

Аккумуляция тяжёлых металлов водными растениями при техногенезе

© 2013. Р. В. Галиулин¹, д.г.н., в.н.с.,

Р. А. Галиуллина¹, н.с., Б. И. Кочуров², д.г.н., в.н.с.,

¹Институт фундаментальных проблем биологии РАН,

²Институт географии РАН,

e-mail: galiulin-rauf@rambler.ru

Исследуется аккумуляция тяжёлых металлов (Cu, Cr, Ni, Zn, Pb, Cd) водными растениями (тростником обыкновенным, рогозом широколистным, рдестом гребенчатым, элодеей канадской, рдестом пронзённолистным, роголистником погружённым, нитчатой водорослью спиригирой) в р. Миасс и оз. Первое, дренирующих территорию г. Челябинска, характеризующуюся высокой техногенной нагрузкой. Значения коэффициентов аккумуляции тяжёлых металлов зависели от их вида, уровня загрязнённости ими водной среды и вида растений.

Accumulation of heavy metals (Cu, Cr, Ni, Zn, Pb, Cd) by water plants (*Phragmites communis*, *Typha latifolia*, *Potamogeton pectinatus*, *Elodea canadensis*, *Potamogeton perfoliatus*, *Ceratophyllum demersum*, *Spirogyra*) in the Miass river and the Pervoe lake draining territory of the Chelyabinsk city characterizing high technogenic loading is investigated. Values of accumulation factors of heavy metals depended on their kind, contamination level them of the water environment and a plant kind.

Ключевые слова: водные экосистемы, вода, растения, техногенез,
тяжёлые металлы, коэффициент аккумуляции

Keywords: water ecosystems, water, plants, technogenesis,
heavy metals, accumulation factor

Введение

При техногенезе тяжёлые металлы (ТМ) поступают в водные экосистемы в составе промышленных сточных вод, а также стоков, выщелачивающих отвалы и терриконы забалансовых руд и минерализованных пород, шлако- и золоотвалы и др., локализованные в бассейнах рек, и в составе атмосферных выпадений, осаждающих газопылевые выбросы. Негативным следствием этого процесса является загрязнение поверхностной воды, используемой для питьевого и промышленного водоснабжения и орошения садово-огородных участков и сельскохозяйственных земель. Особенно актуальна проблема загрязнения водных экосистем ТМ для территории г. Челябинска, характеризующейся высокой концентрацией промышленных и энергетических объектов в её пределах [1]. Известно, что в состав водной экосистемы Челябинска входят проточное Шершнёвское водохранилище и р. Миасс, служащие соответственно источником питьевого водоснабжения и приёмником промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод на участке ниже города (рис. 1) [2]. Озёра, располо-

женные в черте г. Челябинска, также подвержены техногенному воздействию, т. е. в некоторые из них поступают сточные воды промышленных предприятий города. Между тем существенным фактором ремедиации водных экосистем, загрязнённых ТМ, являются произрастающие в них водные растения, которые поглощают и аккумулируют данные вещества [3]. Поэтому очень важно идентифицировать среди местных, часто встречающихся или обильно произрастающих в данном ареале растений виды, отличающиеся эффективной аккумуляцией ТМ. Впоследствии эти растения могут быть использованы для доочистки промышленных сточных вод, реализуемой посредством пропускания последних через естественные или искусственные ботанические площадки, представляющие собой заросшие растениями водотоки с замедленными скоростями течения воды на пути к более крупным водным объектам [4].

Цель работы заключалась в исследовании аккумуляции шести ТМ (Cu, Cr, Ni, Zn, Pb, Cd) водными растениями в условиях р. Миасс и оз. Первое, дренирующих территорию г. Челябинска, характеризующуюся высокой техногенной нагрузкой.

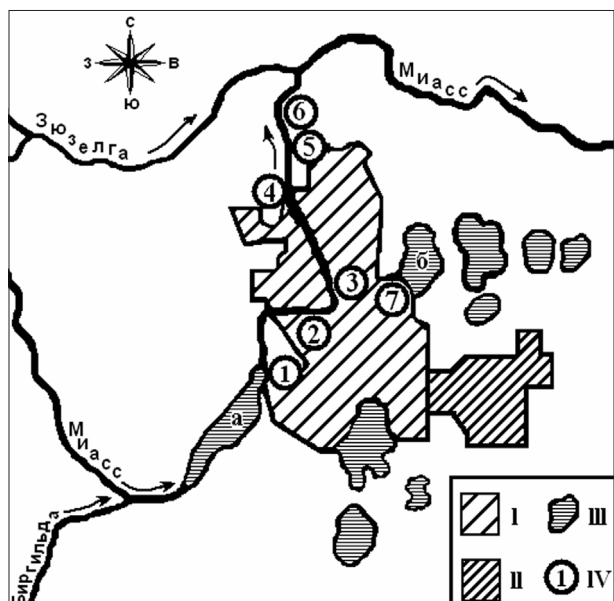


Рис. 1. Картограмма исследуемой территории [1]. I – г. Челябинск; II – г. Копейск; III – водоёмы: Шершнёвское водохранилище (а), озеро Первое (б) и другие озёра; IV – пункты отбора проб воды и образцов водных растений в Центральном (1, 2), Калининском (3), Металлургическом (4–6) и Тракторозаводском (7) районах Челябинска

Методика исследования

В 7 пунктах водных экосистем «Шершнёвское водохранилище – р. Миасс» и «Водоток – оз. Первое» отбирали пробы воды с глубины до 20 см и образцы высших водных растений, в том числе тростник обыкновенный (*Phragmites communis*), рогоз широколистный (*Typha latifolia*), рдест гребенчатый (*Potamogeton pectinatus*), элодея канадская (*Elodea canadensis*), рдест пронзённолистный (*Potamogeton perfoliatus*), роголистник погружённый (*Ceratophyllum demersum*), а также нитчатая водоросль спирогира (*Spirogyra*), относящаяся к низшим водным растениям (рис. 2). Кроме того, в районе оз. Первое собирали пробы дождевой воды с целью оценки аэротехногенного загрязнения водных экосистем.

Для анализа содержания ТМ (Cu, Cr, Ni, Zn, Pb, Cd) пробы воды (50 мл) подкисляли 2-3 каплями концентрированной HNO₃ и выпаривали досуха. Сухой остаток растворяли в 2 мл 2 моль/л HNO₃. Образцы растений предварительно высушивали при комнатной температуре, размалывали и в их навески (0,5 г), помещённые в тefлоновые ёмкости, добавляли по 3 мл концентрированной HNO₃ и выдерживали в микроволновой печи MDS-2000 при давлении 160 psi (ед. фунт-силы/дюйм²) в течение 1 ч. Затем объём образцов доводили до 20 мл би-

стиллированной водой. Анализ содержания веществ в пробах воды и образцах растений проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Varian Spectr AA-250 Plus»: Cr, Ni, Pb и Cd – в режиме электротермической атомизации, Cu и Zn – методом пламенной атомизации. Статистическую обработку аналитических данных осуществляли общепринятыми методами. Рассчитывали коэффициент аккумуляции ТМ как отношение их содержания в воздушно-сухой массе растения и воде в местах отбора соответствующих образцов и проб.

Особенности аккумуляции тяжёлых металлов водными растениями

Из исследуемых водных растений тростник обыкновенный и рогоз широколистный относятся к земноводным растениям (гелофиты), рдест гребенчатый, элодея канадская и рдест пронзённолистный – к укоренённым растениям с вегетативными органами, погружёнными в воду (укоренённые гидатофиты), роголистник погружённый – к неукореняющимся растениям, полностью погружённым в воду (неукоренённые гидатофиты) [5]. Поглощение и аккумуляция ТМ укоренёнными растениями определяется содержанием этих веществ как в воде, так и в донных отложениях, а неукореняющимся, в том чис-

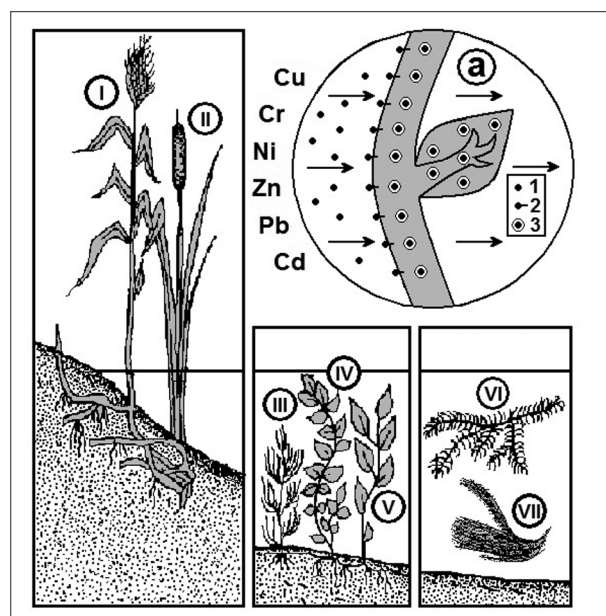


Рис. 2. Виды водных растений [5]: I – тростник обыкновенный, II – рогоз широколистный, III – рдест гребенчатый, IV – элодея канадская, V – рдест пронзённолистный, VI – роголистник погружённый, VII – спирогира; а – поступление тяжёлых металлов в растение и их аккумуляция; различные формы металлов: 1 – ионная, 2 – сорбированная, 3 – связанная

Таблица 1

Содержание тяжёлых металлов в воде и водных растениях экосистемы «Шершнёвское водохранилище – р. Миасс»

Металл	Вода, мг/л	Водное растение, мг/кг
Cu	0,0081 (0,0046–0,0120)	11,9 (2,0–30,6)
Cr	0,0038 (0,0003–0,0210)	14,0 (1,2–61,6)
Ni	0,0068 (0,0010–0,0400)	12,8 (1,7–31,4)
Zn	0,121 (0,001–0,256)	321,5 (33,6–1847,3)
Pb	0,0020 (0,0003–0,0047)	8,0 (0,5–32,2)
Cd	0,0026 (0,0001–0,0054)	2,9 (0,02–24,9)

Примечание: в скобках – min-max; то же в табл. 2.

Таблица 2

Содержание тяжёлых металлов в дождевой воде из района оз. Первое, поверхностной воде и водных растениях экосистемы «Водоток – оз. Первое»

Металл	Дождевая вода, мг/л	Поверхностная вода, мг/л	Водное растение, мг/кг
Cu	0,011 (0,008–0,015)	0,014 (0,007–0,021)	5,7 (3,6–8,0)
Cr	0,0037 (0,0030–0,0043)	0,0015 (0,0012–0,0017)	6,2 (4–10)
Ni	0,0011 (0,0010–0,0011)	0,008 (0,0065–0,0094)	22,3 (5,7–41,8)
Zn	0,053 (0,042–0,064)	0,030 (0,001–0,058)	115,3 (31,8–216,9)
Pb	0,0027 (0,0026–0,0028)	0,0009 (0,0008–0,0010)	1,5 (1,3–1,9)
Cd	0,0002 (0,0001–0,0002)	0,0002 (0,0001–0,0002)	0,27 (0,06–0,48)

ле и свободно плавающей нитчатой водорослью спиригирой, – концентрацией веществ в воде [3]. При этом растения обладают разной аккумулирующей способностью по отношению к ТМ, что, в первую очередь, связано с наличием у них различных клеточных механизмов поглощения веществ и особенностями анатомического строения листьев. Металлы в растения поступают непосредственно из воды, а также при контакте растений с частицами взвеси [6]. Этот процесс происходит в две стадии: сорбция ионов на поверхности и поглощение с последующей фиксацией металла в тканях (рис. 2). Основным механизмом связывания металлов, поступивших в ткани растений, является образование комплексов путём присоединения ионов к функциональным группировкам органических соединений: карбоксильным, amino- и иминогруппам, гидроксильным, сульфгидрильным и кетогруппам. Эффект аккумуляции ТМ зависит от их вида, свойств и концентрации, вида растения, условий окружающей среды и т.д. и варьирует при известных ограничениях в диапазоне нескольких порядков.

Результаты и их обсуждение

Наблюдения показали, что в воде экосистемы «Шершнёвское водохранилище – р. Миасс» из шести ТМ только содержание Cd пре-

вышало (в 2–5,4 раза) ПДК (0,001 мг/л [7]), таблица 1. Содержание Cu, Cr, Ni, Zn, Pb и Cd по ходу течения р. Миасс (от пункта 1 до 6) возрастало соответственно в 2,3; 23,3; 7,2; 204; 9,4 и 51 раз, как доказательство повышения техногенной нагрузки на водную экосистему. Среднее содержание Cr, Zn и Pb в дождевой воде, собранной в районе оз. Первое, превышало их количества, обнаруживаемые в озёрной воде соответственно в 2,5; 1,8 и 3 раза, что свидетельствует о существенном загрязнении воздуха газопылевыми выбросами данных металлов и их осаждении атмосферными выпадениями (табл. 2). Количества Cu, Zn и Cd в воде водотока, впадающего в оз. Первое, со стороны близ расположенного промышленного предприятия было выше соответственно в 3, 58 и 2 раза, чем в самом водоёме. В целом для водных экосистем «Шершнёвское водохранилище – р. Миасс» и «Водоток – оз. Первое» из шести ТМ среднее содержание Zn было максимальным как в дождевой, речной и озёрной воде, так и в растениях.

В исследуемых водных экосистемах значения коэффициента аккумуляции растениями были наибольшими по отношению к Zn в 9, Cr в 3 и Ni – в 2 случаях из 14 (табл. 3). Независимо от местообитания самые высокие значения коэффициента аккумуляции Cu, Ni, Zn, Pb и Cd были характерны для гидатофитов – элодеи канадской, а Cr – роголистника

погружённого. В условиях одного местообитания (пункт 1) значения коэффициента аккумуляции у рдеста гребенчатого для Cr были в 1,5 раза больше, а для Ni, Zn и Cd соответственно в 2,2; 2,2 и 2 раза меньше, чем у рдеста пронзеннолистного. Значения коэффициента аккумуляции у рдеста гребенчатого в менее загрязнённом пункте 1 для Cr, Ni, Zn, Pb и Cd были больше (в 2,2; 2,7; 25,2; 2,8 и 4,7; раз), чем в более загрязнённом пункте 6. Это может свидетельствовать о токсическом влиянии повышенного уровня загрязнения воды ТМ на растения, а, следовательно, снижении их поглощающей способности по ходу течения р. Миасс. Считается, что одним из факторов, определяющих токсичность металлов для растений, может быть характер аккумуляции вещества, его распределение по различным биохимическим и структурным компонентам клеток.

В пункте 2 у зрелого гелофита – тростника обыкновенного значение коэффициента аккумуляции для Ni было в 1,9 раза больше, чем у молодого растения. Значения коэффициента аккумуляции тростника обыкновенного для Cr, Ni и Zn были больше соответственно в 5,9; 2,1 и 26,2 раза, а для Cu и Pb – в 7,2 и 5,6 раза меньше, чем в пункте 4. В условиях одного местообитания (пункт 2) у тростника обыкновенного значения коэффициента аккумуляции для Cu, Ni, Zn, Pb и Cd были ниже (в 6,2; 6,2; 5,2; 2,0 и 4,6 раза), чем у гидатофитов (элодеи канадской и роголистника погру-

жённого). Элодея канадская имела большие значения коэффициента аккумуляции для Cu (в 1,6 раза), а для Cr и Cd меньшие значения (в 1,8 и 2,7 раза), чем роголистник погружённый. В пункте 2 значения коэффициента аккумуляции у элодеи канадской для Cr и Zn были больше (в 2 и в 17,5 раза), а для Cu, Ni, Pb и Cd – меньше (в 4,1; 1,8; 16,5 и 9,6 раза), чем в пункте 3. В последнем у другого гелофита – рогоза широколистного значения коэффициента аккумуляции для разных металлов были ниже в 6–92,7 раза, чем у элодеи канадской.

Что касается водной экосистемы «Водоток – оз. Первое», в условиях одного местообитания у тростника обыкновенного значения коэффициента аккумуляции для Cr были выше (в 1,8 раза), а для Cu, Ni, Zn и Cd ниже (в 6,6; 5,1; 395,8 и 15,5 раза), чем у гидатофитов (рдеста гребенчатого, элодеи канадской). Рдест гребенчатый имел значения коэффициента аккумуляции для Cu, Ni, Zn и Cd ниже (в 1,5; 2,2; 2,2 и 1,7 раза), чем элодея канадская. Участие трёх видов водных растений в ремедиации загрязнённой воды выразилось в том, что содержание в ней Cu, Zn и Cd в месте слияния водотока с озером уменьшалось соответственно в 3,58 и 2 раза, что может служить примером эффекта действия естественной ботанической площадки.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях техногенеза водные растения являются существенным фактором ремедиации водных экосистем, загрязнён-

Таблица 3

Коэффициенты аккумуляции тяжёлых металлов водными растениями в экосистемах «Шершнёвское водохранилище – р. Миасс» и «Водоток – оз. Первое»

№ пунктов, как на рис. 1	Вид растения	Cu	Cr	Ni	Zn	Pb	Cd
1	Рдест гребенчатый	1642	6556	5370	57400	3660	2700
	Рдест пронзеннолистный	1566	4289	12000	127100	3860	5500
2	Тростник обыкновенный	228	24333	3600	48700	656	425
	То же (молодое растение)	217	17333	1860	54900	669	350
	Элодея канадская	1417	15000	17700	251100	1219	725
	Роголистник погружённый	913	26333	22400	229600	1313	1950
3	Рогоз широколистный	963	923	1740	1768	319	75
	Элодея канадская	5783	7538	31400	14342	20125	6950
4	Тростник обыкновенный	1638	4095	1706	1860	3682	425
5	Спирогира	2550	25600	27200	7216	12652	4611
6	Рдест гребенчатый	1550	2933	1986	2280	1298	569
7	Тростник обыкновенный	171	5906	877	548	1880	310
	Рдест гребенчатый	761	3308	2053	97300	1625	2800
	Элодея канадская	1127	3917	4447	216900	1750	4800

ных ТМ. Важным доказательством такой ремедиации служит обнаружение в воде пяти металлов из исследованных шести в количествах ниже ПДК. Эффект аккумуляции ТМ зависит от их вида, уровня загрязнённости ими воды, вида растения и т. д. Информация, получаемая при подобного рода полевых исследованиях, имеет большое практическое значение, так как позволяет идентифицировать виды растений, отличающиеся высокой аккумуляцией ТМ в условиях естественных ботанических площадок, а также с целью их дальнейшего использования на искусственных аналогах.

Литература

1. Кононов А.Н., Нестеренко В.С., Мочалова С.А. О комплексном экологическом мониторинге г. Челя-

бинска // Проблемы экологии Южного Урала. 1998. № 4. С. 8–20.

2. Шадрин Л.Ф. Мониторинг загрязнения поверхностных вод // ИНФОР. 1999. № 3. С. 43–62.

3. Galiulin R.V., Bashkin V.N., Galiulina R.R., Birch P. A critical review: Protection from pollution by heavy metals – phytoremediation of industrial wastewater // Land Contamination and Reclamation. 2001. V. 9. № 4. P. 349–357.

4. Эйфор Л.О. Ботаническая площадка – биоинженерное сооружение для доочистки сточных вод // Водные ресурсы. 1990. № 4. С. 149–161.

5. Лукина Л.Ф., Смирнова Н.Н. Физиология высших водных растений. Киев: Наукова думка, 1988. 188 с.

6. Золотухина Е.Ю., Гавриленко Е.Е. Тяжёлые металлы в водных растениях. Аккумуляция и токсичность // Биологические науки. 1989. № 9. С. 93–106.

7. Экологический вестник России. 2002. № 1. С. 29.

УДК 543.97:547.234.22'211

Сравнительная оценка токсичности несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации методами биотестирования

© 2013. А. Д. Смоленков, к.х.н., в.н.с., Т. О. Попутникова, к.б.н., н.с., Р. С. Смирнов, аспирант, И. А. Родин, к.х.н., н.с., О. А. Шпигун, чл.-корр. РАН, профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, e-mail: smolenkov@analyt.chem.msu.ru, t.poputnikova@gmail.com

Методами биотестирования изучена токсичность компонента ракетного топлива несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации. Показано, что в результате трансформации несимметричного диметилгидразина не образуются продукты более токсичные, чем исходный экотоксикант, а токсичность структурного аналога этого вещества – диметилгидразида муравьиной кислоты, ошибочно принимаемого за несимметричный диметилгидразин на месте старых разливов, ниже в 20–100000 раз. В результате опасность мест загрязнения НДМГ по мере его трансформации снижается.

The toxicity of liquid rocket propellant unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) and its decomposition products was studied by methods of bioassay. It was shown that transformation of UDMH leads to products which are less toxic than initial exotoxican. For example, the toxicity of formic acid dimethylhydrazide, structural analogue of UDMH, which is mistaken for UDMH on the places of old spills, is 20–100000 times lower. As a result, the place of pollution by rocket fuel becomes less hazardous during UDMH transformation.

Ключевые слова: несимметричный диметилгидразин, продукты трансформации, биотестирование, токсичность

Keywords: unsymmetrical dimethylhydrazine, products of transformation, bioassay, toxicity

Введение

Ракетно-космическая деятельность как фактор антропогенного воздействия на окру-

жающую среду требует всестороннего изучения для обеспечения её экологической безопасности. Одним из факторов техногенного ущерба запуска космических аппаратов явля-