ЕКОЛОГІЯ

УДК 574.583:574. 628.1
Т.В. АНДРУСИШИН

Тернопільський національний педагогічний університет ім. Володимира Гнатюка
вул. М. Кривоноса, 2, Тернопіль 46027, Україна

БІОГЕННІ ВАЖКІ МЕТАЛИ У ВОДІ, ДОННИХ ВІДКЛАДАХ ТА ПРИБЕРЕЖНИХ ГРУНТАХ РІЧКИ ЗБРУЧ

Наведено результати дослідження вмісту цинку, мангану, феруму, купруму у воді, донних відкладах і прибережних грунтах річки Збруч (біля м. Волочиськ Хмельницької області) протягом року. Виявлено високий вміст металів в грунтах і донних відкладах взимку і ранньою весною. Для цинку у донних відкладах та прибережних грунтах взимку і ранньою весною встановлено перевищення значення ГДК. Протягом вегетаційного періоду спостерігається зменшення вмісту важких металів в абіотичних компонентах гідро екосистеми у зв'язку з їх накопиченням організмами. Восени (з вересня) вміст металів зростає у воді (близько ГДК), що пов'язуємо з її надходженням внаслідок відмирання біоти.

Ключові слова: важкі метали, концентрація, вміст, абіотичні компоненти

У водному середовищі постійно відбувається міграція хімічних елементів, що відіграє виключно важливу роль у життєдіяльності гідробіонтів [5, 7, 10]. Деякі важкі метали (ВМ) – біогенні – забезпечують протікання фізіологічних процесів, беручи участь у ключових біохімічних реакціях, що відбуваються у організмах. Поряд із цим, при перевищенні гранично допустимих концентрацій (ГДК) важкі метали є небезпечними токсикантами [14].

Малий колообіг металів у водоймі здійснюється завдяки переходу з однієї форми в іншу (вільні з зв'язані форми) в системі біота – абіотичні компоненти водойм (вода, донні відклади – ДВ, прибережні грунти – ПГ), тому вміст металів в їх складі є як показником їх забруднення, так і рухливості (трансформації) у водних екосистемах [6]. За цими показниками оцінюють їх реальний екологічний стан, адже вода є первинною ланкою потрапляння забруднювачів у водні екосистеми, а донні відклади і прибережні грунти їх депонують, забезпечуючи таким чином і детоксикацію, і пролонгацію забруднення природних вод, при певних умовах виступаючи джерелом вторинного забруднення води [5, 7, 10]. Саме тому у моніторингу стану абіотичних компонентів водних екосистем доцільним є комплексна оцінка вмісту форм ВМ у окремих компонентах гідроекосистем в часовій динаміці.

Метою дослідження було визначення вмісту домінуючих у досліджуваній гідроекосистемі ВМ – цинку, маргану, феруму, купруму у воді, донних відкладах і прибережних грунтах протягом року.

Матеріал і методи досліджень

Об'єктом дослідження була ділянка річки Збруч поблизу м. Волочиськ Хмельницької області [9]. Дослідження охоплюють період з квітня 2009 р. до березня 2010 р.

Для визначення вмісту Zn, Mn, Fe та Cu проби води відбирали з поверхневого горизонту водойм, а проби донних відкладів та прибережних грунтів – на глибині близько 50 см. [3]. Воду фільтрували через мембранний фільтр з розміром пор 0,45 мкм, концентрували у 10 разів і визначали вміст ВМ. Спалювання та підготовку для аналізу зразків донних відкладів та прибережних грунтів здійснювали за методикою Мур Дж. В., Рамамурті С. в модифікації, описаній в [7, 11]. Визначали вміст ВМ методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії на спектрофотометрі С-115 при довжинах хвиль, що відповідали максимуму поглинання кожного з досліджуваних металів.

Статистичне опрацювання одержаних даних здійснювали згідно [4].

Результати досліджень та їх обговорення

Цинк. Метал є біологічно активним мікроелементом, що впливають на ріст та розвиток організмів [12].

Вміст цинку у воді навесні був найвищим (рис.1), поступово знижувався, а мінімальний показник зафіксовано у вересні. Протягом зимових місяців вміст цинку зменшився настільки, що було виявлено лише його сліди. Вміст цинку у воді не перевищує значення $ГДК_{риб\text{-}госп.}$ [1].

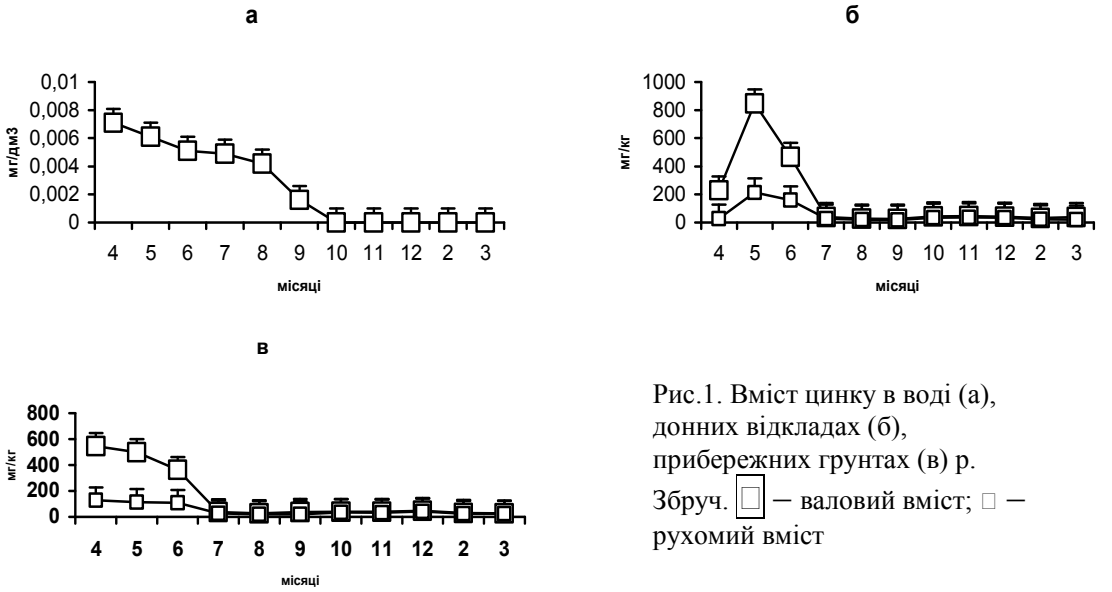

Рис.1. Вміст цинку в воді (а), донних відкладах (б), прибережних грунтах (в) р. Збруч. □ – валовий вміст; □ – рухомий вміст

Навесні, особливо у травні, загальний вміст цинку у донних відкладах був дуже високим. Наступні чотири місяці характеризуються значним зниженням концентрації Zn до найнижчого показника у вересні. Надалі спостерігається підвищення вмісту металу у жовтні-листопаді, зниження у грудні-лютому та деяке зростання у березні. Найбільше валового вмісту цинку зафіксовано у травні. ГДК цинку [14] перевищено у квітні, травні і червні у 2,29, 8,48, 4,66 разів відповідно.

Рухомий вміст цинку у квітні, на відміну від загального, був невисоким, а вже у травні-червні різко підвищився. Подібно з загальним вмістом, відбувається зменшення його вмісту протягом липня-вересня та збільшення у жовтні-листопаді. Наступні три місяці характеризуються поступовим зниженням вмісту цинку у донних відкладах р. Збруч. Максимальний і мінімальний показники – у травні та вересні відповідно. ГДК перевищено в травні і червні у 2,14, 1,59 раза відповідно [14].

Загальний вміст цинку у прибережних грунтах найвищим був у квітні, наступні місяці характеризуються його зниженням аж до серпня. У вересні-жовтні має місце деяке підвищення концентрації Zn, у листопаді – незначне зниження та зростання у грудні. Надалі вміст цинку у прибережних грунтах знижується до мінімального показника у березні. Перші три місяці дослідження характеризуються перевищенням ГДК [14] у 5,46, 4,99 та 3,62 раза.

Динаміка рухомого вмісту цинку повністю ідентична динаміці загального, аналогічно спостерігається і перевищення ГДК [14] у квітні, травні і червні у 1,27, 1,13 та 1,08 раза.

Отже, вміст цинку у всіх досліджених компонентах водної екосистеми найвищий у ранньовесняні місяці, після чого поступово знижується у грунтах та донних відкладах до середини літа (липень), а у воді – до осені (жовтень): у воді – у 70 разів; у донних відкладах – у 22 рази; у грунтах – у 21 раз. З закінченням зими та настанням весни вміст металів (як валовий, так і рухомий) знову зростає. Співпадання зменшення вмісту металів у всіх абіотичних компонентах гідроценозів з динамікою розвитку біотичної компоненти (організмів) та накопичення в воді органічних речовин може свідчити про активну акумуляцію металу, насамперед, рослинами. Після їх відмирання восени, гниття у грунті та донних відкладах взимку концентрація металів, що вивільняються, знову зростає у абіотичних компонентах водойми. Тому в річній динаміці цинку у річці визначальну роль відіграють не фізико-хімічні чинники, а активне захоплення металу біотою.

Манган. Роль мангану в житті вищих рослин і водоростей досить велика. Він сприяє утилізації CO_2, бере участь в процесах відновлення нітратів та асиміляції азоту, сприяє переходу активного Fe(II) в Fe(III), що захищає клітину від отруєння, прискорює ріст організмів тощо [12].

Вміст мангану у воді збільшується у травні відносно квітня (рис. 2), у червні-липні зменшується до мінімального значення та підвищується у серпні-вересні, а протягом зимових

місяців, як і у випадку з Zn, у воді було виявлено лише сліди Mn. Перевищення ГДК [12] для мангану не виявлено.

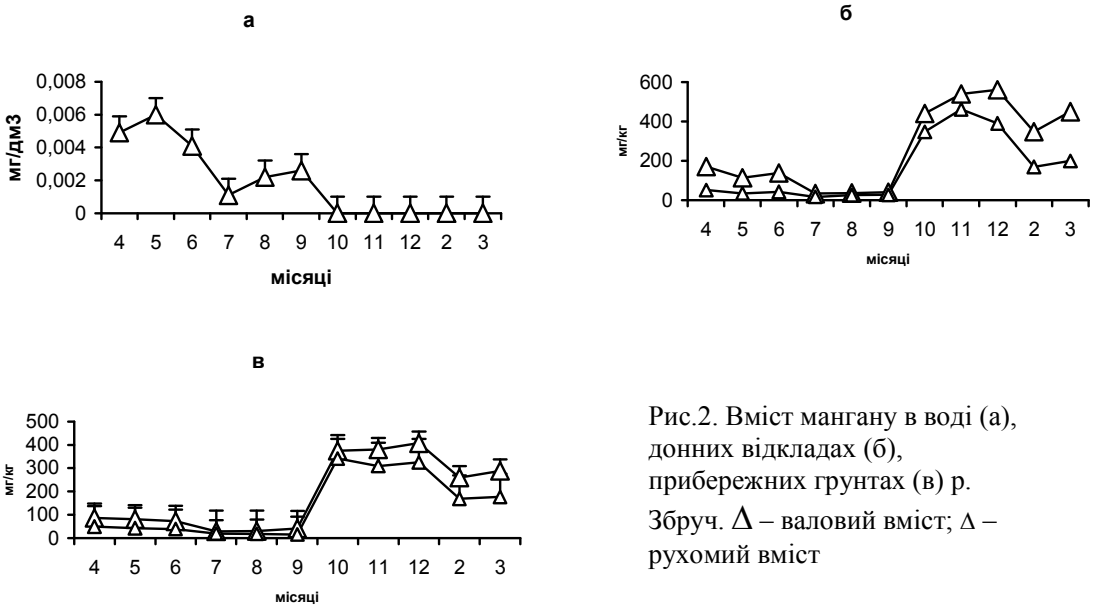

Рис.2. Вміст мангану в воді (а), донних відкладах (б), прибережних грунтах (в) р. Збруч. Δ – валовий вміст; Δ – рухомий вміст

Загальний вміст мангану у донних відкладах на початку дослідження характеризувався середніми значеннями, але в липні різко зменшився, досягнувши мінімального значення. В серпні вміст цього металу почав зростати і значно збільшився у жовтні, сягнувши максимального значення у грудні, знизився у лютому та зріс у березні.

Рухомий вміст мангану у донних відкладах майже повторює динаміку загального вмісту, за винятком грудня, коли концентрація рухомого Mn зменшилась відносно попереднього місяця. Максимальний і мінімальний показники – у листопаді та липні відповідно.

Загальний вміст мангану у прибережних грунтах від початку досліджуваного періоду знижувався до липня, коли було виявлено мінімальний показник. Починаючи з серпня, концентрація Mn почала зростати**,** різко збільшилась у жовтні і сягнула максимального значення у грудні. Лютий характеризується зниженням вмісту мангану, а березень – його підвищенням.

Рухомий вміст мангану знижувався від квітня аж до вересня, коли зафіксовано мінімальний показник. Як і для валового, для рухомого вмісту цього металу характерне різке підвищення у жовтні. У наступні місяці не спостерігалося чіткої динаміки, максимальний вміст зафіксовано у грудні.

Як для загального, так і для рухомого вмісту мангану у донних відкладах та у прибережних грунтах не виявлено перевищень ГДК [2].

Отже, вміст мангану у воді найвищий у ранньовесняні місяці, після чого поступово знижується до середини літа (липень), а потім – до жовтня – у 60 разів проти травня. У донних відкладах та грунтах вміст мангану найвищим є у жовтні-грудні, коли він у 14 разів вищий, ніж в жовтні (найнижчий показник вмісту). У грунті це перевищення взимку більше, ніж у жовтні у 10 разів. З закінченням зими та настанням весни вміст металу (як валовий, так і рухомий) у донних відкладах та грунті знову зростає. Співпадання зменшення вмісту металів у донних відкладах та грунті з розвитком організмів та накопиченням в воді органічних речовин може свідчити про активну акумуляцію металу влітку, насамперед, планктоном і рослинністю, що вивільняють його в процесі гниття восени і взимку. Високий вміст мангану у воді влітку пов’язуємо з доброю розчинністю сполук мангану, їх низькою здатністю до утворення комплексних сполук та високою міграційною здатністю [7, 13]. Ще одним фактором, що регулює рухливість сполук мангану є вміст розчинного кисню, що окислює манган до стану

добре розчинного манганат-іону [5]. Це може мати місце влітку, натомість восени цей іон, що володіє сильною окисною здатністю, може відновлюватися до Mn^{2+} за рахунок окислення органічних речовин, утворюваних при відмиранні організмів.

Ферум. Метал є біологічно активним елементом і певною мірою впливає на інтенсивність розвитку фітопланктону та якісний склад мікрофлори у водоймі [12]. Вміст феруму у воді в травні збільшився відносно квітня (рис. 3) до максимального річного показника, а надалі – поступово зменшувався аж до серпня, коли було зафіксовано мінімальний показник. Вже у вересні він знову зріс, і, як у випадку з Zn та Mn, у наступні місяці у воді виявлено лише сліди Fe. Перевищень ГДК [12] вмісту феруму не виявлено.

Динаміка загального вмісту феруму у донних відкладах має низхідний характер протя гомзі квітня–липня, однак вже у серпні спостерігається тенденція до збільшення вмісту Fe аж до листопада. У наступні два місяці має місце деяке зниження концентрації металу, а у березні – різке її підвищення до максимального показника за весь досліджуваний період. Мінімальний показник виявлено у липні.

Рухомий вміст феруму у донних відкладах повністю повторює динаміку загального, за винятком останнього місяця, коли загальний вміст металу зростає, то рухомий – знижується відносно попереднього місяця. Максимальний і мінімальний показники вмісту феруму виявлені у листопаді та липні відповідно.

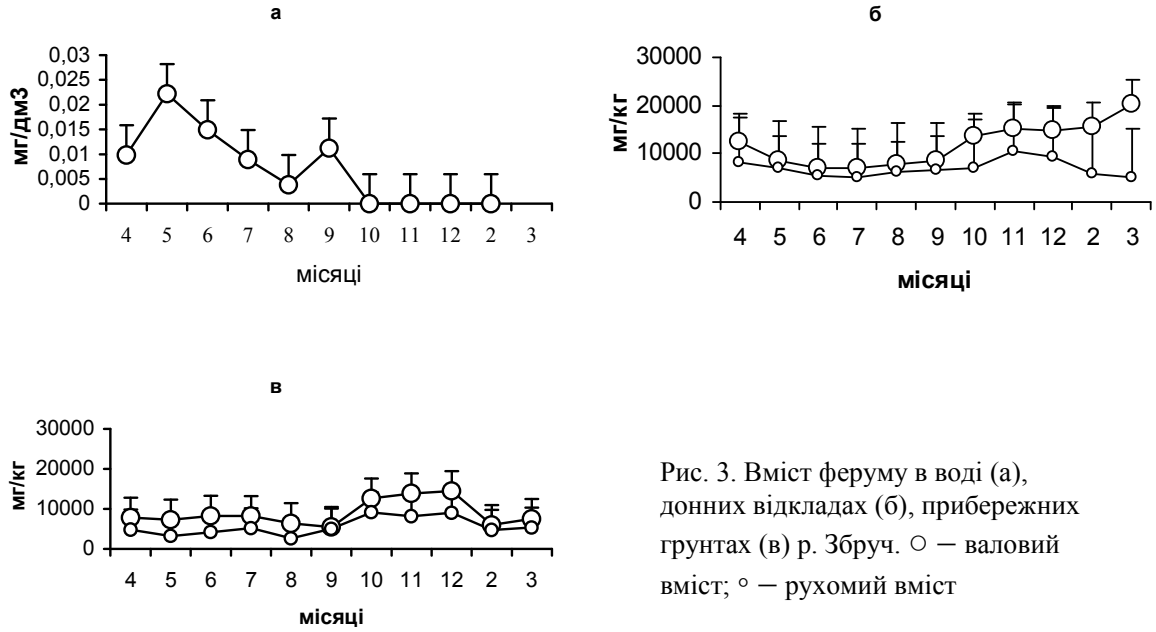

Рис. 3. Вміст феруму в воді (а), донних відкладах (б), прибережних грунтах (в) р. Збруч. ○ ─ валовий вміст; ◦ ─ рухомий вміст

Загальний вміст феруму у прибережних грунтах річки Збруч зменшився у травні відносно квітня та збільшився у червні. Наступні три місяці характеризуються зниженням концентрації Fe до мінімального показника, який було зафіксовано у вересні. У наступному триместрі вміст феруму значно зріс, максимальне значення якого припадає на грудень. У лютому спостерігаємо значне зменшення, а у березні деяке збільшення вмісту Fe у прибережних грунтах.

Рухомий вміст феруму у прибережних грунтах зменшився у травні відносно квітня та збільшився у червні-липні, а в серпні знизився до мінімального показника. У наступні два місяці спостерігалося підвищення концентрації феруму, у жовтні зафіксовано максимальний показник. Решта періодів дослідження характеризується щомісячною коливною динамікою вмісту Fe.

Отже, динаміка вміст феруму у досліджених компонентах водойми значно нагадує таку для мангану, оскільки ці два елементи близькі як за фізико-хімічними властивостями, так і відношенням до біоти. Проте загальний вміст феруму порівняно з манганом у воді вищий на

порядок, а у донних відкладах та грунтах – у 500-600 разів. Тому при таких значних концентраціях динаміка змін вмісту феруму проглядається не так чітко як у мангану. Крім того, вилучення феруму для фізіологічних потреб рослин за таких високих його концентрацій у середовищі менше позначається на його вмісті у середовищі.

Купрум. Фізіологічна активність іонів купруму пов'язана головним чином з її включенням в склад активних центрів окисно-відновних ферментів. Недостатній вміст купруму в грунтах негативно впливає на біосинтез білків, жирів, вітамінів та сприяє безпліддю рослинних організмів. Купрум бере участь у регуляції фотосинтезу та впливає на засвоєння рослинами азоту [12].

З весни початку чіткої спадаючої чи зростаючої динаміки вмісту купруму у воді до вересня не виявлено (рис.4). Восени концентрація металу різко збільшилась до максимального показника, а протягом зимових місяців зменшувалась до мінімального показника у грудні, проте вже у лютому-березні спостерігаємо збільшення концентрації Cu. У вересні вміст міді у воді був близьким до $ГДК_{риб.-госп.}$ [1].

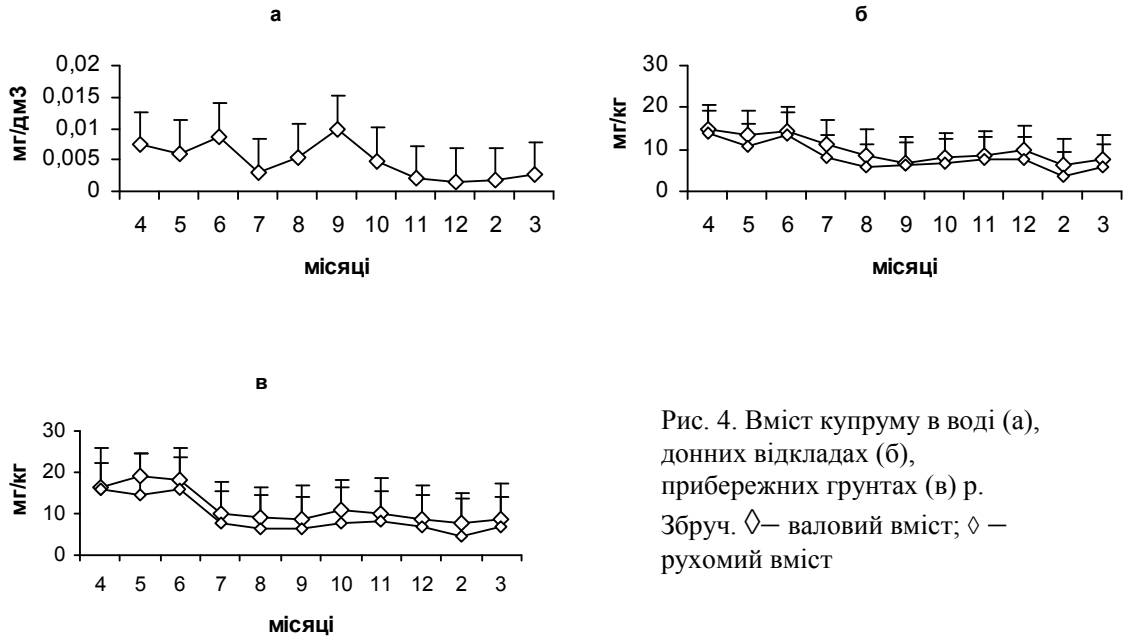

Рис. 4. Вміст купруму в воді (а), донних відкладах (б), прибережних грунтах (в) р. Збруч. ◊– валовий вміст; ◊ – рухомий вміст

У квітні загальний вміст купруму у донних відкладах р. Збруч був найвищим за весь період, зменшився у травні та збільшився у червні. Липень, серпень та вересень характеризуються зниженням концентрації купруму до мінімального значення. У наступні три місяці спостерігається зростання вмісту Cu, а у лютому деяке спадання і знову зростання у березні.

Рухомий вміст міді перші три місяці повторює динаміку загального, а максимум вмісту Cu теж припадає на квітень. У липні-серпні відбувається зменшення концентрації до мінімального показника, а вже з вересня по грудень бачимо зростання вмісту металу, а далі, як і у випадку з загальним вмістом – зменшення у лютому та збільшення у березні. Перевищень у донних відкладах ГДК міді не виявлено [14].

Загальний вміст купруму у прибережних грунтах збільшився у травні відносно квітня до максимального показника. Від червня до вересня спостерігалося зниження вмісту купруму, у жовтні – деяке підвищення. Наступні місяці характеризуються поступовим зменшенням вмісту купруму до мінімального у лютому, а в березні зафіксовано деяке зростання концентрації металу.

Рухомий вміст купруму у травні знизився відносно квітня, а у червні знову збільшився до максимального за весь період. Липень-серпень характеризуються зниженням концентрації, а вересень, жовтень і листопад – її підвищенням. Протягом наступних місяців вміст Cu

зменшився до мінімального у лютому, а в березні знову дещо збільшився. Перевищень ГДК міді у прибережних грунтах р. Збруч не виявлено [14].

Динаміка купруму порівняно з іншими досліджуваними металами досить рівномірна. Сезонні показники максимуму і мінімуму вмісту купруму у воді відрізняються у 6 разів, у донних відкладах – у 2,3 раза, в грунтах – у 2,4 раза. Проте, є тенденція до високого вмісту купруму у воді навесні і влітку та зниження концентрації купруму у воді з вересня до листопада і далі аж до лютого практично у 5 разів. Натомість у донних відкладах та грунтах вміст купруму найвищий навесні, влітку та взимку знижується більше, ніж у 2 рази. Динаміка вмісту купруму в усіх досліджуваних компонентах гідроекосистеми співвідноситься з розвитком біоти влітку і восени, проте навіть у пізньоосінні та зимові місяці купрум повільно і довго вивільняється з комплексів з органічними речовинами, оскільки порівняно з іншими дослідженими металами володіє найвищою комплексоутворюючою здатністю [8, 12].

Висновки

Проаналізувавши результати дослідження можна відмітити, що протягом вегетаційного періоду спостерігається зменшення вмісту важких металів в абіотичних компонентах гідроекосистеми, що свідчить про високий рівень акумулювання їх організмами та зв'язування органічними речовинами, які утворюються після відмирання біоти. Живі істоти є основними чинниками регуляції вмісту біогенних ВМ, насамперед у воді, а цинку, мангану та кпруму і в донних відкладах та грунтах. Виняток становить ферум, для якого спостерігається така сама тенденція, однак кількісно цей процес менш помітний, оскільки валова концентрація якого у компонентах водойм дуже значна.

З огляду на зазначене небезпечним явищем є перевищення вмісту металів вище значень ГДК, особливо цинку, насамперед у донних відкладах та прибережних грунтах. Важливе значення для екологічного оздоровлення абіотичних складових річки має кількісний розвиток біоти як акумулятора металів, у зв'язку з чим можливим є використання окремих видів водної рослинності для фіторемедіації.

1. *Давыдова С. Л.* Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века: Учебн. пос. / С. Л. Давыдова, В. И. Тагасов. – М., 2002. –140 с.
2. *Державні* санітарні правила та норми. 2. Комунальна гігієна. 2.7. Грунт, очистка населених місць, побутові та промислові відходи, санітарна охорона грунту. Правила № 29 від 01.07.1999. Додаток 3. – Режим доступу : http://uapravo.net
3. *Коновець І. М.* Токсикологічна оцінка стану донних відкладів ділянки р. Дніпро нижче греблі Київської ГЕС / І. М. Коновець, Л. С. Кіпніс, М. Т. Гончарова, Ю. Г. Крот // Наукові записки Терноп. нац. пед. ун-ту ім. В. Гнатюка. Сер. Біологія. – 2009. – № 1-2 (39). – С. 97– 102.
4. *Лакин Г. Ф.* Биометрия / Г. Ф. Лакин. – М. : Высшая школа, 1990. – 352 с.
5. *Линник П. Н.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П. Н. Линник, Б. И. Набиванец. – Л. : Гидрометеоиздат, 1986. – 268 с.
6. *Мажайский Ю. А.* Мониторинг тяжелых металлов в екосистемах малых рек бассейна реки Оки / Ю. А. Мажайский, Т. М. Гусева, О. Е. Дорохина, С. В. Андриянец // Мещерский филиал Всероссийского научно-исследовательского института гидротехники и мелиорации (МФ ВНИИГиМ), г. Рязань, Россия. Режим доступа *:* http://gisau.org.ua.
7. *Мур Дж.* Тяжёлые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния / Дж. В. Мур, С. Рамамурти. – М. : Мир, 1987. – С.117–133.
8. *Никаноров А. М.* Гидрохимия / А. М. Никаноров, Е. В. Посохов. – Л. : Гидрометеоиздат, 1985. – 279 с.
9. *Природа* Хмельницької області / [за ред. К.І. Геренчука]. – Львів: Вища школа, 1979. – С. 68–92.
10. *Романенко В. Д.* Основи гідроекології: Підручник / В. Д. Романенко. – Київ : Обереги, 2001. – 728 с.
11. *Сборник* санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. – М.,1991.
12. *Справочник* по гидрохимии. – [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://biology.krc.karelia.ru.
13. *Тяжелые* металлы как фактор экологической опасности: Метод. указ. / Сост. Ю. А. Холопов. – Самара : СамГАПС, 2003. – 16 с.
14. *Федоренко О. І.* Основи екології: Підручник / О. І. Федоренко, О. І. Бондар, А. В. Кудін. – Київ : Знання, 2006. – С. 135.

Т. В. Андрусишин
Тернопольский национальний педагогический университет им. Влодимира Гнатюка, Украина

БИОГЕНЫЕ ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ВОДЕ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ПРИБРЕЖНЫИХ ПОЧВАХ РЕКИ ЗБРУЧ

Приводены результаты исследования содержания цинка, мангана, феррума, купрума в воде, донных отложениях и прибрежных почвах реки Збруч (около г. Волочиск Хмельницкой области) на протяжении года. Обнаружено высокое содержание металлов в почвах и донных отложениях зимой и ранней весной. Для цинка в донных отложениях и прибрежных почвах зимой и ранней весной установлено превышение значения ПДК. В течение вегетационного периода наблюдается уменьшение содержания тяжелых металлов в абиотических компонентах гидроэкосистемы в связи с их накоплением организмами. Осенью (с сентября) содержание металлов в воде увеличивается (близко к $ПДК_{рыб.-хоз.}$), что связываем с их поступлением в результате отмирания биоты.

Ключевые слова: тяжелые металлы, вода, прибрежные грунты, донные отложения

T.V. Andrusishin
Volodimir Gnatyuk Ternopil national pedagogical university,Ukraine

BIOGENIC HEAVY METALS In WATER, GROUND DEPOSITS And SOILS of RIVER ZBRUCH

Investigated of maintenance of zinc, manganese, ferrum, cuprum in water, ground deposits and soils of the river Zbruch (Volochisk, Khmel'nitsk region) for a year. Found out high maintenance of metals in soils and ground deposits in and early spring winter. For zinc in the ground deposits and soils exceeding of value MPC is set in and early spring winter. During a vegetation period there is diminishing of maintenance of heavy metals in abiotic komponents of gidroecosystem in connection with their accumulation organisms. From September maintenance of metals in water is increased (near to MPC), that bind to their receipt as a result of dying of organisms.

Keywords: heavy metals, water, soils, ground deposits

Рекомендує до друку
В.В. Грубінко

Надійшла 21.02.2011