

Пресноводный планктон как сорбент: различия в сорбционных свойствах живого и мертвого планктона

© Е. В. Поляков*^а, М. Я. Чеботина^б, В. П. Гусева^б, Н. А. Хлебников^{а,в}, И. В. Волков^а

^а Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91;

* e-mail: Polyakov@ihim.uran.ru

^б Институт экологии растений и животных УрО РАН, 620144, Екатеринбург, ул. 8-го Марта, д. 202

^в Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Получено 27.07.2015

УДК 577.475:661.183

Дана экспериментальная оценка коэффициентов распределения ряда химических элементов между живым и мертвым планктоном и водной средой. Изотермы сорбции макро- (Mg, Ca) и микроэлементов (Sr, Ba, Mn, Fe, PЗМ, Th, U) на планктоне как биосорбенте в условиях превышения уровня природного фона в воде подчиняются уравнению Ленгмюра. Параметры уравнения статистически значимо различаются у проб живого и мертвого планктона. По уровню сорбционного сродства ($\lg K_d$ [мл/г] ~3–5) пресноводный планктон можно считать эффективным биосорбентом. Методом электронной микроскопии с локальным многоэлементным анализом выявлено аномально высокое содержание марганца в форме адсорбционного коллоида у представителя планктонной водоросли *Trachelomonas acanthostoma* var. *acanthostoma* в отдельных пробах воды, отобранных из водоема-охладителя Белоярской АЭС.

Ключевые слова: планктон, сорбция, водоем-охладитель Белоярской АЭС.

Эксплуатация атомных электростанций и других предприятий ядерно-топливного цикла требует постоянного совершенствования технологий защиты окружающей среды в связи с использованием в производственных целях воды водоемов-охладителей и неизбежной генерацией жидких радиоактивных отходов [1]. В зоне воздействия таких предприятий водные резервуары подвергаются воздействию различных антропогенных загрязнителей за счет поступления в воду химических веществ, в том числе тяжелых металлов и низкоактивных растворов, которые в силу особенностей водных экосистем поглощаются гидробионтами и донными отложениями, в результате чего содержание их в воде заметно снижается [2–5]. Возможности использования гидробионтов, в частности зоо- и фитопланктона, как сорбентов биологической природы (биосорбентов) для противодействия загрязнению окружающей среды техногенными загрязнителями, включая радионуклиды, еще не осознаны в полной мере. Гидробионты являются в настоящее время практически единственным масштабным средством удаления техногенных радионуклидов из природной водной среды, не требующим создания самостоятельного производственного цикла и не причиняющим вреда экосистеме. Так, на примере Белоярского водохранилища показано, что коэффициенты накопления радионуклидов у планктона на порядки величин выше по сравнению с другими гидробионтами, поэтому можно считать, что он обеспечивает наиболее полное связывание и извлечение из воды радиоактивных элементов [2]. Масштабы сорбционных процессов с участием гидробионтов показывают необходимость более детального исследования свойств пресноводного планктона как биосорбента коллективного действия, способно-

го противодействовать аварийным выбросам, что составляет актуальную физико-химическую и радио-химическую проблему.

Главной количественной характеристикой биосорбента является коэффициент распределения (K_d) [6] или накопления (КН) [7]. K_d может служить для объективного сравнения сорбционных свойств планктона на основе формализма теории адсорбции, что показано на примере сорбционного поведения ионов Pb(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II) и Zn(II) [8–16]. Планктон как биосорбент в отличие от искусственных сорбционных материалов может проявлять свою сорбционную активность как индивидуально, так и совместно с неорганическими коллоидами [17]. Сорбционная избирательность планктона является одной из причин нарушения радиоактивного равновесия ^{234}U – ^{238}U и ^{230}Th – ^{234}Th в воде пресноводных водоемов [18, 19]. Это делает планктон перспективным биосорбентом и радиоактивных, и стабильных изотопов элементов в водных экосистемах [3].

Судьба отмирающего планктона в воде, связанная с переносом значительной части сорбированных им химических элементов в донные осадки, до сих пор однозначно не установлена. В частности, неясно, можно ли считать высокие уровни накопления элементов планктоном гарантией самоочищения воды в связи с переходом элементов в грунт с отмершим планктоном [2, 3, 20]. Для правильной оценки потоков элементов, включая радионуклиды, в системе вода–биота–донные отложения необходимо знать степень различия в сорбционном поведении биосорбента в виде живого и мертвого планктона по отношению к основной массе химических элементов в пресноводных водоемах. Методическая сложность ответа на этот вопрос состоит в необходимости оце-

нивать небольшие изменения концентраций элементов, составляющих их природный фон в воде, на фоне привнесения тех же элементов при естественном отмирании биосорбента. Актуальность экспериментального решения этого вопроса вызвана значительной ролью планктона как биосорбента в усвоении и передаче по пищевым цепочкам водоема накопленных всей биомассой планктона химических элементов с учетом его постоянного отмирания, необходимостью иметь количественные данные об этом процессе в пресноводных экосистемах [2, 4].

Целью данного исследования являлась экспериментальная оценка сорбции некоторых макро- (Mg, Ca) и микроэлементов (Sr, Ba, Mn, Fe, PЗЭ, Th, U) живым и мертвым планктоном при разных концентрациях этих элементов в водной среде. Эксперименты проводили в натуральных термостатированных условиях в летний период времени с применением воды и естественного планктона, отобранных из водоема-охладителя Белоярской АЭС.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования служили вода и планктон Белоярского водохранилища – искусственного пресноводного водоема на Среднем Урале [2]. Водоем образован в 1959–1963 гг. путем зарегулирования русла р. Пышмы и служит водоемом-охладителем Белоярской АЭС.

В экспериментах по сорбции элементов биотой в природной воде авторы исходили из необходимости приблизить искусственно создаваемые условия сорбции к природным условиям в отношении уровня концентрации отдельных добавляемых элементов и их соотношения в природной воде. Для этого пробы воды фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» и разливали по сосудам, в каждый из которых вносили исследуемые элементы в виде аликвоты раствора, полученного после растворения навески 0.05 г монацита (фосфат церия-лантана, содержащий в качестве примесей химические элементы группы церия, а также уран и торий [21]). Навеску монацита предварительно растворяли в серной кислоте, отгоняли кислоту и растворяли остаток солей PЗЭ в пробе воды [14]. В исследуемых растворах создавали соотношение химических элементов, подобное их соотношению в природной воде (рис. 1). Это позволило, используя аликвоты раствора, полученного из навески монацита, в эксперименте создать возрастающее от пробы к пробе соотношение исследуемых элементов, качественно подобное их природному соотношению в воде Белоярского водохранилища. Введение микроэлементов одной аликвотой позволяло, меняя ее объем, увеличивать концентрацию всех ис-

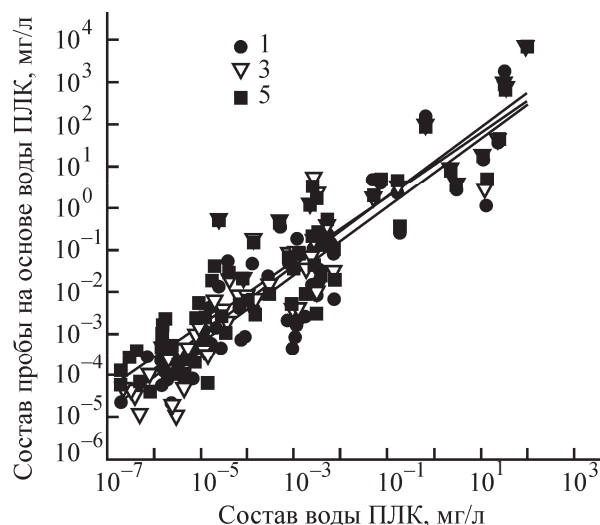


Рис. 1. Соотношение концентрации микроэлементов в воде промливневого канала Белоярского водохранилища (ПЛК) и в пробах № 1, 3, 5 после введения в природную воду аликвот многоэлементных растворов объемом 1, 3 и 5 мл соответственно, приготовленных из монацита. Показаны линии билогарифмической регрессии состава природной воды в сравнении с искусственно приготовленной водой после введения аликвот возрастающего объема. Точки – номера проб воды.

кусственно добавляемых макро- и микроэлементов (Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, PЗЭ, U, Th) до уровня, в 10–60 раз превышающего природный фон этих элементов в водохранилище. Это снижало суммарные погрешности экспериментов, включая неизбежный сдвиг pH. Согласно термодинамической оценке химического состава ионов элементов, вносимых в воду Белоярского водохранилища (программа HSC Chemistry, Module v.8.1), и полученным нами ранее данным, основными формами состояния Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) являются простые аква-ионы; Mn(II), Fe(II), La(III), Pr(III), Th(IV) представлены гидроксиокомплексами, а U(IV) – преимущественно карбонатными комплексами [22, 23]. Эти ионно-молекулярные частицы будут взаимодействовать с планктоном при pH эксперимента. Наряду с ионными частицами для микроколичеств Th(IV) и U(VI) характерно образование коллоидов сорбционного типа, которые имеют размеры >0.1 мкм и не участвуют в сорбционном процессе [24].

Планктон для опыта отбирали в акватории водоема, примыкающей к атомной станции (район промливневого канала, ПЛК) из слоя воды 0–1 м от поверхности с помощью сачков, изготовленных из мельничного газа с размером ячеек 0.064 мм. После сцеживания воды часть сырой массы планктона помещали в приготовленные ранее сосуды с растворами исследуемых элементов. Другую часть планктона на 2 мин помещали в СВЧ-печь при мощности 600 Вт и температуре 95°C, после чего соответствующую навеску убитого таким спосо-

Результаты определения параметров изотермы Ленгмюра по данным сорбции химических элементов пробами живого (v) и мертвого (m) планктона. Критерий Стьюдента $t(k = 12, \alpha = 0.05) = 3.055$ [26]; k – число степеней свободы, α – уровень значимости; $T(k)$ – статистический критерий сходства по выражению (1); SE – стандартная погрешность K_d

Элемент	$T(k = 12)$	$K_d(v)$, мл/г	$E(v)$, ммоль/г	$K_d(m)$, мл/г	$E(m)$, ммоль/г	SE(K_d)	
						(v)	(m)
Mg	16	852	0.2	6667	0.1	1.4	357
Ca	781	1655	33.2	956	33.4	0.7	0.5
Sr	642	1069	$1.5 \cdot 10^{-3}$	653	$1.43 \cdot 10^{-3}$	0.6	0.1
Ba	56381	36295	$5.0 \cdot 10^{-4}$	3418	$6.40 \cdot 10^{-4}$	0.5	0.3
Mn	0.1	$4.5 \cdot 10^6$	0.1	1624	0.1	$5.2 \cdot 10^7$	4600
Fe	2.6	8191	0.1	471	$1.5 \cdot 10^3$	2900	152
Pr	1227	29898	$6.1 \cdot 10^{-5}$	448	$4.50 \cdot 10^{-5}$	24	0.1
Th	979	36425	$2.41 \cdot 10^{-4}$	2377	$5.6 \cdot 10^{-5}$	34	2.6
U	546	1156	37.5	679	$4.4 \cdot 10^{-5}$	0.9	0.1

бом планктона использовали в аналогичном варианте опыта. Значения pH в экспериментальных растворах составляли 7.2–8.3.

После окончания экспериментов планктон отделяли от воды путем фильтрования через мембранный фильтр с размером пор 1 мкм [25], высушивали. Пробы растворяли в смеси азотной, соляной и фтороводородной кислот в соотношении 2 : 1 : 1 и выдерживали в автоклаве 15–30 мин при 150–160°C с последующим прокаливанием в течение 2 ч в муфельной печи при 450°C.

Количественное определение элементов производили на квадрупольном масс-спектрометре Perkin–Elmer SCIEX (США–Канада) с использованием калибровочного стандартного раствора с требуемым диапазоном концентраций исследуемых элементов. Относительная стандартная погрешность определений не превышала 10–20%.

Для сравнительной оценки накопления химических элементов живым и мертвым планктоном использовали коэффициенты распределения (K_d , мл/г) и сорбционную емкость (E , ммоль/г), которые рассчитывали на воздушно-сухую массу планктона по данным анализа изотерм сорбции. По результатам экспериментов с переменной концентрацией химических элементов в пробах воды строили изотермы сорбции и находили параметры сорбционной модели Ленгмюра (см. таблицу). Морфологический анализ образцов планктона проводили методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEOL JSM 6390 LA с приставкой локального энергодисперсионного элементного анализа JEOL EX-23010 BU. В качестве подложек для образцов применяли нанокompозитные трековые мембраны с размером пор 0.5 мкм.

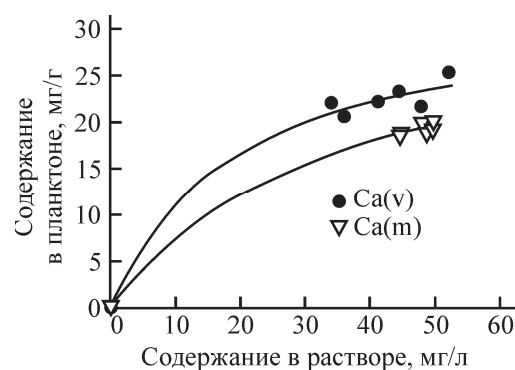


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Ca(II), введенных в природную воду, пробами живого (v) и мертвого (m) планктона. Температура 24°C; то же на рис. 3–5. Линии – результат аппроксимации экспериментальных данных по уравнению Ленгмюра; то же на рис. 3–5. Здесь и на рис. 3–5 приведены значения концентрации элемента в воде после отделения планктона и в клетках планктона при времени контакта вода–планктон 4.5 ч.

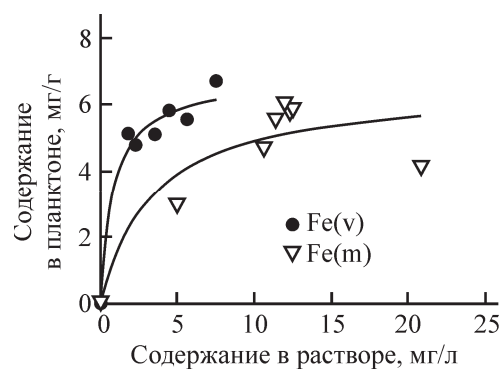


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов Fe(II), введенных в природную воду, пробами живого (v) и мертвого (m) планктона.

Результаты и обсуждение

На рис. 2–5 приведены изотермы сорбции химических элементов образцами живого и мертвого планктона по окончании экспериментов. Анализ параметров сорбции по модели Ленгмюра позволил получить набор физико-химических характеристик, отражающих сорбционные свойства живого и мертвого планктона в условиях, близких к натурным (K_d , E), установить качественные и количественные различия в сорбционной активности живого и мертвого планктона. Из рис. 6 видно, что большинство рассмотренных химических элементов в целом накапливается живым планктоном с более высокими коэффициентами распределения, чем мертвым. Исключение составляют катионы Mg(II), для которого наблюдается обратная картина.

В таблице приведены показатели сорбционной емкости (E , ммоль/г) для образцов планктона, рассчитанные по результатам эксперимента. Эти данные также свидетельствуют о том, что живой планктон в отношении изученных химических элементов (за исключением ионов Mg) имеет более высокую сорбционную емкость, чем мертвый.

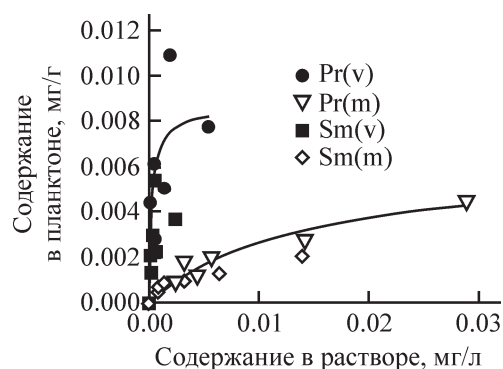


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов Pr(III) и Sm(III), введенных в природную воду, пробами живого (v) и мертвого (m) планктона.

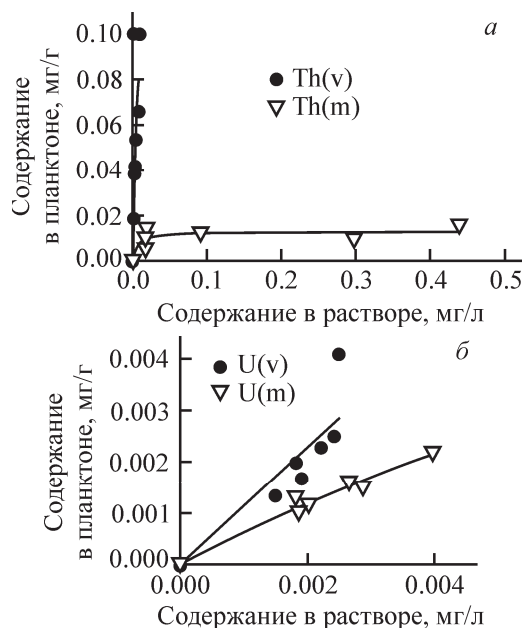


Рис. 5. Изотермы сорбции Th(IV) (a) и U(VI) (б) пробами живого (v) и мертвого (m) планктона.

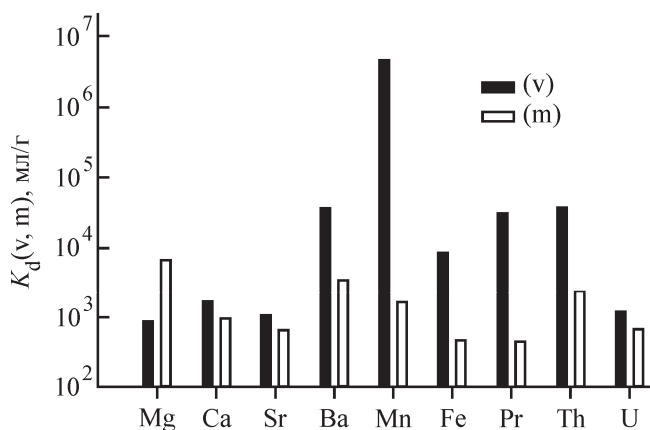


Рис. 6. Сравнение значений K_d элементов для образцов живого (v) и мертвого (m) планктона, полученных из оценки параметров сорбции по уравнению Ленгмюра.

Важнейшим в физико-химическом отношении являлся вопрос о статистически значимой разнице в сорбционном средстве живого и мертвого планктона по отношению к рассмотренным химическим эле-

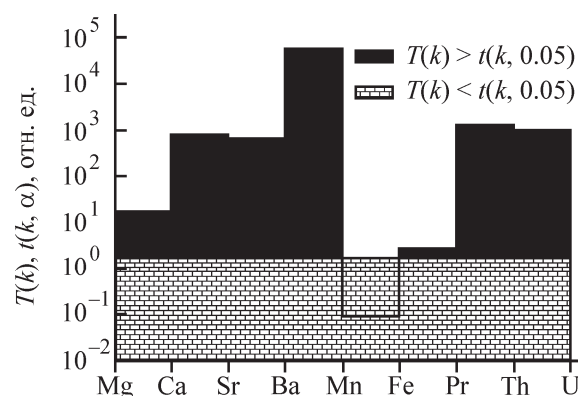


Рис. 7. Результаты проверки гипотезы $H(0)$ о равенстве коэффициентов распределения элементов для клеток живого (v) и мертвого (m) планктона, найденных по модели сорбции Ленгмюра. $T(k)$ – критерий сходства коэффициентов распределения для живого и мертвого планктона при числе степеней свободы k (1).

ментами. При его решении мы использовали метод проверки простой статистической гипотезы $H(0)$ о равенстве выборочных средних значений $K_d(v)$ и $K_d(m)$ (данные для живого и мертвого планктона соответственно) для отдельных химических элементов на основе $T(k)$ -критерия Стьюдента. Согласно работе [26], гипотеза $H(0)$ формулируется так: для выбранного сорбируемого планктоном элемента справедливо статистическое равенство коэффициентов распределения для живого и мертвого планктона, $K_d(v) = K_d(m)$. Гипотеза $H(0)$ проверяется путем сравнения величины критерия $T(k)$ сходства коэффициентов распределения для живого и мертвого планктона (1) при статистическом числе степеней свободы k

$$T(k) = |K_d(v) - K_d(m)| / \{ (SE)^2[K_d(v)] + (SE)^2[K_d(m)] \}^{-1/2} \quad (1)$$

с табулированным значением критерия Стьюдента $t(k, \alpha)$ для уровня значимости $\alpha = 0.05$. В случае, если

$$T(k, \alpha) > t(k, \alpha), \quad (2)$$

гипотеза $H(0)$ отвергается, в противном случае она принимается для выбранного уровня значимости α . В уравнениях (1) и (2) $k = 14 - 2 = 12$ для условий экспериментов, $(SE)^2[K_d(v, m)]$ – квадрат стандартной погрешности оценки коэффициентов распределения микроэлемента для проб живого и мертвого планктона, найденных из оценки параметров изотерм Ленгмюра методом наименьших квадратов (см. таблицу).

Из рис. 7 видно, что вычисленные значения критерия $T(k)$ для большинства химических элементов существенно превышают значение критерия Стьюдента. Последнее говорит о статистически значимом различии коэффициентов распределения элементов в сравниваемых группах живого и мертвого планктона. Исключение составляет распределение марган-

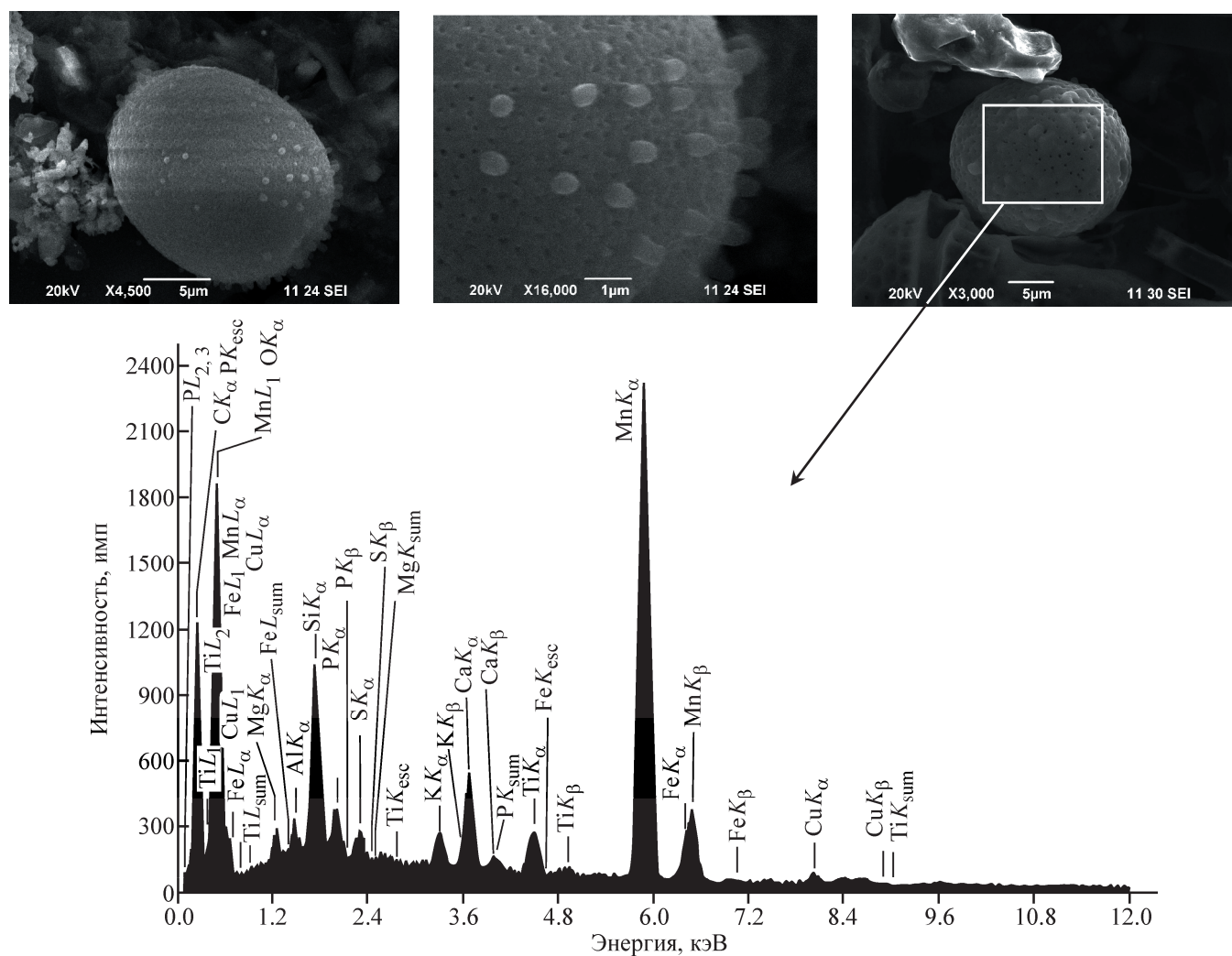


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение образца клеток планктона при различном увеличении; внизу – спектр рентгеновской флуоресценции клетки планктона, отмеченной прямоугольником.

ца, для которого эти различия, согласно нашей оценке, несущественны.

В процессе прямых микроскопических исследований проб планктона с использованием локального рентгенофлуоресцентного анализа авторам удалось из совокупности клеток планктона выделить те, которые характеризуются особо высоким содержанием марганца. После экспозиции под электронным пучком микроскопа с энергией 2–3 эВ в высоком вакууме обнаружено, что они состоят преимущественно из трех элементов – кислорода, марганца и углерода (рис. 8). Их химический состав близок к формуле $MnO_2 \cdot C$, а их морфология полностью повторяет морфологию клеток планктона вида *Trachelomonas acanthostoma* var. *acanthostoma* Stokes (sensu Swir. et Defl.) [27]. Обнаруженные клетки планктона насыщены ионами или покрыты тонким слоем соединений марганца. Очевидно, микроводоросль *T. acanthostoma* var. *acanthostoma* является специфическим накопителем марганца [28]. Однако, в связи с тем что биомасса этой микроводоросли на момент ис-

следований составляла всего ~0.15% от биомассы общего планктона, ее вклад в суммарную накопительную способность планктона по марганцу несуществен.

Таким образом, в работе получена экспериментальная оценка коэффициентов распределения ряда химических элементов для живого и мертвого планктона ПЛК Белоярского водохранилища. Для планктона как биосорбента показано, что изотермы сорбции макро- (Mg, Ca) и микроэлементов (Sr, Ba, Mn, Fe, PЗЭ, Th, U) подчиняются уравнению Ленгмюра, а коэффициенты распределения изученных элементов, кроме Mn, статистически значимо различаются у проб живого и мертвого планктона. Последний вывод согласуется с результатами ранее проведенных исследований [29, 30]. По уровню сорбционного средства ($\lg K_d$ [мл/г] ~3–5) пресноводный планктон является эффективным биосорбентом. Поэтому перспективно его использование не только для биогеохимической индикации загрязнения природных водоемов, но и как естественного биосор-

бента для применения в условиях чрезвычайных ситуаций. С этой точки зрения установленное в данной работе различие в значениях K_d для живого и мертвого планктона показывает, что технология очистки загрязненной воды при помощи этого биосорбента должна учитывать время жизни планктона в процессе концентрирования и скорость его возобновления, без чего очистка становится менее эффективной. Впервые методом электронной микроскопии с локальным многоэлементным анализом выявлено аномально высокое содержание марганца у представителя пресноводного планктона *T. acanthostoma var. acanthostoma* водоема-охладителя Белоярской АЭС.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта Урал_13-03-96061) и проекта УрО РАН № 15-6-3-2.

Список литературы

- [1] Слюнчев О. М., Козлов П. В., Ровный С. И. и др. // Вопр. радиац. безопасности. 2007. N 3. С. 36–49.
- [2] Трапезников А. В., Чеботина М. Я., Трапезникова В. Н. и др. Влияние АЭС на радиозоологическое состояние водоема-охладителя. Екатеринбург: АкадемНаука, 2008. 400 с.
- [3] Куликов Н. В., Чеботина М. Я. Радиозоология пресноводных биосистем. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. 128 с.
- [4] Вернадский В. И. Проблемы биогеохимии. М.: Наука, 1980. 320 с.
- [5] Егоров Ю. А. // Экологическая экспертиза. М.: ВИНТИ, 2007. Вып. 2. С. 8–50.
- [6] Старик И. Е. Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969. 647 с.
- [7] Тимофеев-Ресовский Н. В. // Сб. работ Лаборатории биофизики (IV). Свердловск: УФАН СССР, 1962. Вып. 22. С. 7–29.
- [8] Адамсон А. Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. И. Г. Абидора. М.: Мир, 1979. 568 с.
- [9] Prasher S. O., Beaugeard M., Hawari J. et al. // Environ. Technol. 2004. Vol. 25. P. 1097–1106.
- [10] Gin Karina Yew-hoong, Tang Ying-Zhong, Aziz M. A. // Water Res. 2002. Vol. 36, N 5. P. 1313–1323.
- [11] Parker J. I., Stanlaw K. A., Marshall J. S., Kennedy C. W. // J. Great Lakes Res. 1982. Vol. 8, N 3. P. 520–531.
- [12] Marshall J. S., Mellinger D. L., Parker J. I. // J. Great Lakes Res. 1981. Vol. 7, N 3. P. 215–223.
- [13] Tien Chien-Jung // Water Res. 2004. Vol. 38, N 7. P. 1779–1790.
- [14] Поляков Е. В., Чеботина М. Я., Хлебников Н. А. и др. // Экология. 2012. N 5. С. 353–360.
- [15] Chebotina M. Ya., Guseva V. P., Polyakov E. V. // Zooplankton: Species Diversity, Distribution and Seasonal Dynamic / Ed. G. Kehayias. New York: Nova Science, 2014. P. 127–148.
- [16] Reuther R. // Sci. Total Environ. 1992. Vol. 115. P. 219–237.
- [17] Twiss M. R., Campbell P. G. C. // J. Great Lakes Res. 1998. Vol. 24, N 4. P. 776–790.
- [18] Pampura V. D., Sandimirov I. V., Lomonosov I. S. et al. // Geochem. Int. 1995. N 12. P. 1800–1812.
- [19] Edgington D. N., Wahlgren M. A., Marshall J. S. // Environmental Toxicity of Aquatic Radionuclides: Models and Mechanics / Eds M. W. Miller, J. N. Stannard. Ann Arbor, 1976. P. 45–79.
- [20] Чеботина М. Я., Гусева В. П., Поляков Е. В. // Уральский геофиз. вестн. 2013. N 2 (22). С. 59–71.
- [21] Поляков Е. В., Ильвес Г. Н., Суриков В. Т. // Радиохимия. 2003. Т. 45, N 5. С. 456–460.
- [22] Поляков Е. В., Суриков В. Т., Москова Н. С. и др. // Пятая Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2006»: Тез. докл. Дубна, 2006. С. 116.
- [23] Polyakov E. V., Khlebnikov N. A., Surikov V. T. et al. // Radioprotection. 2009. Vol. 44, N 5. P. 209–215.
- [24] Polyakov E., Khlebnikov N. // Chem. Listy. 2010. Vol. 104, N 14. P. 192.
- [25] Хлебников Н. А., Поляков Е. В., Борисов С. В. и др. // Радиохимия. 2011. Т. 53, N 1. С. 91–96.
- [26] Корн Г., Корн Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров) / Под ред. И. Г. Абрамовича. М.: Наука, 1977. 832 с.
- [27] Попова Т. Г. Определитель пресноводных водорослей СССР. Эвгленовые водоросли. М.: Сов. наука, 1955. Вып. 7. 282 с.
- [28] Тимофеева-Ресовская Е. А. Распределение радиоизотопов по основным компонентам пресноводных водоемов. Свердловск: УФАН СССР, 1963. 77 с.
- [29] Агафонов Б. М. // Бюл. Уральского отд. МОИП. Свердловск, 1958. Вып. 1. С. 3–17.
- [30] Чеботина М. Я., Гусева В. П. // Проблемы биогеохимии и геохим. экологии. 2009. N 3 (11). С. 126–136.