 1. С. 80–89. doi: 10.31857/S0321059621010259
6. Аристархова С.А., Архипова Г.В., Бурлакова Е.Б., Гвахария В.О., Глуценко Н.Н., Храпова Н.Г. Регуляторная роль взаимосвязи изменений в концентрации антиоксидантов и составе липидов клеточных мембран // Доклады АН СССР. 1976. Т. 228. № 1. С. 215–218.
7. Burlakova Ye.B., Pal'mina N.P., Mal'tseva Ye.L. A physicochemical system regulating lipid peroxidation in biomembrane during tumor growth // Membrane Lipid Oxidation / Ed. C. Vigo-Pelfrey. Boston: CRC Press, 1991. V. III. P. 209–237.
8. Chemical and biological kinetics: New aspects. V. II. Biological kinetics / Eds. E.B. Burlakova, S.D. Varfolomeev. Leiden–Boston: VSP, 2005. 562 p.
9. Шишкина Л.Н., Кушнирева Е.В., Смотряева М.А. Новые подходы к оценке биологических последствий воздействия радиации в малых дозах // Радиационная биология. Радиоэкология. 2004. Т. 44. № 3. С. 289–295.
10. Shishkina L.N., Klimovich M.A., Kozlov M.V. Functioning similarity of the physicochemical regulatory system of the lipid peroxidation on the membrane and organ levels // Pharmaceutical and Medical Biotechnology. New Perspectives / Eds. R. Orlicki, C. Cienciala, L.P. Krylova, J. Pielichowski, G.E. Zaikov. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2013. P. 151–157.
11. Shishkina L.N., Kozlov M.V., Mazaletskaya L.I., Povkh A.Yu., Shvydkiy V.O., Sheludchenko N.I. Regulatory system of lipid peroxidation as a basis for ecological testing // Russ. J. Phys. Chemistry B: Focus on Physics. 2020. V. 14. No. 3. P. 498–503. doi: 10.1134/S1990793120030240
12. Кейтс М. Техника липидологии: Выделение, анализ и идентификация липидов. М.: Мир, 1975. 322 с.
13. Биологические мембраны: Методы / Под ред. Дж.Б.С. Финдлея, В.Х. Эванза. М.: Мир, 1990. 423 с.
14. Sperry W.M., Webb M. A revision of the Schoenheimer-Sperry method for cholesterol determination // J. Biol. Chem. 1950. V. 187. No. 1. P. 97–106. doi: 10.1016/S0021-9258(19)50934-6
15. Кудяшева А.Г., Загорская Н.Г., Шишкина Л.Н. Ранние и отдалённые эффекты гамма-излучения и уранил-нитрата в липидах печени мышей // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 2. С. 157–165. doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-157-165
16. Брин Э.Ф., Травин С.О. Моделирование механизмов химических реакций // Химическая физика. 1991. Т. 10. № 6. С. 830–837.
17. Эколог опровергла, что причиной гибели рыбы в реке Дубна стала авария [Электронный ресурс] <https://rossaprimavera.ru/news/7905b320> (Дата обращения: 31.05.2023).
18. Экологи назвали причины неприятного запаха и гибели рыбы в реке Дубна [Электронный ресурс] <https://www.rbc.ru/rbcfreenews/5ef4d2e69a7947e320c2c303> (Дата обращения: 31.05.2023).
19. McHowat J., Jones J.H., Creer M.H. Quantitation of individual phospholipid molecular species by UV absorption measurements // J. Lipid Research. 1996. V. 37. No. 11. P. 2450–2460. doi: 10.1016/S0022-2275(20)37493-9
20. Белов С.Г., Наумчик Г.О. Определение глубины деструкции органических соединений методом УФ-

спектрометрии // Вестник Брестского государственного технического университета. Серия: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. 2013. № 2. С. 46–50.

21. Шишкина Л.Н., Повх А.Ю., Швыдкий В.О. Динамика состояния окислительных процессов в природных водах после аварии в коммунальной сети // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2021: сб. статей по материалам международной научно-практической конф. (20–23 сентября 2021 г.) / под ред. Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук. Севастополь: СевГУ, 2021. С. 655–659.

22. Акулова О.Б., Букатый В.И., Попов К.П. Содержание растворённого органического вещества в водоёмах разного трофического уровня // Вестник Алтайского гос. аграрного университета. 2017. № 3 (149). С. 100–106.

23. Ayala A., Muñoz M.F., Argüelles S. Lipid peroxidation: Metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal // *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*. 2014. V. 2014. Article No. 360438. doi: 10.1155/2014/360438

24. Kosmachevskaya O.V., Shumaev K.B., Topunov A.F. Electrophilic signaling: the role of reactive carbonyl compounds // *Biochemistry (Moscow)*. 2019. V. 84. No. 1. P. 206–224. doi: 10.1134/S0006297919140128.

25. Vus K., Giryh M., Trusova V., Gorbenko G., Kinnunen P., Mizuguchi C., Saito H. Fluorescence study of the effect of the oxidized phospholipids on amyloid fibril formation by the apolipoprotein A-1 N-terminal fragment // *Chemical Physics Letters*. 2017. V. 688. P. 1–6. doi: 10.1016/j.cplett.2017.09.037

26. Shishkina L.N., Kozlov M.V., Povkh A.Yu., Shvydkiy V.O. Role of lipid peroxidation in the assessment of the consequences of exposure to chemical toxicants on bio-objects // *Russ. J. Phys. Chemistry B: Focus on Physics*. 2021. V. 15. No. 5. P. 861–867. doi: 10.1134/S19907931210500880

References

1. Shvydkiy V.O., Shtamm E.V., Skurlatov Yu.I., Vichutinskaya E.V., Zaitseva N.I., Semenyak L.V. Intoxication of the natural aqueous medium resulting from disbalance of redox and free-radical intrabasin processes // *Khimicheskaya fizika*. 2017. V. 36. No. 8. P. 23–33 (in Russian). doi: 10.7868/S0207401X17080131

2. Gurikov Yu.V., Bondarenko N.F. Natural water as an oxidative medium // *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 2001. V. 75. No. 7. P. 1221–1224 (in Russian).

3. Methods and security tools of chemical safety / Ed. A.V. Roshchin. Moskva: ICP RAS, Buki-Vedi, 2016. 356 p. (in Russian).

4. Opekunov A.Yu., Mitrofanova E.S., Spassky V.V., Opekunova M.G., Sheinerman N.A., Chernyshova A.V. Chemistry and toxicity of bottom sediments in small watercourses of St. Petersburg // *Water Resources*. 2020.

V. 47. No. 2. P. 282–293 (in Russian). doi: 10.31857/S032105962002011X

5. Rudneva I.N., Omel'chenko S.O. Nitrosamines in aquatic ecosystems: sources, formation, toxicity, environmental risk (review). 1. Structure, properties, ways of entering and formation in waterbodies // *Water Resources*. 2021. V. 48. No. 1. P. 80–89 (in Russian). doi: 10.31857/S0321059621010259

6. Aristarkhova S.A., Arkhipova G.V., Burlakova E.B., Gvakharia V.O., Glushchenko N.N., Khrapova N.G. Regulatory role of interrelation between the changes in the antioxidant concentration and the cell membrane lipid composition // *Doklady AN SSSR*. 1976. V. 228. No. 1. P. 215–218 (in Russian).

7. Burlakova Ye.B., Pal'mina N.P., Mal'tseva Ye.L. A physicochemical system regulating lipid peroxidation in biomembrane during tumor growth // *Membrane Lipid Oxidation* / Ed. C. Vigo-Pelfrey. Boston: CRC Press, 1991. V. III. P. 209–237.

8. Chemical and biological kinetics: New aspects. V. II. Biological kinetics / Eds. E.B. Burlakova, S.D. Varfolomeev. Leiden–Boston: VSP, 2005. 562 p.

9. Shishkina L.N., Kushnireva E.V., Smotryaeva M.A. A new approach to assessment of biological consequences of exposure to low-dose radiation // *Radiatsionnaya biologiya. Radioekologiya*. 2004. V. 44. No. 3. P. 289–295 (in Russian).

10. Shishkina L.N., Klimovich M.A., Kozlov M.V. Functioning similarity of the physicochemical regulatory system of the lipid peroxidation on the membrane and organ levels // *Pharmaceutical and Medical Biotechnology. New Perspectives* / Eds. R. Orlicki, C. Cienciala, L.P. Krylova, J. Pielichowski, G.E. Zaikov. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2013. P. 151–157.

11. Shishkina L.N., Kozlov M.V., Mazaletskaya L.I., Povkh A.Yu., Shvydkiy V.O., Sheludchenko N.I. Regulatory system of lipid peroxidation as a basis for ecological testing // *Russ. J. Phys. Chemistry B: Focus on Physics*. 2020. V. 14. No. 3. P. 498–503. doi: 10.1134/S1990793120030240

12. Kates M. Techniques of lipidology: Isolation, analysis, and identification of lipids. Moskva: Mir, 1975. 322 p. (in Russian).

13. Biological membranes: a practical approach / Eds. J.B.S. Findley, W.H. Evans. Moskva: Mir, 1990. 423 p. (in Russian).

14. Sperry W.M., Webb M. A revision of the Schoenimer-Sperry method for cholesterol determination // *J. Biol. Chem*. 1950. V. 187. No. 1. P. 97–106. doi: 10.1016/S0021-9258(19)50934-6

15. Kudyasheva A.G., Zagorskaya N.G., Shishkina L.N. Early and remote effects of gamma-irradiation and uranyl nitrate in the liver lipids of mice // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 2. P. 157–165 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-157-165

16. Brin E.F., Travin S.O. Modeling of the mechanisms of chemical reactions // *Khimicheskaya fizika*. 1991. V. 10. No. 6. P. 830–837 (in Russian).

17. An ecologist denied that the cause of fish deaths in the Dubna River was an accident [Internet resource] <https://rossaprimavera.ru/news/7905b320> (Accessed: 31.05.2023).
18. Environmentalists named the reasons for the unpleasant odor and fish deaths in the Dubna River [Internet resource] <https://www.rbc.ru/rbcfreenews/5ef4d2e69a7947e320c2c303> (Accessed: 31.05.2023).
19. McHowat J., Jones J.H., Creer M.H. Quantitation of individual phospholipid molecular species by UV absorption measurements // *J. Lipid Research*. 1996. V. 37. No. 11. P. 2450–2460. doi: 10.1016/S0022-2275(20)37493-9
20. Belov S.G., Naumchik G.O. Finding out the depth of destruction of organic compounds by method of UV-spectrometry // *Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Vodokhozyaystvennoe stroitelstvo, teploenergetika i geoekologiya*. 2013. No. 2. P. 46–50 (in Russian).
21. Shishkina L.N., Povkh A.Yu., Shvydkiy V.O. Dynamics of the oxidation processes state in the natural waters after the accident in the municipal system // *Environmental, Industrial and Energy Security – 2021: a collection of articles on the materials of the international scientific and practical conference (September 20–23, 2021)* / Eds. G.V. Kucherik, Yu.A. Omelchuk. Sevastopol: SevSU, 2021. P. 655–659 (in Russian).
22. Akulova O.B., Bukatiy V.I., Popov K.P. Dissolved organic matter content in water bodies of different trophic status // *Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2017. No. 3 (149). P. 100–106 (in Russian).
23. Ayala A., Muñoz M.F., Argüelles S. Lipid peroxidation: Metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal // *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*. 2014. V. 2014. Article No. 360438. doi: 10.1155/2014/360438
24. Kosmachevskaya O.V., Shumaev K.B., Topunov A.F. Electrophilic signaling: the role of reactive carbonyl compounds // *Biochemistry (Moscow)*. 2019. V. 84. No. 1. P. 206–224. doi: 10.1134/S0006297919140128
25. Vus K., Girysh M., Trusova V., Gorbenko G., Kinnunen P., Mizuguchi C., Saito H. Fluorescence study of the effect of the oxidized phospholipids on amyloid fibril formation by the apolipoprotein A-1 N-terminal fragment // *Chemical Physics Letters*. 2017. V. 688. P. 1–6. doi: 10.1016/j.cplett.2017.09.037
26. Shishkina L.N., Kozlov M.V., Povkh A.Yu., Shvydkiy V.O. Role of lipid peroxidation in the assessment of the consequences of exposure to chemical toxicants on bio-objects // *Russ. J. Phys. Chemistry B: Focus on Physics*. 2021. V. 15. No. 5. P. 861–867. doi: 10.1134/S19907931210500880