

УДК 574.5:550.42

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМОЙ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ВОДА-ПЛАНКТОН*

© 2015 г. М.Я. Чеботина¹, Е.В. Поляков², В.П. Гусева¹,
И.В. Волков², Н.А. Хлебников^{2,3}

¹ *Институт экологии растений и животных Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург*

² *Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург*

³ *ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург*

Ключевые слова: планктон, гуминовая кислота, вода, коэффициент распределения, химические элементы, лантаноиды.



М.Я. Чеботина Е.В. Поляков В.П. Гусева И.В. Волков Н.А. Хлебников

Изучено влияние растворимой гуминовой кислоты на распределение химических элементов в системе вода–планктон. Спектр 35 изученных элементов включал макро- и микроэлементы, а также редкие и рассеянные элементы водной среды естественного водоема. Показано, что присутствие гуминовой кислоты при щелочной реакции водной среды приводит к достоверному снижению коэффициентов распределения всех исследованных элементов между планктоном и водой. Высказано предположение, что это снижение связано с образованием подвижных в водной среде комплексных соединений исследованных элементов с гуминовой кислотой, что препятствует их поглощению планктоном.

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Урал_а 13-03-9606 и проекта ОХНМ РАН 12-Т-3-1019.

Гуминовые кислоты представляют чрезвычайно сложную смесь высокомолекулярных природных органических соединений, образующихся при разложении отмерших растений. В основном они находятся в почве в связанном состоянии, однако определенная их часть растворима в воде, поэтому гуминовые вещества практически всегда присутствуют в природных водах: в морских – от 0,1 до 3,0 мг/л, в речных – до 20 мг/л [1]. Согласно литературным данным, гуминовые кислоты активно участвуют в биогенной миграции элементов в биосфере и являются одной из основных движущих сил планетарных геохимических процессов [2–4].

Значительная часть исследований по вопросу о связывании элементов гуминовыми кислотами посвящена изучению их фиксирующей способности, приводящей к закреплению элементов в гумусовом слое почв. Недостаточно изученным остается вопрос о влиянии растворимой гуминовой кислоты на миграцию химических элементов в водных экосистемах [5–8] и взаимодействии гуматных комплексов с гидробионтами растительного и животного происхождения.

Цель данного исследования – изучение влияния растворимой гуминовой кислоты на распределение химических элементов в системе вода–планктон. Планктон был выбран в качестве модельного растительного объекта в связи с тем, что он характеризуется высокой репродуктивностью, накопительной способностью и занимает ведущее место в перераспределении и биоседиментации химических элементов в континентальных водных экосистемах умеренных широт [9, 10].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом исследований служили вода, планктон и природная гуминовая кислота, исходный раствор которой содержал 1 г/л кислоты с pH=8,4. Воду и планктон отбирали из Белоярского водохранилища. Воду фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» для отделения планктона и частиц грунта и разливали по сосудам. Планктон отлавливали из слоя воды 0–1 м от поверхности с помощью сачков, изготовленных из мельничного газа с размером ячеек 0,064 мм. Отобранный планктон процеживали еще раз через мельничный газ для более полного удаления свободной воды.

Эксперимент состоял из двух серий опытов. В первой исследовали коэффициенты распределения (КР) 24 химических элементов при их естественной концентрации в водной среде. Во второй серии изучали распределение в системе вода–планктон 11 лантаноидов при дополнительном их внесении в экспериментальные сосуды, что создавало градиент концентраций этих элементов и обеспечивало повышенные, на 1–2 порядка величины, концентрации в эксперименте по сравнению с фоновыми значениями.

ми в озерной воде. Для этого использовали природный монацит (фосфат лантана-церия). Навеску монацита (100 мг) растворяли в серной кислоте и доводили дистиллированной водой до объема 500 мл. Объем вносимых в экспериментальные сосуды аликвот раствора монацита в зависимости от варианта опыта варьировали от 1 до 5 мл на 100 мл отфильтрованной озерной воды.

В одну часть подготовленных таким образом сосудов вносили раствор гуминовой кислоты в расчете 0,05 мг/100 мл воды, другую часть сосудов оставляли без гуминовой кислоты. В каждый сосуд помещали навеску планктона (~ 1 г на сосуд в пересчете на сухую массу). Поскольку время жизни водорослей в условиях природного водоема весьма мало, ограничались небольшой продолжительностью опыта – 6 ч, чтобы предотвратить отмирание подопытных планктонных организмов [11–13]. Значения pH растворов в экспериментальных сосудах составляли 8,3–8,9. Опыт проводили в пяти повторностях.

Экспериментальные сосуды транспортировали в г. Екатеринбург в лабораторию Института химии твердого тела. Во время транспортировки сосудов с планктоном поддерживали постоянную температуру, используя обложенную льдом сумку-холодильник. В процессе разборки опыта планктон отделяли от воды посредством фильтрования через бумажный фильтр «синяя лента», высушивали и растирали. Пробы планктона растворяли в смеси азотной, соляной и фтороводородной кислот в соотношении 2:1:1 и выдерживали в автоклаве 15–30 мин при температуре 150–160 °C с последующим прокаливанием в муфельной печи в течение двух часов при температуре 450 °C. Количественное определение элементов производили на квадрупольном масс-спектрометре Perkin-Elmer SCIEX с использованием калибровочного стандартного раствора с требуемым диапазоном концентраций исследуемых элементов [14]. Относительная стандартная погрешность определений не превышала 10–20 %.

Для определения видового и количественного состава планктона использовали методики, описанные в работе [15]. Фитопланктон в воде в момент проведения эксперимента имел численность 23,6 млн кл./л, биомассу 6,14 г/м³ и был представлен 17 видами, из них отдел *Cyanophyta* – 4 вида, *Chlorophyta* – 6, *Dinophyta* – 1, *Bacillariophyta* – 3, *Cryptophyta* – 1 вид. Наиболее многочисленными оказались синезеленые водоросли *Aphanizomenon flos-aquae* (L) Ralfs. (~ 8,2 млн кл./л) и *Microcystis aeruginosa* Kütz. emend. Elenk. (10,6 млн кл./л), а также зеленая водоросль *Pediastrum duplex* Meyen (2,6 млн кл./л). По биомассе преобладала динофитовая водоросль *Ceratium hirundinella* (O.F.M.) Bergh. (3,5 г/м³). Зоопланктон имел общую численность 19,8 тыс. экз./м³ и биомассу 0,14 г/м³, был представлен 8 видами, от-

носящимися к двум классам – ракообразных и коловраток. По численности преобладали коловратки *Keratella quadrata* Müll. (9,6 тыс экз/м³) и *Brachinus diversicornis* Daday. (1,6 тыс экз/м³), а также ветвистоусый рачок *Chydorus sphaericus* Müll. (2,28 тыс экз/м³), а по биомассе – ветвистоусый рачок *Ch. sphaericus* (0,22 г/м³) и веслоногий рачок *Cyclops vicinus* Uljan. (0,21 г/м³). Молодь ракообразных составляла 23 % численности и 10 % биомассы зоопланктона.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для сравнительной оценки накопления химических элементов планктоном были использованы КР, представляющие отношение концентрации данного элемента в планктоне (мкг/г сухой массы) и воде (мкг/мл) в условиях лабораторного эксперимента.

На рис. 1 представлены результаты эксперимента первой серии опытов. Поскольку КР разных элементов в условиях опыта варьируют в широком диапазоне величин (от 4 до 6000), на рисунке для удобства вся совокупность элементов разбита на 4 группы, различающиеся по величине коэффициентов распределения.

Для всех 24 элементов КР в варианте с гуминовой кислотой меньше, чем в варианте без кислоты. Среднее отношение КР всей совокупности элементов без гуминовой кислоты к КР в варианте с гуминовой кислотой составило ~ 1,6. Экспериментальные данные по пяти повторностям для каждого элемента в вариантах с гуминовой кислотой и при ее отсутствии были подвергнуты статистической обработке с помощью компьютерной программы STATISTICA по критерию Вилкоксона. Подтверждено, что коэффициенты распределения каждого элемента в системе вода–планктон в варианте с гуминовой кислотой достоверно ниже, чем в варианте без кислоты ($0,0009 < p < 0,05$).

На рис. 2 отражены результаты эксперимента второй серии опытов. Как и в предыдущем случае, КР лантаноидов в системе планктон–водная среда зависят от присутствия в ней растворимой гуминовой кислоты, которая снижает поглощение элементов планктоном и тем самым увеличивает их содержание в водной среде.

Две совокупности экспериментальных данных (рис. 2) в опыте с гуминовой кислотой и при ее отсутствии по каждому элементу были подвергнуты статистической обработке по вышеупомянутой методике. При этом подтверждено, что коэффициенты распределения каждого элемента в системе планктон–водная среда в опыте с гуминовой кислотой достоверно ниже, чем без кислоты (уровни значимости по каждому элементу $p < 0,02$). Аналогичные данные получены и с применением других сорбентов [16]. Корреляцион-

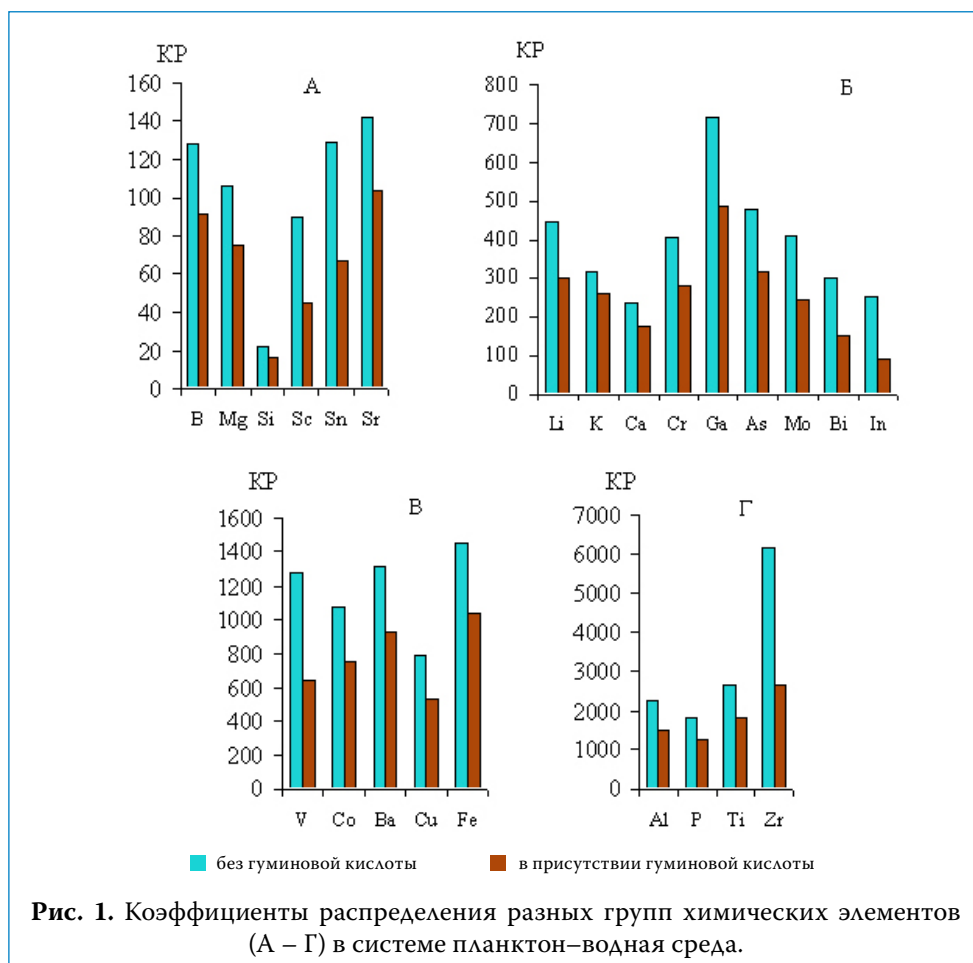


Рис. 1. Коэффициенты распределения разных групп химических элементов (А – Г) в системе планктон–водная среда.

ный анализ зависимости КР от концентрации элемента в растворе показал отсутствие такой связи для всех элементов в случае с гуминовой кислотой и для Dy, Ho, Er, Yb – при ее отсутствии в растворе ($p > 0,05$). Отмечено достоверное возрастание КР La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb с увеличением концентрации элемента в растворе при отсутствии в нем гуминовой кислоты ($p < 0,05$). Объяснение данного факта требует дополнительного изучения.

Таким образом, на примере планктона показано, что присутствие гуминовой кислоты при щелочной реакции водной среды приводит к снижению коэффициентов распределения химических элементов между планктоном и водой. Можно предположить, что снижение КР в присутствии гуминовой кислоты связано с образованием подвижных комплексных соединений [17].

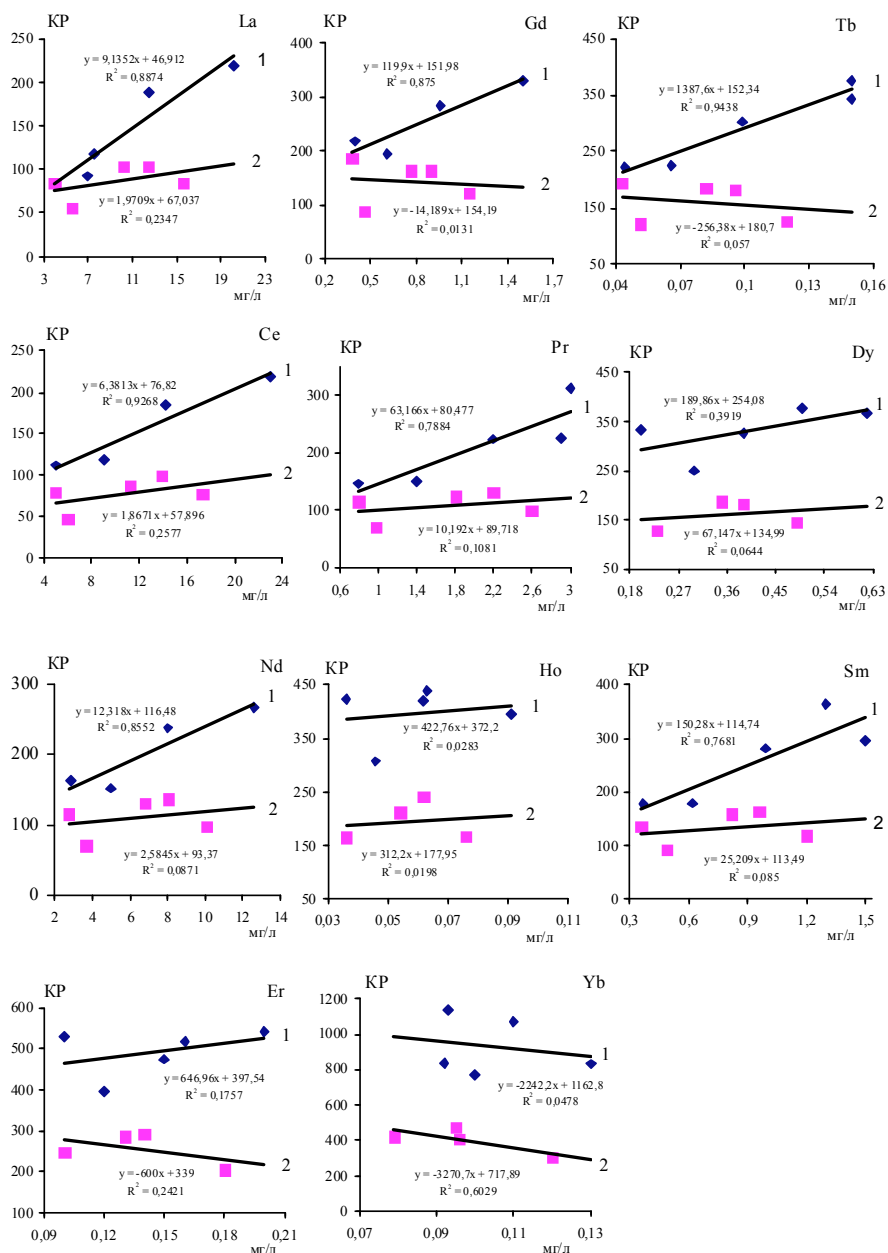


Рис. 2. Коэффициенты распределения лантаноидов в системе вода–планктон при разных концентрациях элемента в растворе в вариантах: 1 – без гуминовой кислоты, 2 – с внесением гуминовой кислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экстраполируя результаты эксперимента на природные водоемы, можно сделать вывод, что исследованный природный компонент – растворимая гуминовая кислота – может рассматриваться в качестве «глобального» фактора миграции микроколичеств элементов в водных экосистемах. Об этом свидетельствует большой спектр изученных элементов (35), включающий макро- и микроэлементы, а также лантаноиды, находящиеся в микроколичествах в водной среде естественного водоема. Присутствующие в водоеме гумусовые кислоты нередко составляют значительную долю органического вещества природных вод и представляют собой сложные смеси биохимически устойчивых высокомолекулярных соединений, находящихся в поверхностных водах в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях. Соотношение между ними определяется химическим составом и рН водной среды, концентрацией элемента и другими факторами. Наличие в структуре гумусовых веществ различных функциональных групп (гидроксильных, карбонильных, карбоксильных, аминогрупп и др.) способствует образованию прочных комплексных соединений гумусовых кислот с металлами, что приводит к снижению накопления элементов гидробионтами и увеличению их миграционной способности в водных системах. Полученные закономерности могут быть использованы для прогнозирования влияния гуминовых кислот на сорбцию планктоном стабильных и радиоактивных элементов, присутствующих в водной среде континентальных водоемов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века. Режим доступа: <http://elementy.ru/lib/430559>
2. *Вернадский В.И.* Биосфера. М.: Мысль, 1967. 376 с.
3. *Орлов Д.С.* Органическое вещество почв России // Почвоведение. 1998. № 9. С. 1049–1057.
4. *Соколова М.В., Чайковская О.Н.* Влияние гуминовых кислот на фотопроцессы в водных средах // Вестник ТГПУ. 2008. Вып. 4 (78). С. 42–46.
5. *Водяницкий Ю.Н.* Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах М.: ГНУ Почвенный ин-т им. Докучаева, 2009. 95 с.
6. *Kalbitz K., Wennrich R.* Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter // The Sci. of the Total Environ. 1998. 209. P. 27–39.
7. *McCarthy J.F., Sanford W.E., Stafford P.L.* Lanthanide field tracers demonstrate enhanced transport of transuranic radionuclides by natural organic matter // Environ. Sci. Technol. 1998. Vol. 32. P. 3901–3906.

8. Mostofa K.M.G., Cong-qiang Liu, Mottaleb M.A., Wan G., Ogawa H., Vione D., Yoshioka T., Wu F. Dissolved Organic Matter in Natural Waters // Photobiogeochemistry of Organic Matter. Environ. Sci. and Engineering. Springer. Verlag Berlin Heidelberg. 2013. P. 1–137.
9. Леонова Г.А. Геохимическая роль планктона континентальных водных систем в концентрировании и перераспределении микроэлементов: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Новосибирск, 2007. 32 с.
10. Трапезников А.В., Чеботина М.Я., Трапезникова В.Н., Гусева В.П., Николин О.А. Влияние АЭС на радиоэкологическое состояние водоема-охладителя. Екатеринбург: АкадемНаука, 2008. 400 с.
11. Елизарова В.А. Суточная динамика деления клеток диатомеи *Asterionella formosa* Nass. в естественной популяции // Биология внутренних вод. 1998. № 2. С. 28–35.
12. Ланская Л.А. Суточный ход деления клеток некоторых видов планктонных водорослей Черного моря в культурах // Биология и распределение планктона Южных морей. М.: Наука, 1967. С. 16–22.
13. Куликов Н.В., Чеботина М.Я. Радиоэкология пресноводных биосистем. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. 127 с.
14. Поляков Е.В., Ильвес Г.Н., Суриков В.Т. Исследование экстракционных равновесий с участием следовых гидроксидных коллоидов // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 5. С. 427–431.
15. Чеботина М.Я., Гусева В.П., Трапезников А.В. Планктон и его роль в миграции радионуклидов в водоеме–охладителе АЭС. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 170.
16. Волков И.В., Поляков Е.В., Хлебников Н.А., Барышева Н.М. Сорбционные свойства силикатных материалов на основе Ca_2SiO_4 в растворах гуминовых кислот // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 5. С. 425–430.
17. Kenji Furukawa, Yoshio Takahashi. Effect of complexation with humic substances on diffusion of metal ions in water // Chemosphere. 2008. Vol. 73. P. 1272–1278.

Сведения об авторах:

Чеботина Маргарита Яковлевна, д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник, Институт экологии растений и животных Уральского отделения Российской академии наук, 620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 202; e-mail: Chebotina@ipae.uran.ru

Поляков Евгений Валентинович, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990 г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91; e-mail: Polyakov@ihim.uran.ru

Гусева Валентина Петровна, канд. биол. наук, научный сотрудник, Институт экологии растений и животных Уральского отделения Российской академии наук, 620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 202; e-mail: Guseva@ipae.uran.ru

Волков Илья Владимирович, инженер, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990 г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91; e-mail: ilyavolkov@ihim.uran.ru

Хлебников Николай Александрович, канд. хим. наук, научный сотрудник, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990 г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91; доцент, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19; e-mail: khlebnikov@ihim.uran.ru