

Янин Е.П. Эпифитовзвесь – индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами // Водные ресурсы, 1999, т. 26, № 6, с. 731–734.

Изучены геохимические особенности специфического компонента речной среды - эпифитовзвеси. Установлено, что в зонах техногенного воздействия в эпифитовзвеси активно концентрируются тяжелые металлы, уровни содержания которых намного выше, нежели в других компонентах водной среды. Показано, что эпифитовзвесь является эффективным и удобным с позиций отбора и дальнейших химико-аналитических исследований индикатором техногенного загрязнения речных систем. Предложено использовать ее в качестве монитора для контроля и оценки состояния рек.

Важнейшей информацией, используемой для оценки загрязнения речных систем тяжелыми металлами, являются данные об их распределении в воде, донных отложениях и гидробионтах, получение которых, как правило, сопряжено с организационными, техническими и химико-аналитическими трудностями. Химический состав воды, особенно в зонах загрязнения, отличается резкой пространственно-временной неоднородностью, что обуславливает необходимость организации детальных гидрохимических и химико-аналитических исследований. Опробование донных отложений часто представляет собой трудоемкий процесс и возможно не на всех участках русла рек. Концентрирование поллютантов в гидробионтах зависит от многих факторов и в каждом конкретном случае может проявляться по-разному. Возникает необходимость выбора такого компонента речной среды, изучение химического состава которого позволило бы достаточно быстро, эффективно и с минимальными затратами оценить уровень и масштабы техногенного загрязнения водотока. В качестве подобного монитора может быть использована речная эпифитовзвесь.

Эпифитовзвесь - термин, предлагаемый для обозначения взвеси, осажденной на макрофитах. К последним, как известно [2], принято относить высшие водные и прибрежно-водные растения, а также прикрепленные

низшие и плавающие водоросли. На стеблях и листьях макрофитов практически всегда наблюдается осаждение (адсорбция, прилипание) взвешенных в воде твердых частиц (речной взвеси), что особенно характерно для загрязненных вод, отличающихся повышенной мутностью. Отмеченное явление хорошо известно, но с указанных позиций практически не изучено.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Работы проводились на реках Инсар и Алатырь, испытывающих влияние г.Саранска (Республика Мордовия), в котором расположены крупные предприятия электроники, электротехники, приборостроения, машиностроения, черной металлургии и др. В пределах города в Инсар и его притоки ежегодно отводится около 50 млн. м³ сточных вод, из которых существенная часть сбрасывается без очистки или недостаточно очищенной. В руслах водотоков интенсивно развиты техногенные илы, представляющие собой новый тип современных аллювиальных отложений, формирующихся в зонах загрязнения [5]. Указанные отложения фиксируются в Алатыре, в который впадает Инсар, т.е. более чем на 80 км от города.

Для получения эпифитовзвеси срезанные под поверхностью воды экземпляры растений (без корневой части), представленные в данном случае горцем земноводным (*Polygonum amphibium* L.), помещались в полиэтиленовые пакеты. В полевой лаборатории от основного образца отделялись листья, которые высушивались на воздухе (вне прямого воздействия солнечных лучей). Затем их размещали на кальке и механическим воздействием отделяли находящуюся на них взвесь (часто было достаточно простого встряхивания растений); макроскопические частицы перифитона, присутствующие в эпифитовзвеси, удаляли

пластиковым пинцетом. Таким образом получали материал, морфологически близкий речной взвеси, который досушивали на воздухе, растирали в агатовой ступке (здесь и далее навески материала, предназначенные для определения ртути данной операции не подвергались) и помещали в пакеты из кальки. После отделения эпифитовзвеси образцы макрофитов тщательно промывались чистой речной водой, очищались от эпифитов и зоофауны, раскладывались на фильтровальной бумаге для предварительной обсушки, а затем досушивались на воздухе. Высушенные образцы макрофитов измельчали; из растертой в агатовой ступке пробы отбирали в пакет из кальки навеску для последующего анализа.

Отбор проб донных отложений (техногенных илов) осуществлялся с помощью бура ТБГ-1 в белые полотняные мешочки; пробы высушивались на воздухе, измельчались, просеивались через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм, растирались в агатовой ступке и помещались в бумажные пакеты. Пробы речной воды отбирались в белые полиэтиленовые канистры, доставлялись в полевую лабораторию, где фильтровались под вакуумом через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм для разделения взвешенных (взвесь на фильтре) и растворенных (фильтрат) форм химических элементов [4]. Фильтры со взвесью досушивались на воздухе и помещались в чашки Петри. При определении Hg в фильтрате использовали предварительное концентрирование ее на полимерном тиоэфире [1].

Для изучения форм нахождения кадмия в эпифитовзвеси применялась известная методика последовательной селективной обработки образцов серией вытяжек - сперва раствором ацетата натрия, забуференного уксусной кислотой до pH 4.2, затем обработка остатков образца 30%-ной H₂O₂ и последующая промывка кислым ацетатным раствором [3]. Предполагается, что в первом случае («подвижные формы») в раствор переходят карбонатные

и сульфатные соединения Cd, а также обменно-сорбированные формы и, по-видимому, его оксиды; во втором случае («условно подвижные формы») в раствор переходят преимущественно формы, связанные с органическим веществом отложений, и, вероятно, часть сульфидов. В так называемом остатке («прочносвязанные формы») присутствует Cd, связанный с сульфидами, гидроксидами Fe и Mn, решетками глинистых и обломочных минералов.

Содержания Hg во всех пробах исследовали методом беспламенной атомной абсорбции. В качестве восстановителя применялось двуххлористое олово. Никель, цинк, молибден, серебро, кадмий, свинец, медь, хром определяли методом атомной абсорбции; ванадий, вольфрам и олово в донных отложениях и в эпифитовзвеси - количественным спектральным методом. Концентрации химических элементов в эпифитовзвеси, илах и макрофитах даны на сухую массу. Для оценки интенсивности концентрирования химических элементов в компонентах речной среды использовался коэффициент концентрации (Kc), представляющий собой отношение реального (аномального, т. е. на участках рек ниже города) содержания поллютанта к его фоновому уровню (верховья реки Инсар). Химико-аналитические исследования всех образцов выполнялись в лабораториях ИМГРЭ и его экспедиций.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ распределения тяжелых металлов в изученных компонентах речной среды свидетельствует о том, что по интенсивности относительного концентрирования поллютантов (значениям Kc), отражающей степень техногенного загрязнения рек, эпифитовзвесь не уступает воде (раствору),

взвешенным в воде веществам (взвеси), макрофитам и донным отложениям (техногенным илам). Более того, в рассматриваемом случае информативность эпифитовзвеси (как индикатора загрязнения) оказалась намного выше.

Так, изучение особенностей концентрирования Hg в различных компонентах рек Инсар и Алатырь показало, что эпифитовзвесь отличается наиболее контрастным и устойчивым проявлением техногенных аномалий этого металла, фиксируемых на протяжении почти 160 км ниже города Саранска (табл. 1). Аномалии металла в других компонентах речной среды наблюдаются практически лишь в непосредственной близости от города. Если бы в данном случае было изучено распределение Hg только в водной массе и в макрофитах, то можно было бы констатировать относительно невысокий уровень загрязнения рек. Более информативны данные по техногенным илам. Однако, как известно, донные отложения суммируют эффект многолетнего воздействия техногенных источников, поэтому наблюдаемый уровень загрязнения илов во многом связан с предшествующей данному сезону деятельностью последних. Время существования эпифитовзвеси, особенно присутствующей на листьях растений, в большинстве случаев ограничено вегетационным периодом, т.е. повышенные содержания Hg в ней отражают современный (сезонный) уровень загрязнения водной массы рек. Таким образом, в эпифитовзвеси концентрируются поллютанты, мигрирующие в реке в течение сравнительно короткого отрезка времени, что имеет большую методическую ценность при подобных исследованиях. Естественно, что источниками поставки тяжелых металлов в водную толщу могут быть не только сточные воды и поверхностный сток, но и интенсивно загрязненные донные отложения (техногенные илы). Однако с рассматриваемых позиций это не имеет

принципиального значения, поскольку в данном случае важны именно факты загрязнения водной массы и миграции поллютантов в реке.

Таблица 1. Ртуть в различных компонентах речной среды (место отбора проб: I - устье ручья, дренирующего промышленную зону, II - р.Инсар, 1 км ниже ручья, III - р.Инсар, 50 км ниже ручья, IV - р.Алатырь, 160 км ниже ручья, V - местный фон (верховья р.Инсар)

Место отбора проб	Эпифитовзвесь		Макрофиты		Техногенные илы		Вода, взвешенные формы		Вода, растворенные формы	
	мг/кг	Кс	мг/кг	Кс	мг/кг	Кс	мкг/л	Кс	мкг/л	Кс
I	15	500	0,3	6	4,8	240	0,41	5	0,10	2
II	5	170	0,2	4	0,9	45	0,25	3	0,06	1,2
III	1	33	0,1	2	0,05	2,5	0,08	1	0,05	1
IV	0,15	5	0,05	1	0,03	1,5	0,08	1	0,05	1
V	0,03		0,05		0,02		0,08		0,05	

Сравнительный анализ интенсивности концентрирования тяжелых металлов в эпифитовзвеси и техногенных илах показал, что при сравнительно одинаковом качественном составе геохимических ассоциаций (т.е. комплекса поллютантов, участвующих в загрязнении рек), фиксируемых указанными компонентами речной среды, количественные соотношения относительных содержаний поллютантов в последних заметно различаются (табл. 2). Как правило, для эпифитовзвеси характерны более высокие значения Кс практически всех изученных химических элементов. При этом по мере удаления от города интенсивность накопления металлов в ней проявляется также более резко, чем, например, в илах. В этом плане показательны данные, относящиеся к отрезку реки Инсар, удаленному от города на 50 км. Рассматриваемый участок русла характеризуется быстрым течением и геоморфологическими условиями, мало благоприятными для аккумуляции наносов, т.е. значительная часть техногенного материала, прежде всего тонких частиц, обогащенных металлами, выносится за его пределы. Это, видимо, и нашло отражение в слабоконтрастных аномалиях

химических элементов, аккумулирующихся в донных отложениях. Эпифитовзвесь, наоборот, отличается повышенным концентрированием тяжелых металлов, что указывает на высокий современный уровень загрязнения водотока и активную миграцию их в русле реки. Даже в р.Алатырь интенсивность накопления химических элементов в эпифитовзвеси заметно выше, чем в донных отложениях.

Таблица 2. Интенсивность концентрирования тяжелых металлов в техногенных илах и эпифитовзвеси (место отбора проб - см. табл. 1; компонент: 1 - илы, 2 - эпифитовзвесь)

Место отбора проб	Компонент	Интервалы значений Кс				
		> 100	100-30	30-10	10-3	3-1,5
I	1	Cd-Hg-Mo	Zn	Sn-Cu-W	Ag-Ni-Pb-Cr	
	2	Hg	Cd-Mo	Pb	Ni-Zn-W-Ag-Sn	Cu-Ni
II	1	-	Cd-Hg-Sn	Cu-Mo	W-Ag-Zn-Ni	Cr-Pb
	2	Hg	-	Cd-Mo	Ni-Pb-W-Zn-Sn	Ag-Cu-Cr
III	1	-	-	Cd-Sn	Cu-Zn-Mo-Ag	Hg-Cr-Ni-Pb
	2	-	Mo	Sn-Cd-Ag-Zn	Ni-W-Cu-Cr	Pb-Hg
IV	1	-	-	-	Mo	Cu-Sn-Pb-Zn-Cr-Ag-Ni
	2	-	Sn-Cd-	Zn-Mo	Pb-W-Ni-Ag-Hg	Cu-Cr
V	1	-	-	-	Mo	Zn-Pb-Ni-Ag-Sn-Cu-V-Hg
	2	-	-	-	Hg-Mo-Zn-Mn	Ni-Co-Sn-Ag-Cd-W-Cr-Cu

Сравнение уровней относительного содержания металлов в макрофитах и эпифитовзвеси также свидетельствует о более контрастном накоплении поллютантов в последней, что, отчасти, может быть связано с вторичным влиянием илов (табл. 3).

Таблица 3. Коэффициенты концентрации тяжелых металлов в макрофитах (1) и в эпифитовзвеси (2) р.Инсар (место отбора проб: I - устье ручья, дренирующего промышленную зону, II - 1 км ниже ручья, III - 20 км ниже ручья, IV - 40 км ниже ручья, V - 50 км ниже ручья)

Место отбора проб	Ni		Zn		Mo		Ag		Cd		Pb	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
I	10	10	16	9	4	30	2	7	60	77	3,1	10
II	2,6	9,4	3	6	2	17	1,5	2	20	25	1,9	9
III	1,5	7,8	5	12	5	50	3	16	54	23	1,6	3
IV	2,2	5,4	5	4	2,5	12	2	8	11	20	1,2	3
V	2	5	1,5	21	1,2	12	1	4	8	38	1,1	8

Эпифитовзвесь, являясь своеобразным депонентом поллютантов, несомненно играет важную роль в поставке их в водные растения. В этой связи особый интерес представляет знание форм закрепления в ней металлов. Установлено, что в условиях загрязнения, например, Cd в составе эпифитовзвеси присутствует преимущественно в виде относительно подвижных соединений (табл. 4).

Таблица 4. Содержание и степень извлечения Cd ацетатно-буферной смесью (I) и перекисью водорода (II) из эпифитовзвеси р.Инсар (мг/кг - абсолютная концентрация; % - доля от валового содержания; место отбора проб: I - выше ручья, дренирующего промышленную зону, II - 0,5 км ниже ручья, III - 25 км ниже ручья, IV - 60 км ниже ручья)

Место отбора проб	I		II		Остаток	
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
I	0,8	40	0,2	10	1,0	50
II	21,5	67,2	9,4	29,3	1,1	3,5
III	6,0	50	2,5	20,8	3,5	29,2
IV	2,0	16,7	3,7	30,8	6,3	52,5

Характерно, что по мере удаления от города соотношение (баланс) важнейших форм нахождения его (даже при неизменности валового содержания) становится примерно таким же, как в условиях местного фона (верховья Инсара). Это свидетельствует об активной трансформации миграционных форм поллютанта, направленной, по-видимому, на достижение равновесного состояния, типичного для естественных условий.

После отмирания растений эпифитовзвесь служит вторичным источником загрязнения водной массы и участвует в формировании химического состава донных отложений.

ВЫВОДЫ

Макрофиты, многие из которых способны встречаться в биотопах на твердых субстратах, где движение воды препятствует усиленному накоплению донных отложений, служат своеобразными сорбентами речной взвеси и связанных с ней поллютантов. Эпифитовзвесь, активно концентрируя тяжелые металлы, является эффективным индикатором техногенного загрязнения речных систем. Это позволяет предложить ее в качестве монитора для контроля состояния рек, при проведении исследований по оценке и выявлению зон загрязнения водотоков, а также в качестве одного из компонентов опробования при площадном геохимическом картировании территорий. Особенно эффективно использование эпифитовзвеси для выявления протяженности зон загрязнения, оценки дальности влияния источников и установления комплекса загрязняющих водотоки веществ.

Для отбора эпифитовзвеси в принципе не имеет значение вид растения, поскольку она интенсивно осаждается на различных представителях макрофитов. Опыт свидетельствует, что наиболее эффективен отбор эпифитовзвеси, фиксируемой погруженными растениями или растениями с плавающими листьями. Тем не менее в конечном счете исследуется твердый материал (идентичный речной взвеси). Современные химико-аналитические методы позволяют достаточно надежно определять в подобных материалах широкий круг химических элементов и исследовать их формы нахождения.

Это, в свою очередь, дает возможность сравнивать между собой по интенсивности загрязнения не только различные участки одного и того же водотока, но и разные реки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаренко И.И., Кислова И.В., Кашина Л.И. и др. // Журнал аналитической химии. 1986. Т. 11. Вып. 8. С. 1385.
2. Реймерс Н.Ф. Основные биологические понятия и термины. М.: Просвещение, 1988. 319 с.
3. Сает Ю.Е., Несвижская Н.И. Изучение форм нахождения элементов во вторичных ореолах рассеяния. М.: ВИЭМС, 1974. 45 с.
4. Сает Ю.Е., Янин Е.П. Методические рекомендации по геохимической оценке состояния поверхностных вод. М.: ИМГРЭ, 1985. 48 с.
5. Янин Е.П. // Разведка и охрана недр. 1994. № 5. С. 35.