

ОБЩАЯ ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ РЕКИ КАЛЬМИУС В УСЛОВИЯХ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Н.Н. Радченко

Донецкий национальный технический университет
Кафедра Прикладной экологии и охраны окружающей среды
radchenko@pisem.net

Abstract

Radchenko N. A General estimation of the river Khalmius in conditions of pollution by heavy metals. Water potential of the river Khalmius is generally used for industrial needs. Accordingly, the ecological condition of the river has worsened sharply, and moreover, heavy metals are present, which influence on the water ecological system in a bad way. In particular, the influence of heavy metals becomes apparent in the oppression of photosynthesis, bioproductive processes, activity of enzymatic systems.

Исторически сложилось так, что Донецк является одним из мест, где сосредоточены различные отрасли промышленности (металлургическая, коксохимическая, угольная и другие), отсюда существенное последствие – ухудшение состояния окружающей среды. Водные ресурсы г. Донецка испытывают на себе влияние промышленного потенциала города. Это связано с тем, что предприятия в своей деятельности используют водные ресурсы, при этом в реку сбрасывают уже использованные, недостаточно очищенные сточные воды, которые и являются основными загрязнителями рек. В воде практически всех рек региона имеет место высокая концентрация солей, нитритов, азота аммонийного взвешенных и органических веществ.

В данной работе основное внимание будет направлено на изучение экологического состояния реки Кальмиус, в особенности, будет рассмотрена проблема содержания тяжелых металлов в реке и влияние данных элементов на водную экосистему.

Проблема изучения тяжелых металлов, как загрязнителей реки Кальмиус, является достаточно актуальной проблемой, это связано с тем, что тяжелые металлы обладают кумулятивностью и токсичностью, накапливаясь в окружающей среде, они

практически не исчезают. В водоеме они же сорбируются илом, донными отложениями, процесс очистки при этом длителен, что порой водоем не успевает от таких загрязнений очиститься.

С учетом сложившейся негативной ситуации, касающейся реки Кальмиус, в первую очередь необходимо тщательно провести оценку состояния реки, чтобы установить причину непосредственного поступления и накопления тяжелых металлов в реку, ведь оценив и спрогнозировав ситуацию можно установить контроль на ранних этапах поступления металлов в реку. Предлагаемые методы контроля, исследование изменение активности каталазы, позволит оценить воздействие поступающих металлов на водную растительность.

Достаточно много внимания уделяется проблеме загрязнения рек тяжелыми металлами, данный вопрос отражен и в литературе, где установлены последствия влияния тяжелых металлов на гидробионты, поэтому хотелось бы выяснить влияние металлов на растительность реки Кальмиус.

Целью работы является выявление основных источников загрязнения реки Кальмиус тяжелыми металлами. В виду токсичности тяжелых металлов установить влияние их на ферментную систему и на активность каталазы, с целью использования полученных результатов в экомониторинге.

Река Кальмиус берет свое начало в Ясиноватском районе, а впадает в Азовское море. Длина реки - 236 километров, площадь водосбора 507 километров квадратных. Средний уклон поверхности – 1%. Рельеф бассейна равнинный, умеренно пересеченный оврагами и балками. Густота овражно-балочной сети составляет 0,5-0,7 километров. Коэффициент густоты речной сети с учетом рек составляет - 0,11, а с учетом рек короче 10 километров – 0,11.

Скорость течения реки от 0,4 м/с до 1,54 м/с. Дно каменистое и глинистое, прикрытое слоем ила, глубина реки составляет от 2,5 до 5 метров.

Основным источником питания реки являются талые воды, дождевые и грунтовые воды имеют второстепенное значение. Ледостав реки устанавливается в первой декаде декабря. Наибольшая толщина льда 0,7 метров, средняя 0,2-0,3 метра. Во второй половине марта река полностью очищается ото льда.

В состав р. Кальмиус входят притоки и водохранилища (порядка 18). В Донецкой области выделяют: Верхне-Кальмиуское - это резервное питьевое; Нижне-Кальмиуское, расположено в городе Донецк. Оно предназначено для рыбалки и отдыха населения, Павловское, основное предназначение этого водохранилища - это

обеспечение технической водой промышленных предприятий города Мариуполя.

Расположение р. Кальмиус таково, что половина жителей Донецкой области проживает вблизи реки, а также в основном все крупные предприятия, расположенные возле р.Кальмиус, являются непосредственными источниками загрязнения, в особенности ТМ.

Основными источниками поступления ТМ в р.Кальмиус (в черте г. Донецка) являются:

- сточные воды, поступающие из ливнеотстойника ДМЗ;
- шахтные воды ш/у им. Горького и АП шахты им. А.Ф. Засядько;
- поверхностный сток с территории города;
- расположенные вблизи реки породные отвалы и свалки бытового мусора.

По данным лабораторных исследований проб воды проведенных управлением экологии и природных ресурсов, после сброса сточных вод пруда-осветлителя шахты им. А.Ф. Засядько, было установлено превышение содержания свинца, марганца, никеля. В сбросах ДМЗ ЭСПЦ за 2001 год установлено превышение содержания марганца (до сброса ЭСПЦ) и хрома (после сброса ЭСПЦ).

В результате проведенного анализа проб воды на содержание ТМ определено, что для Co, Si, Cd, Cr, Zn, Pb, Mn, Ni имеет место превышение ПДС. Для ДМЗ по марганцу в 1,7 раз - до ЭСПЦ и по хрому в 2 раза - после ЭСПЦ. В сбросах шахты им. А.Ф. Засядько имеется превышение по свинцу в 1,2 раза, марганцу в 2 раза. Ниже приведена динамика поступления ТМ в р. Кальмиус за последние 6 лет.

Таблица 1 Динамика поступления тяжелых металлов со сточными водами (т/год).

Год	Cr	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	Mn
1997	0.0998	0.065	0.011	0.529	3.314	1.306	2.010
1998	0,981	0,984	0,016	1,410	4,84	1,284	4,321
1999	0.150	1.073	0.017	4.161	5.652	1.050	5.938
2000	0.220	0.353	0.017	2.171	3.086	1.120	11.220
2001	0.672	0.687	0.075	1.861	7.438	1.376	10.500
2002	1,6	0,19	0,040	3,34	6,18	1,3	9,86

Как видно из табл. 1, содержание ТМ в реке увеличивается, для некоторых из них это увеличение существенное (Cr, Cu, Zn, Mn). Для остальных величина содержания колеблется по годам. Уменьшение содержания некоторых ТМ можно

объяснить их выпадением в донные осадки и биоаккумуляцией.

В настоящее время можно количественно оценить поступление ТМ со сточными водами предприятий, в то же время как поверхностный ливнесток с территории города является существенным, но не поддается учету.

Поверхностный сток включает в себя дождевые, снеговые и поливомоечные сточные воды. Он бывает организованным и неорганизованным. Неорганизованный поверхностный сток стекает в водный объект по рельефу местности. Основными источниками загрязнения поверхностного стока на городских территориях являются:

- мусор с поверхности покрытий;
- продукты разрушения дорожных покрытий;
- продукты эрозии грунтовых поверхностей;
- выбросы веществ в атмосферу промышленными предприятиями, автотранспортом;
- проливы нефтепродуктов;
- площадки для сброса бытового мусора.

Оценку выноса веществ с поверхностным стоком производят на основе ориентировочных данных о составе и количестве поверхностного стока.

ТМ оказывают существенное воздействие на микроорганизмы. В результате исследований была установлена связь между содержанием ТМ и ростом биомассы фитопланктона. При увеличении содержания Cu и Zn в водоеме количество биомассы снижается. Например, при концентрации Си 5 мг/л количество биомассы составляет 4 г/м³, а при увеличении концентрации металла в 20 раз - 2 г/м³ таким образом, увеличение содержания Си в 20 раз вызывает снижение количества биомассы в 2 раза.

Установлена также зависимость между токсичностью тяжелых металлов, рН, температурой и жесткостью воды. Например, при изменении рН в пределах 6..8 происходит образование практически нерастворимых комплексов Zn с фульвокислотами, что приводит к его накоплению в донных отложениях. С повышением температуры воды токсичность растворенной меди возрастает, что, возможно, прежде всего, связано с активизацией биологических процессов в экосистемах.

Таким образом, поступление ТМ в р.Кальмиус оказывает негативное воздействие на водные экосистемы. Следовательно, необходимо тщательно контролировать их поступление в реку с ливнестоком и со сточными водами от промышленных предприятий.

Так как ТМ обладают токсичностью для живых организмов. При этом необходимо конкретизировать взаимосвязи между загрязненностью реки ТМ и воздействием данных элементов на живые организмы. Целью решения этой задачи требуется определить влияние тяжелых металлов на фотосинтез, активность каталазы и биопродуктивность водорослей.

В зависимости от биомассы, заключенной в единицы объема водяного столба (удельной массы), концентрация металлов в этой биомассе и в воде, в которой она находится, будет меняться. Эксперимент проводился в 500-миллиметровой колбе. Водоросли, после культивирования помещали в экспериментальные среды, содержащие Cd, где выдерживали 24 часа, при этом концентрация Cd=100мг/л, что меньше ПДК (предельно допустимая концентрация). Как показали эксперименты на содержания Cd в водорослях влияет рН. Проведенные статистические расчеты показали, что поглощение Cd при рН=7,5 биомасса водорослей составляет 37,1мг/г сухого вещества, при рН=8,5 биомасса составила 47,3 мг/г. Также следует отметить, что процесс аккумуляции Cd водорослями фактически не связан с метаболическими процессами, а определяется в основном, процессами физико-химической сорбции на поверхности клеток. Прямым подтверждением этого заключения служат данные, свидетельствующие о том, что, при добавлении металлических ингибиторов в среду, характер аккумуляции металлов водорослями не изменяется, а промывка водорослей в растворе ЭДТА ведет к уменьшению уровней содержания металлов в водорослях.

Токсичность ТМ в значительной степени может зависит от физико-химических факторов, таких как температура, рН, жесткость воды, содержание органических веществ, а гидробионты в свою очередь проявляют чувствительность к накоплению ТМ в реке. Данное состояние гидробионтов зависит от их способности синтезировать в клетках металлотеонины - белки, содержащие много сульфгидрильных групп, что обуславливает их активность в связании ионов металлов. Обзор литературы по данному вопросу показал, что наиболее важный механизм токсического действия ТМ на живые организмы заключается в подавлении активности многих ферментных систем. Это обусловлено способностью ТМ вступать в химическое взаимодействие с сульфгидрильными (-SH) группами протеинов живых организмов, в первую очередь ферментных, а также других белковых структур. Изменение их конформационного состояния приводит к блокированию течения ряда биохимических процессов. Особое значение имеет влияние ТМ на различные сообщества фитопланктона, представляющие собой начальное звено пищевых цепей, так как они являются

первичными продуцентами органического вещества в водной экосистеме. Согласно литературным данным ТМ оказывают существенное влияние на процесс фотосинтеза у водорослей, а также соответственно на количество выделенного ими кислорода. Количество растворенного кислорода в воде является жизненно важным параметром водных экосистем, влияющих на процессы самоочищения. В качестве тест реакции на воздействие ТМ служила фотосинтетическая активность водорослей, о которой судили по количеству растворенного кислорода в среде, определяемого с помощью портативного термооксиметра. В качестве комплексообразующих веществ были испытаны следующие соединения: ЭДТА, тиосульфат натрия. Время экспозиции водорослей в растворах составило 24 часа, а время контакта комплексонов с растворами ТМ - 30 минут. Известно, что токсичность ТМ уменьшается в присутствии хелатообразователей - веществ, образующих с ними прочные неионизирующие водорастворимые комплексы. В результате исследований было установлено, что эффективность защитного действия комплексонов значительно варьируется в зависимости от вида металла. Сравнение результатов, полученных на зеленых и синезеленых водорослей показало, что чувствительность последних для наиболее токсичных металлов значительно превосходит таковую у зеленых водорослей. Это дает основание предполагать, что избирательность воздействия ТМ на различные виды водорослей природного фитопланктона может повлечь возникновение различных сукцессий планктонных сообществ с далеко идущими экологическими последствиями для водной экосистемы.

Нарушение функционирования водной экосистемы может наблюдаться при концентрации ТМ до 0,1-0,01 мг/л, что вызывает деструктивные изменения у водорослей: угнетение фотосинтеза, образование в клетках организма избытка перекиси водорода, приводящего к изменению проницаемости биомембран, что может вызвать гибель гидробионтов.

Объектом нашего исследования является активность фермента каталазы, типичной для реки Кальмиус водоросли. Фермент каталаза осуществляя согласованный механизм детоксикации на клеточном уровне, разрушает в организмах избыточное количество перекиси водорода.

В этом процессе осуществляется его важная защитная функция для живых организмов. Фермент каталаза относится к гемопротеиновым ферментам. Его молярная масса 240000, состоит из четырех остатков гема, не взаимодействующего друг с другом. Степень окисления железа в каталазе - "3+". В металлопротеине железо образует

прочный комплекс с гидропиританионом (ООН-).

Объективно имеющее место наличие высоких концентраций ТМ в воде реки Кальмиус, возможно приводит к образованию комплексных соединений атомов ТМ с активным центром оксидаз, в результате чего происходит изменение активности ферментов. Таким образом, изменение активности каталазы у водорослей может быть информативной тест реакцией на увеличение концентрации ТМ в водоеме. Методика определения активности каталазы заключалась в выделении из водорослей фермента каталазы методом экстракции и непосредственном определении активности фермента каталазы. Для сравнительной оценки активности каталазы нами были выбраны два тест-объекта это типичная для реки Кальмиус водоросль, и аквариумная растительность - аладея.

Из 0,5 г гомогенизированных водорослей была приготовлена водная вытяжка объемом 100 мл. Время инкубации - 5 минут. Активность каталазы определялась объемным методом путем титрования избытка перманганатом калия.

Активность фермента водоросли оценивали в микромолях/мин·г.

Проведенные исследования показали, что имеются существенные отличия в активности фермента каталазы водорослей р.Кальмиус и аквариумных, что может быть объяснено влиянием тяжелых металлов.

Итак, оценка загрязнения реки Кальмиус тяжелыми металлами является достаточно актуальной проблемой. Это связано с тем, что такие предприятия как ДМЗ, шахта им. Горького шахта им. А.Ф. Засядько, сбрасывают сточные воды в реку, в состав которых входят ТМ, которые в свою очередь негативно отражаются на состоянии живых организмов. Представленные методы исследования (изменение биопродуктивности, фотосинтеза, ферментативной активности) имеют важное значение, так как именно они отражают изменение состояния живых организмов в результате воздействия ТМ. В частности такой метод как изменение активности каталазы помог обоснованно оценить состояние водной растительности реки Кальмиус и предположить, что дальнейшее поступление и накопление ТМ вызовет серьезные изменения водной экосистемы реки. Чтобы это исключить, необходимо, прежде всего, вести первичный учет содержания ТМ в сточных водах перед сбросом в реку и предпринимать дополнительные меры (способы очистки) по уменьшению содержания ТМ в сточных водах.

Литература

1. *Геохимия окружающей среды* / под ред. Ю.Е. Сагг. - М.: Недра, 1990 с.158-159).
2. Зайцева И.И.: “Экспериментальное изучение влияния тяжелых металлов на планктонные водоросли”. // Ботанический журнал. -1999, №8 с.33-39.
3. Кретович В.Л. “Биохимия растений”. - Москва: Высшая школа, 1986г. (с.68).
4. Никоноров А.М, Жулидов А.В.: ”Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах”. - Ленинград: Изд-во Гидрометиздат, 1991 с.132-134.
5. Самуилов В.Д.: “Перекись водорода ингибирует рост цианобактерий”. // Биохимия. - 1999-64, №1 с.60.