

На правах рукописи

УДК 556.555.6 + 574.64

Медянкина Мария Владимировна

**ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ДОННЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ ЗАГРЯЗНЯЕМЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ**

**Специальность
03.00.18 – гидробиология**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Москва – 2007

Работа выполнена	в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова
Научный руководитель:	доктор биологических наук, профессор Филенко Олег Федорович
Официальные оппоненты:	доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник Терехова Вера Александровна
	кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Томилина Ирина Ивановна
Ведущая организация	Московская Государственная Технологическая Академия

Защита состоится « _____ » _____ 2007 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д.501.001.55 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Воробьевы Горы, биофак

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан « _____ » _____ 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

к.б.н. Н.В. Карташева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Донные осадки представляют собой сложную многокомпонентную систему, которая, в зависимости от условий, складывающихся в водоеме, от сорбционных свойств самих осадков и от свойств веществ, которые поступают в водоемы, может быть аккумулятором химических соединений и источником их вторичного поступления в толщу воды (Кондратьева, 2000). Переход потенциально токсичных веществ между водой и донными осадками служит важным механизмом регулирования их содержания в водной толще, влияющей на качество воды и на токсичность водной среды для гидробионтов (Томилина, Комов, 2002).

Большое внимание уделяется изучению степени загрязнения донных отложений различными веществами, прежде всего, тяжелыми металлами, нефтепродуктами, пестицидами (Гапеева, Законов, 1997, Козловская, Герман, 1997, Баканов, Гапеева, 2000, Флеров, Томилина, Кливленд, 2000). Определение загрязненности осадков проводится методами химического анализа, а оценка их токсичности может производиться методами биотестирования.

К настоящему времени не существует единых нормативов содержания загрязняющих веществ в донных отложениях. Роль донных отложений никак не учитывается при разработке эколого - рыбохозяйственных ПДК, хотя попытки установить методические основы нормирования загрязнения донных отложений неоднократно предпринимались (Петрова, 1988, Временное методическое руководство..., 2000, Томилина, 2000, Даувальтер, 2001, Михайлова, 2001, Анохина, 2004) и разработано «Временное методическое руководство по нормированию уровней содержания химических веществ в донных отложениях поверхностных водных объектов (на примере нефти) (Временное методическое руководство..., 2000)».

Донные отложения, в зависимости от состава и происхождения, обладают неодинаковой способностью к снижению токсичности водной среды. Для различных донных отложений нормативы содержания в них токсичных веществ будут различаться (Анохина, 2004). При разработке таких нормативов, очевидно, следует учитывать роль множества факторов, влияющих на содержание загрязняющих веществ в донных осадках (гранулометрический и минералогический состав отложений, содержание органического вещества, в том числе гумусовых веществ, содержание глинистой фракции, гидроксидов железа и марганца и т.д.) и их биодоступность.

В настоящей работе была предпринята попытка исследовать донные грунты разного происхождения и состава, а также оценить их способность влиять на токсичность загрязненной водной среды. **Актуальность** данной работы обусловлена необходимостью разработки подходов к нормированию содержания загрязняющих веществ в различных донных отложениях и установлению рекомендаций исследования проб при биотестировании и экохимическом мониторинге.

Целью нашей работы служило исследование влияния донных отложений разного состава на токсичность загрязняемой водной среды для гидробионтов в связи с проблемами биотестирования и нормирования загрязнения.

В процессе работы внимание было сосредоточено на решении следующих **задач**:

- подобрать донные грунты различного состава для модельных экспериментов в системе «загрязненная водная среда - донные отложения», исследовать некоторые их свойства и выбрать организмы для исследования этой системы;

- с помощью выбранных водных организмов исследовать способность незагрязненных донных отложений к модификации токсичности водной среды при ее загрязнении токсикантами органической и неорганической природы;

- предложить новый показатель токсического эффекта загрязняющих веществ, позволяющий дать его оценку при ограниченном числе вариантов испытаний;

- оценить сорбционную способность и «защитный эффект» донных отложений с применением биотестирования и методов химического анализа.

Научная новизна. Впервые в одинаковых условиях проведена оценка влияния донных грунтов разного гранулометрического состава и с различным содержанием органического вещества на токсичность неорганических и органических загрязнителей водной среды для дафний, как представителей планктона, для ряски, как растительного объекта и для рачка гаммаруса, как организма бентоса.

Предложен новый показатель «повременной выживаемости» («ПВ»), который отражает вероятность выживания членов популяции в целом при экстремальном воздействии и может быть использован для токсикометрических оценок. По степени ослабления токсического эффекта можно косвенно судить об уровне остаточной концентрации токсиканта в растворе в присутствии донных грунтов. Величина «ПВ» может быть

использована как для планктонных (в данной работе это рачки *D. magna*), так и для бентосных (в данной работе это рачки *G. lacustris*) организмов.

Впервые осуществлена сравнительная оценка сорбционной способности донных грунтов заданного состава. Для сопоставления активности поглощения загрязняющих веществ донными грунтами предложена величина скорости сорбции грунтами токсического вещества из раствора при его хроническом воздействии.

Практическая значимость. Выявлена избирательность в накоплении загрязняющих веществ донными грунтами, отражающаяся в изменении токсичности этих веществ для гидробионтов, которая должна учитываться при проведении биотестирования донных грунтов, при проведении оценок в процессе экологического мониторинга и при установлении экологических нормативов.

Введенный показатель «повременной выживаемости» может быть использован при оценке токсичности водной среды в практическом биотестировании. Величина повременной выживаемости, изменяющаяся в присутствии донных грунтов, отражает накапливающий предел различных донных отложений по отношению к конкретному загрязнителю.

Предложен показатель величины скорости сорбции донными грунтами токсиканта из раствора, который может быть использован для оценки активности поглощения токсичных веществ донными грунтами.

Апробация работы. Результаты исследований обсуждались на Международной конференции «Современные проблемы водной токсикологии» (Борок Ярославской обл., 2005), Всероссийской конференции с участием стран ближнего зарубежья «Экология пресноводных экосистем и состояние здоровья населения» (Оренбург, 2006).

Публикация результатов исследований. По результатам исследований опубликовано 4 работы и 2 работы находится в печати.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 118 листах машинописного текста, включает 18 таблиц, 19 рисунков и 3 приложения. Список использованной литературы состоит из 180 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. Донные отложения водных объектов. Обзор литературы. В настоящей главе рассмотрены донные отложения как объект токсикологических исследований. Особое внимание при этом

уделено биодоступности некоторых токсичных веществ и возможности их накопления в донных отложениях и водных организмах.

Описана роль донных отложений в модификации токсичности загрязняющих веществ и основные механизмы удаления загрязняющих веществ из водной среды (осаждение и флокуляция, адсорбция, осаждение, соосаждение, катионный и анионный обмен, комплексообразование, окисление/восстановление, микробиологическая активность и поглощение загрязняющих веществ водными организмами).

Проанализирована возможность использования пресноводных организмов для тестирования воды, донных отложений, почв. Обобщены отечественные и зарубежные литературные данные по вопросам биотестирования донных отложений.

Рассмотрены существующие на сегодняшний день подходы к нормированию загрязняющих веществ в донных отложениях.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.

В качестве донных грунтов для проведения модельных опытов были выбраны следующие образцы:

- илистые отложения из проточного пруда, отобранные в районе Звенигородской биологической станции МГУ;
- песчаные отложения из р. Москвы, также отобранные в районе Звенигородской биологической станции МГУ.
- кварцевый песок;
- осадок (детрит), формирующийся в аквариальном фильтре.

Был проведен гранулометрический (механический) анализ илистых и песчаных осадков. Для диспергирования проб использовали кислотно-щелочную обработку. Определение количественного содержания фракций различного размера производили методом отбора средней пробы - методом пипетки (Вадюнина, Корчагина, 1973). Этим грунтам были присвоены названия на основании данных гранулометрического анализа в соответствии с классификацией отложений по содержанию в них частиц мелкой (<0,01 мм) фракции (Давыдов, Дмитриева, 1973).

Определение содержания органического вещества в илистых и песчаных отложениях производили методом мокрого сжигания по Тюрину (Аринушкина, 1970).

Образец кварцевого песка состоит исключительно из песчаной фракции при совершенном отсутствии пылевой и иловой фракции (диаметр частиц лежит в диапазоне 1-0,05 мм). Далее в работе этот образец был обозначен как «песок».

Осадок, собранный с аквариумного фильтра, представляет собой тонкодисперсный органический материал (содержание органического вещества значительно превышает 15%), образующийся на фильтре в аквариальной экосистеме в процессе жизнедеятельности водных организмов. Далее в работе он обозначался как детрит.

Для проведения исследований по токсическому воздействию вредных веществ на гидробионты были выбраны следующие вещества: бихромат калия; гидратированный хлорид меди; фунгицид имазалил сульфата; дибутилфталат.

В качестве тест-объектов использовали планктонных рачков *Daphnia magna*, водные растения *Lemna minor* из лабораторной культуры и бентосных ракообразных *Gammarus lacustris*.

Испытания с рачками *D. magna* проводили в стеклянных стаканах объемом 300 мл, куда помещали по 7 рачков в возрасте до 24 часов (в часть стаканов вносили слой грунта толщиной 1 см одного из четырех типов). Замену растворов проводили через 2 суток.

Оценивали действие растворов каждого вещества в 2-3-х концентрациях в присутствии 4-х видов грунтов.

Регулярно учитывали выживаемость рачков, количество и выживаемость молоди. Для половозрелых особей показателем гибели служило полное прекращение движения, а показателем гибели эмбрионов - выброс мертвых зародышей из выводковой камеры самок. Параллельно оценивали состояние кишечника, окраску его содержимого, окраску тела рачков.

Испытания с *L. minor* проводили в чашках Петри. Во все чашки помещали по 5 растений с одной развитой и второй развивающейся лопастями, при этом в чашках с тонким слоем грунта корешки растений слегка касались его верхней поверхности. Замену раствора производили один раз в неделю.

Оценивали действие растворов бихромата калия и хлорида меди в 2-х концентрациях в присутствии 4-х типов грунтов.

На протяжении, в среднем, 30 суток наблюдали за ростом ряски. Учитывали общее состояние растений, общее число новых лопастей, равное суммарному приросту ряски, средний размер материнских лопастей, окраску растений и, к окончанию эксперимента, – количество новых растений.

Испытания с рачками *G. lacustris* проводили в кристаллизаторах объемом 1000 мл, куда помещали по 5 рачков с линейными размерами тела 5 мм. Замену раствора производили 2 раза в неделю.

Оценивали действие растворов меди в 2-х концентрациях в присутствии 2-х типов грунтов. На протяжении, в среднем, 20 суток наблюдали за выживаемостью и поведением рачков.

Медь из кислотной вытяжки определяли методом атомной абсорбции на атомно-абсорбционном спектрофотометре АА-885 (производство Японии); хром из кислотной вытяжки - методом электротермической атомной абсорбции на атомно-абсорбционном спектрометре Квант-Z.ЭТА.

Валовое содержание меди в илистом и песчаном грунтах определяли методом рентгенфлуоресцентного анализа на рентгенфлуоресцентном спектрометре марки 3270E фирмы Ригаку (RIGAKU).

Содержание дибутилфталата в испытуемых донных грунтах определяли методом количественного анализа по масс-хроматограмме на хромато-масс-спектрометре Pegasus-3D фирмы Лекко.

Статистическая обработка результатов экспериментов проводилась с использованием программы STATISTICA 6.0. и Microsoft Excel.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

Данные гранулометрического анализа исследованных донных отложений представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1.

Данные гранулометрического анализа донных отложений

Название фракций						Название донного грунта в соответствии с классификацией, принятой в гидрологии
песчаная		крупнопылевая	пылевая		иловатая	
песок крупный и средний	песок мелкий	пыль крупная	пыль средняя	пыль мелкая	ил	
Размер соответствующих фракций, мм						
1-0,25	0,25-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	<0,001	
Содержание соответствующих фракций в исследованных донных отложениях, %						
0,6	3,4	67,9	7,3	4,9	15,9	песчанистый ил
74,2	5,1	10,8	4,7	0,1	5,1	илистый песок

Определение содержания органического вещества в образцах донных отложений методом мокрого сжигания по Тюрину показало, что песчанистый ил содержит 1,38 %, илистый песок - 0,61 % органического вещества.

Влияние донных отложений на изменение токсичности водной среды для бентосных рачков *G. lacustris*. В отсутствие грунтов было отмечено снижение выживаемости гаммарусов при увеличении концентрации меди. Присутствие грунтов снижало гибель рачков в двух исследованных концентрациях.

Отмечено, что максимально эффективно при повышении концентрации меди в воде защищал рачков от ее токсического воздействия песчаный ил. Это можно объяснить тем, что песчаный ил за счет содержания более 20% глинистой фракции (фракции мелкой пыли и иловой фракции) мог эффективно связывать ионы меди.

Бентосный рачок *G. lacustris* обнаружил невысокую чувствительность к действию меди в концентрации 0,5 и даже 5,0 мг Cu/л. В связи с высокой токсикорезистентностью гаммарус оказался мало пригодным для токсикометрии загрязненных сред и в дальнейшем мы вынуждены были от его использования отказаться.

Влияние донных отложений на изменение токсичности водной среды для растения *L. minor*. Для оценки влияния донных грунтов на изменение токсичности водной среды при загрязнении хромом и медью использовали коэффициент роста популяции ряски *L. minor* (Цаценко, Малюга, 2003), который рассчитывали по формуле:

$r = (N_t - N_0)/t$, где N_0 – начальная численность листецов, N_t – конечная численность листецов, t – время экспозиции, в данном случае равное 30 суток.

Коэффициент роста популяции оценивает мгновенный отклик популяции при токсическом воздействии. Изменение этого коэффициента отражает сопротивление среды, т.е. характеризует сумму всех лимитирующих факторов среды, препятствующих реализации репродуктивного потенциала.

По величине показателя «коэффициент роста популяции ряски» при сравнении вариантов опытов без грунта и с грунтом оценивалась защитная эффективность грунтов (табл. 3.2, 3.3).

Таблица 3.2.

Значения коэффициента роста популяции ряски *L. minor* при загрязнении водной среды медью

Грунты	Хлорид меди		
	Концентрация (мг Cu/л)	Г сред. без грунта	Г сред. с грунтом
1	2	3	4
песок	0	0,36±0,07	0,39±0,02
	0,1	0,39±0,08	0,59±0,02
	0,5	0	0,48±0,09

Продолжение таблицы 3.2.

1	2	3	4
детрит	0	0,36±0,07	0,48±0,02
	0,1	0,39±0,08	1,21±0,06
	0,5	0	0,52±0,1
песчанистый ил	0	0,2	0,41±0,1
	0,1	0	0,55±0,1
	0,5	0	0,59±0,02
илистый песок	0	0,2	0,56±0,1
	0,1	0	0,62±0,1
	0,5	0	0,36±0,1

Таблица 3.3.

Значения коэффициента роста популяции ряски *L. minor* при загрязнении водной среды хромом

Грунты	Бихромат калия		
	Концентрация (мг Сг/л)	Г _{сред.} без грунта	Г _{сред.} с грунтом
песок	0	0,42±0,02	0,5±0,03
	1,0	0,35±0,05	0,39±0,08
	2,0	0,28±0,13	0,33
детрит	0	0,42±0,02	0,92±0,31
	1,0	0,35±0,05	0,89±0,06
	2,0	0,28±0,13	0,69±0,06
песчанистый ил	0	0,43±0,04	0,80±0,13
	1,0	0,43±0,11	0,78±0,06
	2,0	0,17±0,1	0,89±0,14
илистый песок	0	0,43±0,04	0,58±0,05
	1,0	0,43±0,11	0,51±0,16
	2,0	0,17±0,1	0,31±0,19

Присутствие грунтов в контроле влияло на рост растений, стимулируя их рост. Отмечено положительное влияние на жизнедеятельность растений всех грунтов, но максимальное было характерно для илистого песка, детрита и песчаного ила.

Отмечено, что наибольшая концентрация меди, используемая в эксперименте (0,5 мг Cu/л) приводила к отмиранию корней растений, сами растения приобретали белую окраску листьев с сероватыми краями, наблюдалось рассоединение листочков, прироста за период эксперимента не наблюдалось. Грунты в свою очередь защищали растения от влияния меди

в такой концентрации. Наиболее эффективно защищал песчаный ил. Коэффициент роста популяции в присутствии данного вида грунта был максимальным и составлял 0,59.

Концентрация 0,1 мг Cu/л приводила к усыханию растений, появлялась белая окраска листочков. Прироста новых листочков и новых растений не происходило ($r = 0$) или же прирост был совсем незначительный ($r = 0,39$). Отмечено также, что в некоторых вариантах опыта с медью в концентрации 0,1 мг Cu/л 0,1 мг Cu/л в отсутствие грунта $r = 0,39$, в контроле без грунта r изменялся от 0,2 до 0,36. Грунты при этой концентрации меди также защищали от ее токсического воздействия, и наибольший защитный эффект выявился у детрита ($r = 1,21$) и илистого песка ($r = 0,62$).

Отмечено, что наибольшая концентрация хрома, используемая в эксперименте (2,0 мг Cr/л) приводила к отмиранию корней и усыханию растений, сами растения приобретали желтовато-белую окраску, интенсивность прироста по сравнению с контролем падала. Грунты в свою очередь защищали растения от влияния хрома в данной концентрации. Наиболее эффективно защищал детрит ($r = 0,69$) и песчаный ил ($r = 0,89$).

Концентрация 1,0 мг Cr/л приводила также к усыханию растений, отмиранию корней, появлялась желто-белая окраска листочков. В то же время прирост новых листочков в данной концентрации незначительно отличался от прироста в контроле. Грунты при этой концентрации хрома также защищали от ее токсического воздействия, и наибольший защитный эффект выявился у детрита ($r = 0,89$) и песчаного ила ($r = 0,78$).

Таким образом, с помощью наблюдения за внешним состоянием растений в условиях токсического воздействия некоторых тяжелых металлов и использования коэффициента роста популяции ряски *L. minor* ($r_{\text{сред.}}$) была осуществлена оценка влияния различных донных грунтов на изменение токсичности водной среды.

Отмечено, что грунты обладали защитной эффективностью по отношению к растению *L. minor* в условиях экстремального воздействия, но их защитная роль проявлялась по-разному и во многом определялась используемой в опытах концентрацией токсического вещества. Как правило, защитная эффективность грунтов была высокой при минимальной концентрации и низкой при максимальной концентрации, но это было характерно не для всех случаев. Так, медь, при наличии песка и песчаного ила, стимулировала рост ряски во всех концентрациях, детрит – в наибольшей концентрации, илистый песок – в наименьшей. Хром, в

свою очередь, в присутствии песка, детрита и илистого песка снижал рост популяции ряски, а песчанистый ил стимулировал прирост ряски в двух исследованных концентрациях.

Влияние донных отложений на изменение токсичности водной среды для планктонных рачков *D. magna*. В качестве показателя состояния выборки, подвергавшейся воздействию, использовали величину суммарной продолжительности жизни особей, входящих в состав этой выборки, которая может быть выражена через площадь, ограничиваемую осями координат (времени и численности особей) и кривой динамики численности особей в выборке. Размерностью такого показателя служит произведение числа живых рачков на сутки наблюдения («особи - дни»). Такой показатель может быть назван «повременной выживаемостью» («ПВ»). Вычислять ПВ (N) можно в соответствии следующим уравнением:

$$N = \sum_{t_i}^T \frac{(n_{(t_i)} + n_{(t_j)})}{2} * (t_i - t_j)$$

где - $n_{(t_i)}$ и $n_{(t_j)}$ – численности особей в выборке в последовательные сроки наблюдения t_i и t_j ; T – общий срок наблюдения.

Этот показатель характеризует жизнестойкость выборки и отражает вероятность выживания членов популяции при конкретном экстремальном воздействии. Чем большее число членов популяции проживет более продолжительный срок, тем выше вероятность особей адаптироваться к воздействию и дать потомство, тем выше вероятность сохранения популяции в целом. Показатель ПВ может быть использован для токсикометрических оценок даже в том случае, если не удастся по каким-либо причинам установить такие традиционные показатели, как ЭК₅₀ (Филенко, Медянкина, 2005).

Отношение ПВ («ОПВ») в опыте с грунтом и в соответствующем опыте без грунта, выраженное в процентах, может служить показателем влияния фактора среды на исследуемые выборки (рис. 3.1). Важно при этом, чтобы срок наблюдения в обеих выборках был одинаковым. В данном случае срок наблюдения был выбран продолжительностью 19 суток.

В отсутствие грунтов все концентрации **хрома** для рачков *D. magna* были абсолютно-летальными. Так, при концентрации 0,3 мгСг/л без грунта гибель рачков завершалась в среднем к 14,5 суткам, при более высокой концентрации гибель 100% рачков происходила еще быстрее (в среднем, к 6,5 суткам). Однако в присутствии песчанистого ила гибель рачков при концентрации 0,3 мгСг/л была несущественной. При концентрациях 0,5 и

0,7 мгСг/л в присутствии песчаного ила все рачки жили в течение 7 суток, однако затем выживаемость резко снижалась.

Конц-ия хрома	Без грунта	В присутствии песчаного ила
0,3 мгСг/л		
	ПВ = 830±10	ПВ = 1580±3
	ОПВ = 190 %	
0,5 мгСг/л		
	ПВ = 210±4	ПВ = 950±18
	ОПВ = 450 %	
0,7 мгСг/л		
	ПВ = 130±7	ПВ = 780±2
	ОПВ = 600 %	

Рис. 3.1. Влияние песчаного ила на токсичность хрома для дафний

В присутствии песка и илистого песка токсичность хрома менялась мало. Причем, при увеличении концентрации хрома, защитный эффект песка снижался. Эффект детрита и песчаного ила на токсичность был более выраженным, и с увеличением концентрации повышался. При

одинаковых концентрациях хрома значения ОПВ в присутствии детрита и песчанистого ила были близкими (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Значения ПВ дафний и ОПВ при загрязнении водной среды бихроматом калия

Грунты	Бихромат калия			
	Концентрация, мг Сг/л	ПВ без грунта	ПВ с грунтом	ОПВ, %
песок	0,3	650±9	1040±15	160
	0,5	620±7	740±10	120
детрит	0,3	940±10	1870±3	200
	0,5	400±10	1710±4,5	430
песчанистый ил	0,3	830±10	1580±3	190
	0,5	210±4	950±18	450
	0,7	130±7	780±2	600
илистый песок	0,3	830±10	850±11	100
	0,5	210±4	230±7	110
	0,7	130±7	140±8	110

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что связывающая активность песка и илистого песка по отношению к хромю невысока, и с повышением концентрации хрома быстро достигается предел связывающего потенциала грунтов. Детрит и песчанистый ил способны более активно связывать хром, и возможно, что основную роль в связывании хрома играет органическая часть грунта (Hodson, 1979, Brezonik, 1993, Линник, Васильчук, 2001).

Влияние грунтов на токсичность хрома проявлялось и по эффекту на плодовитость рачков. Сами грунты на плодовитость практически не влияли. При действии бихромата калия в концентрации 0,5 и 0,7 мг Сг/л без грунтов молодые особи вплоть до окончания опыта вообще не рождались. В концентрации 0,3 мг Сг/л были отмечены единичные молодые особи. В присутствии грунтов, за исключением песка и илистого песка, размножение происходило даже активнее, чем в опытах без грунта, однако по мере увеличения концентрации токсиканта число молодых особей снижалось.

В отсутствие грунтов все концентрации меди также были абсолютно-летальными. При концентрации 0,05 мг Сu/л без грунта рачки погибали, в среднем, к 15 суткам, при концентрации 0,1 мг Сu/л – к 4,75 суткам. Все исследованные грунты, за исключением песка, существенно снижали токсичность меди для рачков. Наибольший защитный эффект был выявлен для илистого песка, песчанистого ила и детрита (табл. 3.5). В присутствие детрита гибели рачков к окончанию эксперимента не отмечено при концентрации 0,05 мг Сu/л, а при концентрации 0,1 мг Сu/л выживаемость рачков к концу опыта составляла 95%.

При концентрации меди 0,05 мг/л в присутствии песка большое количество дафний погибло уже к 15-тым суткам, а при концентрации 0,1 мг/л 100%-ная гибель рачков происходила к уже 5-ым суткам. Это свидетельствует о том, что песок обладает слабой сорбционной способностью по отношению к ионам меди и чем выше концентрация меди в растворе, тем быстрее наступает насыщение.

Таблица 3.5

Значения ПВ дафний и ОПВ при загрязнении водной среды хлоридом меди

Грунты	Хлорид меди			
	Концентрация мг Cu/л	ПВ без грунта	ПВ с грунтом	ОПВ, %
песок	0,05	240±4	980±10	410
	0,1	190±2	350	180
детрит	0,05	790±58	1900	240
	0,1	210±2	1900	900
песчанистый ил	0,05	520±6	1900	370
	0,1	110±1	1860±7	1700
илистый песок	0,05	1300±15	1820±8	140
	0,1	220±7	1860±8	850

Влияние грунтов на токсичность меди проявлялось также и по эффекту на плодовитость рачков *D. magna*. Наличие грунтов в контроле на плодовитость влияло незначительно, несколько стимулировал размножение только детрит (табл. 3.6). Присутствие хлорида меди в растворе приводило к тому, что молодых рачков вообще не было в концентрации 0,1 мг Cu/л, а в концентрации 0,05 мг Cu/л рождаемость была незначительной, причем отмечены были и мертвые эмбрионы. В концентрации 0,05 мг Cu /л при наличии песка размножение было подавленным, при наличии детрита и песчанистого ила плодовитость оказалась даже выше, чем в контроле с этими же видами грунтов. При концентрации 0,1 мг Cu/л в присутствии песка размножения вообще не происходило, а песчанистый ил и детрит стимулировали рождаемость молодых рачков.

Таблица 3.6

Плодовитость дафний (1 самки в % по отношению к контролю) при действии меди в присутствии различных донных грунтов

Грунты	Концентрация меди (мг/л)		
	0	0,05	0,1
без грунта	100	11±2,5	0
песок	116±4,2	6±1,2	0
детрит	158±3,4	188±1,8	204±6,2
илистый песок	98±2,5	94±2,0	87±2,5
песчанистый ил	114±2,5	137±4,8	124±2,5

Все концентрации **дибутилфталата** в отсутствие грунтов были абсолютно-летальными, за исключением концентрации 0,01 мг/л. При концентрации 0,03 мг/л без грунта гибель рачков завершалась, в среднем, к 4 суткам, при концентрации 0,05 мг/л, в среднем, - к 2,5 суткам. В присутствие песчанистого ила и илистого песка гибель рачков была несущественной. При концентрации 0,05 мг/л в присутствие песчанистого ила выживаемость рачков к концу эксперимента составляла более 60%, в присутствие илистого песка – более 80%. При увеличении концентрации дибутилфталата защитный эффект илистого песка и песчанистого ила существенно увеличивался. Это свидетельствует о том, что выбранных концентрациях меди не исчерпывается поглотительная способность грунтов. При одинаковых концентрациях дибутилфталата в растворе значения ОПВ в присутствии илистого песка и песчанистого ила были близкими (табл. 3.7). Детрит и песок менее активно связывают токсикант. Выживаемость рачков в растворе дибутилфталата в концентрации 0,05 мг/л в присутствии песка не отличалась от выживаемости без грунта.

Можно предположить, что существенную роль в связывании дибутилфталата играет глинистая фракция грунта, в частности, за счет процессов адсорбции и соосаждения (Siposito, 1983, Muller, 1988, Patrick et.al., 1990, Wool, 1990, Alloway, 1992).

Таблица 3.7

Значения ПВ дафний и ОПВ при загрязнении водной среды дибутилфталатом

Грунты	Дибутилфталат			
	Концентрация, мг/л	ПВ без грунта	ПВ с грунтом	ОПВ, %
песок	0,03	150	220±7	150
	0,05	150	150	100
детрит	0,03	150	1200±17	800
	0,05	150	1050±42	700
песчанистый ил	0,01	1240±15	1900	150
	0,03	140±7	1630±52	1160
	0,05	100	1810±8	1810
илистый песок	0,01	1240±15	1900	150
	0,03	140±7	1570±35	1120
	0,05	100	1700±40	1700

Влияние грунтов на токсичность проявлялось также и по эффекту на плодовитость рачков *D. magna*. Сами грунты на плодовитость рачков влияли незначительно (табл. 3.8). Так, например, если в контроле без грунта на 1 самку приходилось 39,1 молодых особей, то в присутствие контрольного детрита их число составило 40,9.

При действии дибутилфталата в концентрациях 0,03 и 0,05 мг/л без грунтов молодые особи вплоть до окончания опыта вообще не рождались.

В присутствии песка при всех концентрациях размножения также не происходило. По мере увеличения концентрации дибутилфталата в воде и при наличии остальных исследованных грунтов число молодых особей снижалось. Исключение составил опыт с илистым песком. В присутствие данного вида грунта при увеличении концентрации дибутилфталата в воде с 0,01 до 0,05 мг/л плодовитость рачков возрастала. Отмечена единичная гибель молодых эмбрионов при всех испытываемых концентрациях и даже в присутствии грунтов.

Таблица 3.8.

Плодовитость дафний (1 самки в % по отношению к контролю) в присутствии различных донных грунтов

Грунты	Концентрация дибутилфталата (мг/л)			
	0	0,01	0,03	0,05
без грунта	100	81±5	0	0
песок	132±8	-	0	0
детрит	105±5	-	133±2,5	121±3,4
илистый песок	134±1,5	117±4,5	142±2,5	146±8,5
песчанистый ил	110±2,8	97±2,5	91±5	44±4

В отсутствие грунтов только концентрация 2,0 мг/л имазалил-сульфата оказалась абсолютно-летальной для дафний.

На токсичность **имазалил-сульфата** для рачков до концентрации 1 мг/л влиял только илистый песок (отмечено некоторое увеличение ОПВ при переходе концентрации от 0,5 мг/л к 1 мг/л). Защитное действие остальных грунтов практически не проявлялось (табл. 3.9). При более высокой концентрации имазалил-сульфата (2 мг/л) ОПВ в присутствии илистого песка составило 230%, а песчанистого ила и детрита – 140% и 160%, соответственно. Проявление относительно высокого защитного эффекта детрита и песчанистого ила при концентрации 2,0 мг/л может свидетельствовать о том, что для образования комплекса имазалила с компонентами донных грунтов необходимо достижение определенного концентрационного порога токсиканта, однако содержание органической составляющей не имело существенного значения. Имазалил-сульфат, в основном, вызывал гибель эмбрионов, в связи с чем, количество молодых рачков при концентрации 0,5 мг/л было низким, особенно в отсутствие грунта. При более высоких концентрациях в отсутствие и при наличии грунтов молодых рачков обнаружено не было.

Таблица 3.9

Значения ПВ и ОПВ при загрязнении водной среды имазалил-сульфатом

Грунты	Имазалил сульфата			
	Концентрация, мг/л	ПВ без грунта	ПВ с грунтом	ОПВ, %
песок	1,0	1100±20	1180±27	110
детрит	0,5	1730±16	1820±8	100
	1,0	1390±11	1500±17	110
	2,0	520±7	830±4,5	160
песчанистый ил	0,5	1540±21	1740±21,5	110
	1,0	1370±9	1550±10	110
	2,0	280±7	400±16	140
илистый песок	0,5	1790±2	1900	110
	1,0	1170±24	1890±2	160
	2,0	370±8	840±25	230

Активнее всего от действия имазалил-сульфата в концентрациях 0,5 мг/л и 1,0 мг/л на плодовитость дафний защищал детрит (табл. 3.10).

Таблица 3.10

Плодовитость дафний (1 самки в % по отношению к контролю) при действии имазалил-сульфата в присутствии различных донных грунтов

Грунты	Концентрация имазалил-сульфата (мг/л)			
	0	0,5	1,0	2,0
без грунта	100	2±1,5	0	0
песок	152±6,5	-	0	-
детрит	104±4,5	71±8	27±0,8	0
илистый песок	75±2	5,8±2	0	0
песчанистый ил	130±4,5	32±2	0	0

В концентрациях 2,0 мг/л как при наличии, так и при отсутствии грунта живой или мертвой молодежи и погибших эмбрионов обнаружено не было по причине того, что в такой концентрации дафнии просто не достигали половозрелого состояния. Исключение составлял илистый песок – при концентрации имазалил сульфата 2,0 мг/л были отмечены единичные мертвые эмбрионы. Таким образом, по показателям выживаемости и плодовитости (количества молодых особей, живых и мертвых) планктонных ракообразных *D. magna* было оценено влияние образцов донных грунтов на токсичность различных веществ в водной среде. В целом, от действия хрома в водной среде лучше всего защищал рачков детрит и песчанистый ил, от меди – песчанистый ил, детрит и илистый песок. От органических загрязнителей, таких как дибутилфталат, лучше всего защищал дафний песчанистый ил и илистый песок, от действия фунгицида имазалил сульфата в большей степени только илистый песок.

В целом, существенное значение имели концентрация, в которой вносилось токсическое вещество, особенно - при загрязнении имазалил сульфатом, заряд ионов веществ, определивших различное сродство к компонентам грунта, наличие органической и глинистой составляющей.

Сорбционная способность донных грунтов. На основании данных по содержанию токсикантов в донных осадках, установленных аналитическими методами, рассчитывали среднюю скорость поглощения каждого из веществ разными грунтами в мкг/г·сут. (табл. 3.11).

Таблица 3.11

Определение средней скорости поглощения хрома грунтами

Грунты	Концентрация хрома в растворе (мг/л)	Срок экспозиции (сут.)	Содержание хрома в грунте (мкг/г)	Средняя скорость поглощения хрома (мкг/г·сут.)
детрит	0	40	30,33	-
	0,3	40	688	16,44
	0,5	36	712	18,94
песок	0	14	0,31	-
	0,3	14	0,62	0,02
	0,5	14	0,39	0,01
песчанистый ил	0	16	20,22	-
	0,3	16	24,59	0,27
	0,5	16	29,43	0,58
	0,7	9	28,53	0,92
илистый песок	0	16	2,10	-
	0,3	13	2,52	0,03
	0,5	5	3,07	0,19
	0,7	4	2,80	0,18

Содержания токсикантов в донных осадках сопоставлялись с общими количествами этих токсикантов, вносившимися в сосуды в процессе опытов, в расчете на 1 г осадков. На рис. 3.2 показаны соотношения этих величин при разных концентрациях на примере хрома. Разность между расчетным количеством токсиканта, приходящимся на 1 г осадка, и фактически определенным экспериментально представляет собой вещество, остававшееся в растворе, или поглощенное тест-объектами, которое и определяло токсичность растворов.

Рис. 3.2. Содержание хрома (мкг/г) в илистом песке до и после опыта

Скорости поглощения веществ донными осадками сопоставляли с их защитной эффективностью для рачков, т.е. с ОПВ. В целом, защитная эффективность возрастала с увеличением концентрации хрома в растворе и скорости его поглощения не зависимо от вида осадков (рис. 3.3).

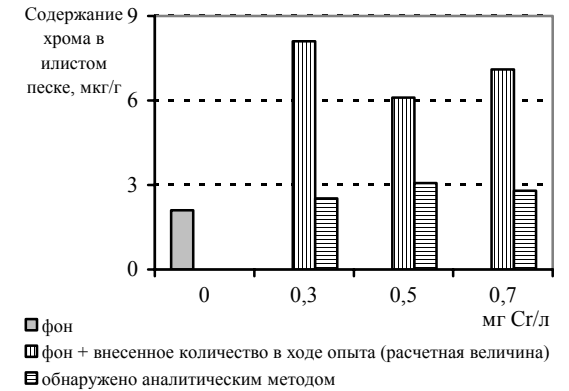
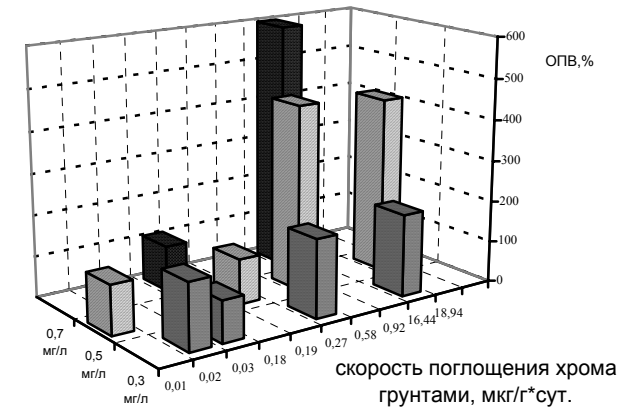


Рис. 3.3. Связь защитной эффективности донных грунтов от действия хрома с их способностью абсорбировать металл

Наибольшая сорбционная активность и, соответственно, защитная эффективность была отмечена для детрита и песчанистого ила. Скорость включения хрома детритом была существенно выше, чем песчанистым илом. Однако оба грунта при одинаковых концентрациях хрома в воде обладали одинаковой защитной эффективностью. Это может объясняться тем, что биодоступность хрома, связанного детритом, была выше, чем связанного песчанистым илом.



С повышением концентрации меди возрастала скорость включения ее осадками, и, соответственно, возрастала их защитная эффективность (рис. 3.4).

Рис. 3.4. Связь защитной эффективности донных грунтов от действия меди с их способностью абсорбировать металл

Защитная эффективность грунтов для рачков при всех концентрациях была наибольшей в диапазоне скоростей

включения **дибутилфталата** от 0,03 до 0,05 мкг·г/сут (рис. 3.5). При более низкой скорости включения, как и при более высокой, ОПВ снижалась. Наибольшая сорбционная активность и защитная эффективность была отмечена для илистого песка. Скорость включения дибутилфталата детритом была существенно выше, чем илистым песком, но тем не менее, защитная эффективность детрита была существенно ниже. Это может быть обусловлено тем, что детрит входит в рацион рачков и активное накопление им дибутилфталата делает токсикант биодоступным для дафний.

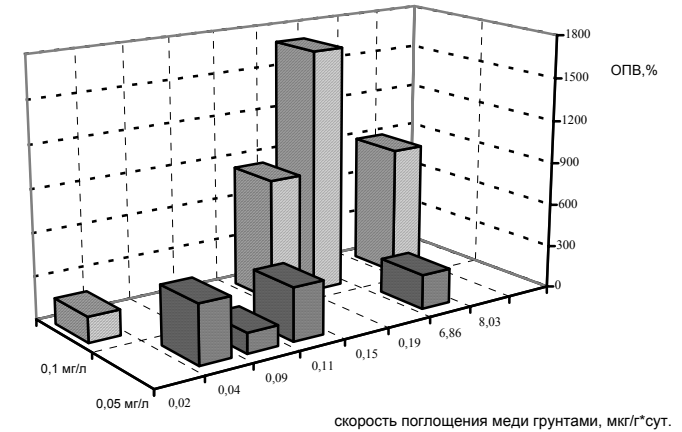
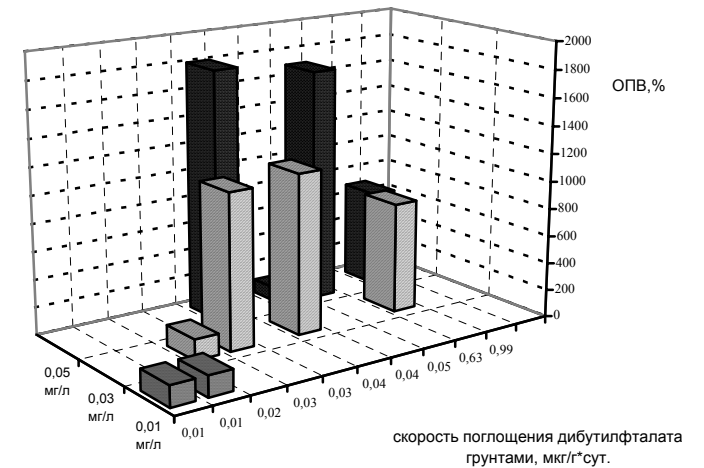


Рис. 3.5. Связь защитной эффективности донных грунтов от действия дибутилфталата с их способностью его абсорбировать

Определения количества накопленного **имазалил сульфата** в донных грунтах не

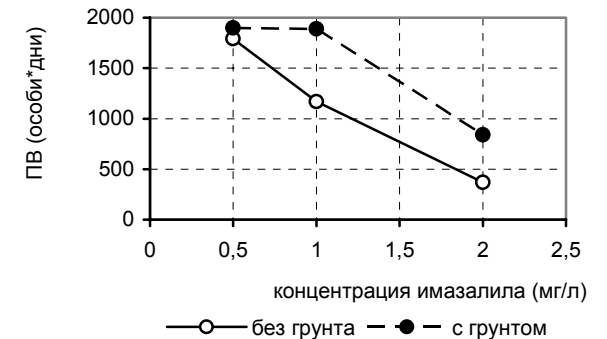


производилось, но по степени ослабления токсического эффекта можно косвенно судить об уровне остаточной концентрации токсиканта в растворе в присутствие грунтов (Филенко, Медянкина, 2005).

Рис. 3.6. Влияние илистого песка на ПВ дафний при разных концентрациях сульфата имазазила

Степень снижения токсического эффекта оценивали, по выживаемости и по плодовитости дафний. Так, например, во всем концентрационном

диапазоне одинаковые эффекты на ПВ без грунта и в присутствии илистого песка (рис. 3.6) оказывали концентрации, отличающиеся приблизительно на 0,5 мг/л. Очевидно, эта величина отражает накапливающий предел илистого песка по отношению к этому загрязнителю.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Таким образом, сопоставление эффекта потенциально токсичных загрязняющих веществ на три вида тест - организмов показало, что дафнии оказываются более чувствительным объектом, чем гаммариды и ряска. С применением дафнии нагляднее выявляется изменение токсичности среды при изменении концентрации токсиканта, в частности, в связи с его перераспределением в системе «вода - донный грунт». Эффект ослабления токсичности в присутствии донных осадков кажется явлением закономерным, однако наши опыты свидетельствуют о том, что в значительной степени это ослабление зависит от гранулометрического состава грунта, от содержания глинистой фракции, от содержания органического вещества, от природы загрязняющего вещества, и его концентрации. В конечном счете, токсичность определяется биодоступностью вещества, которая меняется в связи с переходом токсиканта в грунт или с изменением формы вещества в водной толще.

Разная защитная эффективность грунтов от разных токсикантов определяется свойствами этих токсикантов. Так в растворах бихромата калия хром, как наиболее ядовитый элемент, входит в состав бихромат-иона, имеющего отрицательный заряд. Имазазил и медь присутствуют в растворе в виде катионов. Анион и катионы могут иметь разное сродство к

компонентам грунтов, чем и определяется различное влияние грунтов на их токсичность.

Как показали результаты химического определения используемых в экспериментах токсических веществ, накопительная активность грунтов в большинстве случаев адекватно отражалась в снижении токсичности загрязняющих веществ. Для изменения токсичности имели значение и абсолютные уровни, и скорость накопления загрязняющих веществ грунтами.

Таким образом, донные грунты влияют на токсичность загрязняющих веществ для водных организмов в зависимости от свойств самого грунта и вещества, экологических особенностей гидробионтов. Ослабление токсичности загрязнения сопровождается депонированием потенциально токсичных веществ в донных осадках, временной маскировкой их токсичности. Поэтому важно изучать и оценивать сорбционную емкость различных донных отложений, различающихся по своим свойствам, при поступлении токсических веществ в водную среду.

Для оценки влияния донных грунтов на биодоступность потенциальных токсикантов, тем самым – на потенциальную способность к снижению токсичности водной среды – необходимо изучение этой способности с применением не только методов химического анализа, но и, в первую очередь, методов биотестирования.

В процессе экокхимического мониторинга пробы донных осадков должны отбираться с учетом преимущественного накопления различных загрязняющих агентов.

Примененный нами токсикометрический показатель временной выживаемости ПВ оказался информативным и может найти применения и в других токсикологических исследованиях, наряду с традиционными показателями (ЛК, ЭК и др.).

ВЫВОДЫ

1. Присутствие донных грунтов в разной степени, в зависимости от их состава, изменяет токсичность органических и неорганических загрязняющих веществ для ракообразных *Gammarus lacustris* и *Daphnia magna* и ряски *Lemna minor*. Дафнии оказались наиболее показательным объектом при оценках перемещения загрязняющих веществ в системе «вода-грунт».

2. Защитная эффективность грунтов от неорганических токсикантов для рачков *D. magna* по показателям выживаемости и плодовитости снижается в ряду песчанистый ил > детрит > илистый песок > песок, а от

органических токсикантов - в ряду илистый песок > песчанистый ил > детрит > песок.

3. Для ряски защитная эффективность от воздействия бихромата калия уменьшается в ряду от песчанистого ила к илистому песку, а от воздействия хлорида меди - в ряду от песчанистого ила к детриту.

4. Помимо свойств грунтов различие их защитной эффективности определяется свойствами загрязняющих веществ, вероятно, в частности - формой иона, в которой находится действующий компонент молекулы загрязнителя.

5. При оценках токсического эффекта на тест – объекты, наряду с традиционными показателями эффекта, может быть использован и показатель временной выживаемости («ПВ»), характеризующий суммарную жизнестойкость выборки и отражающий вероятность выживания членов популяции при конкретном экстремальном воздействии. В частности, этот показатель оказался информативным при оценках роли донных грунтов в изменении токсичности веществ при испытаниях на ракообразных *D. magna* и *G. lacustris*.

6. Активность накопления хрома, меди, дибутилфталата донными грунтами (скорость поглощения загрязняющего вещества в мкг/г·сут) снижается от детрита к песку.

7. В большинстве испытаний защитный эффект грунтов соответствует активности поглощения ими загрязняющих веществ. Такая взаимосвязь установлена для меди (в присутствии всех грунтов), для хрома (в присутствии песчанистого ила, песка и детрита), для дибутилфталата (в присутствии илистого песка).

Основные результаты исследования отражены в следующих печатных работах:

1. Филенко О.Ф., Медянкина М.В. Роль состава донного грунта в модификации токсичности загрязняющих веществ (бихромата калия и сульфата имазазила) // Тезисы докладов Международной конференции «Современные проблемы водной токсикологии», 20-24 сентября 2005 года, п. Борок Ярославской обл., с. 151-152.

2. Исакова Е.Ф., Медянкина М.В. Влияние донных отложений на токсичность хрома и меди в водной среде // Тезисы докладов Всероссийской конференции с участием стран ближнего зарубежья «Экология пресноводных экосистем и состояние здоровья населения», 25-28 апреля 2006 года, г. Оренбург, с. 14-15.

3. Филенко О.Ф., Медянкина М.В. Роль донных грунтов в модификации токсичности загрязняющих веществ (на примере бихромата калия и сульфата имазалила) // Токсикологический вестник. - № 4, - 2006, с. 7-11.

4. Филенко О.Ф., Медянкина М.В. Влияние донных грунтов на токсичность загрязняющих веществ // Вестник Московского Университета. Серия Биология. В печати.

5. Медянкина М.В. Филенко О.Ф., Широков Д.А. Влияние донных осадков на токсичность тяжелых металлов для дафний. 1. Хром // Экологические приборы и системы. - № 12, - 2006, с. 39-42.

6. Медянкина М.В. Филенко О.Ф., Широков Д.А. Влияние донных осадков на токсичность тяжелых металлов для дафний. 2. Медь // Экологические приборы и системы. Отправлено в печать.

Автор выражает глубокую признательность:

Сотруднику кафедры гидробиологии биологического факультета МГУ, к.б.н. Исаковой Е.Ф. за помощь в освоении методологии биотестирования;

Сотруднику кафедры эрозии почв факультета почвоведения МГУ Есафовой Е.Н. за поддержку и помощь в работе;

Зав. лабораторией эколого-токсикологических исследований ФГУП «ВНИРО», к.б.н. Соколовой С.А. за помощь в проведении определения тяжелых металлов в экспериментальных донных грунтах методом атомной адсорбции;

Доктору биологических наук, профессору кафедры органической химии химического факультета МГУ Лебедеву А.Т. за помощь в проведении определения дибутилфталата в донных грунтах методом количественного анализа по масс-хроматограмме.

Доктору медицинских наук, к.б.н. Гвозденко С.И. за организацию определения содержания тяжелых металлов в донных грунтах методом рентгенфлуоресцентного анализа.