

АКУМУЛЯЦІЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У БІОЦЕНОЗАХ ДЕЛЬТИ ДУНАЮ

Мельников А.Ю.

Науково-дослідна установа

«Український науково дослідний інститут екологічних проблем»

вул. Бакуліна, 6, 61166, м. Харків

atlonpc@ukr.net

Розглянута можливість використання вищих водних рослин як біоіндикаторів забруднення важкими металами водних екосистем. Представлено результати досліджень вмісту важких металів (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Co, Pb, Cd) у п'яти видах вищих водних рослин дельти р. Дунай у межах України. Встановлені закономірності вмісту важких металів у дослідженіх пробах рослин. Визначені види рослин, найбільш прийнятні для біоіндикації забруднення важкими металами водного середовища.

Ключові слова: важкі метали, р. Дунай, вищі водні рослини, біоіндикація.

Акумуляция тяжелых металлов в биоценозах дельты Дуная. Мельников А.Ю. Рассмотрена возможность использования высших водных растений в качестве биоиндикаторов загрязнения тяжелыми металлами водных экосистем. Представлены результаты исследований содержания тяжелых металлов (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Co, Pb, Cd) в пяти видах высших водных растений дельты р. Дунай в пределах Украины. Установлены закономерности содержания тяжелых металлов в исследованных пробах растений. Определены виды растений, наиболее приемлемые для биоиндикации загрязнения тяжелыми металлами водной среды. *Ключевые слова:* тяжелые металлы, р. Дунай, высшие водные растения, биоиндикация.

Accumulation of heavy metals in the biocenoses of the Danube Delta. Melnykov A. Yu. Using aquatic plants as bioindicators of pollution by heavy metals of aquatic ecosystems possibility was considered. Content of heavy metals (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Co, Pb, Cd) in five species of water plants in the Danube's delta within Ukraine were investigated. The heavy metals content relationships in the investigated samples of plants were established. The most acceptable for bioindication of aquatic environment contamination by heavy metals plants species were proposed. *Key words:* heavy metals, the Danube, higher aquatic plants, bioindication.

Постановка проблеми. Дунай – друга за величиною ріка Європи. В її межах знаходяться 17 країн, а забруднення навколоишнього середовища є серйозною проблемою як для Дунайського басейну загалом, так і для ділянки р. Дунай, розташованої на території України [1]. Вміст важких металів (ВМ) у воді р. Дунай на території України систематично сягає наднормових значень [2; 3]. З огляду на значні витрати дунайської води (максимальне значення у вершині дельти Дунаю – 12 800 куб. м/с) [3] наявний контроль вмісту ВМ із періодичністю раз на місяць не може надати повну інформацію щодо забруднення вод р. Дунай.

Актуальність дослідження. Використання методів біоіндикації, заснованих на визначенні вмісту стійких забруднювачів у тканинах живих організмів, є перспективним при дослідженні забруднення навколоишнього середовища. Зокрема, в Європейському Союзі встановлено стандарти якості довкілля для місту металів у біоті [5]. Зазвичай вміст важких металів визначають у рибі та двостулкових молюсках, однак як біоіндикатори також можуть використовуватися занурені водні рослини [6–8], відбір і транспортування проб яких зазвичай менш ресурсозатратне.

Зв'язок авторського доробку із важливими науковими та практичними завданнями.

Інформація про накопичення ВМ вищими водними рослинами (ВВР) може бути використана для більш повної оцінки забруднення металами як водного середовища [4–8], так і екосистеми загалом [5], що дасть змогу підвищити якість моніторингових даних та ефективність заходів щодо запобігання забрудненню водних екосистем ВМ.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У науковій літературі публікації, вчених із різних країн Європи, розташованих у межах р. Дунай, присвячені дослідженням закономірностей вмісту важких металів у ВВР р. Дунай, зустрічаються досить часто, вони зазвичай присвячені визначенню вмісту ВМ у ВВР та використанню ВВР для оцінки забруднення ВМ водного середовища [7–8].

Новизна наукового дослідження – встановлення закономірності акумуляції ВМ (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Co, Pb, Cd) у ВВР дельти р. Дунай у межах України.

Виклад основного матеріалу. Відбір проб ВВР, води та донних відкладень проведено продовж 2016–2017 рр. у пунктах спостереження, розташованих на українській частині дельти р. Дунай, зокрема в межах міст Ізмаїл та Вилкове і на території Дунайського біосферного заповідника, три пункти відбору розташовані на рукаві Бистрий, по якому проходить глибоководний судновий хід Дунай–Чорне море (рис. 1).



Рис. 1. Розташування пунктів відбору проб ВВР

Для досліджень були відібрані проби занурених ВВР, які поширені на досліджуваних ділянках рдесника гребінчастого (*Potamogeton pectinatus L.*), рдесника пронизанолистного (*Potamogeton perfoliatus L.*), уруті колосової (*Myriophyllum spicatum L.*), кущира зануреного (*Ceratophyllum demersum L.*). Для порівняння акумуляційних властивостей гідатофітів із гідрофітами були узяті проби рогозу вузьколистого (*Turpha angustifolia L.*), для чого відбирали рослини, які знаходилися у воді мінімум на 1/3 від їх висоти. Забезпечення репрезентативності відбору проб і рослинних угрупувань проводили шляхом відбору проб рослин із країв та

середини угрупування з подальшим усередненням відібраних зразків.

Відібрані проби промивали, відділяли корінь від стебла, висушували та транспортували до лабораторії де проби гомогенізували. Пробопідготовку повітряно-сухих гомогенізованих проб проводилася шляхом мокрого озолення азотною кислотою та перекисом водню при постійному перемішуванні та поступовому нагріванні на магнітній мішалці. ВМ у підготовлених розчинах визначали атомно-абсорбційним методом із полум'яною та електротермічною атомізацією (залежно від вмісту металу в пробі) на приладі Hitachi Z-8000.

Результати визначення ВМ у стеблі рдесника гребінчастого та рдесника пронизанолистного наведені на рис. 2 та 3. Порівнюючи отримані результати вмісту ВМ у 2017 та 2016 рр., треба зазначити, що вміст ВМ стеблі ВВР у 2017 р. загалом зменшується, окрім пункту 5. Це можна пояснити тим, що проби у 2016 р. були відібрані із затіненої ділянки. В інших пунктах зміна вмісту ВМ у стеблі ВВР досить подібна до зміни вмісту ВМ у воді, зокрема за результатами досліджень [3; 9] вміст ВМ у пробах

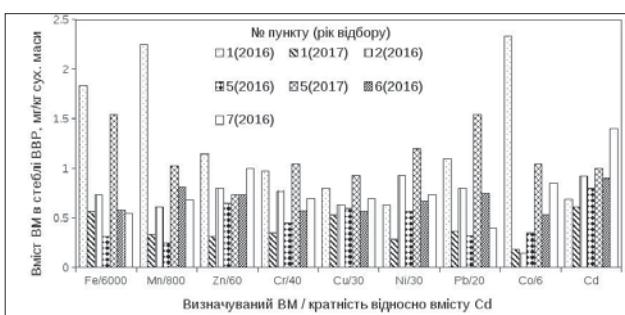


Рис. 2. Вміст ВМ у стеблі рдесника гребінчастого

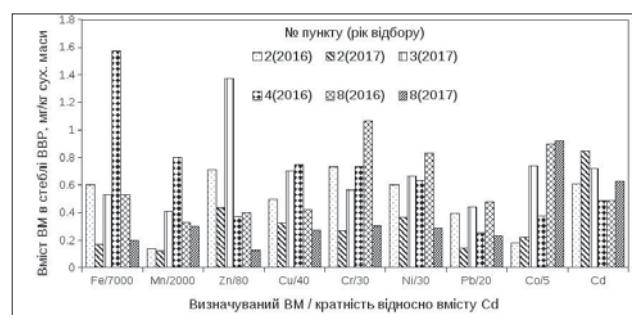


Рис. 3. Вміст ВМ у стеблі рдесника пронизанолистного

Таблиця 1

Відомості щодо відібраних проб ВВР

№	Розташування пункту	Дата відбору проби	Види відібраних рослин
1	Рукав Кілійський, 94 км (м. Ізмаїл)	08.2016	Рдесник гребінчастий
		08.2017	Рдесник гребінчастий
2	Рукав Кілійський, 21 км (м. Вилкове)	08.2016	Рдесник гребінчастий
		08.2017	Рдесник пронизанолистний
3	Рукав Очаківський, 17 км	08.2017	Рдесник пронизанолистний
4	Рукав Очаківський, 6 км	08.2016	Рдесник пронизанолистний
		08.2017	Уруті колосова Кущир занурений
5	Рукав Старостамбульський, 11 км	08.2016	Рдесник гребінчастий
		08.2017	Рдесник гребінчастий Кущир занурений
6	Рукав Бистрий, 9 км	08.2016	Рдесник гребінчастий Рогоз вузьколистий
7	Рукав Бистрий, 1 км	08.2016	Рдесник гребінчастий
8	Рукав Бистрий, 0 км	08.2016	Рдесник пронизанолистний
		08.2017	Рдесник пронизанолистний

води, відібраних у зазначених пунктах, у 2017 р. був нижчим за попередній рік.

Визначення вмісту важких металів у корінні ВВР було проведено в 2016 р. для рослин, відібраних у пунктах 5–7. Кратність вмісту ВМ у корінні щодо вмісту у стеблі для рдесника гребінчастого та рогозу вузьколистого наведені на рис. 4. Найбільша акумуляція досліджуваних ВМ, окрім Cd, у корінні ВВР порівняно зі стеблом встановлена для рдесника гребінчастого, відібраного в пункті 5, що можна пояснити тим, що рослини росли у затинку. Для проб рдесника гребінчастого, відібраних у пунктах 6 та 7, спостерігався більший вміст у стеблі таких металів: Mn, Zn, Cu, Co, Cd – № 6; Zn, Ni, Co, Cd – № 7. Що може свідчити про надходження значної кількості ВМ до стебла занурених ВВР не тільки з кореневої системи, а і з водного середовища. Надвисоке значення вмісту Ni в корінні рдесника гребінчастого у пункті 6 може вказувати на більшу доступність цього елементу на цій ділянці, оскільки його вміст у донних відкладах не перевищував значень, зафікованих у донних відкладах інших досліджуваних пунктів.

Для порівняння ступеню накопичення металів у стеблі досліджених ВВР розраховані кратності вмісту ВМ для різних видів, відібраних в одному

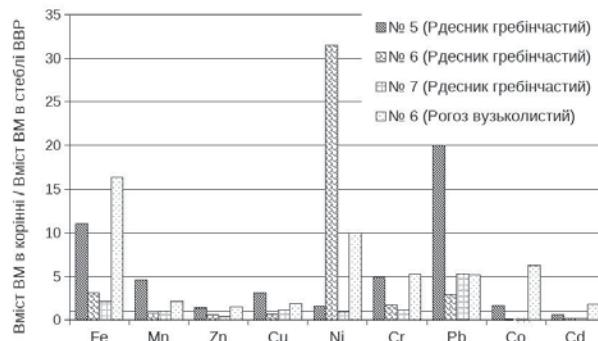


Рис. 4. Акумуляція ВМ в корінні ВВР щодо вмісту в стеблі, за результатами досліджень проб, відібраних у 2016 р. у пунктах №№ 5–7

пункті. Результат наведено на рис. 5. Найбільші кратності щодо вмісту ВМ у стеблі рдесника гребінчастого спостерігаються для кущира зануреного, найменші – рогозу вузьколистого. Зокрема, властивість кущира зануреного краще акумулювати ВМ, порівняно з іншими широко поширеними видами ВВР, дає змогу використовувати цей вид для біоіндикації забруднення водного середовища ВМ [7; 10].

За даними вмісту металів у досліджених видах ВВР р. Дунай, побудовані такі ряди за зменшенням вмісту ВМ у стеблі рослин: Рдесник гребінчастий: Fe > Mn > Zn > Cr ≥ Cu ≥ Ni > Pb > Co > Cd; Рдесник пронизанолистний: Fe > Mn > Zn > Cu ≥ Cr ≥ Ni > Pb > Co > Cd; Кущир занурений: Fe > Mn > Zn > Ni > Cr > Cu ≥ Pb > Co > Cd; Урут колосова: Fe > Mn > Zn > Cu > Ni ≥ Cr > Pb > Co > Cd; Рогоз вузьколистий: Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > Co > Cd.

Розраховані коефіцієнти акумуляції ВМ досліджуваними видами ВВР, K_a , для води та донних відкладів, за формулою (1), діапазони зміни K_a для рдесника гребінчастого, рдесника пронизанолистного, кущира зануреного представлені на рис. 6 та 7.

$$K_a = \frac{w_{BBP}}{w_{OC}}, \quad (1)$$

де w_{BBP} – масова частка металу в ВВР, мг/кг сух. маси,

w_{OC} – валовий вміст металу в воді, мг/дм³, або донних відкладах, мг/кг сух. маси.

Найбільші коефіцієнти акумуляції ВМ у водних рослинах щодо валового вмісту металів у воді для



Рис. 5. Кратність вмісту ВМ в досліджених видах ВВР

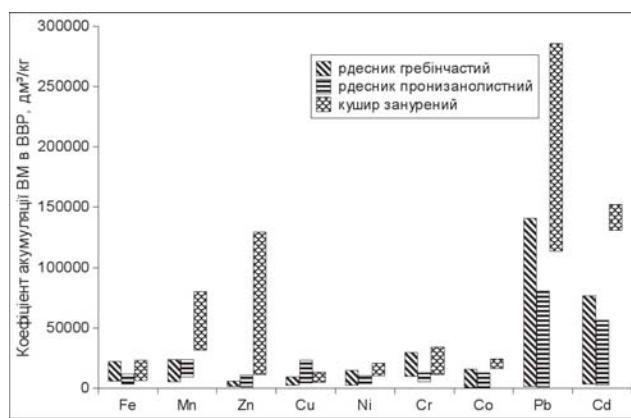


Рис. 6. Діапазон коефіцієнтів акумуляції ВМ у стеблі ВВР відносно вмісту металів у воді

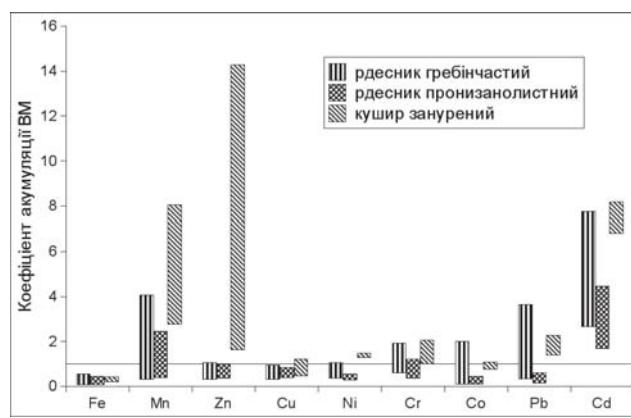


Рис. 7. Діапазон коефіцієнтів акумуляції ВМ в стеблі ВВР щодо вмісту металів у донних відкладах

Таблиця 2

Результати кореляційного аналізу залежностей вмісту ВМ у ВВР від вмісту металів у компонентах навколошнього середовища

Вид, досліджувана частина ВВР	Абіотичне середовище (форма вмісту)	Елемент	Коефіцієнт кореляції	Коефіцієнт k (2)
Рдесник гребінчастий, стебло	Вода (валовий вміст)	Fe	0.91	7753
		Mn	0.96	18739
		Zn	0.99	1247
		Cu	0.89	4606
		Cr	0.94	13458
	Вода (розчинені форми)	Fe	0.99	33670
		Mn	0.95	51145
		Cu	0.85	4592
		Cr	0.96	21619
Рдесник гребінчастий, корінь	Донні відклади (валовий вміст)	Cu	0.97	0.799
		Cd	0.995	1.49
Рдесник пронизанолистний, стебло	Вода (валовий вміст)	Fe	0.95	9471
		Mn	0.96	13579
		Zn	0.97	1399
		Cu	0.90	5933
		Ni	0.91	4226
		Cr	0.93	7358
	Вода (розчинені форми)	Cu	0.97	5961
		Cr	0.87	9490

таких елементів, як Pb, Cd, Zn (рис. 6). Максимальні значення коефіцієнтів акумуляції ВМ у стеблі спостерігаються для кущира зануреного, також для цього виду характерна найбільша варіація розрізняючих коефіцієнтів. Коефіцієнти акумуляції ВМ у стеблі ВВР щодо масової частки металів у донних відкладах для наведених видів ВВР для Fe (всі види), Cu (рдесник гребінчастий та пронизанолистний), Ni (рдесник пронизанолистний), Co (рдесник пронизанолистний), Pb (рдесник пронизанолистний) не перевищують 1, для інших результатів коефіцієнти акумуляції ВМ у стеблі ВВР щодо масової частки металів у донних відкладах вище 1, що свідчить про більшу акумуляцію ВМ водними рослинами порівняно з донними відкладеннями. Таким чином, використання ВВР для оцінки забруднення ВМ водного середовища потребує менш чутливих методів визначення вмісту металів, а включення такого показника, як вміст ВМ у ВВР, у програми моніторингу стану довкілля може суттєво розширити інформацію про забруднення ВМ навколошнього середовища.

Із метою оцінки можливості використання вмісту металів у занурених ВВР як показника оцінки забруднення ВМ навколошнього середовища проведено кореляційний аналіз. Були оцінені лінійні залежності виду (2):

$$w_{BVR} = k \cdot w_{OC}, \quad (2)$$

де w_{BVR} – массова частка металлу в ВВР, мг/кг сух. маси,

w_{OC} – валовий вміст металлу в воді, мг/дм³, або донних відкладах, мг/кг сух. маси,

k – коефіцієнт.

У деяких пунктах концентрація ВМ у воді була нижчою за межу визначення методу аналізу, ці дані для побудови залежностей не використовувались, також проводилася перевірка статистичної значимості отриманих моделей. Значимі залежності вмісту ВМ у стеблі і корінні ВВР щодо їх вмісту у воді та донних відкладах під час проведених досліджень наведені в табл. 2. Підсумовуючи результати кореляційного аналізу, треба зазначити, що отримано багато значимих залежностей, зокрема для таких металів, як Cu та Cr, так і для інших елементів, що вказує на змогу використовувати ВВР у біоіндикації забруднення ВМ водних екосистем.

Головні висновки і перспективи подальших досліджень у цьому напрямі. Занурені ВВР української частини дельти р. Дунай акумулюють ВМ у кількостях, які в тисячі разів перевищують вміст металів у воді та до 15 разів – вміст металів у донних відкладах. Зміна вмісту ВМ у стеблі ВВР добре корелює зі змінами вмісту ВМ у воді. Отримані закономірності можуть бути використані для більш повної оцінки характеристик забруднення водного середовища ВМ. Серед досліджених видів ВВР найкращі акумуляційні властивості виявлені у кущирі зануреному та, враховуючи, що ця рослина не має коріння та не поглинає речовини з донних відкладів, кущир занурений може бути рекомендовано як біоіндикатор забруднення поверхневих вод ВМ. До

недоліків використання занурених ВВР належать їх нерівномірна поширеність по водному об'єкту, неможливість точно встановити вік рослини,

необхідність врахування освітленості ділянки. Ці недоліки можна усунути використанням активної біоіндикації.

Література

1. Всесвітній фонд дикої природи, Видання дельти Дунаю. Вена–Одесса, 2002. 231 с.
2. Грищенко А.В., Васенко О.Г. Місце екологічного моніторингу у вирішенні проблем розвитку Придунав'я. Проблеми охорони навколошнього природного середовища та екологічної безпеки. 2015. Вип. 37. С. 3–18.
3. Зведенний заключний звіт про наукову роботу «Комплексний екологічний моніторинг довкілля під час експлуатації глибоководного суднового ходу р. Дунай–Чорне море у 2016–2017 роках. Район Морського підхідного каналу». Харків: УКРНДІЕП, 2016 р.
4. Васенко А.Г. Мельников А.Ю. Оценка содержания тяжелых металлов на разных участках водотока с использованием методов биоиндикации. Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: Зб. наук. ст. XII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Харків, 5–9 вересня 2016 р.). Харків:Райдер, 2016 р. С. 45–47.
5. Никаноров А.М., Жулидов А.В., Покаржевский А.Л. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. 144 с.
6. Directive 2008/105/EC of the european parliament and of the council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. URL: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:EN:PDF> (дата звернення 06.07.2018)
7. Gyosheva B., Hristova R., Valchev V. Heavy metal concentrations in several wetlands situated on three bulgarian danube tributaries. Annuaire de l'université de sofia "st. kliment ohridski" faculte de biologie. 2017. volume 102. livre 4. pp. 80–88.
8. Pajević S., Borišev M., Rončević S., et al. Heavy metal accumulation of danube river aquatic plants — indication of chemical contamination. Central european journal of biology. September 2008. Volume 3. Issue 3. Pp. 285–294.
9. Васенко О.Г., Мельников А. Ю. Дослідження вмісту важких металів у воді р. Дунай в межах України. Екологічна безпека. 2017. № 2/2017(24). С. 64–69.
10. Мельников А.Ю., Карлюк А.А. Биомониторинг тяжелых металлов в зоне влияния ТЭС. Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: Зб. наук. ст. XIII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Харків, 11–15 вересня 2017 р.). Харків: Райдер, 2017. С. 304–308.