

УДК 574.635:574.632

**СНИЖЕНИЕ ИЗМЕРЯЕМЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ Cu, Zn, Cd, Pb В ВОДЕ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СИСТЕМ С CERATOPHYLLUM DEMERSUM:
ПОТЕНЦИАЛ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ**

© 2009 г. С. А. Остроумов, Т. В. Шестакова

Представлено академиком Г.В. Добровольским 02.02.2009 г.

Поступило 02.02.2009 г.

Развитие учения В.И. Вернадского о биосфере выявило новые примеры того, как организмы воздействуют на физико-химические параметры окружающей среды [1, 2], в том числе на свойства водной среды [3, 4].

В природных водных экосистемах функционируют комплексные механизмы самоочистки, в которых существенная роль принадлежит биоте [5–11], в том числе макрофитам. Макрофиты исследуются с перспективой разработки экотехнологий очищения компонентов окружающей среды [12, 14]. В предыдущих работах изучали роль макрофитов как потенциальных компонентов очищения водной среды, загрязненной перхлоратом [14] и синтетическим поверхностно-активным веществом (ПАВ) додецилсульфатом натрия [12, 13]. Представляло интерес изучить системы и с другими загрязняющими веществами, среди которых одно из приоритетных мест занимают тяжелые металлы. Многие тяжелые металлы оказывают разнообразные негативные эффекты на организмы, в том числе проявляют мембранотропное действие.

Цель данной работы – получить информацию о динамике концентраций металлов (Cu, Zn, Cd, Pb) в водной среде микрокосмов, содержащих макрофит *Ceratophyllum demersum*.

Для приготовления водной среды, содержащей металлы, использовали водопроводную воду, отстоянную в течение недели. В качестве исходных водных растворов ионов металлов использовали ГСО (государственные стандартные образцы) с массовой концентрацией 1 мг/см³ при температуре 20°C. Были использованы следующие ГСО: Zn ГСО 7770-2000 в 1 М соляной кислоте, Pb ГСО 7778-2000 в 1 М азотной кислоте, Cd ГСО 7773-2000 в 1 М азотной кислоте, Cu ГСО 7764-2000 в 0.5 М серной кислоте. С использованием последовательных разбавлений и определенных аликвот был получен раствор, содержащий в 1 л:

по 2 мг Zn и Cu; 0.1 мг Pb; 0.02 мг Cd. По всем этим элементам имело место превышение ПДК для вод водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Fe (0.1 мг/л) был внесен в качестве компонента минерального питания растений. Для внесения Fe использовали ГСО 1 мг/см³ в 1 М HCl.

Содержание макрокомпонентов (анионов) соответствовало допустимому уровню и составляло 73 мг/л хлор-иона, 96 мг/л сульфат-иона и 12 мг/л нитрат-иона. pH полученного раствора солей металлов составил 6.0. При инкубации в этом растворе макрофитов pH повысился.

Микрофиты *C. demersum* были собраны в пресноводном водоеме (пруду) в пойме р. Москвы в Одинцовском районе на относительно благополучной в экологическом отношении территории без загрязнения воды промышленными сточными водами. Затем макрофиты были перенесены в лабораторные сосуды и несколько раз промывались отстоянной водопроводной водой для удаления загрязняющих взвесей и снижения возможной загрязненности их поверхности.

В сосуды с раствором солей металлов (Cu, Zn, Cd, Pb) вносили побеги макрофитов *C. demersum*. Внесенная биомасса макрофитов указана в табл. 1. Объем раствора в каждом сосуде составлял 500 мл.

В качестве контроля служили сосуды с таким же раствором металлов без макрофитов, а также

Таблица 1. Биомасса макрофитов *C. demersum* в экспериментальных микрокосмах

Номер варианта	Номер маркировки сосуда в конкретном опыте	Наличие макрофитов	Сырая биомасса макрофитов, г
1	15	+	12.7
2	16	+	17.8
3	17	–	–
4	18	–	–

Таблица 2. Состояние макрофитов *C. demersum* в сосудах с металлами (Cu, Zn, Cd, Pb)

Длительность инкубации, сут	Состояние (краткая характеристика)	Комментарии
0	Растения живы	Начало инкубации в опыте
7	Признаки неблагополучия	Часть листовых пластинок отделилась от стеблей; на некоторых растениях наблюдалась слизистая пленка
10	Явные признаки неблагополучия; побеги погибли или на грани гибели	Листовые пластинки отделились от стеблей. На поверхности воды заметна слизистая пленка. Фитомасса опустилась в нижнюю часть столба воды; верхняя часть столба воды, свободная от растений, составляла 1–2 см
19	Растения погибли	То же; верхняя часть столба воды, свободная от растений, составляла 1–2 см
28	То же	То же; поскольку фитомасса опустилась, то верхняя часть столба воды, свободная от растений, составляла 3–4 см; в сосуде 15 цвет побегов погибших макрофитов зеленоватый; в сосуде 16 вода мутная, затхлый запах

сосуды с макрофитами в воде без добавления металлов.

Инкубирование проводили в условиях естественной фотопериодичности и комнатной температуры. Через 3 дня во всех вариантах опыта и в контрольных сосудах (раствор солей без макрофитов) рН был 7.3.

Из инкубационных сосудов отбирали образцы воды для проведения химического анализа. Определение массовых концентраций ионов металлов в растворе проводили методом инверсионной вольтамперометрии. Анализ проводили на инверсионном вольтамперометрическом анализаторе АКВ-07МК (“ООО Аквилон”, РФ) с трехэлектродной системой, представленной следующими электродами: 1) вращающийся углесталовый измерительный электрод; 2) хлорсеребряный электрод сравнения, заполненный насыщенным раствором KCl; 3) третьим электродом служил стеклоуглеродный тигель, в котором происходил электролиз.

Управление и обработку данных осуществляли с помощью компьютера с использованием программы Polar-3. Метод основан на электрохимическом концентрировании меди, свинца, кадмия и цинка на поверхности измерительного углесталового электрода в виде амальгамы Hg и последующем электрохимическом растворении при заданном потенциале с регистрацией вольтамперограммы. Определение массовых концентраций металлов производили методом добавок. Измерение цинка, кадмия и свинца проводили в среде ацетатно-аммонийного буфера (рН 4.8) с добавлением триэтанолamina. Медь определяли на фоне 1 М соляной кислоты.

К достоинствам определения металлов с помощью инверсионной вольтамперометрии относятся высокая чувствительность (10^{-8} – 10^{-10} моль/л), удовлетворительная избирательность и разрешаю-

щая способность, хорошая воспроизводимость, экспрессность, простота пробоподготовки (в большинстве случаев не требуется концентрирование и отделение мешающих анализу веществ) [15].

Динамика состояния макрофитов в микрокосмах указана в табл. 2, динамика концентраций металлов в водной среде – в табл. 3.

Использованные в опыте концентрации металлов были подобраны так, что они превышали величины ПДК и для питьевой воды, и для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (табл. 4). Таким образом, эти значения концентраций металлов явно выходили за пределы допустимого с точки зрения санитарно-гигиенической безопасности. В случае появления металлов в таких концентрациях в источниках водоснабжения безусловно возникает практическая необходимость в поисках средств для снижения их содержания в воде.

Из полученных в эксперименте результатов (табл. 3) следует, что по всем металлам наблюдалось снижение концентраций, регистрируемых данным методом. По всем металлам произошло снижение в несколько раз. По цинку, меди и свинцу достигнуто снижение до уровня ниже ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. По кадмию произошло существенное снижение концентрации. Исходная концентрация кадмия превышала ПДК в 20 раз, а в конце опыта – в среднем лишь в 2.5 раза.

Отметим, что водные растения погибли после инкубации в течение менее 18 дней. Четкие признаки неблагополучия состояния растений были отмечены после инкубации в течение 7 дней (табл. 2).

Интересно сопоставить динамику снижения концентраций металлов, выявляемых в воде, и динамику состояния растений. Первые факты

Таблица 3. Концентрации металлов (Cu, Zn, Cd, Pb) в водной среде, использованной в микрокосмах (мг/л)

Характеризуемая водная среда	Элемент	Микрокосм 15 (с макрофитами)	Микрокосм 16 (с макрофитами)	Микрокосм 17 (контроль)	Микрокосм 18 (контроль)
Водная среда для инкубации растений с добавками солей, номинальные концентрации	Zn	2	2	2	2
	Cu	2	2	2	2
	Cd	0.02	0.02	0.02	0.02
	Pb	0.1	0.1	0.1	0.1
Та же водная среда, измерено накануне опыта до внесения макрофитов	Zn	1.8	1.8	1.8	1.8
	Cu	2.0	2.0	2.0	2.0
	Cd	0.04	0.04	0.04	0.04
	Pb	0.09	0.09	0.09	0.09
После 3 сут инкубации	Zn	1.5	1.4	1.8	1.9
	Cu	1.3	0.3	1.3	1.6
	Cd	0.01	0.01	0.03	0.02
	Pb	0.001	0.003	0.03	0.02
После 6 сут инкубации	Zn	0.43	0.49	1.8	1.8
	Cu	0.3	0.3	1.3	1.5
	Cd	0.005	0.005	0.03	0.03
	Pb	0.003	0.003	0.02	0.02
После 10 сут инкубации	Zn	0.2	0.2	0.9	1.1
	Cu	0.14	0.12	1.00	0.95
	Cd	0.002	0.003	0.010	0.009
	Pb	0.002	0.002	0.018	0.016
После 19 сут инкубации	Zn	0.2	0.2	0.9	1.0
	Cu	0.066	0.053	1.20	1.12
	Cd	0.003	0.002	0.008	0.011
	Pb	<0.001	<0.001	0.016	0.012

снижения концентрации металлов выявлены в течение периода жизнеспособности растений. Однако и после наступления явного неблагополучия в состоянии растений (отделение листовых пластинок от стеблей) выявляемые концентрации металлов продолжали снижаться. Макрофиты выступили действенным фактором снижения

Таблица 4. Соотношение начальных (номинальных) концентраций металлов и значений ПДК

Элемент	Внесено, мг/л	ПДК (питьевой воды), мг/л	ПДК водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, мг/л
Zn	2	0.01	1
Cu	2	0.01	1
Cd	0.02	—	0.001
Pb	0.1	—	0.03

выявляемых концентраций металлов даже после своей гибели.

Следует отметить, что металлы находятся в воде во многих формах [15]. Использованный метод (анодная инверсионная вольтамперометрия, АИВ) выявляет так называемые “свободные” ионы металлов и комплексы, способные диссоциировать в диффузионном слое вблизи поверхности электрода [15]. Для увеличения полноты детектирования комплексов Zn и Pb измерения проводили в среде ацетатно-аммонийного буфера, а для нейтрализации мешающего влияния железа добавляли триэтанолламин. Уменьшение концентрации металлов со временем в контрольных сосудах, возможно, связано с сорбцией их стенками сосудов при pH 7. Сравнение динамики показало значимое влияние макрофитов на снижение концентраций металлов в растворе, выявляемых методом АИВ. Для уточнения характера влияния макрофитов целесообразно провести анализ с использованием других методов детектирования металлов.

Таким образом, 1) полученные данные согласуются с предположением, что в присутствии макрофитов *S. demersum* может ускоряться снижение концентрации в воде поллютантов (металлов Cu, Zn, Cd, Pb), что имеет значение для разработки фитотехнологий очищения воды (фиторемедиации); 2) необходимы дальнейшие исследования с расширением методического арсенала при измерении концентраций металлов и дополнительной проверкой различных возможностей перераспределения металлов в компонентах микрокосмов.

Авторы благодарят Е.Г. Головню, В.А. Поклонова, Е.А. Соломонову за помощь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добровольский Г.В. // Вода: технология и экология. 2007. № 1. С. 63–68.
2. Добровольский Г.В. // Экол. химия. 2007. Т. 16. С. 135–143.
3. Kapitsa A.P. // Environ. Ecol. and Saf. Life Activity. 2007. № 1. P. 68–71.
4. Абакумов В.А. // Вода: технология и экология. 2007. № 4. С. 69–73.
5. Остроумов С.А. // ДАН. 2004. Т. 396. № 1. С. 136–141.
6. Остроумов С.А. // Экол. химия. 2004. Т. 13. С. 186–194.
7. Ostroumov S.A. // Rivista di Biologia/Biology Forum. 1998. V. 91. P. 221–232.
8. Ostroumov S.A. Biological Effects of Surfactants. L., N.Y.: CRC Press. Boca Raton, Taylor & Francis, 2006. 279 p.
9. Ostroumov S.A. // Hydrobiologia. 2002. V. 469. P. 117–129.
10. Ostroumov S.A. // Hydrobiologia. 2002. V. 469. P. 203–204.
11. Ostroumov S.A. // Rivista di Biologia/Biology Forum. 2004. V. 97. P. 39–50.
12. Соломонова Е.А., Остроумов С.А. // Вестн. МГУ. Сер. 16. Биология. 2007. № 4. С. 39–42.
13. Лазарева Е.В., Остроумов С.А. // ДАН. 2009. Т. 425. № 6. С. 843–845.
14. Ostroumov S.A., Yifru D., Nzengung V., McCutcheon S. // Ecol. Stud. Haz., Sol. 2006. V. 11. P. 25–27.
15. Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А. В кн.: Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1. № 1. С. 4–26.