

## ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr) В БИОГЕННОМ ДЕТРИТЕ МИКРОКОСМОВ С ВОДНЫМИ ОРГАНИЗМАМИ

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Россия  
Институт океанологии им. П. П. Ширинова РАН, Россия*

Биогенный детрит, образовавшийся за 8 месяцев в экспериментальных системах (микрокосмах с *Viviparus viviparus* и *Ceratophyllum demersum*), содержал металлы. Их концентрации, определенные методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), располагались в следующем убывающем порядке (от более высоких концентраций к меньшим): Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Cd > Cr. После добавления в экспериментальный микрокосм смеси нескольких металлов было установлено, что в осадке биогенного детритного материала эти металлы (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr) наблюдались в более высокой концентрации, чем в контроле. Наиболее заметное увеличение содержания металлов в детрите в микрокосмах с добавленными металлами произошло для Cd (превышение концентрации более чем в 3 раза по сравнению с контролем) и Cr (превышение концентрации более чем в 100 раз по сравнению с контролем). Новые данные подтверждают теорию полифункциональной роли биоты в контроле качества воды и ее самоочищении (Докл. РАН, 2004. Т. 396. С. 136-141) и вносят вклад в разработку вопросов ремедиации водных экосистем.

*Ключевые слова: тяжелые металлы, детрит, пресноводные микрокосмы, водные организмы.*

С. А. Остроумов, Л. Л. Демина

*Московський державний університет ім. М. В. Ломоносова, Росія  
Інститут океанології ім. П. П. Ширинова РАН, Росія*

## ВАЖКИ МЕТАЛИ (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr) У БИОГЕННОМУ ДЕТРИТІ МИКРОКОСМІВ З ВОДНИМИ ОРГАНІЗМАМИ

Биогенный детрит, що утворився протягом 8 місяців в експериментальних системах (микрокосмах з *Viviparus viviparus* та *Ceratophyllum demersum*), містив метали. Їх концентрації, визначені методом атомно-абсорбційної спектрометрії (ААС), розташовувалися в такому зменшеному порядку (від більш високих концентрацій до менших): Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Cd > Cr. Після додавання до експериментального мікрокосму суміші деяких металів було виявлено, що у відкладі біогенного детритного матеріалу ці метали (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr) спостерігалися у більш високій концентрації порівняно з контролем. Найбільш помітне збільшення вмісту металів у детриті в мікрокосмах з доданими металами відбулося для Cd (перевищення концентрації більш ніж у 3 рази порівняно з контролем) та Cr (перевищення концентрації більш ніж у 100 разів порівняно з контролем). Нові дані підтверджують теорію поліфункціональної ролі біоти у контролі якості води та її самоочищенні (Докл. РАН, 2004. Т. 396. С. 136-141) та роблять внесок у розробку питань ремедиції водних екосистем.

*Ключові слова: важкі метали, детрит, прісноводні мікрокосми, водні організми.*

S. A. Ostroumov, L. L. Demina

*M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia  
P. P. Shirshov Institute of Oceanology, Russia*

## HEAVY METALS (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr) IN BIOGENIC DETRITUS IN MICROCOSMS WITH AQUATIC ORGANISMS

Metals were measured in the biogenic detritus that accumulated over 8 months in the microcosms with *Viviparus viviparus* and *Ceratophyllum demersum*. Their concentrations were measured using atomic absorption spectroscopy (AAS). The concentrations decreased in the order: Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Cd > Cr. Following the addition of the metals (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr) into the water of the microcosm, those metals were found in the sedimented detritus at concentrations higher than in the control. The most pronounced increase was found for Cd (the increase by the factor of over 3), and for Cr (the increase by the factor of over 100). The new data confirm the recent theory of the polyfunctional role of the biota in water quality control and water self-purification

(Doklady Akademii Nauk, 2004. V. 396. P. 136-141), and contribute to the scientific basis for remediation of aquatic ecosystems.

*Key words: heavy metals, detritus, freshwater microcosms, aquatic organisms.*

Качество воды зависит от многих факторов, в том числе от содержания в воде различных загрязняющих веществ (поллютантов). Среди приоритетных поллютантов – тяжелые металлы, влияющие на качество воды (Сарт, 2006), негативно воздействующие на организмы, в том числе на активность ферментов (Саратовских, 2007). Доказано вредное действие тяжелых металлов на здоровье человека (Яблоков, 2007). Исследовалась роль водной биоты (моллюсков) в биогенной миграции металлов (Остроумов, 2007б, 2007в, 2008), в том числе Cu (Остроумов, 2007в, 2008) и Cd (Остроумов, 2007б). Роль детрита в накоплении тяжелых металлов в условиях контролируемых экспериментальных систем была изучена гораздо меньше.

Цель работы – исследовать содержание металлов в детрите, образуемом в лабораторных водных микрокосмах с моллюсками и высшими растениями (макрофитами).

Моллюски *Viviparus viviparus* были собраны в р. Москве выше г. Звенигорода в относительно чистом районе. Макрофиты *Ceratophyllum demersum* L. были собраны в пруду на территории г. Москвы, в пойме р. Москвы. В сборе организмов участвовали Е. А. Соломонова и Ю. А. Моисеева.

Были сформированы микрокосмы (табл. 1) в сосудах, содержащих по 5 л отстоянной водопроводной воды (ОВВ). Вес моллюсков в микрокосме № 1 варьировал от 4.7 до 6.7 г (сырой вес с раковинами); в микрокосме № 2 – от 4.1 до 6.7 г. Инкубация начата 14.08.07 г. и проводилась при комнатной температуре. Сосуды круглосуточно аэрировали. В микрокосм № 2 (объем 5 л) была добавлена смесь солей металлов (раствор М). Ранее добавки смеси солей апробировали в работе (Остроумов, 2007а). Добавки (по 1 мл) делали два раза в неделю по 1 мл раствора М. В раствор М входят соли металлов, упомянутые в табл. 2. Суммарное добавление за период 5 недель составило 10 мл на весь объем воды (5 л) в микрокосме.

Таблица 1

Состав исследованных микрокосмов. ОВВ – отстоянная водопроводная вода

Характеризуемый компонент	Микрокосм № 1 (контроль)	Микрокосм № 2 (опыт)
<i>Viviparus viviparus</i> , экз.	6	6
<i>V. viviparus</i> , суммарная биомасса, г (сырой вес)	33.7	31.6
Биомасса макрофита <i>Ceratophyllum demersum</i> , г (сырой вес)	16.3	15.1
Вода (ОВВ)	5 л	5 л

**Фильтрация проб.** Пробы, содержащие осадочный материал, фильтровались через двойные плотные бумажные фильтры «синяя лента». Растворы переливали в заранее вымытые азотной кислотой пластиковые флаконы. К пробам фильтрата добавляли 50 микролитров концентрированной ультрачистой азотной кислоты (ultra pure MERCK) на каждые 25 мл раствора. Фильтры с осадочным материалом сушили на воздухе и затем в эксикаторе до постоянного веса. Материал счищали с фильтра и растирали в яшмовой ступке.

**Разложение и приготовление растворов для анализа.** Из растертых образцов сухого детрита отбирали навески 30–50 мг. Навеска помещалась в герметичный тefлоновый сосуд, приливали по 1 мл концентрированной ультрачистой азотной кислоты (ultra pure MERCK), 0.5 мл 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 0.1 мл HF. Разложение проводили с помощью микроволновой системы MWS-2 при температуре 120 °C по

соответствующей программе. В каждой партии проб проводили контрольный холостой опыт (для учета влияния реагентов).

Таблица 2

**Соли металлов, включенные в состав раствора М, и добавка солей металлов в микрокосмы**

Соль	Навеска соли для 1 л исходного раствора М, мг	Добавление соли в микрокосм, (при внесении 1 мл раствора М), мкг
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	40	40
$K_2Cr_2O_7$	40	40
$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	20	20
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	40	40
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	40	40
$ZnSO_4$	40	40

*Анализ методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).*

Концентрацию металлов определяли методом ААС: Fe, Mn, Zn и Cu – в пламенном варианте на спектрометре КВАНТ-2А; Pb, Cd, Co, Cr – в электротермическом варианте на спектрометре КВАНТ – Z.ЭТА. Пределы обнаружения металлов составляли от 0.01 до 0.05 мкг/г. Контроль анализа проводили с использованием государственных стандартных образцов (ГСО) ионов металлов и международных стандартных образцов NIST SRM 2976 – mussel tissue. Средние отклонения от паспортных данных стандартных образцов составляли для Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Cr, Pb 5–8 %; для Cd – 10 %.

Инкубация микрокосмов продолжалась 8 месяцев – с середины августа до середины апреля. В период добавления солей (первые 5 недель) заметного повышения смертности моллюсков по сравнению с контролем не зарегистрировано. К концу инкубации все моллюски погибли и в опыте (микрокосм № 2), и в контроле (микрокосм № 1, без добавок металлов). Характеристика микрокосмов после инкубации дана в табл. 3.

Таблица 3

**Характеристика микрокосмов в конце инкубации**

Характеризуемые компоненты микрокосма	Микрокосм № 1 (контроль)	Микрокосм № 2 (опыт)
Раковины моллюсков <i>V. viviparus</i> , экз.	6	6
Раковины моллюсков <i>V. viviparus</i> , суммарный вес, г	14.2	12.7
Биомасса макрофитов <i>Ceratophyllum demersum</i> , г (сырой вес); в скобках указана биомасса в начале инкубации	2.0 (16.3)	1.2 (15.1)
Сухой вес биомассы <i>C. demersum</i> , г	0.28	0.13
Детрит	Значительное количество	Значительное количество

В обоих микрокосмах образовался осадок детрита. Детрит имел смешанное происхождение и формировался из тканей погибших моллюсков, и из фрагментов отмирающих частей растений. Проведен анализ концентраций в детрите ряда металлов. С этой целью из обоих микрокосмов – контрольного микрокосма (№ 1) и из опытного варианта (микрокосма № 2) – были взяты образцы детрита. Результаты даны в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что содержание почти всех измеренных металлов было выше в осадке микрокосма № 2 (в воду которого добавляли смесь металлов). Содержание Pb

в осадках микрокосмов № 1 и № 2 практически не отличалось, что согласуется с тем, что этот металл не добавляли (Pb отсутствовал в растворе М). Наиболее существенно увеличилось содержание в осадке Cd и Cr. Для этих элементов характерно то, что их содержание в осадке контрольного микрокосма – наименьшее среди всех металлов. Это может объясняться тем, что Cd и Cr не играют такой роли в организмах, как Fe, Mn, Zn, Cu. Последние входят в состав ферментов, и их содержание в живых тканях (из которых в конечном счете образовался осадок детрита) гораздо выше, чем содержание Cd и Cr.

Таблица 4

Содержание металлов в осадке детрита, мкг/г сухого веса

	Cd	Pb	Cr	Fe	Mn	Zn	Cu
Микрокосм № 2 (опыт)	2.25	12.25	56.00	5788	4729	2501	592
Микрокосм № 1 (контроль)	0.62	11.75	0.32	4830	3233	1398	293
Вывод о содержании в осадке в опыте по сравнению с контролем	Превышение в 3.63 раза	Существенного различия нет	Превышение в 175 раз	Небольшое превышение	Превышение в 1.46 раза	Превышение в 1.79 раза	Превышение в 2.02 раза

Повышение концентрации тяжелых металлов в детритном материале осадков означает участие детрита в самоочищении воды от этих металлов, что подтверждает правильность формулировки соответствующих факторов самоочищения воды (Остроумов, 2004; Ostroumov, 1998, 2002, 2006). Поскольку детрит имеет биогенное происхождение, полученные данные характеризуют ту функцию биоты в самоочищении вод (Остроумов, 2004), которая опосредована образованием детритного материала.

Опыты и измерения методом ААС показали следующее.

1. Биогенный детрит, образовавшийся за 8 месяцев в контрольных экспериментальных системах (микрокосмах), куда не делали специальных добавок металлов, содержал ряд тяжелых металлов. Их концентрации располагались в следующем убывающем порядке (от более высоких концентраций к меньшим): Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Cd > Cr.

2. В экспериментальном микрокосме, в воду которого добавляли несколько металлов, после восьмимесячной инкубации в образовавшемся биогенном детрите выявлено повышение (по сравнению с контролем) содержание Fe, Mn, Zn, Cu, Cd и Cr.

3. В микрокосмах с добавленными металлами наиболее заметное увеличение содержания металлов в детрите (по сравнению с контролем) произошло для Cd и Cr.

4. Превышение концентрации Cr над контролем указывает на потенциал биогенного детрита как материала, способного иммобилизовывать Cr в количествах, существенно превышающих фоновое содержание Cr в детрите.

5. Результаты освещают ранее малоизученную сторону полифункциональной роли биоты в самоочищении и улучшении качества вод, согласуются с предложенной теорией (Остроумов, 2004; Ostroumov, 1998, 2002, 2006), которая была поддержана и другими учеными (например, R. Ren (2007)). Роль биоты, опосредованная образованием детрита, может быть важна для процессов реабилитации и ремедиации водных объектов.

Изучение экологических процессов рассматривается как одна из основ для разработки методов экоремедиации (экологических технологий очищения среды). Можно предсказать, что дальнейшее развитие исследований роли детрита в

аккумуляции и иммобилизации тяжелых металлов поможет совершенствовать научную базу экоремедиации водных систем, более полно понять роль отложений биогенного детритного материала в процессах, от которых зависит качество воды.

Разработка научных вопросов, связанных с взаимодействием загрязняющих веществ с компонентами донных осадков (в число таких компонентов входит и детрит), будет способствовать более эффективному планированию и проведению работ по реабилитации и восстановлению нарушенных водных объектов.

\* \* \*

Авторы благодарят Е. А. Соломонову, Ю. А. Моисееву и Г. Ю. Казакова за помощь.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

**Остроумов С. А.** О биотическом самоочищении водных экосистем. Элементы теории / С. А. Остроумов // Докл. АН. – 2004. – Т. 396, № 1. – С. 136-141.

**Остроумов С. А.** Изучение толерантности моллюсков в условиях полиметаллического загрязнения воды и длительной инкубации / С. А. Остроумов // Ecological Studies, Hazards, Solutions (ESHS). – 2007а. – Vol. 12. – P. 78-81.

**Остроумов С. А.** Изучение взаимодействия кадмия с водными моллюсками в связи с экологическим мониторингом / С. А. Остроумов, А. А. Микус // Вода: технология и экология. – 2007б. – № 3. – С. 68-77.

**Остроумов С. А.** О биогенной миграции меди в водных экосистемах / С. А. Остроумов, Е. И. Зубкова, М. В. Крупина и др. // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. – 2008. – № 1(5). – С. 54-61.

**Остроумов С. А.** Взаимодействие меди с гидробионтами в связи с экологическим мониторингом и изучением роли водных организмов в биогеохимических циклах / С. А. Остроумов, Е. И. Зубкова, М. В. Крупина и др. // Вода: технология и экология. – 2007в. – № 4. – С. 54-68.

**Саратовских Е. А.** Ингибирование NADH-оксидоредуктазы соединениями металлов / Е. А. Саратовских, Л. А. Коршунова, О. С. Рошупкина и др. // Химическая физика – 2007. – Т. 26, № 8. – С. 46-53.

**Яблоков А. В.** Россия: здоровье природы и людей / А. В. Яблоков. – М.: Галлея-принт, 2007. – 224 с.

**Carr G. M.** Water Quality for Ecosystem and Human Health. 2006. Burlington: United Nations Environment Programme Global Environment Monitoring System / G. M. Carr, J. P. Neary // Water Programme. – 132 p.

**Ostroumov S. A.** Biological filtering and ecological machinery for self-purification and bioremediation in aquatic ecosystems: towards a holistic view / S. A. Ostroumov // Rivista di Biologia / Biology Forum. – 1998. – Vol. 91. – P. 221-232.

**Ostroumov S. A.** Biological Effects of Surfactants / S. A. Ostroumov. – Boca Raton, London, New York: CRC Press. Taylor & Francis, 2006. – 279 p.

**Ostroumov S. A.** Inhibitory analysis of top-down control: new keys to studying eutrophication, algal blooms, and water self-purification / S. A. Ostroumov // Hydrobiologia. – 2002. – Vol. 469. – P. 117-129.

**Ren R.-L.** Self-purification ability of a water-carrying lake / R.-L. Ren, M.-S. Liu, J.-M. Zhang, M. Zhang, M. Xu // Chinese Journal of Ecology. – 2007. – 26 (8). – P. 1222-1227.

*Надійшла до редколегії 19.02.10*