



# Водоподготовка и водоочистка

УДК 504.7:543.422.8:543.61:546.4: 574.635

## Тяжелые металлы (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr) в биогенном детрите микрососмов с водными организмами

С. А. ОСТРОУМОВ, д-р биол. наук

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Л. Л. ДЁМИНА, канд. геол.-мин. наук

Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва, Россия

*Впервые установлено, что биогенный детрит, образовавшийся за 8 мес в экспериментальных системах (микрососмах с *Viviparus viviparus* и *Ceratophyllum demersum*), содержал следующие металлы: Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr. Их концентрации измерены методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) и располагались в следующем порядке (от более высоких концентраций к меньшим):  $Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Cd > Cr$ . Исследовано, что после добавления в экспериментальный микрососм смеси нескольких металлов концентрация последних в осадке биогенного детритного материала была более высокой, чем в контроле. Определено, что наиболее заметное увеличение содержания металлов в детрите в микрососмах с добавленными металлами произошло для Cd (превышение концентрации более чем в три 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 (ДАН, 2004. Т. 396. С. 136—141) и вносят вклад в разработку вопросов ремедиации водных экосистем.*

**Ключевые слова:** мониторинг, водные системы, тяжелые металлы, детрит, пресноводные микрососмы, водные организмы.

Для обеспечения экологической безопасности водных экосистем необходима организация оптимального мониторинга состояния объектов окружающей среды. Полноценный мониторинг подразумевает наблюдение за состоянием и степенью загрязненности основных компонентов экосистем, в том числе водных. Особое внимание должно уделяться изучению и измерению концентраций приоритетных загрязняющих веществ (поллютантов). Среди приоритетных поллютантов имеются тяжелые металлы, которые влияют на качество воды [1], негативно воздействуют на организмы, в том числе на активность ферментов [2]. Доказано вредное воздействие тяжелых металлов на здоровье человека [3]. Исследовалась роль водной биоты (моллюсков) в биогенной миграции металлов [4—6], в том числе Cu [5, 6] и Cd [4]. Однако роль детрита в накоплении тяжелых металлов в условиях контролируемых экспериментальных систем практически не изучена.

Цель работы — исследование содержания металлов в детрите, образуемом в лабораторных водных микрососмах 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. — в пруду на территории г. Москвы, в пойме р. Москвы.

Микрососмы (табл. 1) были сформированы в 5-литровых сосудах, заполненных отстоянной водопроводной водой (ОВВ). Масса моллюсков в микрососме № 1 варьировала от 4,7 до 6,7 г (сырой вес с раковинами), в микрососме № 2 — от 4,1 до 6,7 г.

Процесс инкубации начался 14.08.07 и проводился при комнатной температуре. Сосуды круглосуточно аэрировали. В микрососм № 2 (5 л) была добавлена смесь солей металлов (раствор М). Ранее до-

\* В сборе организмов участвовали аспиранты биологического факультета МГУ Е. А. Соломонова и Ю. А. Моисеева.

бавки смеси солей были апробированы [7]. Добавки (по 1 мл раствора М) вносили два раза в неделю. В раствор М входили соли металлов (табл. 2). Суммарное добавление раствора М за пять недель составило 10 мл на весь объем воды в микрокосме.

**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 мкл концентрированной ультрачистой азотной кислоты (ultra pure MERCK) на каждые 25 мл раствора. Фильтры с осадочным материалом сушили сначала на воздухе, а затем в эксикаторе до постоянного веса. Далее материал счищали с фильтра и растирали в яшмовой ступке.

**Разложение и приготовление растворов для анализа.** Из растертых образцов сухого детрита отбирали навески массой 30—50 мг. Навеска помещалась в герметичный тефлоновый сосуд, в который приливали по 1 мл концентрированной ультрачистой азотной кислоты (ultra pure MERCK), 0,5 мл 30%-ного  $H_2O_2$  и 0,1 мл HF. Разложение проводили с помощью микроволновой системы MWS-2 при температуре 120 °С по соответствующей программе. В каждой партии проб проводили контрольный холостой опыт (для учета влияния реагентов).

Таблица 1  
Состав исследованных микрокосмов

| Характеризуемый компонент                                       | Микрокосм № 1 (контроль) | Микрокосм № 2 (опыт) |
|---|--------------------------|----------------------|
| <i>Viviparus viviparus</i> , экз.                               | 6                        | 6                    |
| <i>Viviparus viviparus</i> , суммарная биомасса (сырой вес), г  | 33,7                     | 31,6                 |
| Биомасса макрофита <i>Ceratophyllum demersum</i> (сырой вес), г | 16,3                     | 15,1                 |
| Отстоянная водопроводная вода, л                                | 5                        | 5                    |

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

Таблица 3

Состав микрокосмов в конце инкубации

| Компоненты микрокосмы  | Микрокосм № 1 (контроль) | Микрокосм № 2 (опыт)    |
|--|--------------------------|-------------------------|
| Раковины моллюсков <i>Viviparus viviparus</i> , экз.   | 6                        | 6                       |
| Раковины моллюсков <i>Viviparus viviparus</i> , суммарная масса, г   | 14,2                     | 12,7                    |
| Биомасса макрофитов <i>Ceratophyllum demersum</i> (сырой вес), г в скобках указана биомасса в начале инкубации | 2,0 (16,3)               | 1,2 (15,1)              |
| Биомасса <i>C. demersum</i> (сухой вес), г   | 0,28                     | 0,13                    |
| Детрит   | Значительное количество  | Значительное количество |

В обоих микрокосмах образовался осадок детрита, который имел смешанное происхождение и формировался из тканей как погибших моллюсков, так и из фрагментов отмирающих частей растений. Для проведения анализа концентраций в детрите ряда металлов из обоих микрокосмов — контрольного микрокосма (№ 1) и опытного варианта (микрокосма № 2) были взяты образцы детрита.

Из табл. 4 видно, что содержание большинства измеренных металлов в осадке микрокосма № 2 (в воду которого добавляли смесь металлов) было выше. Содержание Pb в осадках микрокосмов № 1 и № 2 практически не отличалось одно от другого. Это согласуется с тем, что этот металл не добавляли (Pb отсутствовал в растворе М). Наиболее существенно увеличилось содержание Cd и Cr в осадке. Для этих элементов характерно то, что их содержание в осадке контрольного микрокосма было наименьшим среди всех металлов. Это можно объяснить тем, что Cd и Cr не являются эссенциальными элементами, как Fe, Mn, Zn, Cu.

Таблица 4

Содержание металлов в осадке детрита, мкг/г сухого веса

| Система, в которой образовался детрит                | 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                    |
| Содержание 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 |

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.

Повышение концентрации тяжелых металлов в детритном материале осадков свидетельствует о том, что детрит участвует в самоочищении воды от этих металлов, что подтверждает правильность формулировки соответствующих факторов самоочищения воды в работах [8, 9—11]. Поскольку детрит имеет биогенное происхождение, полученные данные характеризуют ту функцию биоты в самоочищении вод [8], которая опосредована образованием детритного материала.

### Выводы

1. Впервые установлено, что биогенный детрит, образовавшийся в течение 8 мес в контрольных экспериментальных системах (микроскомах), в которые не вносили специальные добавки металлов, содержит 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 микроскоме, в воду которого добавляли несколько металлов, в образовавшемся после восьмимесячной инкубации биогенном детрите впервые выявлены повышенные (по сравнению с контролем) содержания Fe, Mn, Zn, Cu, Cd и Cr.

3. В микроскомах 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 свидетельствует о способности биогенного детрита иммобилизовать Cr в количествах, существенно превышающих фоновое содержание Cr в детрите.

5. Результаты показывают малоизученную ранее сторону полифункциональной роли биоты в самоочищении и улучшении качества вод и согласуются с предложенной теорией [8—11], элементы которой были поддержаны рядом ученых [12—23]. Роль биоты, опосредованная образованием детрита, может быть важна для процессов реабилитации и ремедиации водных объектов.

Изучение экологических процессов рассматривается как необходимое условие для разработки методов экоремедиации (экологических технологий очищения среды). Можно предположить, что дальнейшее развитие исследований, касающихся роли детрита в аккумуляции и иммобилизации тяжелых металлов, поможет совершенствовать научную базу экоремедиации водных систем, а также понять значение отложений биогенного детритного материала в процессах, от которых зависят качество воды и экологическая безопасность источников водоснабжения.

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

### ЛИТЕРАТУРА

1. Carr G. M., Neary J. P. Water Quality for Ecosystem and Human Health. 2006. — Burlington: United Nations Environment Programme Global Environment Monitoring System / Water Programme. — 132 p.
2. Саратовских Е. А., Коршунова Л. А., Рошупкина О. С., Скурлатов Ю. И. Ингибирование NADH-оксидоредуктазы соединениями металлов//Химическая физика. 2007. Т. 26. № 8. С. 46—53.
3. Яблоков А. В. Россия: здоровье природы и людей. — М.: Галлея-принт, 2007. — 224 с.
4. Остроумов С. А., Микус А. А. Изучение взаимодействия кадмия с водными моллюсками в связи с экологическим мониторингом// Вода: технология и экология. 2007. № 3. С. 68—77.
5. Остроумов С. А., Зубкова Е. И., Крупина М. В., Микус А. А., Тодераш И. К. Взаимодействие меди с гидробионтами в связи с экологическим мониторингом и изучением роли водных организмов в биогеохимических циклах//Вода: технология и экология. 2007. № 4. С. 54—68.
6. Остроумов С. А., Зубкова Е. И., Крупина М. В., Микус А. А., Мунжиу О. В., Тодераш И. К. О биогенной миграции меди в водных экосистемах//Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. 2008. № 1(5). С. 54—61.
7. Остроумов С. А. Изучение толерантности моллюсков в условиях полиметаллического загрязнения воды и длительной инкубации//Ecological Studies, Hazards, Solutions (ESHS). 2007. V. 12. P. 78—81.
8. Остроумов С. А. О биотическом самоочищении водных экосистем. Элементы теории//Доклады академии наук (ДАН). 2004. Т. 396. № 1. С. 136—141.
9. Ostroumov S. A. Biological filtering and ecological machinery for self-purification and bioremediation in aquatic ecosystems: towards a holistic view//Rivista di Biologia/Biology Forum. 1998. V. 91. P. 221—232.
10. Ostroumov S. A. Inhibitory analysis of top-down control: new keys to studying eutrophication, algal blooms, and water self-purification//Hydrobiology. 2002. V. 469. P. 117—129.
11. Ostroumov S. A. Biological Effects of Surfactants. — Boca Raton, London, New York: CRC Press. Taylor & Francis, 2006. — 279 p.
12. Добровольский Г. В. О развитии некоторых концепций учения о биосфере//Вода: технология и экология. 2007. № 1. С. 63—68.
13. Добровольский Г. В. К 80-летию выхода в свет книги В.И. Вернадского "Биосфера"//Экологическая химия. 2007. Т. 16(3). С. 135—143.
14. Ren R.-L., Liu M.-S., Zhang J.-M., Zhang M., Xu M. Self-purification ability of a water-carrying lake//Chinese Journal of Ecology 2007. No. 26 (8). P. 1222—1227.
15. Chatzinikolaou Y., Ioannou A., Lazaridou M. Intra-basin spatial approach on pollution load estimation in a large Mediterranean river. — Desalination. 2010. V. 250. Issue 1. P. 118—129.
16. Dafforn K. A., Glasby T. M., Johnston E. L. Links between estuarine condition and spatial distributions of marine invaders//Diversity and Distributions. 2009. V. 15 (5). P. 807—821.
17. Vaughn C. C., Nichols S. J., Spooner D. E. Community and foodweb ecology of freshwater mussels//Journal of the North American Benthological Society. 2008. No. 27 (2). P. 409—423.
18. Абакумов В. А. Новое в изучении водных экосистем и организмов: концепция экологической репарации//Вода: технология и экология. 2007. № 2. С. 70—71.
19. Stabili L., Licciano M., Longo C., Corriero G., Mercurio M. Evaluation of microbiological accumulation capability of the commercial sponge *Spongia officinalis* var. *adriatica* (Schmidt) (Porifera, Demospongiae) Water Research. 2008. V. 42 (10—11). P. 2499—2506.
20. Licciano M., Terlizzi A., Giangrande A., Cavallo R.A., Stabili L. Filter-feeder macroinvertebrates as key players in culturable bacteria biodiversity control: A case of study with *Sabella spallanzanii* (Polychaeta: Sabellidae)//Marine Environmental Research. 2007. V. 64 (4). P. 504—513.
21. Stabili L., Licciano M., Giangrande A., Longo C., Mercurio M., Marzano C.N., Corriero G. Filtering activity of *Spongia officinalis* var. *adriatica* (Schmidt) (Porifera, Demospongiae) on bacterioplankton: Implications for bioremediation of polluted seawater//Water Research. 2006. V. 40 (16). P. 3083—3090.
22. Chatzinikolaou Y., Lazaridou M. Identification of the self-purification stretches of the Pinios River, Central Greece. — Mediterranean Marine Science. 2007. V. 8/2. P. 19—32.
23. Chen D., Lu J., Shen Y. Artificial neural network modelling of concentrations of nitrogen, phosphorus and dissolved oxygen in a non-point source polluted river in Zhejiang Province, southeast China//Hydrological Processes. 2010. V. 24. Issue 3. P. 290—299.

## Heavy metals (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr) in biogenic detritus in microcosms with aquatic organisms

S. A. OSTROUMOV

M. V. Lomonosov, Moscow State University, Moscow, Russia

L. L. DEMINA

Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*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.*

**Keywords:** monitoring, water systems, heavy metals, detritus, freshwater microcosms, aquatic organisms.

---

**Остроумов Сергей Андреевич**, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химии биомембран биологического факультета МГУ.

E-mail: ar55@yandex.ru

**Дёмина Людмила Львовна**, ведущий научный сотрудник.

E-mail: l\_demina@mail.ru