

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ СОСТОЯНИЯ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Т.Д. Шигаева*, Ю.М. Поляк, В.А. Кудрявцева

Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

Эл. почта: * t.sh54@mail.ru

Статья поступила в редакцию 29.06.2020; принята к печати 25.08.2020

В обзоре рассмотрено окислительно-восстановительное состояние различных сред (донных отложений, почв, природных и сточных вод, биологических объектов), каждая из которых имеет свою специфику определения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП, E_h). Полученные в многочисленных исследованиях результаты позволяют лучше понять характер протекания окислительно-восстановительных процессов в почвенных и водных экосистемах, управлять качеством природных сред, выявлять особенности процессов жизнедеятельности биологических систем. Окислительно-восстановительное состояние природных объектов изменяется под действием антропогенных факторов, при этом изменяется и величина E_h . В водных экосистемах это может привести к преобладанию восстановительных процессов, которые сопровождаются миграцией из донных отложений в воду соединений металлов, азота и фосфора, что может стать причиной вторичного загрязнения природных вод. Преобладание восстановительных процессов в почве вызывает снижение ее плодородия и требует проведения мероприятий по регулированию почвенных окислительно-восстановительных условий. Результаты изучения окислительно-восстановительных свойств объектов природной среды могут быть использованы для оценки их экологического состояния в условиях длительной антропогенной нагрузки и выявления наиболее уязвимых зон. Данные, полученные при изучении окислительно-восстановительных процессов биологических систем, указывают на связь между изменениями ОВП среды и развитием микроорганизмов, свидетельствуют о возможности широкого использования измерений E_h в биотехнологии и медицине.

Ключевые слова: окислительно-восстановительные процессы, водные экосистемы, донные отложения, почвы, сточные воды, микроорганизмы.

THE REDOX POTENTIAL AS AN INDEX OF THE STATE OF ENVIRONMENTAL ENTITIES

T.D. Shigaeva*, Yu.M. Polyak, V.A. Kudryavtseva

Saint-Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

* Email: t.sh54@mail.ru

The present review addresses the redox conditions of bottom sediments, soils, natural waters, waste waters, and biological objects, each having its specificities with regard to quantitating its redox potential (E_h). Insights gained from numerous studies provide for better understanding the modes of redox processes in soils and aqueous ecosystems, finer controlling the quality of natural milieus and deeper understanding vital processes in organisms. The redox conditions, as reflected by E_h , of natural entities are altered by anthropogenic impacts. In aqueous ecosystems, this may enhance reductive processes associated with migration of metal-, nitrogen- and phosphorus-containing compounds from bottom sediments into water thus promoting the secondary environmental pollution. The predominance of reduction in soils decreases their fertility and necessitates taking measures aimed at controlling redox conditions in soils. Studies of the redox properties of natural entities are useful for assessing their ecological conditions under long-term anthropogenic impacts and for detecting the most vulnerable zones. Data obtained in studies of redox processes in organisms highlight the relationships between the development of microorganisms and changes in E_h of their environment and suggest possibilities for using E_h measurements in biotechnology and medicine.

Keywords: redox processes, aqueous ecosystems, bottom sediments, waste water, microorganisms.

Введение

Окислительно-восстановительные характеристики сточных и природных вод, донных отложений (ДО), почв и микробиологических сред важны вследствие их практического значения, так как большин-

ство явлений природы и процессов жизнедеятельности организмов обусловлены реакциями окисления и восстановления. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП, E_h) является не только характеристикой объекта, но и индикатором его экологиче-

ского состояния. Существуют как позитивные, так и негативные оценки информативности окислительно-восстановительных измерений. Такой разброс мнений обусловлен сложностью интерпретации ОВП, а желание использовать данные потенциометрических измерений E_h в качестве обобщенного показателя часто приводит к некорректной трактовке получаемых результатов.

Анализ исследований по данной теме проведен в ряде работ [3, 21, 23, 44]. Показано, что длительность и плохая воспроизводимость измерений E_h зачастую связана с гетерогенностью потенциалопределяющей редокс-системы, отсутствием равновесия между твердой и жидкой фазами, низкой концентрацией электрохимически активных редокс-компонентов. Открытие эффекта селективности в измерениях E_h позволило расширить область применения редоксметрии. Полезный эффект достигается за счет адсорбционных и каталитических свойств материала индикаторного электрода, поэтому при исследовании сложных объектов, содержащих несколько редокс-систем с разной кинетической составляющей, важную роль играет правильно подобранный редоксметрический электрод [27].

К настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных по исследованию ОВП в водных и почвенных экосистемах, в биологических средах. Каждый из вышеуказанных объектов имеет свою специфику измерений E_h и требует особого подхода к интерпретации получаемых результатов.

Природные воды

В мониторинговых исследованиях вод рек, озер и морей окислительно-восстановительный потенциал используется как экологический показатель состояния объектов [2, 12, 27, 35, 38, 59, 70]. Значения E_h природных вод охватывают область потенциалов от -400 до 700 мВ относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода [23]. В природных водах только системы Fe^{+3}/Fe^{+2} и S^0/S^{-2} обладают достаточной электрохимической активностью, чтобы определять направление процессов в среде и на индикаторном электроде. В большинстве природных вод концентрации потенциалопределяющих систем малы. В этих условиях система O_2/H_2O оказывается более буферной, что приводит к установлению на редоксметрическом электроде либо случайных, либо компромиссных потенциалов.

В насыщенных кислородом водоемах преобладают процессы самоочищения водной среды. Антропогенная нагрузка ухудшает кислородный режим водоемов, что оказывает отрицательное влияние на состояние водных экосистем. При дефиците кислорода и формировании анаэробных условий на границе раздела «донные отложения – вода» преобладают процессы

восстановления, что является одним из важнейших факторов повышения миграционной подвижности химических веществ в донных отложениях и их перехода в придонную воду.

В этих условиях миграция из донных отложений в воду соединений металлов, в том числе и биологически активных, а также неорганических форм азота и фосфора существенно возрастает. Изучение миграционных процессов и перераспределения накопившихся загрязняющих веществ из ДО в придонный водный слой позволяет оценить вторичность загрязнений водного объекта. Одну из основных ролей в этих процессах играет восстановление и растворение гидроксидов железа и марганца. Содержащиеся в гидроксидах тяжелые металлы мобилизуются и мигрируют вместе с растворенными формами $Mn(II)$ и $Fe(II)$ в поровые, а затем за счет диффузии в придонные и поверхностные воды. В связи с вышеизложенным внимание исследователей сосредоточено в большей степени на изучении процессов, протекающих на границе ДО–поровые воды–придонная вода [18, 25, 32, 40, 76].

До недавнего времени редокс-цикл соединений $Fe(III)-Fe(II)$ на гетерофазной границе ДО–придонный слой связывали со сменой окислительно-восстановительных условий. Теперь выявлены неизвестные ранее особенности распределения различных соединений железа в поровом растворе тонких слоев ненарушенных кернов морских ДО. Исследования показали [64], что окисление $Fe(II)$ может происходить и в анаэробных условиях. Чисто химическое окисление $Fe(II)$ в поровых водах практически не встречается. Редокс-цикл существует в основном благодаря жизнедеятельности микроорганизмов, которые обеспечивают как восстановление, так и окисление соединений Fe , в том числе в анаэробных условиях.

Соотношение $Fe(II)/Fe(III)$ подвержено сезонным колебаниям. Например, в работе [19] изучено изменение $Fe(II)/Fe(III)$ в течение года в иловых водах Можайского водохранилища (табл. 1). Соотношение разных форм железа большую часть года, за исключением сентября, декабря и марта, составляло более 1. Изменение величины E_h в нижних и верхних слоях ила было приблизительно одинаковым: от $+40$ до -130 мВ.

Миграция в воду соединений марганца, как и соединений железа, со дна пресноводных и морских экосистем происходит в результате процессов трансформации веществ, ранее поступивших в донные отложения. В ходе восстановления окисных соединений марганец поступает из твердой фазы в поровый раствор, откуда мигрирует в воду. Плотность потока растворенных соединений Mn из донных отложений в воду определяется особенностями накопления и трансформации Mn в отложениях и зависит от факторов, формирующих свойства окружающей среды.

Содержание и соотношение форм Fe в поровом растворе илов водохранилища [19]

Месяц	Придонная вода, мг/л		Концентрации Fe(III) в поровом растворе (мг/л) для слоев ила (см)											
			0–2		2–5		5–10		10–15		15–20		20–25	
	O ₂	NO ₃ ⁻	Fe(III)	$\frac{Fe(II)}{Fe(III)}$	Fe(III)	$\frac{Fe(II)}{Fe(III)}$	Fe(III)	$\frac{Fe(II)}{Fe(III)}$	Fe(III)	$\frac{Fe(II)}{Fe(III)}$	Fe(III)	$\frac{Fe(II)}{Fe(III)}$	Fe(III)	$\frac{Fe(II)}{Fe(III)}$
IX	0,6	1,9	0,65	1,15	0,52	1,15	0,66	1,52	0,52	1,15	0,63	0,51	0,45	0,89
X	6,9	1,2	0,55	1,54	0,45	1,90	0,24	3,67	0,36	1,67	0,66	1,15	0,18	3,44
XI	9,7	1,4	0,22	4,18	0,32	2,38	0,44	1,55	0,40	2,10	0,68	1,41	1,28	1,06
XII	2,6	3,4	0,08	2,5	0,84	1,28	0,16	2,75	0,64	1,31	0,64	0,56	0,08	1,38
II	2,4	2,1	0,32	1,62	0,32	2,00	0,44	1,73	0,60	1,27	0,28	2,71	0,20	2,8
III	0,7	3,9	1,36	0,88	2,04	0,61	3,20	0,68	2,96	0,82	1,20	1,00	3,08	0,49
IV	10,6	5,2	0,20	2,60	0,32	2,00	0,44	1,45	0,24	2,00	0,52	0,00	0,40	0,00
V	3,6	8,5	1,16	0,93	0,68	1,12	0,44	1,54	0,80	1,20	0,24	2,67	0,44	1,91
VI	3,4	5,5	1,68	0,86	0,60	1,53	0,84	1,14	0,72	1,33	0,60	1,33	0,62	1,26
VII	0,3	3,0	1,16	1,28	0,36	2,78	0,44	2,45	0,96	1,50	0,20	4,00	0,84	1,33
VIII	6,4	0,4	0,20	3,40	0,20	3,40	0,20	1,2	0,20	3,40	0,12	7,66	0,28	3,57
Среднее	4,3	3,3	0,63	1,40	0,55	1,53	0,63	1,38	0,70	1,37	0,48	1,42	0,70	1,06

К последним относятся: а) геохимическое фокусирование соединений Mn в ходе осадконакопления; б) концентрация O₂ в придонной воде и глубина проникновения его в отложения; в) поток общего органического углерода на дно и содержание ОВ в ДО; г) величина подповерхностных потоков Mn в ДО и др. [20].

На примере Новосибирского водохранилища показано [24], что повышение концентрации ионов марганца в поверхностном слое воды происходит в результате восстановления соединений Mn(IV) до Mn(II). Установлено, что изменение концентрации кислорода, окислительно-восстановительных условий и величины pH оказывает влияние на мобильность марганца в воде. Найдена обратная зависимость между концентрацией соединений Mn(II) и концентрацией кислорода в поверхностных водах водохранилища. Основной поток растворенного марганца (II) поступает из донных отложений в придонный слой воды, а затем в водную толщу в летний и зимний периоды.

Наряду с процессами, происходящими в глубинном придонном сероводородном слое [56, 60], в настоящее время внимание привлекают прибрежные акватории, подверженные гипоксии [33, 40, 42]. Это явление обусловлено развитием прибрежных мегаполисов, строительством дамб, климатическими факторами, эвтрофикацией прибрежных вод. При гипоксии сероводородное заражение обусловлено отсутствием кислорода и разлагающимся мертвым зообентосом.

В ходе естественной миграции линии соприкосновения верхней границы сероводородного слоя водных масс с донной поверхностью формируется пояс редокс-неустойчивости, где наблюдается периодическая смена окислительных условий на восстановительные. Из-за изменения границы сероводородного слоя возникают условия, где одновременно повышается активность разных по типу энергетического обмена групп бактерий. При этом анаэробная микробиота менее чувствительна к температурному фактору, чем аэробная.

Перечисленные выше работы интересны тем, что в исследованных объектах присутствуют потенциально определяющие системы с окислительно-восстановительной буферностью, позволяющей корректно интерпретировать результаты. При обсуждении результатов, полученных для природных вод, следует обратить внимание на один очень важный фактор: активность микроорганизмов. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в разделе, посвященном биологическим средам.

Сточные воды

При анализе сточных вод возникает несколько проблем [17, 41, 74]. Одна из них связана с длительностью определения параметров качества вод, поступающих на очистные сооружения. После выявления превышения концентраций загрязняющих веществ в сточ-

ных водах их уже невозможно отвести для разбавления, детоксикации или иных действий, снижающих токсичное воздействие на активный ил. Последствия этого весьма печальны: ухудшаются основные технологические свойства ила, в том числе сорбционные, окислительно-деструктивные и седиментационные показатели, что приводит к снижению качества очистки воды. Одним из направлений решения этой проблемы является разработка методик оперативного контроля сточных вод.

В работе [45] предпринята попытка найти корреляцию между окислительным потенциалом и относительной стабильностью (S) сточных вод. На основании полученных данных авторы выявили зависимость между ОВП и S, что позволяет использовать E_h для оценки загниваемости воды и опасности ее состава для активного ила. Однако говорить о корреляции между вышеуказанными параметрами можно только для сточных вод предприятий пищевой промышленности, потенциалы которых находятся в области от -100 до 0 мВ. В этом случае ОВП задается системой сера-сульфид, возникающей в результате сульфатредукции органических соединений. Для остальных сточных вод получен огромный разброс данных.

При очистке токсичных нефтесодержащих стоков особенно актуальна оценка их окислительно-восстановительного состояния. В работе [15] исследовали влияние ОВП на процессы коагуляции нефтесодержащих токсичных стоков оксихлоридом алюминия и треххлористым железом. При использовании оксихлорида алюминия (10 мг/л по алюминию) в пробах с E_h более 30 мВ хлопьеобразование начинается через $3-4$ минуты, и к $10-20$ минутам осадок полностью формируется. В то же время в восстановленных условиях при такой же концентрации коагулянта этот процесс начинается значительно позже (через $2-3$ часа). Для треххлористого железа (80 мг/л по железу) в окислительных условиях коагуляция начинается через $10-12$ минут и заканчивается через 25 минут. В восстановленной среде даже через сутки не наблюдается формирования осадка.

Биологическая очистка сточных вод в аэротенках является наиболее эффективной для снижения содержания как органических соединений, так и соединений фосфора [46]. Основную роль в оптимизации процесса биологического удаления соединений фосфора играет активность метаболизма фосфат-аккумулирующих организмов. Установлена зависимость между окислительно-восстановительным потенциалом и миграцией фосфатов в системе активный ил-сточная вода. Отрицательные значения E_h способствуют иммобилизации фосфатов из активного ила в водную среду [45].

При очистке сточных вод важной задачей является предобработка таких, содержащее которых не под-

дается биоразложению. В последние годы для разрушения биологически неразлагаемых органических веществ используют окислительные процессы с применением озона, диоксида титана, реактива Фентона (H_2O_2 и $FeSO_4$) [43]. Реактив Фентона наиболее распространен, так как он дешевле других реагентов, прост в обращении, вступает в реакции с органическими веществами и при окислении не образует токсичных компонентов. Особенно широко реагент Фентона используется в текстильной промышленности, где пигментсодержащие сточные воды имеют высокие значения ХПК и БПК и их компоненты трудно разлагаются.

В работе [14] для мониторинга и расчета концентрации органических веществ в пигментсодержащих сточных водах использовали оперативные замеры окислительно-восстановительного потенциала. На основе взаимосвязи между концентрацией органических веществ (по химическому потреблению кислорода) и количеством реагента, необходимого для их окисления, определяли оптимальные дозы реагента Фентона. Полученные данные позволили вывести эмпирическое уравнение $ХПК = 8808 + 0,494H_2O_2 - 14,6E_h$. Программа управления дозированием реагента Фентона, основанная на эмпирическом уравнении и включающая замеры окислительно-восстановительного потенциала, была применена при испытаниях процесса окисления ОВ реагентом Фентона на опытной установке. Расчетная концентрация органических веществ в сточных водах, содержащих пигменты, хорошо согласовывалась с концентрацией, наблюдаемой в ходе проведения испытаний.

Из приведенных выше результатов можно заключить, что окислительно-восстановительный потенциал целесообразно использовать как оперативно определяемый показатель состояния сточных вод, но в каждом случае требуется отдельное исследование конкретного объекта для нахождения эмпирических зависимостей между E_h и ХПК, БПК.

Донные отложения

Интерес к измерению E_h в донных отложениях обусловлен прежде всего тем, что на границе осадок-придонная вода сосредоточена зона наибольшей микробиологической активности. Это позволяет определением окислительно-восстановительного потенциала находить «застойные» зоны, то есть места, в которые нельзя направлять сброс сточных вод. С другой стороны, изучение окислительно-восстановительного состояния пелагических донных отложений имеет важное значение для понимания процессов формирования различного вида конкреций.

На примере исследований А.М. Писаревского и соавт. [26] можно видеть разработку экспериментальных подходов. Были использованы платиновые и стеклянные редоксметрические электроды для опре-

деления окислительно-восстановительного потенциала, а также рН-метрические электроды, различные медиаторы. В качестве объекта исследований были выбраны донные отложения железо-марганцевых конкреций Тихого океана. Как и ранее [8, 33], при прямых измерениях были получены значения E_h в пределах 470–580 мВ (рН 7,1–7,7), причем расхождения в показаниях электродов в одном и том же образце достигали 100 мВ. Было сделано предположение, что трудности прямого определения E_h обусловлены тем, что потенциалопределяющая система и соответствующая ей реакция находятся не на границе электрод–раствор, а на границе осадок–контактирующий с ним раствор. Электрод в этом случае выполняет роль токоотвода, и проблемы, возникающие при измерении E_h в пелагических осадках, обусловлены плохим контактом потенциалопределяющих частиц с электродом.

В таких случаях эффективным может быть введение медиатора, который обеспечивает устойчивый электродный процесс при условии равновесия между системой медиатора и изучаемой системой. В работе [26] использовали два вида медиаторов: растворы $Fe(CN)_6^{3-4-}$ с суммарными концентрациями 10^{-3} М и 10^{-4} М, приготовленные на морской воде, и растворы I_2/KI . В обоих случаях устанавливались одни и те же значения потенциалов (650 мВ), сходимости между электродами достигала ± 3 мВ. Эти результаты указывают на то, что проведены были измерения именно редокс-системы осадка. На основании полученных данных был произведен расчет концентрации Mn^{2+} в иловой воде и сравнение экспериментальных данных с расчетными, основанными на предположении, что на поверхности электрода идет реакция диспропорционирования $MnOОН$ до MnO_2 . Полученные результаты хорошо согласуются между собой, что свидетельствует о потенциалопределяющем характере системы $MnO_{2(осадок)}/Mn^{2+}_{(иловая\ вода)}$.

В работе [9] приводится обзор современных представлений о накоплении железа и марганца в донных осадках Байкала и закономерностях образования железомарганцевых конкреций. Отмечено участие глубинных гидротерм в этом процессе. Впервые продемонстрировано возможное влияние руды на берегах озера и конкреционных образований на формировании донных отложений прилегающих районов.

Окислительно-восстановительные процессы играют важную роль и при формировании донных отложений, которые испытывают влияние речного стока, таких как осадки западной части Карского моря, в том числе и наиболее удаленные от устьев рек Обь и Енисей [34]. Органические вещества большей частью определяют механизм и масштабы диагенеза, результатом которого является перераспределение Mn, Fe и других химических элементов по профилю осадков. Этот процесс сопровождается переходом ре-

акционных форм железа и марганца в растворенное состояние, диффузией в иловую воду и формированием окисленных поверхностных горизонтов в виде миллиметровой пленки или слоя большей мощности (до 0,5 м). В окисленных донных отложениях отмечено появление железомарганцевых конкреций. Часто окисленный горизонт охристого цвета встречается в толще отложений вследствие поступления кислорода при участии бентоса, горизонтального обводнения по водоносным горизонтам. Основная масса донных отложений Карского моря является восстановленной, сформированной сульфидами железа, которые окрашивают осадки в серый и черный цвета, и метаном, часто в виде каверн [34].

Донные отложения водоемов являются их важнейшим компонентом и существенным образом влияют на состояние водных экосистем. С одной стороны, они способствуют самоочищению водной среды от загрязняющих веществ, накапливающихся в них за счет седиментации и сорбции. С другой стороны, ДО могут стать источником вторичного загрязнения воды из-за миграции накопившихся веществ при возникновении благоприятных для этого процесса условий [16].

Продолжительность депонирования загрязняющих веществ в ДО и, соответственно, отсутствие их миграции в придонную воду зависит от ряда факторов, среди которых большое значение имеет величина окислительно-восстановительного потенциала на границе раздела жидкой и твердой фаз [16, 49]. Особенно опасным является дефицит растворенного кислорода, формирование вследствие этого анаэробных условий в придонном слое воды и снижение величины E_h , поскольку это приводит к существенному увеличению миграции веществ из ДО. Именно такие условия способствуют накоплению в придонной воде металлов и биогенных веществ до концентраций, намного превышающих возможные в воде, насыщенной кислородом.

В условиях климатических изменений, наблюдаемых в последнее время, увеличение температуры воды становится одним из ключевых факторов в формировании дефицита кислорода в водоемах в летнее время, особенно на прибрежных мелководных участках. В водоемах, испытывающих антропогенную нагрузку, явление вторичного загрязнения водной среды может усугубляться за счет выделения из ДО растворимых соединений, содержащих металлы с низшей степенью окисления [1, 24]. Миграция растворенных форм меди, цинка, кадмия и свинца в системе «донные отложения–вода» зависит от дефицита кислорода и величины E_h в меньшей степени, чем миграция марганца и железа, и происходит как в ионной форме, так и в виде низкомолекулярных комплексных соединений [23].

Проблема загрязнения ДО потенциально опасными для экосистемы веществами является чрезвычайно

актуальной для Финского залива Балтийского моря [31, 69]. Крайне высокий уровень антропогенной нагрузки на акваторию Финского залива в результате близости мегаполиса Санкт-Петербурга, активной промышленной и сельскохозяйственной деятельности, развитой транспортной инфраструктуры обуславливает поступление поллютантов в воды залива и их накопление в современных илах седиментационных бассейнов. Активные дноуглубительные работы и строительство портов приводят к взмучиванию ДО и вторичному загрязнению акватории.

В работе [69] установлено, что в прибрежной зоне Финского залива в районах Приморска, порта Бронка и Большой Ижоры E_h донных отложений находится в области отрицательных значений (-100 мВ относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода), что соответствует границе перехода от окисленной к восстановленной зонам. Такие условия способствуют выходу соединений металлов из ДО и загрязнению воды. В районе Графской бухты и Копорской губы E_h находится на уровне -250 мВ, то есть среда еще более восстановленная, и, следовательно, процессы выхода металлов могут усиливаться [11].

Важной причиной снижения окислительно-восстановительного потенциала являются микроводоросли, биомасса которых на станциях с отрицательным значением E_h значительно выше, чем на других станциях [10]. В местах скопления водорослей формируются водорослевые маты, из разлагающейся биомассы которых в воду и придонные слои поступают металлы. Кроме того, дефицит кислорода под водорослевыми матами способствует снижению окислительно-восстановительного потенциала и переходу металлов в подвижную форму, что приводит к дополнительной антропогенной нагрузке на прибрежную экосистему [53]. Такие процессы могут вызывать повышенное загрязнение воды и донных отложений, особенно в связи с масштабностью «цветения» водорослей в последние годы в условиях глобального потепления климата.

Окислительно-восстановительный потенциал как индикатор состояния почв

Характер протекания почвенных биохимических процессов зависит от окислительно-восстановительных условий, которые оказывают значительное влияние на разложение и накопление загрязняющих веществ, попадающих в почву в результате антропогенного воздействия [36, 55]. Высокая влажность обеспечивает условия для интенсификации аэробных и анаэробных микробиологических процессов, регулирующих деградацию поллютантов. В переувлажненных почвах возрастает количество восстановленных веществ, и аналогичные процессы происходят при повышении гумусированности почв [37].

Особую роль в почвенных процессах, как и в процессах, происходящих в водных экосистемах, играет оксидогенез железа. При избыточном увлажнении за счет редукции Fe(III) происходит оглеение и усиление гидроморфизма, что влечет за собой ряд деградиционных процессов [7]. Источником энергии для реакции восстановления Fe(III) является органическое вещество почвы, которое при этом окисляется. Редукция частиц гидроксида железа сопровождается утратой почвой своей структуры и снижением ее агрономической ценности. Содержание Fe(II) в почвенном растворе возрастает и может достичь токсичного для растений уровня [37].

В окислительной среде соединения железа являются носителями многих тяжелых металлов, что определяет их поведение в загрязненных почвах [61, 75]. В восстановительных условиях гидроксид железа растворяется, и токсичные соединения, высвобождаясь, загрязняют окружающую среду. С другой стороны, восстановленные условия среды оказывают влияние на процессы деградации загрязнителей, например, на деструкцию хлорированных углеводородов, которая происходит благодаря прямой химической редукции частицами восстановленного металла (чаще всего железа) [5]. Снижение окислительно-восстановительного потенциала обеспечивает высокую концентрацию электронов, необходимую для редукции хлорорганических соединений.

В почвах, загрязненных нефтепродуктами, важную роль при их окислении играют микроорганизмы, которые используют нефтепродукты не только как источник углерода, но и в качестве доноров электронов [51]. Микроорганизмы конкурируют за акцепторы электронов, при этом роль акцепторов электронов, необходимых для окисления нефти, в анаэробных условиях могут выполнять Fe(III), сульфаты и углекислый газ.

Вместе с нефтепродуктами в почвенном растворе часто присутствуют другие редокс-активные органические загрязняющие вещества, которые вносят свой вклад в протекающие в природных условиях окислительно-восстановительные процессы [6]. Некоторые из органических поллютантов, сопутствующих нефтяному загрязнению (например, тетрахлорэтан и трихлорэтан), представляют собой акцепторы электронов и участвуют в окислительной деградации нефти, нейтрализуя таким образом ее токсическое действие [63].

Многие авторы отмечают, что для изучения воздействия различных окислительно-восстановительных условий на изменение концентрации загрязняющих веществ в почве необходимо контролировать pH и окислительно-восстановительный потенциал по широкому ряду значений [50, 54, 71]. Характер протекания окислительно-восстановительных процес-

сов зависит от влажности и температуры, pH среды, концентрации окислителей и восстановителей, интервалов E_h , при которых происходит окисление и восстановление. Окислительно-восстановительное состояние почв изменяется по профилю, что определяет сезонную динамику миграции элементов, обусловленную процессами окисления и восстановления.

На величину E_h , при которой происходит переход от окисных соединений к закисным, оказывает влияние такой фактор, как прочность связи ионов в почвенном поглощающем комплексе. Знание величины E_h позволяет оценить содержание в растворе соединений меди, свинца, хрома и других элементов [36]. Значения окислительно-восстановительного потенциала в почвах варьируют от менее 200 мВ в болотных почвах до 450–600 мВ в подзолистых почвах и черноземах [13]. Снижение E_h ниже уровня 350–450 мВ указывает на смену окислительных условий на восстановительные, при этом значения менее 200 мВ свидетельствуют об активном протекании восстановительных процессов. При увеличении E_h до значений более 700 мВ резко выраженные окислительные условия способствуют снижению подвижности элементов в почве.

От окислительно-восстановительных условий в значительной степени зависит скорость процессов ремедиации загрязненных почв. Так, скорость биотрансформации атразина наиболее высока в почвах с преобладанием окислительных процессов ($E_h > 392$ мВ), в то время как в восстановленных условиях ($E_h < 169$ мВ), например в болотных почвах, атразин разлагается очень медленно и может сохраняться месяцами [48, 62]. При ремедиации загрязненных почв окислительно-восстановительный потенциал может быть использован как показатель скорости процессов восстановления и индикатор здоровья почвы [55, 66].

Влияние окислительно-восстановительного потенциала на биологические системы

Большинство процессов жизнедеятельности обусловлено реакциями окисления и восстановления. С середины XX века и по настоящее время разрабатываются различные методы потенциометрического контроля редокс-процессов, позволяющие следить за развитием организмов, изучать влияние на них различных загрязняющих веществ. Реальные достижения потенциометрии были отмечены, когда стало возможным разделять биологические объекты на отдельные подсистемы и вводить в них медиаторы и компоненты сопряженных редокс-систем, позволяющие ускорить измерения.

В настоящее время метод регистрации окислительно-восстановительного потенциала получил широкое распространение не только в биологии, но и в медицине [52, 57, 58, 70]. В самостоятельное направление вы-

делены методы с использованием биосенсоров, позволяющие контролировать выброс нейромедиаторов из клеток, оперативно определять биологическое потребление кислорода. Редоксметрия как одно из направлений потенциометрии позволяет исследовать ОВП микробных культур, влияние окислительно-восстановительного потенциала среды на рост и метаболизм микроорганизмов, влияние токсикантов на процессы метаболизма.

Затруднения, возникающие при измерении E_h в развивающейся культуре, а также при интерпретации получаемых результатов, как правило, связаны с чрезвычайной сложностью биологических систем. Величина E_h микробных культур зависит одновременно от множества факторов – химического состава питательной среды, pH, pO_2 , изменения состава среды в результате потребления или трансформации некоторых ее компонентов и выделения различных микробных метаболитов. Ввиду сложности объектов в каждом конкретном случае требуются методические разработки, связанные с подбором материала редоксметрического электрода, с введением в среду окислительно-восстановительных медиаторов, ускоряющих перенос электронов между электродом и клетками микроорганизмов, с использованием косвенных методов контроля редокс-состояния, если невозможны прямые измерения.

Окислительно-восстановительный потенциал оказывает существенное влияние на процессы жизнедеятельности микроорганизмов. В настоящее время опубликовано большое количество данных, относящихся к изменению E_h в микробных культурах, и накоплен значительный опыт направленной регуляции роста и метаболизма микроорганизмов различных систематических групп путем изменения уровня E_h в питательной среде [22, 28].

Отклик микроорганизмов на различные виды стрессового воздействия проявляется в скачках E_h , которые отражают изменение уровня внеклеточных низкомолекулярных тиолов. Среди тиолов, которые могут быть растворены в культуральной жидкости или ассоциированы с наружной поверхностью клеток, наибольший вклад в генерацию скачков E_h вносят глутатион и цистеин [67, 73].

Разработана теория регуляции метаболизма бактерий через изменение окислительно-восстановительного потенциала [4]. Предлагается рассматривать ОВП как фактор, определяющий анаэробный рост бактерий, регулируемый с помощью окислителей и восстановителей. Роль окислителей и восстановителей в развитии микроорганизмов исследовали на примере *E. coli* и других бактерий, культивируемых в анаэробных условиях [47, 48, 59, 68]. Действие этих соединений связано либо с изменением величины ОВП среды, особенно в случае химических соединений, не

проникающих в клетку, таких как феррицианид, либо с их взаимодействием с поверхностью клетки и последующим влиянием на внутриклеточные процессы.

Можно предположить, что восстановители должны стимулировать рост бактерий, однако в экспериментах с DL-дитиотреитолом (ДТТ) установлено, что, например, у *E. coli* под действием данного восстановителя происходит ингибирование роста [72]. Результаты исследований свидетельствуют о сложном характере действия окислителей и восстановителей на микроорганизмы и необходимости тщательного исследования процессов, происходящих при росте микробных культур.

В работе [39] исследовали влияние окислителя (феррицианида) и восстановителя (ДТТ) на рост молочнокислых бактерий *Lactobacillus salivarius*, *L. acidophilus* и *L. lactis*. Окислитель почти в 2 раза увеличивал продолжительность лаг-фазы и уменьшал скорость роста бактериальных культур. ДТТ, известный как восстановитель тиоловых групп белков, также уменьшал скорость роста бактерий. Такой эффект наблюдался при pH 6,5. Однако в более щелочной среде ДТТ оказывал стимулирующее действие на рост бактерий. Высказано предположение о сдвиге протонной проводимости мембран при изменении условий роста бактерий. Полагают, что активность транспортных систем и мембраносвязанных ферментов у бактерий может зависеть от окисленного или восстановленного состояния тиоловых групп белков, которое определяется ОВП [4, 59].

Особую роль окислительно-восстановительный потенциал играет в процессах роста цианобактерий (сине-зеленых водорослей). Значение E_h как физико-химического фактора среды в жизненном цикле цианобактерий связано с их способностью к жизнедеятельности в условиях смены света и темноты [29]. Цианобактерии перемещаются между верхними, насыщенными кислородом слоями водоемов и придонными, где они вынуждены переключаться на анаэробный тип дыхания. Снижение ОВП среды положительно влияет на жизнеспособность цианобактерий, что позволяет им факультативно осуществлять анаэробный фотосинтез и успешно функционировать при смене дня и ночи.

Окислительно-восстановительный потенциал оказывает влияние не только на рост цианобактерий, но и на синтез фотосинтетических пигментов, цианотоксинов, на внутриклеточный фосфорный обмен. С окислительно-восстановительным потенциалом связана активность многих важнейших белков и ферментов цианобактерий, в том числе тиоредоксинов, ферредоксинов, различных дегидрогеназ [30, 65]. В отсутствие света низкий уровень E_h оказывает стимулирующее действие на образование и аккумуляцию полифосфатов в клетках, что важно для сохранения

энергии, необходимой для выполнения цианобактериями физиологических функций в темновой фазе [69].

Окислительно-восстановительный потенциал отражает интенсивность окислительно-восстановительных процессов среды, в которой развиваются микроорганизмы. Раскрытие механизмов чувствительности микроорганизмов к окислительно-восстановительным условиям сделает возможным управление процессами их жизнедеятельности с помощью ОВП и может быть использовано в биотехнологии, ветеринарии, медицине.

Заключение

На окислительно-восстановительное состояние природных объектов влияют антропогенные факторы, при этом изменяется величина E_h . В водных экосистемах это может приводить к преобладанию восстановительных процессов, которые сопровождаются миграцией соединений металлов, неорганических форм азота и фосфора из донных отложений в воду, что может стать причиной вторичного загрязнения природных вод. Важная роль, которую окислительно-восстановительные условия играют в миграции фосфатов в системе активный ил–сточные воды, позволяет использовать ОВП для регулирования процессов очистки сточных вод.

Снижение ОВП и сокращение окисленного слоя является основным признаком антропогенного влияния на донные отложения. Характер изменения окислительно-восстановительных условий зависит от ряда факторов, в том числе от типа воздействия, от характеристик донных отложений, от вклада антропогенного фактора в их формирование. В условиях длительной антропогенной нагрузки результаты изучения окислительно-восстановительных свойств донных отложений могут быть использованы для оценки экологического состояния водных экосистем. На основании пространственного распределения ОВП поверхностного слоя донных отложений можно определить границы наиболее опасных, с экологической точки зрения, зон.

Анализ окислительно-восстановительных процессов, происходящих в почве, позволяет прогнозировать характер изменений в результате антропогенного воздействия (загрязнения, затопления, орошения, внесения удобрений и др.) и разрабатывать модели окислительно-восстановительного состояния почв, которое является оптимальным для выполнения ими различных экологических функций. Для оценки окислительно-восстановительных свойств почвы и характеристики окислительно-восстановительных процессов необходимо определить не только E_h , но и окислительно-восстановительную буферную емкость почв, а также фракционный состав окислительно-восстановительных систем. Чтобы не допустить снижения

плодородия, необходимо проведение мероприятий по регулированию окислительно-восстановительного режима почвы при низких значениях ОВП.

В процессах жизнедеятельности регуляция клеточной активности, транспортных процессов, передача клеточных сигналов в значительной степени зависят от соотношения между окислительными и восстановительными молекулами в клетке. Данные, полученные при изучении окислительно-восстановительных процессов, указывают на связь между изменениями ОВП среды и развитием микроорганизмов, свидетельствуют о возможности широкого использования измерений E_h в биотехнологии и медицине. Среди перспективных направлений исследований – регуляция транспорта ионов и процессов роста микроорганизмов в лабораторных и промышленных условиях,

изучение отклика микроорганизмов на стресс и оценка их физиологического состояния.

Измерение окислительно-восстановительного потенциала в сложных средах, таких как природные объекты и биологические системы, привлекает простотой определения. Однако эта простота является кажущейся, так как интерпретация полученных результатов требует подкрепления целым комплексом дополнительных исследований (подбор материалов электродов, введение в изучаемую среду медиаторов, снятие поляризационных кривых и т. д.). Тем не менее, результаты, получаемые в ходе этих трудоемких исследований, оправданы, так как они позволяют выявить суть процессов, понять особенности жизнедеятельности биологических систем, управлять качеством природных сред.

Литература

Список русскоязычной литературы

1. Белкина НА. Изменение окислительно-восстановительного состояния озерных донных отложений под влиянием антропогенных факторов (на примере Ладожского и Онежского озер). *Общество Среда Развитие*. 2014;(3):152-8.
2. Белкина НА. Особенности процесса трансформации органического вещества в донных отложениях озер Карелии и его влияние на химический состав придонных вод. *Геополитика и экогеодинамика регионов*. 2019;5(4):263-76.
3. Белюстин АА. Потенциометрия. Физико-химические основы и применение. СПб.: Лань; 2015.
4. Василян А, Трчунян А. Влияние окислительно-восстановительного потенциала среды на рост и метаболизм анаэробных бактерий. *Биофизика*. 2008;53(2):281-93.
5. Водяницкий ЮН. Влияние восстановленного железа на деградацию хлорсодержащих углеводородов в загрязненных почвенно-грунтовых водах (обзор литературы). *Почвоведение*. 2014;(2):235-49.
6. Водяницкий ЮН, Трофимов СЯ, Шоба СА. Перспективные подходы к очистке почв и почвенно-грунтовых вод от углеводородов (обзор). *Почвоведение*. 2016;(6):755-64.
7. Водяницкий ЮН, Шоба СА. Устойчивость минеральных почв к редукции трехвалентного железа. *Вестник МГУ Сер 17*. 2017;(4):3-10.
8. Гирич ЮП, Шишкина ОВ, Цветков ГА. Окислительно-восстановительный потенциал и активная реакция осадков юго-восточной части Тихого океана. В кн.: *Металлоносные осадки юго-восточной части Тихого океана*. М.: Наука; 1979, С. 201-16.
9. Гранина ЛС, Мац ВД, Федорин МА. Железо-марганцевые образования в регионе озера Байкал. *Геология и геофизика*. 2010;51(6):835-48.
10. Губелит ЮИ, Поляк ЮМ, Шигаева ТД, Кудрявцева ВА. Влияние «зеленых приливов» на загрязнение прибрежной зоны тяжелыми металлами. *ДАН*. 2019;489(3):102-5.
11. Губелит ЮИ, Поляк ЮМ, Шигаева ТД, Бакина ЛГ, Кудрявцева ВА. Могут ли «зеленые приливы» влиять на содержание металлов в донных отложениях прибрежной зоны? *Исследования на примере восточной части Финского залива Балтийского моря. Сибирский экологический журнал*. 2020;(2):143-59.
12. Гурский ЮН. Выявление и оценка уровня антропогенных загрязнений на основе геохимического изучения иловых вод морских и пресноводных отложений. *Вестник МГУ Сер 4 Геология*. 2017;(5):49-58.
13. Кауричев ИС, Орлов ДС. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв. М.: Колос; 1982.
14. Ким и соавт. (Kim Young O, Nam Hai-Uk, Lee Jong-Hyun, Park Tae-Joo, Lee Tae-Ho). Управление процессом окисления реагентом Фентона посредством замеров окислительно-восстановительного потенциала при обработке пигментсодержащих сточных вод. *Вода и экология: проблемы и решения*. 2006;(4):54-64.

15. Колосова ДД, Вовк МП, Молодкина ЛМ, Чусов АН. Влияние редокс-потенциала среды на эффективность технологии очистки токсичных нефтесодержащих жидких отходов. Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского политехнического университета. 2013;3(178):306-13.
16. Линник ПН, Жежеря ВА, Жежеря ТП. Миграция химических элементов в системе «донные отложения–вода» поверхностных водоемов при воздействии различных факторов среды. Экологическая химия. 2016;25(4):222-40.
17. Лурье ЮЮ. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия; 1984.
18. Мартынова МВ. Особенности внутригодовых колебаний концентрации соединений железа в системе вода–донные отложения Можайского водохранилища. Водные ресурсы. 2009;36(1):80-8.
19. Мартынова МВ. О соотношении Fe(II)/Fe(III) в поровом растворе илов Можайского водохранилища. Водные ресурсы. 2009;36(6):705-10.
20. Мартынова МВ. Формы нахождения марганца, их содержание и трансформация в пресноводных отложениях (аналитический обзор). Экологическая химия. 2012;21(1):38-52.
21. Мартынович ГГ, Черенкевич СГ. Окислительно-восстановительные процессы в клетках. Минск: БГУ; 2008.
22. Октябрьский ОН, Смирнова ГВ. Изменения редокс-потенциала бактерий при стрессах. Микробиология. 2012;81(2):147-58.
23. Папина ТС. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода–взвешенное вещество–донные отложения речных экосистем. Аналитический обзор. Новосибирск: ГПНТБ; 2001.
24. Папина ТС, Эйрих АН, Серых ТГ, Дрюпина ЕЮ. Пространственно-временные закономерности распределения растворенных и взвешенных форм марганца в воде Новосибирского водохранилища. Водные ресурсы. 2017;44(2):201-8.
25. Пахомова СВ, Розанов АГ, Якушев ЕВ. Растворенные и взвешенные формы железа и марганца в редокс-зоне Черного моря. Океанология. 2009;49(6):835-50.
26. Писаревский АМ, Тищенко ПЯ, Грамм-Осипов ЛМ, Николаев ЮИ. Система MnO_2/Mn^{2+} как потенциалопределяющая при контроле E_h пелагических глубоководных донных отложений. ДАН СССР. 1989;306(1):195-8.
27. Писаревский АМ, Полозова ИП. Редокс-изменения в растворах с низкими значениями E_h . Вестник СПбГУ Сер 4. 2010;(1):100-8.
28. Поляк ЮМ, Шигаева ТД, Кудрявцева ВА, Сухаревич ВИ. Окислительно-восстановительный потенциал в процессе культивирования цианобактерий *Anabaena variabilis*. Вода: химия и экология. 2013;(8):66-70.
29. Поляк ЮМ, Шигаева ТД, Кудрявцева ВА, Сухаревич ВИ. Влияние аэрации и редокс-потенциала на рост, фотосинтез и токсинообразование цианобактерии *Microcystis aeruginosa* 973. Вода: химия и экология. 2014;(10):60-8.
30. Поляк ЮМ, Сухаревич ВИ. Влияние нонилфенола на цианобактерию *Microcystis aeruginosa* в различных окислительно-восстановительных условиях среды. Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова. 2016;12(3):23-8.
31. Поляк ЮМ, Губелит ЮИ, Шигаева ТД, Бакина ЛГ, Кудрявцева ВА, Дембска Г, Пазиковска-Сапота Г. Мониторинг Финского залива Балтийского моря: влияние антропогенных факторов на биогеохимические процессы в прибрежной зоне. Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. 2018;29(2):99-117.
32. Пропп МВ, Пропп ЛН. Железо в окислительно-восстановительных процессах в морских песках. Биология моря. 2001;27(4):292-6.
33. Розанов АГ. Химический анализ морских осадков. В кн.: Химический анализ морских осадков. М.: Наука; 1975. С. 5-16.
34. Розанов АГ. Редокс-система донных отложений западной части Карского моря. Геохимия. 2015;53(11):1015-31.
35. Розанов АГ, Кокрятская НМ, Гурский ЮН. Состав иловых вод и форм соединений серы в донных осадках северо-восточной части Черного моря. Литология и полезные ископаемые. 2017;52(4):291-305.
36. Савич ВИ, Кауричев ИС, Шишов ЛЛ, Никольский ЮН, Романчик ЕА. Агрономическая оценка окислительно-восстановительного состояния почв. Почвоведение. 2004;(6):702-12.
37. Савич ВИ, Смарилин СН, Гукалов ВВ, Раскатов ВА, Поляков АМ. Интегральная оценка окислительно-восстановительного состояния системы почва–растение. Известия ТСХА. 2019;(4):19-31.
38. Страхов НМ. Особенности геохимического процесса в опресненных морях с сероводородным заражением придонных вод (Черное море). В кн.: Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука; 1976, с. 245-83.
39. Согомонян Д, Акопян К, Трчунян А. Изменение рН и окислительно-восстановительного потенциала среды в процессе роста молочнокислых бактерий: влияние окислителей и вос-

- становителей. Прикладная биохимия и микробиология. 2011;47(1):33-8.
40. Тищенко ПЯ, Барабанщиков ЮА, Волкова ТИ, Марьяш АА, Михайлик ТА, Павлова ГЮ, Сагалаев СГ, Тищенко ПП, Ходоренко НД, Шкирникова ЕМ, Швецова МГ. Диагенез органического вещества верхнего слоя донных отложений залива Петра Великого в местах проявления гипоксии. Геохимия. 2018;(2):185-96.
 41. Хенце М, Армоэс П, Ля-Кур-Янсен Й, Арван Э, ред. Очистка сточных вод: пер. с англ. М.: Мир; 2006.
 42. Чекалов ВП. Потребление кислорода в зоне контакта водных масс верхней границы сероводородного слоя с донными осадками (Черное море). Экосистемы. 2016;(5):53-9.
 43. Шейнкман ЛЭ, Савинова ЛН, Дергунов ДВ, Тимофеева ВБ. Усовершенствованные окислительные процессы очистки промышленных сточных вод. Экология и промышленность России. 2015;19(6):32-6.
 44. Шульц ММ, Писаревский АМ, Полозова ИП. Окислительный потенциал. Теория и практика. Ленинград: Химия; 1984.
 45. Юрченко ВА, Дяговец ЯС, Юхно ЕА. Использование окислительно-восстановительных показателей сточных вод для оперативной оценки их стабильности. Вестник харьковского национального автомобильно-дорожного университета. 2010;(48):103-7.
 46. Юрченко ВА, Смирнов АВ, Есин МА, Левашова ЮС. Влияние редокс-потенциала на фосфатацию иловой жидкости в технологиях биологического удаления фосфора. Вода и экология: проблемы и решения. 2019;(3):26-37.
 5. Vodianitskiy YuN. [Effect of reduced iron on the degradation of chlorinated hydrocarbons in contaminated soil and ground water: A review]. Pochvovedeniye. 2014;(2):235-49. (In Russ.)
 6. Vodianitskiy YuN, Trofimov SYa, Shoba SA. [Promising approaches to the purification of soils and groundwater from hydrocarbons; (A review)]. Pochvovedeniye. 2016;(6):755-64. (In Russ.)
 7. Vodianitskiy YuN, Shoba SA [The resistance of mineral soils to Fe(III) reduction]. Vestnik MGU Ser 17. 2017;(4):3-10. (In Russ.)
 8. Girin YuP, Shishkina OV, Cvetkov GA. [Redox potential and active precipitation response in the Southeast Pacific]. In: Metallonosnye Osadki Yugo-Vostochnoy Chasti Tikhogo Okeana. Moscow: Nauka; 1979. P. 201-16 (In Russ.)
 9. Granina LZ, Mats VD, Fedorin MA. [Iron-manganese formations in the Baikal region]. Geologiya i Geofizika. 2010;51(6):835-48. (In Russ.)
 10. Gubelit YuI, Polyak YuM, Shigaeva TD, Kudryavtseva VA. [The «green tides» influence on the heavy metal pollution of the coastal zone]. Doklady Akademii Nauk. 2019;489(3):102-5. (In Russ.)
 11. Gubelit YuI, Polyak YuM, Shigaeva TD, Bakina LG, Kudryavtseva VA. [Can the «green tides» affect metal distribution in the coastal sediments? A case study in the eastern Gulf of Finland, Baltic Sea]. Sibirskiy Ekologicheskiy Zhurnal. 2020;(2):143-59. (In Russ.)
 12. Gurskiy YuN. [Detection and evaluation of anthropogenic pollution based on geochemical investigation of interstitial waters of marine and freshwater sediments]. Vestnik MGU Ser 4. 2017;(5):49-58. (In Russ.)
 13. Kaurichev IS, Orlov DS. Okislitelno-Vosstanovitelnye Protssessy i Ikh Rol v Genezise i Plodorodii Pochv. Moscow: Kolos; 1982. (In Russ.)
 14. Kim Young O, Nam Hai-Uk, Lee Jong-Hyun, Park Tae-Joo, Lee Tae-Ho. [Controlling the process of oxidation with Fenton reagent by measuring the redox potential in treating pigment-containing wastewater]. Voda i Ekologiya Problemy i Resheniya. 2006;(4):54-64. (In Russ.)
 15. Kolosova DD, Vovk MP, Molodkina LM, Chusov AN. [Influence of the environmental redox potential on the efficacy of treatment of toxic liquid oil-containing waste]. Nauchno-Tekhnicheskiye Vedomosti Sankt-Peterburgskogo Politekhniceskogo Universiteta. 2013;3(178):306-13. (In Russ.)
 16. Linnik PN, Zhezheria VA, Zhezheria TP. [Migration of chemical elements in the «bottom sediment-water» system of surface water bodies under the impacts of different environmental factors]. Ekologicheskaya Khimiya 2016;25(4):222-40. (In Russ.)

Общий список литературы/Reference List

1. Belkina NA. [Changes in the oxidation-reduction state of lake bottom sediments under the influence of anthropogenic factors in Ladoga and Onega lakes]. Obschestvo Sreda Razvitiye. 2014;(3):152-8. (In Russ.)
2. Belkina NA. [Features of the transformation process of organic substances in sediments lakes of Karelia and its effect on the chemical composition of water]. Geopolitika i Ekogeodinamika Regionov. 2019;5(4):263-76. (In Russ.)
3. Belyustin AA. Potentsiometriya. Fiziko-Khimicheskiye Osnovy i Primeneniye. Saint Petersburg: Lan; 2015. (In Russ.)
4. Vasilyan A, Trchunyan A. [Effect of the redox potential of the medium on the growth and metabolism of anaerobic bacteria]. Biofizika. 2008;53(2):281-93. (In Russ.)

17. Lurye YuYu. Analiticheskaya Khimiya Promyshlennykh Stoknykh Vod. Moscow: Khimiya; 1984. (In Russ.)
18. Martynova MV. [Characteristics of annual variations in the concentration of iron compounds in the water-bottom sediments system of the Mozhaik Reservoir]. *Vodnye Resursy*. 2009;36(1):80-8. (In Russ.)
19. Martynova MV. [Fe(II)/Fe(III) ratio in the silt pore solution in Mozhaik Reservoir]. *Vodnye Resursy*. 2009;36(6):705-10. (In Russ.)
20. Martynova MV. [Manganese forms and their contents and transformation in freshwater sediments: A review]. *Ekologicheskaya Khimiya*. 2012;21(1):38-52. (In Russ.)
21. Martynovich GG, Cherenkevich SG. *Okislitelno-Vosstanovitelnye Protssy v Kletkakh*. Minsk: BGU; 2008. (In Russ.)
22. Oktiabrskiy ON, Smirnova GV. [Redox potential changes in bacterial cultures under stress conditions]. *Mikrobiologiya*. 2012;81(2):147-58. (In Russ.)
23. Papina TS. *Transport i Osobennosti Raspredele-niya Tiazhelykh Metallov v Riadu: Voda-Vzvesh-ennoye Veschestvo-Donnye Otlozheniya Rechnykh Eosistem*. Analiticheskiy Obzor. Novosibirsk: GPNTB; 2001. (In Russ.)
24. Papina TS, Eirikh AN, Serykh TG, Drupina EYu. [Spatial and temporal regularities in the distribution of dissolved and suspended manganese forms in Novosibirsk Reservoir water]. *Vodnye Resursy*. 2017;44(2):201-8. (In Russ.)
25. Pakhomova SV, Rozanov AG, Yakushev EV. [Dissolved and particulate forms of iron and manganese in the redox layer of the Black Sea]. *Okeanologiya*. 2009;49(6):835-50. (In Russ.)
26. Pisarevskiy AM, Tishchenko PYa, Gramm-Osipov LM, Nikolayev YuI. [The MnO_2/Mn^{2+} system as a potential determinant in the control of E_h of deeply oxidized pelagic bottom sediments]. *DAN SSSR*. 1989;306(1):195-8. (In Russ.)
27. Pisarevskiy AM, Polozova IP. [Redox measurements in solutions with low E_p values]. *Vestnik SPbGU Ser 4*. 2010;(1):100-8. (In Russ.)
28. Polyak YuM, Shigaeva TD, Kudryavtseva VA, Sukharevich VI. [Changes of oxidation-reduction potential during cultivation of *Anabaena variabilis* cyanobacteria]. *Voda: himiya i ekologiya*. 2013;(8):66-70. (In Russ.)
29. Polyak YuM, Shigaeva TD, Kudryavtseva VA, Sukharevich VI. [Effect of aeration and redox potential on the growth, photosynthesis and toxin production of cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* 973]. *Voda Khimiya i Ekologiya* 2014;(10):60-8. (In Russ.)
30. Polyak YuM, Sukharevich VI. [The effect of nonyl-phenol on the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* under various oxidation-reduction conditions of the environment]. *Vestnik Biotekhnologii i Fiziko-Khimicheskoy Biologii im. Yu.A. Ovchinnikova*. 2016;12(3):23-8. (In Russ.)
31. Polyak YM, Gubelit YI, Shigaeva TD, Kudryavtseva VA, Bakina LG, Dembska G, Pazikowska-Sapota G. [Monitoring of the gulf of Finland, Baltic sea: Anthropogenic pressure on biogeochemical processes in the coastal zone]. *Problemy Ekologicheskogo Monitoringa i Modelirovaniya Ekosistem*. 2018;29(2):99-117. (In Russ.)
32. Propp MV, Propp LN. [Iron in redox processes in sea sands]. *Biologiya Moria*. 2001;27(4):292-6.
33. Rozanov AG. [Chemical analysis of marine sediments]. In: *Khimicheskii Analiz Morskikh Osadkov*. Moscow: Nauka; 1975, P. 5-16. (In Russ.)
34. Rozanov AG. [Redox system of the bottom sediments of the western Kara Sea]. *Geokhimiya*. 2015;53(11):1015-31. (In Russ.)
35. Rozanov AG, Gurskiy YN, Kokriatskaya NM. [The composition of interstitial waters and the forms of sulfur compounds in bottom sediments in the northeastern Black Sea]. *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*. 2017;52(4):249-62. (In Russ.)
36. Savich VI, Kaurichev IS, Shishov LL, Nikolskiy YuN, Romanchik EA. [Agronomic evaluation of the redox status of soils]. *Pochvovedeniye*. 2004;(6):702-12. (In Russ.)
37. Savich VI, Smarygin SN, Gukalov VV, Raskatov VA, Polyakov AM. [Integral estimation of oxidation-reduction (redox) status of the «soil-plant» system]. *Izvestiya TSKHA*. 2019;(4):19-31. (In Russ.)
38. Strakhov NM. [Characteristics of geochemical process in desalinated seas featuring hydrogen sulfide contamination of bottom waters (Black Sea)]. In: *Problemy Geokhimii Sovremennogo Okeanskogo Litogeneza*. Moscow: Nauka; 1976, p. 245-83. (In Russ.)
39. Sogomonyan D, Akopyan K, Trchunyan A. [Changes in pH and the redox potential of the medium during lactic bacteria growth: The effect of oxidants and reducing agents]. *Prikladnaya Biokhimiya i Mikrobiologiya*. 2011;47(1):33-8. (In Russ.)
40. Tishchenko PYa, Barabanshchikov YuA, Volkova TI, Mar'yash AA, Mihajlik TA, Pavlova GYu, Sagalaev SG, Tishchenko PP, Hodorenko ND, Shkirnikova EM, Shvetsova MG. [Diagenesis of organic matter in the top layer of the sediments of the Peter the Great Bay in hypoxia locations]. *Geokhimiya*. 2018;(2):185-96. (In Russ.)
41. Hentse M, Armoes P, La-Kur-Yansen J, Arvan E. *Ochistka Stoknykh Vod*. Moscow: Mir; 2004. (In Russ.)

42. Chekalov VP. [Oxygen consumption in the zone of contact of water masses of the upper boundary of hydrogen sulfide layer with bottom sediments (the Black Sea)]. *Ekosistemy*. 2016;(5):53-9. (In Russ.)
43. Sheynkman LE, Savinova LN, Dergunov DV, Timofeyeva VB. [Enhances oxidative processes of industrial waste-water treatment]. *Ekologiya i Promyshlennost Rossii*. 2015;19(6):32-6. (In Russ.)
44. Shults MM, Pisarevskiy AM, Polozova IP. *Okislitelnyy Potentsial. Teoriya i Praktika*. Leningrad: Khimiya; 1984. (In Russ.)
45. Yurchenko VA, Diagovets YaS, Yukhno EA. [The use of redox indicators of wastewater for rapid assessment of their stability]. *Vestnik Kharkovskogo Natsionalnogo Avtomobilno-Dorozhnogo Universiteta*. 2010;(48):103-7. (In Russ.)
46. Yurchenko VA, Smirnov AV, Yesin MA, Levashova YuS. [Effect of the redox potential on sludge liquor phosphatation in technologies of biological removal of phosphorus]. *Voda i Ekologiya Problemy i Resheniya*. 2019;(3):26-37. (In Russ.)
47. Bagramyan K, Trchounian A. Decrease of redox potential in the anaerobic growing *E.coli* suspension and proton-potassium exchange. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. 1997;43(1):129-34.
48. DeLaune RD, Devai I, Mulbah C, Crozier C, Lindau CW. The influence of soil redox conditions on atrazine degradation in wetlands. *Agr Ecosys Env*. 1997;66:41-6.
49. Du Laing G, Rinklebe J, Vandecasteele B, Meers E, Tack FMG. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Sci Total Environt*. 2009;407(13):3972-85.
50. Frohne T, Rinklebe J, Diaz-Bone RA, Du Laing G. Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony. *Geoderma*. 2011; 160:414-24.
51. Geig LM, Sufliya JM. Detection of anaerobic metabolites of saturated and aromatic hydrocarbons in petroleum-contaminated aquifers. *Environ Sci Technol*. 2002;36:3755-62.
52. Grossi V, Cravo-Laureau C, Guyoneaud R, Ranchou-Peyruse A, Hirshler-rea A. Metabolism of n-alkanes and n-alkenes by anaerobic bacteria: A summary. *Org Geochem*. 2008;39:1197-203.
53. Gubelit YuI. Climatic impact on community of filamentous macroalgae in the Neva estuary (eastern Baltic Sea). *Mar. Poll. Bull*. 2015;91:166-72.
54. Hindersmann I, Mansfeldt T. Trace element solubility in a multimetal-contaminated soil as affected by redox conditions. *Water AirSoil Pollut*. 2014;225:1-20.
55. Husson O. Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. *Plant and Soil*. 2013;362:389-417.
56. Jorgensen B, Buttcher M, Luschen H, Nereitin LN, Volkov II. Anaerobic methane oxidation and a deep H₂S sink generate heavy sulphides in Black Sea sediments. *Geochim CosmochimActa*. 2004;68(9):2095-8.
57. Kalyanaraman B, Cheng G, Hardy M, Ouari O, Bennett B, Zielonka J. Teaching the basics of reactive oxygen species and their relevance to cancer biology: Mitochondrial reactive oxygen species detection, redox signaling, and targeted therapies *Redox Biol*. 2018;15:347-62.
58. Kasozi D, Mohring F, Rahlfs S, Meyer AJ, Becker K. Real-time imaging of the intracellular glutathione redox potential in the malaria parasite *Plasmodium falciparum*. *PLoS Pathogens*. 2013;9(12):1-18.
59. Kirakosyan G, Bagramyan K, Trchounian A. Redox sensing by *Escherichia coli*: effects of dithiothreitol, a redox reagent reducing disulphides on bacterial growth. *Biochem Biophys Res Comms*. 2004;325(3):803-806.
60. Konovalov SK, Luter GW, Yucel M. Porewater redox species and processes in the Black Sea sediments. *Chem Geol*. 2007;245:254-74.
61. Lovley DR. Reduction of iron and humics in subsurface environments. In: Fredrickson JK, Fletcher M (eds). *Subsurface Microbiology and Biogeochemistry*. 2001;193-217.
62. Masaphy S, Henis Y, Levanon D. Manganese-enhanced biotransformation of atrazine by the white rot fungus *Pleurotus pulmonarius* and its correlation with oxidation activity. *Appl Environ Microbiol*. 1996;62:3587-93.
63. McMahon PB, Chapelle FH. Redox processes and water quality of selected principal aquifer systems. *Ground Water*. 2008;46:259-71.
64. Mortimer RJG, Krom MD, Harris SJ, Hayes PJ, Davies IM, Daison W, Zhang H. Evidence for suboxic nitrification in recent marine sediments. *Marine Ecol Progr Ser*. 2002;236(1):31-5.
65. Nishiyama Y, Hisabori T. Physiological impact of thioredoxin- and glutaredoxin-mediated redox regulation in cyanobacteria. *Adv Bot Res*. 2009;52:87-205.
66. Owabor CN, Obahiagbon KO. Assessing the rate of remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil using redox parameters. In: Ibadode AOA, Igbafe IA, Anyata BU (eds.) *Advances in materials and systems technologies II*. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd.; 2009. P. 439-44.

67. Ohtsu I, Wiriyathanawudhiwong N, Morigasaki S, Nakatani T, Kadokura H, Takagi H. The L-cysteine/L-cystine shuttle system provides reducing equivalents to the periplasm in *Escherichia coli*. *J Biol Chem*. 2010;285:17479-87.
68. Poladyan A, Avagyan A, Vassilian A, Trchounian A. Oxidative and reductive routes of glycerol and glucose fermentation by *Escherichia coli* batch cultures and their regulation by oxidizing and reducing reagents at different pHs. *Curr Microbiol*. 2013;66(1):49-55.
69. Polyak Y, Shigaeva T, Gubelit Y, Bakina L, Kudryavtseva V, Polyak M. Sediment microbial activity and its relation to environmental variables along the eastern Gulf of Finland coastline. *Jf Marine Syst*. 2017;171(7):101-10.
70. Reichart O, Szakmár K, Jozwiak Á, Felföldi J, Bányai L. Redox potential measurement as a rapid method for microbiological testing and its validation for coliform determination. *Int J Food Microbiol*. 2007;114(2):143-8.
71. Rinklebe J, Shaheen SM, Frohne T. Amendment of biochar reduces the release of toxic elements under dynamic redox conditions in a contaminated floodplain soil. *Chemosphere*. 2016;142:41-7.
72. Riondet G, Cachon R, Wache Y, Alcaraz G, Divies C. Changes in the proton-motive force in *Escherichia coli* in response to external oxidation-reduction potential. *Eur J Biochem*. 1999;262:595-99.
73. Smirnova G, Muzyka N, Oktyabrsky O. Transmembrane glutathione cycling in growing *Escherichia coli* cells. *Microbiol Res*. 2012;167:166-72.
74. Stark K, Plaza B. and Hultman B. Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base. *Chemosphere*. 2006;62(5):827-32.
75. Stuckey JW, Schaefer MV, Benner SG, Fendorf S. Reactivity and speciation of mineral associated arsenic in seasonal and permanent wetlands of the Mekong Delta. *Geochim Cosmochim Acta*. 2015;171:143-55.
76. Weber KA, Urrutia MM, Churchill PF, Kukkadapu RK, Roden EE. Anaerobic redox cycling of iron by freshwater sediment microorganisms. *Environ Microbiol*. 2006;8(1):100-13.

