

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2024, Том 16, № 4 / 2024, Vol. 16, Iss. 4 <https://esj.today/issue-4-2024.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/65NZVN424.pdf>

DOI: 10.15862/65NZVN424 (<https://doi.org/10.15862/65NZVN424>)

1.6.21. Геоэкология (технические науки)

Ссылка для цитирования этой статьи:

Молодкина, Л. М. Возможность спектрофлуориметрического обнаружения сакситоксинов при мониторинге водных объектов в период их «цветения» / Л. М. Молодкина, Е. А. Овчинникова, Н. В. Зибарев, Н. А. Политаева // Вестник евразийской науки. — 2024. — Т. 16. — № 4. — URL: <https://esj.today/PDF/65NZVN424.pdf> DOI: 10.15862/65NZVN424

For citation:

Molodkina L.M., Ovchinnikova E.A., Zibarev N.V., Politaeva N.A. Possibility of spectrofluorimetric detection of saxitoxins when monitoring water bodies during their «blooming» period. *The Eurasian Scientific Journal*. 2024;16(4): 65NZVN424. Available at: <https://esj.today/PDF/65NZVN424.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.) DOI: 10.15862/65NZVN424

УДК 504.4; 543.426

Молодкина Людмила Михайловна

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия
Профессор

Доктор физико-математических наук, профессор

E-mail: molodkina.lm@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6056-6618>

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=99645

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=6603631466>

Овчинникова Елена Андреевна

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lenaov99@gmail.com

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=1204303

Зибарев Никита Васильевич

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия
Аспирант

E-mail: zibarev_nv@spbstu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8710-6304>

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=1013155

WoS: <https://www.webofscience.com/wos/author/rid/JNR-2549-2023>

Политаева Наталья Анатольевна

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия
Профессор

Доктор технических наук, профессор

E-mail: politaevana1971@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5914-6210>

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=439213

**Возможность спектрофлуориметрического
обнаружения сакситоксинов при мониторинге водных
объектов в период их «цветения»**

Аннотация. В статье рассмотрена возможность спектрофлуориметрического обнаружения сакситоксинов (наиболее опасных токсинов цианобактерий) при мониторинге «цветущих» водных объектов. Сакситоксины, относящиеся к пуриновым алкалоидами, не обладают естественной флуоресценцией, но могут быть окислены до флуоресцентного производного. Авторы использовали описанную в литературе возможность их окисления в результате воздействия ультрафиолетового (УФ) излучения на образец в кювете флуориметра. Методом спектрофлуориметрии с применением анализатора «Флюорат-02-Панорама» авторы исследовали пробы воды из разных источников в периоды их сильного и незначительного «цветения», а также из источника, богатого гуминовыми соединениями, в отсутствии «цветения». Для выявления характерных спектров регистрации и возбуждения флуоресценции пуринового основания аналогичные исследования авторы провели с модельным раствором натрия аденозинтрифосфата (АТФ). В работе было показано, что при длительном спектрофлуориметрическом исследовании проб воды источника в период его сильного «цветения» в спектрах регистрации флуоресценции, кроме полос белкового и гуминового типа, выявляется полоса с максимумом при 400–410 нм, которая возбуждается УФ-излучением с максимумом при 290–300 нм. Приведенные значения длин волн отчетливо определяются из дополнительно построенной зависимости максимальной интенсивности флуоресценции в спектрах регистрации (в диапазоне 380–450 нм) от длины волны возбуждения (в диапазоне 270–320 нм), а также из спектров возбуждения флуоресценции. Аналогичные результаты авторы получили с раствором АТФ, что является доказательством выявления пуринового основания в воде «цветущих» источников, а, следовательно, косвенным доказательством присутствия сакситоксинов (пуриновых алкалоидов). Для проб воды слабо «цветущих» источников четких доказательств присутствия пуринового основания получено не было.

Ключевые слова: мониторинг водных объектов; «цветение» водных объектов; цианобактерии; цианотоксины; сакситоксины; пуриновые алкалоиды; спектрофлуориметрия

Введение

Обеспечение населения чистой, безопасной питьевой водой является одной из ключевых задач городского и поселкового хозяйства. Особенности водоподготовки могут быть связаны, например, с высокой цветностью поверхностных источников, богатых соединениями гуминовой природы, с высокой минерализацией подземных источников, с антропогенным (техногенным) загрязнением водотоков (водоемов). В то же время для ряда областей России (и других стран) имеют место сезонные проблемы водоподготовки, обусловленные «цветением» водных объектов. Явление «цветения» вызвано развитием цианобактерий (сине-зелёных водорослей) при избытке в воде биогенных элементов в условиях недостаточного водного обмена при повышенной температуре воды [1; 2]. Цианобактерии — это самые распространенные фототрофные прокариоты [3]. Не менее 40 видов цианобактерий производят токсины, некоторые из которых являются сильными ядами. Цианобактерии и производимые ими токсины представляют опасность как для обитателей «цветущих» водных объектов, так и для населения, использующего эту воду в питьевых и рекреационных целях, в т. ч., при купании, рыболовстве, поливе растений [1].

Как отмечено в работе [4], цианобактерии могут находиться на поверхности воды в виде налета из одиночных клеток, групп (колоний или нитей). Некоторые цианобактерии контролируют плавучесть и выбирают глубины с оптимальными условиями роста.

Цианотоксины могут быть подразделены на внутриклеточные (в основном содержатся внутри клеток) и внеклеточные (выделяющиеся в окружающую среду) [4]. Внутриклеточные цианотоксины могут высвобождаться при гибели клеток, в том числе, при лизисе клеточных

оболочек на некоторых стадиях водоподготовки. Определенные типы цианотоксинов могут продуцироваться цианобактериями разных родов, в то же время каждый род цианобактерий может продуцировать более одного цианотоксина. По характеру биологического действия цианотоксины подразделяются на нейротоксины, гепатотоксины, цитотоксины, дерматоксины. Одними из наиболее опасных для человека являются нейротоксины, такие как анатоксины, продуцентами которых являются *Anabaena*, *Oscillatoria*, *Aphanizomenon*, *Phormidium*, а также сакситоксины и аналоги продуценты *Anabaena*, *Lyngbya*, *Planktothrix*, *Aphanizomenon*, *Cylindrospermopsis* [2]. Сакситоксины включены в список 1 Конвенции о запрещении химического оружия [5].

Несмотря на возросшее в последние годы в России количество научных исследований, посвященных цианобактериям, цианотоксинам, анализу и очистке от них питьевых вод, а также первому опыту внедрения на АО «Мосводоканал» стадии доочистки воды в период цветения водоисточника, в нашей стране пока отсутствует национальная программа, посвященная этим вопросам.

Что касается мониторинга «цветущих» водных объектов, достаточно эффективными и недорогими прямыми методами являются визуальная оценка мутности водоема и поиск «цветения» на поверхности [4]. Однако при этом не идентифицируются цианотоксины. Появление неприятного запаха и вкуса воды еще не является доказательством наличия цианотоксинов. Кроме того, отсутствие одного цианотоксина не гарантирует отсутствия других цианотоксинов [4]. Для анализа цианотоксинов, помимо традиционных биологических методов, используют иммуноферментный анализ (ИФА), высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ), масс-спектрометрию (МС), ядерный магнитный резонанс (ЯМР) [6–9]. Для идентификации неизвестных токсинов, поступающих в воду при «цветении» водоисточников, эффективно сочетание биологических и химических анализов [10].

Известно также о применении в анализе цианотоксинов ультрафиолетового (УФ) абсорбционного анализа и флуориметрии, но либо в сочетании с другими методами анализа (например, ВЭЖХ — УФ [6]), либо после образования флуоресцентного анализата в результате дериватизации [10]. Так, например, сакситоксины (рис. 1), относящиеся к пуриновым алкалоидам [11], не обладают естественной флуоресценцией [10], однако могут быть окислены до флуоресцентного производного (рис. 2). В работе [12] такую флуоресценцию наблюдали при максимуме возбуждения 330 нм в полосе эмиссии с максимумом при длине волны 390 нм, в работе [11] — при возбуждении с длиной волны 340 нм, испускании с максимумом при длине волны 395 нм. В работах [11; 12] было показано, что сильная флуоресценция сакситоксина обнаруживается после его освещения УФ-излучением, например, во время облучения образца во флуориметре. При этом увеличение ширины щели возбуждения в 2,5 раза приводит к росту интенсивности флуоресценции в 5 раз.

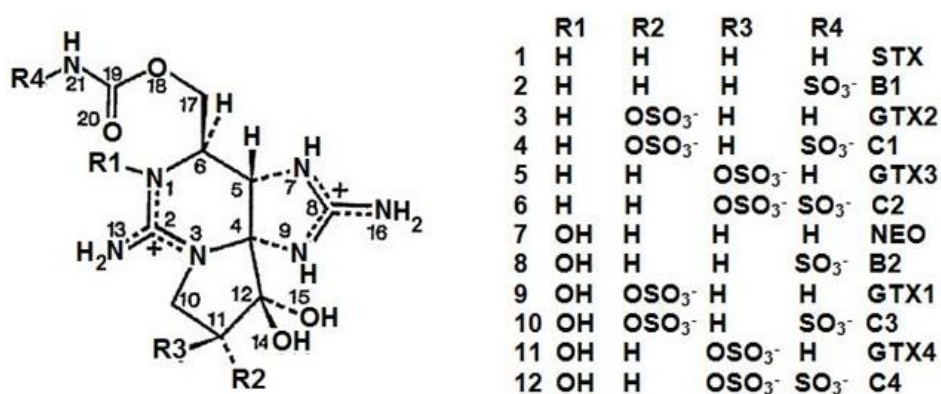


Рисунок 1. Структурные формулы сакситоксинов [11]

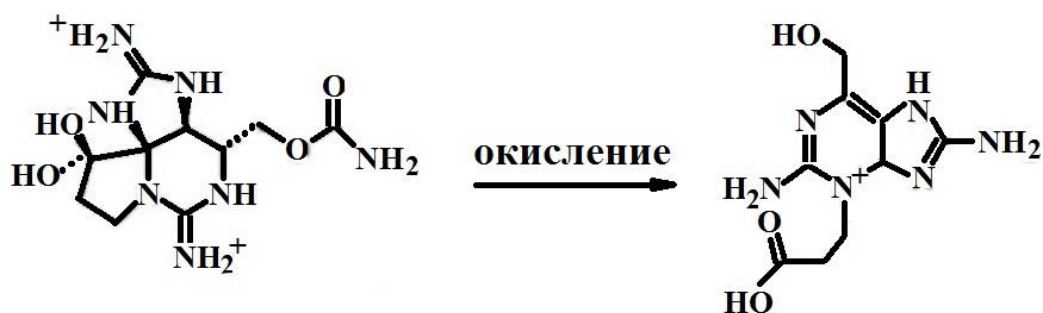


Рисунок 2. Перевод сакситоксина во флуоресцирующую форму путем окисления [12]

Основываясь на результатах работ [11; 12] и предполагая присутствие цианотоксинов в «цветущей» воде, мы поставили цель: при длительном спектрофлуориметрическом анализе выявить особенности спектров проб воды «цветущих» источников. В задачи работы входило получение и сравнение спектров возбуждения и регистрации флуоресценции проб воды источников при их интенсивном и слабом «цветении», в отсутствие цветения, а также проб модельных растворов носителей пуринового основания.

Объекты и методы

Объектами исследования служили предварительно фильтрованные через бумажный фильтр пробы воды из Черноисточинского водохранилища (г. Нижний Тагил) в периоды незначительного и сильного цветения, из Волгоградского водохранилища (г. Саратов) в период незначительного цветения, из реки Лены (г. Якутск) в отсутствии цветения. Также в работе был использован модельный раствор натрия аденозинтрифосфата (АТФ) (ампулы с раствором для внутривенного введения объемом 1 мл с концентрацией 5 мг/мл), в структурную формулу которого входит пуриновое основание (рис. 3).

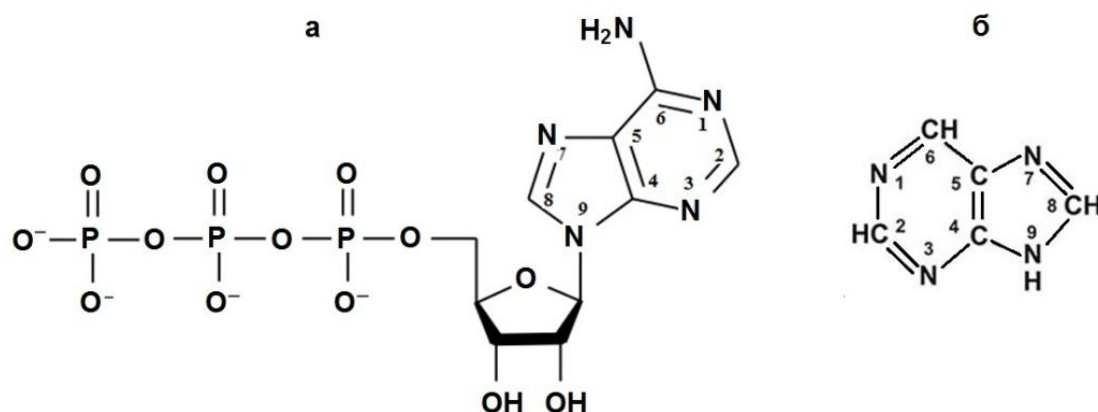


Рисунок 3. Аденозинтрифосфат (а) и пуриновое основание (пуриин) (б) (рисунок выполнен авторами на основе приведенных в ряде интернет-источников формул АТФ и пурина)

Анализ модельных и реальных растворов проводили методом спектрофлуориметрии с использованием спектрофлуориметра «Флюорат-02-Панорама», (Люмэкс). Каждую пробу анализировали не менее часа (включая предварительное УФ-воздействие на пробу внутри кюветного отделения). Все спектры были получены в режиме средней интенсивности. Коррекция флуориметрических спектров включала приборную («полную») и дополнительную (на «вторичный внутренний фильтр»), учитывающую поглощение флуоресцентного излучения при его прохождении от центра кюветы к ее стенке.

Результаты и обсуждение

При спектрофлуориметрическом исследовании необходимо было выявить и затем идентифицировать полосы флуоресценции, отличные от типичных, обнаруживаемых в природных поверхностных водах — белкового и гуминового типа. Для надежного суждения о присутствии данных и дополнительных примесей необходимо было получить спектры регистрации флуоресценции в более широком (по сравнению со стандартным, 230–280 нм) диапазоне длин волн возбуждения, а также дополнить их спектрами возбуждения флуоресценции.

На рисунке 4 а, б представлены спектры регистрации флуоресценции пробы воды из Черноисточинского водохранилища в период его сильного цветения. Для удобства анализа спектры разнесены на два рисунка — при длинах волн возбуждения 230–290 нм (рис. 4 а) и 290–340 нм (рис. 4 б).

Видно, что на спектрах рисунке 4 а, б регистрируются полосы Релеевского светорассеяния, максимум которых совпадает с длинами волн возбуждения и с удвоенными длинами волн (полосы второго порядка дифракции), а также полосы Рамановского (комбинационного) светорассеяния на молекулах воды (наблюдаются справа от полос Релеевского светорассеяния).

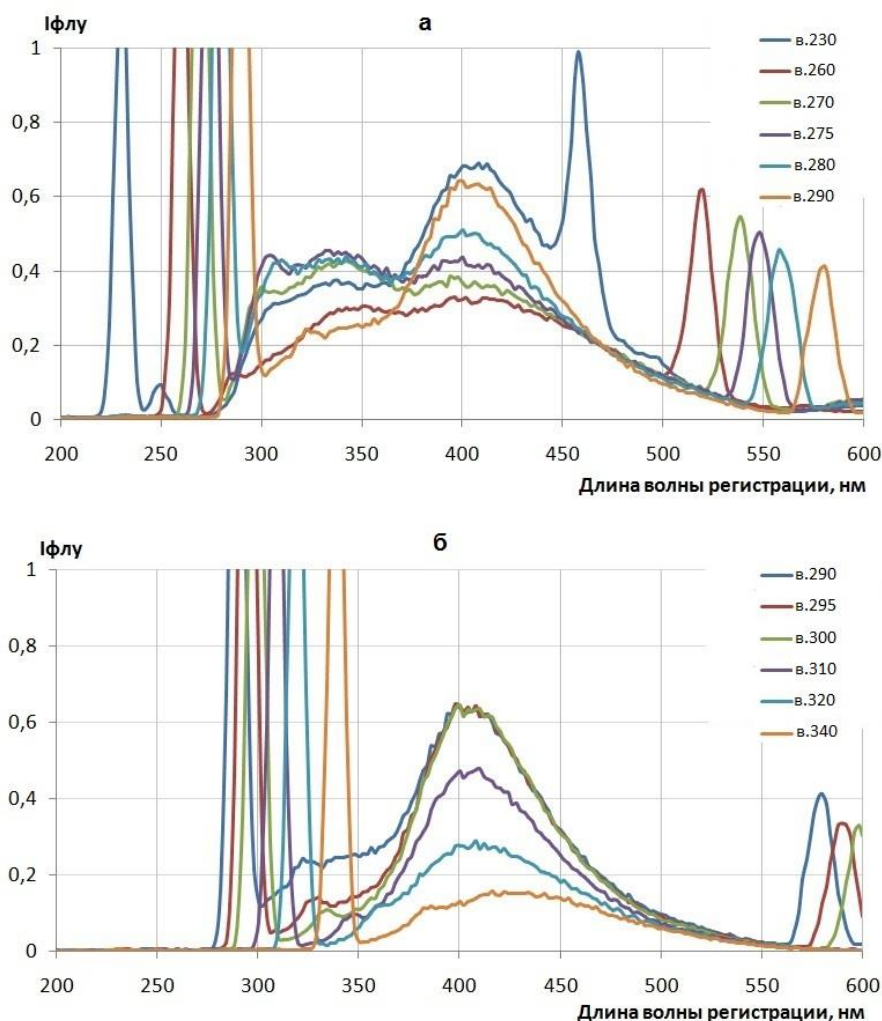


Рисунок 4. Спектры регистрации флуоресценции пробы воды из Черноисточинского водохранилища в период его сильного «цветения» при длинах волн возбуждения 230–290 нм (а) и 290–340 нм (б) (сделано авторами)

На спектрах рисунка 4 а присутствуют плохо разрешенные полосы регистрации флуоресценции с максимумами примерно при 300 и 340 нм, что соответствует белковой флуоресценции за счет наличия в белках тирозина и триптофана [14]. Максимальная интенсивность в полосах белковой флуоресценции соответствует длинам волн возбуждения 230 и 275–280 нм, близким к максимумам поглощения тирозина и триптофана (~210–230 нм и 270–285 нм).

На спектрах рисунка 4 а, б отчетливо видны широкие полосы флуоресценции с максимумом в диапазоне длин волн 400–430 нм. В природных водах это обычно полосы гуминового типа (максимум может регистрироваться в более длинноволновом диапазоне 420–460 нм). Как было показано ранее [15–18], положение максимума полосы флуоресценции гуминового типа зависит от длины волны возбуждения. Так, например, для воды р. Лены, богатой гуминовыми соединениями («цветение» отсутствует), максимум полосы регистрации соответствует 425–430 нм при длинах волн возбуждения $\lambda_{\text{возб.}} = 230\text{--}260$ нм, затем сдвигается к 440–445 нм при $\lambda_{\text{возб.}} = 270\text{--}280$ нм, далее происходит сдвиг в обратную сторону — к 420 нм при $\lambda_{\text{возб.}} = 290\text{--}320$ нм, и снова сдвигается в длинноволновую область — к 430–435 нм при $\lambda_{\text{возб.}} = 340$ нм и 445–450 при $\lambda_{\text{возб.}} = 360$ нм [18]. При этом интенсивность флуоресценции в максимумах снижается (с небольшими колебаниями) с ростом длины возбуждения от 230 до 360 нм (рис. 5, кривая I).

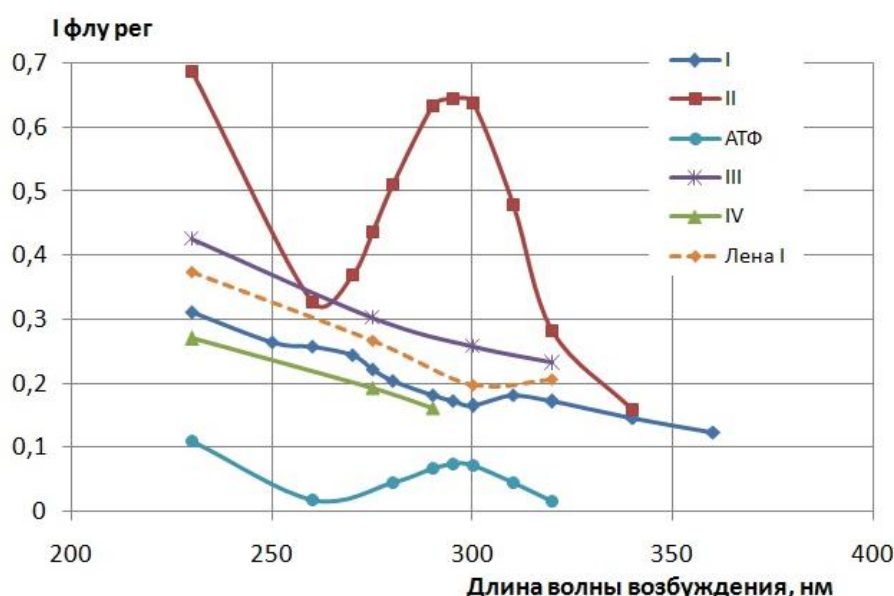


Рисунок 5. Зависимости интенсивности флуоресценции в максимумах полос спектров регистрации, наблюдаемых в диапазоне 380–450 нм, в зависимости от длины волны возбуждения, для проб воды из реки Лены (I), из Черноисточинского водохранилища в период сильного «цветения» (II), из Саратовского водохранилища в период слабого «цветения» (III), из Черноисточинского водохранилища в период слабого «цветения» (IV), для пробы раствора АТФ. Кривая «Лена I» получена из кривой I по четырем точкам, при этом значения умножены на коэффициент 1,2 (сделано авторами)

На рисунке 4 а, б отслеживается аналогичный сдвиг положения максимума полос регистрации флуоресценции, но в пределах длин волн 400–430 нм (а не 420–450 нм). В то же время, видно не характерное для гуминовых соединений изменение интенсивности флуоресценции с ростом длины волны. Так, на зависимости интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждения (рис. 5, кр. II) наблюдается ярко выраженный пик с максимумом при длинах волн 290–300 нм.

Аналогичные отличия подтверждаются спектрами возбуждения флуоресценции, представленными на рисунках 6 и 7. Из рисунка 6 видно, что длинам волн регистрации 300–360 нм соответствуют спектры белкового типа — флуоресценция возбуждается излучением с длинами волн 210–230 нм и 270–285 нм. Длинам волн регистрации 390–420 нм соответствуют спектры возбуждения с максимумами, приходящимися примерно на длины волн 200–220 (с плечом на 230 нм) и 290–300 нм. При длинах волн регистрации 430–440 нм полосы возбуждения наблюдаются примерно при тех же длинах волн, но при существенно меньшей интенсивности во второй полосе.

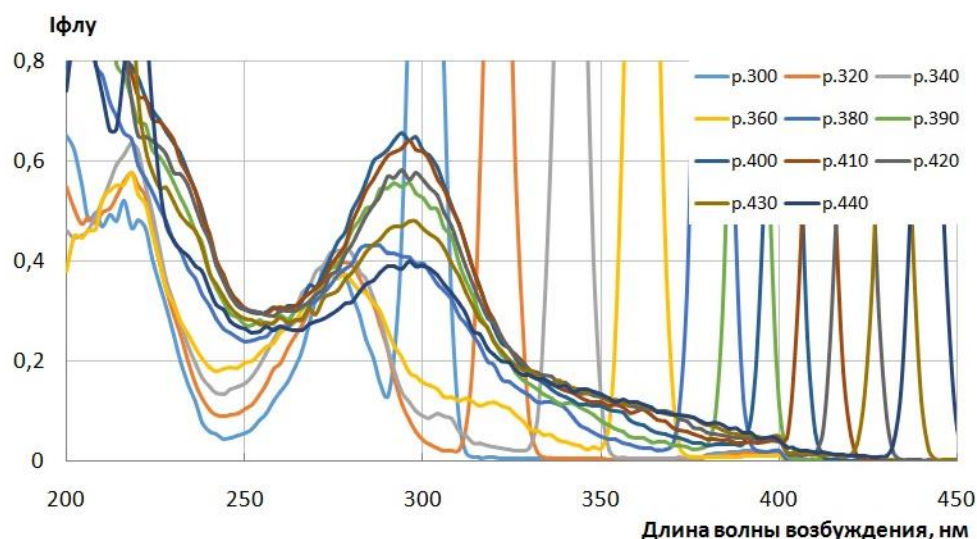


Рисунок 6. Спектры возбуждения флуоресценции пробы воды из Черноисточинского водохранилища в период его сильного цветения при длинах волн регистрации 300–440 нм (сделано авторами)

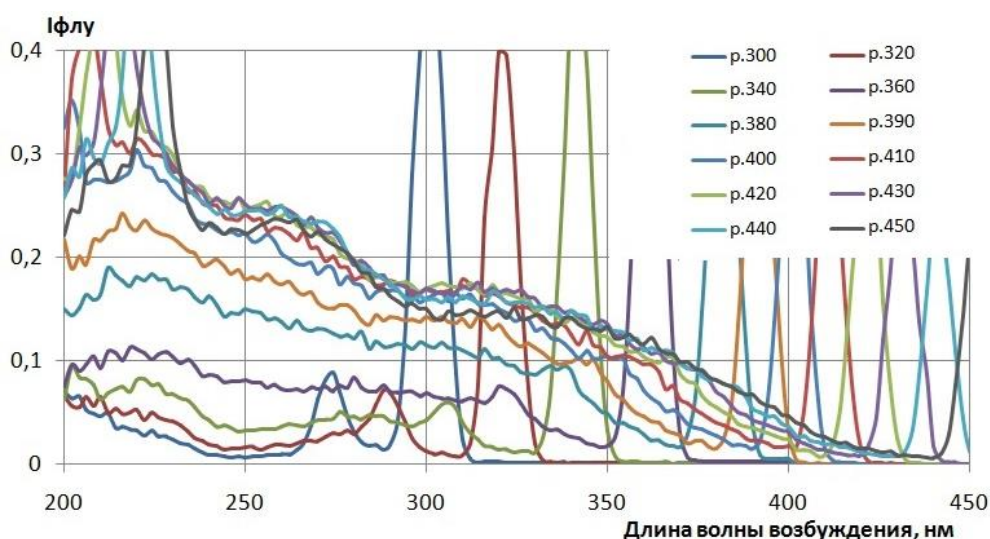


Рисунок 7. Спектры возбуждения флуоресценции пробы воды из р. Лены («цветение» отсутствует) при длинах волн регистрации 300–450 нм (сделано авторами)

Что касается спектров возбуждения флуоресценции примесей воды р. Лены (рис. 7), то при длинах волн регистрации 420, 430 и 440 нм в широком диапазоне длин волн возбуждения спектры практически совпадают, причем их можно характеризовать как широкую бесструктурную полосу при падении интенсивности с ростом длины волны (так обычно описывают спектры возбуждения гуминового типа после максимума в диапазоне длин волн 200–230 нм). Следует отметить, что в этой бесструктурной полосе выделяются два неявных

максимума (примерно при 270 и 320 нм); эти же подъемы наблюдались на кривой I рисунка 5. При длинах волн 400, 410 и 450 нм спектры поглощения почти совпадают с предыдущими (при чуть меньшей интенсивности). Полосы белкового типа при длинах волн регистрации 300–340 нм практически не идентифицируются ввиду крайне низкой концентрации белковых примесей в данной воде. Спектры, соответствующие длинам волн регистрации 360, 380 и 390 нм занимают промежуточное положение между спектрами белкового и гуминового типа.

Таким образом, в результате анализа данных, представленных на рисунках 4–7, можно сделать вывод о присутствии в воде Черноисточинского водохранилища в период его сильного цветения некоторой примеси, флуоресценция которой возбуждается излучением с длинами волн 290–300 нм, а максимум регистрации флуоресценции приходится на длины волн 400–410 нм.

В работе было сделано предположение, что неидентифицированная полоса вызвана присутствием сакситоксина (пуринового алкалоида) в воде Черноисточинского водохранилища. Поскольку в лаборатории вуза работа с подобными токсинами запрещена, было использовано модельное вещество — АТФ, содержащее пуриновое основание. На рисунке 8 представлены спектры регистрации (рис. 8 а) и спектры возбуждения (рис. 8 б) флуоресценции водного раствора АТФ в концентрации 5 мг/л.

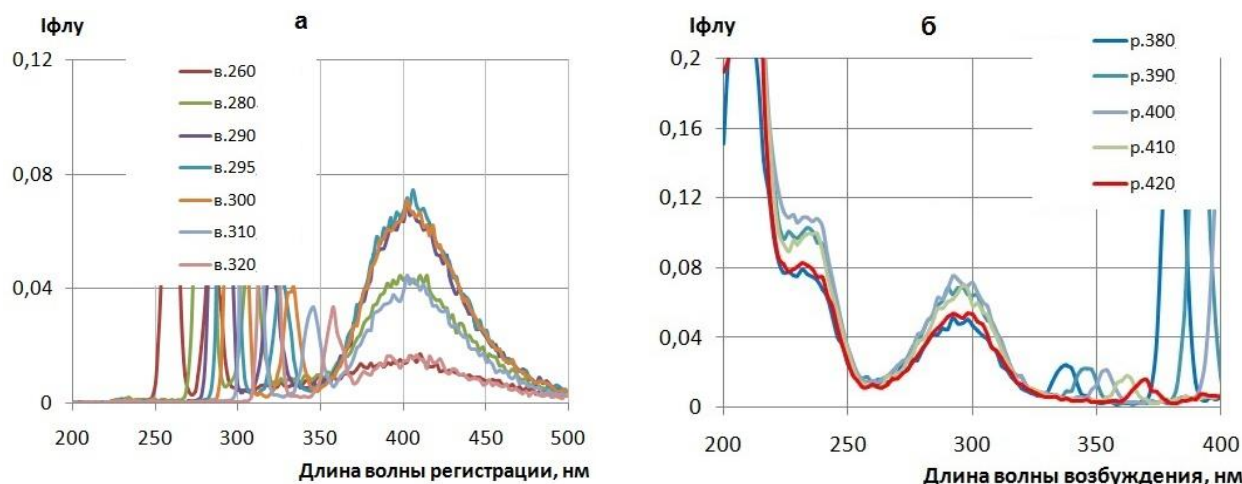


Рисунок 8. Спектры регистрации (а) и возбуждения (б) флуоресценции водного раствора АТФ, 5 мг/л (сделано авторами)

Из рисунка 8 а видно, что флуоресценция регистрируется в полосе с максимумом при 390–410 нм. Зависимость интенсивности сигнала в максимуме от длины волны возбуждения приведена на рисунке 5 (кривая АТФ), из неё видно, что максимум кривой приходится на длины волн возбуждения 290–300 нм. В то же время из рисунка 8 б видно, что спектр возбуждения данной флуоресценции имеет три полосы — максимумы которых приходятся примерно на 210 нм, 230 нм («плечо» на 230 нм) и 290–300 нм. Приведенные результаты совпадают с характеристиками неидентифицированной полосы флуоресценции, полученной на спектрах пробы воды из Черноисточинского водохранилища в период его сильного «цветения», т. е. можно предположить, что в этой воде содержатся соединения с пуриновой группой, по всей вероятности, сакситоксины.

Аналогичные исследования ранее были проведены авторами с пробами воды из двух поверхностных источников в период их слабого «цветения». Спектры регистрации и возбуждения флуоресценции пробы из Волгоградского водохранилища, г. Саратов, представлены на рисунке 9 а, б, пробы из Черноисточинского водохранилища, г. Нижний Тагил, — на рисунке 10 а, б.

Несмотря на меньшее, чем в предыдущих примерах, количество анализируемых длин волн возбуждения и регистрации, из представленных данных видно, что в пробе воды из Волгоградского водохранилища (г. Саратов) отчетливо идентифицируются примеси белковой и гуминовой природы (рис. 9). В воде Черноисточинского водохранилища (г. Нижний Тагил) (рис. 10) содержание этих примесей существенно ниже, оно также намного ниже, чем в пробах воды того же источника в период сильного «цветения» (рис. 4).

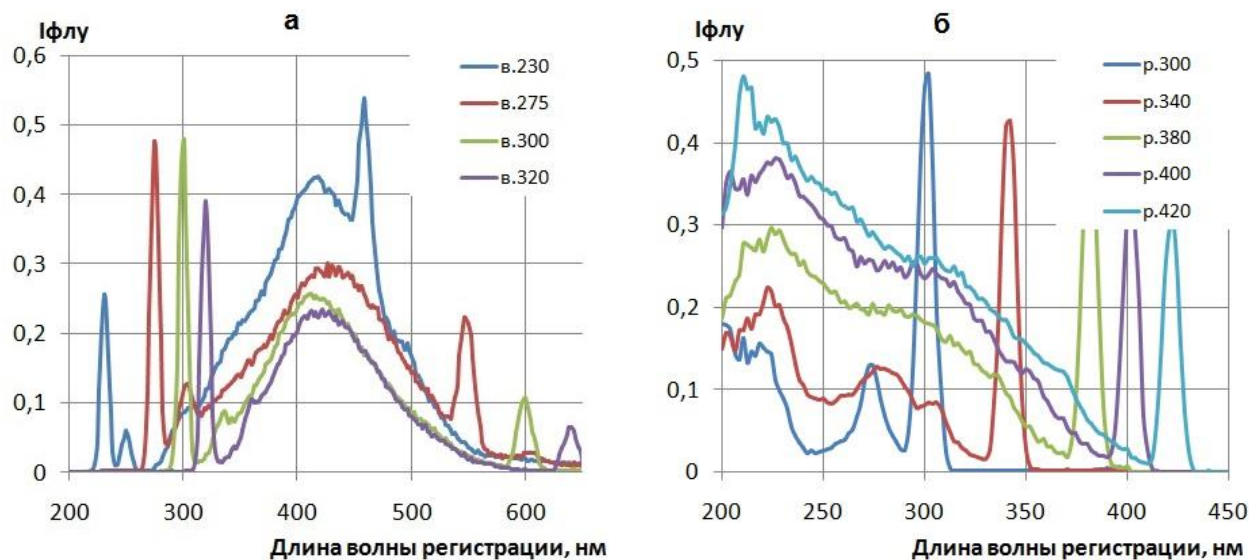


Рисунок 9. Спектры регистрации (а) и возбуждения (б) флуоресценции пробы воды из Волгоградского водохранилища в период его слабого «цветения» (сделано авторами)

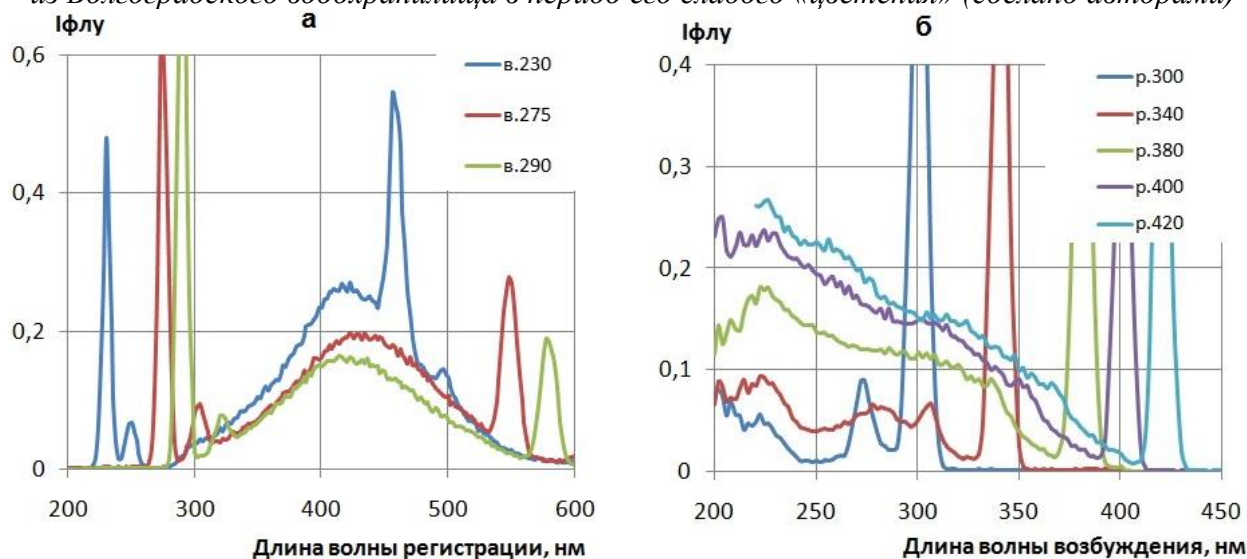


Рисунок 10. Спектры регистрации (а) и возбуждения (б) флуоресценции пробы воды из Черноисточинского водохранилища в период его слабого «цветения» (сделано авторами)

На спектрах возбуждения флуоресценции (рис. 9 б, рис. 10 б) отсутствуют выраженные максимумы при длинах волн возбуждения 290–300 нм. Вместе с тем, для пробы из Волгоградского водохранилища можно говорить о слабо выраженных максимумах при длине волны возбуждения 300 нм на кривых, полученных при длинах волн регистрации 400 и 420 нм, а для пробы из Черноисточинского водохранилища в период слабого «цветения» — при длине волны возбуждения 300 нм на кривой, полученной при длине волны регистрации 400 нм. Для той же пробы при длине волны регистрации 420 нм имеются небольшие отклонения спектра возбуждения от линейности примерно при 270 и 320 нм, что соответствует флуоресценции гуминового типа.

Зависимости интенсивности флуоресценции в максимумах полос регистрации от длины волны возбуждения (рис. 5, кривые III и IV) трудно анализировать из-за малого количества точек. С одной стороны, на них нет максимума при длинах волн 290–300 нм, но, с другой стороны, их характер отличается от зависимости I, построенной как по полному, так и по неполному набору точек (кривая «Лена I» получена путем умножения значений на коэффициент 1,2, для того чтобы она не сливалась с соседними кривыми).

Таким образом, нельзя отрицать отсутствие пуринового основания (предположительно, сакситоксина) в пробах воды слабо «цветущих» источников, но по полученным данным нельзя дать однозначный ответ.

Заключение

На основании результатов, полученных в работе, можно заключить, что метод спектрофлуориметрии может быть использован для обнаружения соединений, содержащих пуриновое основание, что, на наш взгляд, означает возможность обнаружения сакситоксинов (пуриновых алкалоидов) при мониторинге водных объектов в период их сильного «цветения». Для проб слабо «цветущих» объектов не был получен однозначный ответ. Методика анализа требует всесторонней проработки для определения необходимого времени УФ-облучения пробы, которое может быть проведено как в кюветном отделении во время анализа, так и во время предварительной обработки с использованием УФ-лампы низкого давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marcel Schneider, Luděk Bláha. Advanced oxidation processes for the removal of cyanobacterial toxins from drinking water — <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00371-0> // Environmental Sciences Europe. 2020 — V. 32. — No. 94. — 24 p. — URL: <https://www.researchgate.net/publication/342793462> (дата обращения 11.07.2024).
2. Сухаревич В.И., Поляк Ю.М. Глобальное распространение цианобактерий: причины и последствия (обзор) — <https://doi.org/10.31857/S0320965220060170> // Биология внутренних вод. — 2020. — № 6. — С. 562–572. — URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_44090913_58930032.pdf.
3. Шестакова С.В., Карбышева Е.А. О происхождении и эволюции цианобактерий // Успехи современной биологии. 2017. Т. 137. № 1. С. 4–19. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_28856471_48092019.pdf.
4. Management of cyanobacteria in drinking-water supplies: Information for regulators and water suppliers // World Health Organization. — 2015. — 15.03. — URL: https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/153970/WHO_FWC_WSH_15.03_eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y (дата обращения 02.02.2024).
5. Чернова Е.Н., Русских Я.В., Жаковская З.А. Токсичные метаболиты сине-зелёных водорослей и методы их определения. — <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.408>. // Вестник СПбГУ. Физика и химия. — 2017. — Т. 4(62). — Вып. 4. — С. 440–473. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32371717> (дата обращения 14.02.2024).
6. Cyanotoxins: methods and approaches for their analysis and detection. <https://doi.org/10.2760/36186> / Isabella Sanseverino, Diana CondutoAntónio, Robert Loos and Teresa Lettieri // JRC Technical Reports. — 2017. — 67 p. URL: <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC106478/kjna28624enn.pdf> (дата обращения 01.03.2024).

7. Волошко Л.Н., Иржи Копецкий, Павел Хроузок. Токсичные цианобактериальные «цветения» в Красном озере (Ленинградская обл., Россия) // Астраханский вестник экологического образования. — 2014. — № 2(28). — С. 24–36. — URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_21620876_45010354.pdf.
8. Масс-спектрометрический анализ микроцистинов из биомассы цианобактерий. оптимизация процедуры пробоподготовки / Е.Н. Чернова, Я.В. Русских, Е.И. Афонина, О.А. Кельдиева, В.А. Островский, Е.П. Подольская, З.А. Жаковская // Экологическая химия. — 2016. — Т. 25. — № 4. — С. 204–216.
9. A rapid LC-MS/MS method for multi-class identification and quantification of cyanotoxins / Fernanda Rios Jacinavicius, Thaíssa Giovanna Valverde Campos, Larissa Souza Passos, Ernani Pinto, Vanessa Geraldes — <https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2023.107282> // Toxicon. — 2023. — V. 234. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0041010123002684> (дата обращения 09.04.2024).
10. Laboratory analysis of cyanobacterial toxins and bioassays / Linda A. Lawton, James S. Metcalf, Bojana Žegura, Ralf Junek, Martin Welker, Andrea Törökné, Luděk Bláha. — <https://doi.org/10.1201/9781003081449> // Toxic Cyanobacteria in Water, 2021. — Chapter 14. — P. 747–800. URL: <https://www.taylorfrancis.com/pdfviewer/> (дата обращения 02.02.2024).
11. Müller, B.J., Mistlberger, G. & Klimant, I. Insights in the determination of saxitoxin with fluorogenic crown ethers in water. — <https://doi.org/10.1007/s00706-017-2074-x> // Monatsh Chem. — 2018. — V. 149. — P. 493–497. — URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29576658/> (дата обращения 16.02.2024).
12. Bernhard Müller. Fluoroionophores for Optical Ion Sensing — From Synthesis to Applications [Электронный ресурс] // Graz, 2017. — 201 p. URL: <https://diglib.tugraz.at/download.php?id=5a33ac28ab181&location=browse> (дата обращения 12.02.2024).
13. Андрианова М.Ю., Молодкина Л.М., Данилов В.М. Флюорат-02-Панорама в исследовании водных природно-технических систем // В сборнике: Формирование технической политики инновационных наукоемких технологий. Материалы науч.-практ. конф. и шк.-семинара, 2004 г. редкол.: М.П. Федоров и др., Санкт-Петербург, 2004. — С. 15–23.
14. Пермяков Е.А. Метод собственной люминесценции белка. Москва: Наука, 2003. — 188 с. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19488932>.
15. Андрианова М.Ю., Молодкина Л.М., Данилов В.М. Спектрофлуориметрический анализ природных и питьевых вод // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. — 2007. — № 1(49). — С. 141–148. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12900524>.
16. Patsaeva S., Khundzhua D., Trubetskoj O., Trubetskaya O. 2018 Excitation-Dependent Fluorescence Quantum Yield for Freshwater Chromophoric Dissolved Organic Matter from Northern Russian Lakes <https://doi.org/10.1155/2018/3168320> // Journal of Spectroscopy. — 2018. — Vol. 2018. — 7 p — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2018/3168320>.
17. Molodkina L.M., Sukhareva A.V. Comparative spectral analysis of Gatchina water sources and melted snow as their possible contaminator. — <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1096/1/012013> // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. — 2022, — V. 1096. — No 1. — URL: <https://www.researchgate.net/publication/364425256> (дата обращения 12.02.2024).

18. Бочкарева А.С., Молодкина Л.М. Спектрофлуориметрический анализ воды из реконструированного источника водоснабжения г. Якутска // Сборник материалов Всероссийской конференции "Неделя науки ИСИ". — 2023. — С. 259–262. — URL:
https://www.elibrary.ru/download/elibrary_53764553_49296395.pdf.

Molodkina Lyudmila Mikhailovna

Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia
E-mail: molodkina.lm@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6056-6618>
RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=99645
SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=6603631466>

Ovchinnikova Elena Andreevna

Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia
E-mail: lenaov99@gmail.com
RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=1204303

Zibarev Nikita Vasil'evich

Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia
E-mail: zibarev_nv@spbstu.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8710-6304>
RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=1013155
WoS: <https://www.webofscience.com/wos/author/rid/JNR-2549-2023>

Politaeva Natalia Anatol'evna

Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia
E-mail: politaevana1971@gmail.com
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5914-6210>
RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=439213

Possibility of spectrofluorimetric detection of saxitoxins when monitoring water bodies during their «blooming» period

Abstract. The article considers the possibility of spectrofluorimetric detection of saxitoxins (the most dangerous cyanobacterial toxins) when monitoring «blooming» water bodies. Saxitoxins, which are purine alkaloids, do not have natural fluorescence, but can be oxidized to a fluorescent derivative. The authors used the possibility described in the literature of their oxidation as a result of exposure to ultraviolet (UV) radiation on a sample in a fluorimeter cuvette. Using the spectrofluorimetry method with the use of the Fluorat-02-Panorama analyzer, the authors studied water samples from different sources during periods of their strong and slight «blooming», as well as from a source rich in humic compounds, in the absence of «blooming». To identify the characteristic spectra of registration and excitation of fluorescence of the purine base, the authors carried out similar studies with a model solution of sodium adenosine triphosphate (ATP). The work showed that during a long-term spectrofluorimetric study of water samples from the source during its strong «blooming» period, in addition to bands of the protein and humic type, a band with a maximum at 400–410 nm is detected in the fluorescence registration spectra, and this band is excited by UV radiation with a maximum at 290–300 nm. The given values of wavelengths are clearly determined from the additionally plotted dependence of the maximum fluorescence intensity in the registration spectra (in the range of 380–450 nm) on the excitation wavelength (in the range of 270–320 nm), as well as from the fluorescence excitation spectra. The authors obtained similar results with the ATP solution, which is evidence of the detection of a purine base in the water of «blooming» sources, and, consequently, indirect evidence of the presence of saxitoxins (purine alkaloids). For water samples from weakly «blooming» sources, no clear evidence of the presence of a purine base was obtained.

Keywords: monitoring of water bodies; «blooming» of water bodies; cyanobacteria; cyanotoxins; saxitoxins; purine alkaloids; spectrofluorimetry