

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ»)

ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КАФЕДРА ГЕОГРАФИИ И МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ГЕОГРАФИИ

АККУМУЛЯЦИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРЕСНОВОДНЫХ МОЛЛЮСКАХ

Выпускная квалификационная работа по направлению 05.03.06. Экология и Природопользование

Направленность программы бакалавриата «Природопользование»

Проверка на объем заимствований: 66,40 % авторского текста	Выполнила: Студентка группы ОФ-401/058-4-1
Работа <u>Рекомендована</u> к защите рекомендована/не рекомендована « <u>04</u> » <u>06</u> 20 <u>19</u> г. зав. кафедрой Географии и МОГ Малаев Александр Владимирович	Девятова Екатерина Викторовна Научный руководитель: Доцент, к. т. н. Дерягин Владимир Владиславовин

~ 23, 2019-

Челябинск 2019

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1 МОРФО – ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК МОЛЛЮСКОВ.	5
1.1 Морфологический очерк	5
1.2 Характеристика <i>lymnaea fragilis</i> (linnaeus, 1758)	12
1.3 Характеристика <i>lymnaea psilia</i> (bourguignat, 1862)	14
1.4 Методы исследования	15
Выводы по первой главе	17
ГЛАВА 2 ТЯЖЁЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПРЕСНОВОДНЫХ ЭКОСИСТЕГИ ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ	
2.1 Формы нахождения и миграция тяжёлых	18
металлов в пресных водах	18
2.2 Факторы, влияющие на содержание тяжёлых	27
металлов в организмах гидробионтов	27
2.3 Токсическое действие металлов. влияние	32
некоторых тяжёлых металлов на гидробионтов и их аккумуляция	32
2.4 Воздействие тяжёлых металлов на моллюсков	37
Выводы по второй главе	41
ГЛАВА З РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АККУМУЛЯЦИИ	
ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В МОЛЛЮСКАХ	42
3.1 Описание места исследования	42
3.2 Результаты исследования	46
Выводы по третьей главе	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	58
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	61
ПРИЛОЖЕНИЕ	68
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	69

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В связи с возрастающим антропогенным воздействием на природные экосистемы методы биоиндикации водной среды в настоящее время приобретают всё более приоритетное значение. Как правило, при оценке экологического состояния территории, исследуется химический состав воды. Но этот показатель не всегда отражает степень воздействия различных элементов на природные экосистемы. В свою очередь, живая материя накапливает элементы избирательно, при этом химизм живой материи может значительно отличаться от химизма окружающей среды. Животные, поглощая подвижные формы элементов, по уровню их накопления в своем теле отражают фактическую загрязненность экосистемы. Именно поэтому большой интерес представляет изучение состояния организмов, обитающих на территориях с повышенным антропогенным влиянием.

Брюхоногие моллюски играют важную роль в водных экосистемах. Благодаря широким биоценотическим связям, гастроподы активно вовлечены в трофические отношения между гидробионтами. В первую очередь, они являются кормовой базой для рыб – бентофагов, участвуют в процессе самоочищение водоёмов [40]. Семейство *Lymnaeidae* (Прудовиковые) распространено по всему земному шару, наибольшее видовое разнообразие насчитывается в континентальных водах умеренной зоны Северного полушария. На территории Уральского региона зафиксировано 35 видов [39]. Поэтому данная группа может быть успешно использована в качестве индикаторных организмов на территориях, испытывающих техногенное воздействие.

Проблема: тяжелые металлы являются жизненно необходимыми металлами, входящими в состав ферментов, катализирующих многие окислительно-восстановительные биохимические реакции, среди которых реак-

ции антиоксидантной системы [42]. Но в свою очередь, высокий уровень загрязнения тяжелыми металлами приводит к снижению видового разнообразия гидробионтов. Накопление тяжелых металлов различными органами прудовиков, обитающих в водоемах ареала воздействия Карабашского медеплавильного производства, может указать на степень загрязнения окружающей среды этого региона.

Целью исследования стала оценка содержания ионов тяжёлых металлов в частях тела пресноводных моллюсков, обитающих в водоёмах, испытывающих влияние Карабашского медеплавильного производства.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- 1. Проанализировать степень изученности темы;
- 2. Изучить особенности поведения тяжёлых металлов в водной среде и способы их миграции;
- 3. Провести исследование накопления тяжёлых металлов в пресноводных моллюсках и обработать данные анализа;
- 4. Выявить закономерности накопления тяжёлых металлов в пресноводных моллюсках.

Научная новизна: на исследуемых водных объектах анализ накопления ионов тяжёлых металлов в моллюсках проводился впервые.

Практическая значимость: данные, полученные в результате исследования, могут быть использованы в целях мониторинга за состояние окружающей среды техногенно напряжённого района.

Объект исследования: пресноводные моллюски семейства Lymnaeidae (Прудовиковые).

Предмет исследования: накопление тяжёлых металлов в мягких тканях и в раковине пресноводных моллюсков семейства *Lymnaeidae* (Прудовиковые), обитающие в водоёмах испытывающих влияние Карабашского медеплавильного производства.

ГЛАВА 1 МОРФО – ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК МОЛЛЮСКОВ

Мировая фауна Lymnaeidae, в соответствии с подходами в диагностике Круглова Н. Д. и Старобогатова Я. И., оценивается в пределах 200 — 250 видов, из них в Палеарктике обитает около 140. Интенсивное изучение малакофауны Урала началось с последней четверти XIX века [39]. Исследование проводились Куликовым, Воронцовским и рядом других учёных. Данные, накопленные за последние 150 лет исследований, начиная со сборов Северо-Уральской экспедиции Русского географического общества в 1847, 1848 и 1850 годах (под руководством Э. Гофмана), хранятся в коллекции Зоологического института РАН (г. Санкт-Петербург).

На сегодняшний день в пределах европейской части России и Урала сравнительно хорошо изучены фауны прудовиков бассейна р. Мезени, р. Вычегды, р. Печоры[20], р. Вятки[44], Средней Волги [23], Верхней и Средней Камы [26], р. Белой [4]. Также имеются сведения о прудовиках бассейнов реки Коротаихи и уральских притоков Оби.

1.1 Морфологический очерк

Тело брюхоногого моллюска представлено головой, ногой и внутренностным (висцеральным) мешком, поддерживающим мантию и раковину. На голове расположено ротовое отверстие и пара не втягиваемых щупалец, с находящимися у основания глазами. Нога — это уплощённый мускульный орган, необходимый для выполнения двигательной функции. Лёгочные моллюски, по сравнению с другими гастроподами, обладают высокой подвижностью.

Органы половой и пищеварительной системы содержатся во внутренностном (висцеральном) мешке. Висцеральный мешок у основания по-

крыт мантией, край которой прилегает к нижнему краю раковины и участвует в её формировании. Полость, образованная между краем мантии и внутренностным мешком, образует у лёгочных моллюсков лёгкое. Данная полость срастается со стенками туловища и сообщается с внешней средой через дыхательное отверстие, замыкающееся сфинктером.

Раковина моллюсков представляет собой наружный скелет и выполняет функции: защитную и опорную. Строение брюхоногого моллюска представлено на рисунке 1 [39].

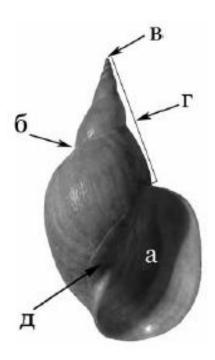


Рис. 1 Строение раковины брюхоногого моллюска: а – устье; б – шов; в – апекс (вершина); г – завиток; д – колумеллярный отворот [39]

Формирование раковины происходит в результате секреционной деятельности эпителия внешней поверхности мантии. Она состоит из карбоната кальция и органического матрикса. Раковина состоит из 3 слоёв. Верхний слой, периост ракум (роговой слой), состоит из конхиолина, включающего в основном органические соединения. Его функция — защита от воздействия химических веществ, находящихся в воде. Средний слой, остракум (призматический или фарфоровый слой), сложен мелкими известковыми пластинками, перпендикулярно расположенными к поверхно-

сти раковины [14]. Внутренний слой — гипоостракум (перламутровый слой) состоит из чередующихся конхиолиновых и известковых пластинок, развит слабо.

Раковина подразделяется на следующие части. Устье — отверстие в которое убирается тело моллюска. Противоположная ему часть — апекс (вершина) начальная точка роста раковины. Завитком называется совокупность оборотов раковины. В эмбриональный период формируются верхние обороты завитка, называемыми протоконхом (эмбриональной раковиной).

Внутренние стенки раковины срастаются и формируют *осевой стол-бик* (колумуллу), внутри формируется полый канал именуемый пупком. Линия раковины, разделяющая обороты, называется *швом*. *Осью* раковины называют воображаемую линию, вокруг которой происходит навивание оборотов.

В формировании раковины учувствует карбонат кальция (CaCO₃) и органический матрикс, образование раковины идёт в результате секреционной деятельности эпителия внешней поверхности мантии [19]. Рост раковины происходит по аккреационному типу, новый материал добавляется по краям устья.

Окраска раковины гастропод варьируется от светло-коричневой до тёмно-коричневого, иногда с розоватым или красноватым оттенком. Толщина и размеры раковины сильно зависят от условий обитания, например от обеспеченности пищей, плотности популяции, воздействия трематодной инвазии, химического состава среды.

Системы внутренних органов представлены дыхательной, кровеносной, репродуктивной, нервной, выделительной, пищеварительной. Расположение органов у представителя семейства представлено на рису нке 2 [39].

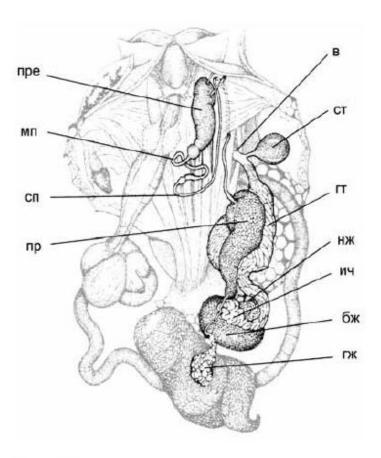


Рис. 2 Расположение органов системы Lymnaea balthica относительно частей тела вскрытого животного: бж — белковая железа; в — вагина; гж — гермафродитная железа; гт — грушевидного тело; ич — извитая часть яйцевода; мп — мешок пениса; нж — нидаментальная железа; пр — простата; пре — препуциум; сп — семяпровод; ст — семяприёмник [39]

Пищеварительная система включает в себя Т-образное ротовое отверстие, открывающееся в глотку. В глотке находится буккальный комплекс, состоящий из челюсти и одонтофора, отдельные зубы, расположенные на ондотофоре и составляющие радулы (терку), а также слюнные железы. Глотка впадает в пищевод, заканчивающийся в мускулистом мешке желудка, от него отходит тонкая средняя кишка, впадающая в заднюю кишку. Анальное отверстие расположено вблизи головы или над ней. Так же у моллюсков имеется пищеварительная железа — гепатопанкреас. Это самый крупный орган животного, протоки гепатопанкреаса впадают в желудок.

Дыхательная система представлена лёгкими. На потолке лёгочной полости расположена густая сеть кровеносных сосудов, через стенки которой происходит газообмен между гемолимфой и атмосферным воздухом. У многих видов Pulmonata дыхание атмосферным воздухом дополняется дыханием через кожу и осуществляется за счёт разросшегося края мантии.

Кровеносная система незамкнутая, частично лакунарного типа. Сердце состоит из желудочка и предсердия. Сердце располагается в перикарде (околосердечная сумка), являющаяся производной целома. Хорошо развита артериальная система, состоящие из хорошо развитых сосудов (аорта, артерии), венозные сосуды лишены собственных стенок. Кровь представлена плазмой и форменными элементами – гемоцитами (амебоцитами), которые выполняют фагоцитарную, транспортную, экскреторную функции. Белковое медесодержащие вещество – гемоциаин, является дыхательным пигментом.

Выделительная система состоит из одной левой почки — нефридия и представляет собой видоизменённый метанефридий. Расположен в потолке задней части мантийной полости, находится справа от сердца. Также имеется хорошо развитый мочеточник, открывающийся выделительным отверстием неподалёку от пневмостома.

Нервная система разбросанно-узлового типа. Ганглии, расположенные в области глотки и пищевода, составляют основу нервной системы гастропод. Ганглии соединены перемычками – продольными и поперечными.

Органы чувств представляют собой чувствительные клетки, разбросанные по поверхности тела, в большом количестве на щупальцах, мантии, неге и по краям рта. Такие клетки выполняют обонятельную, осязательную и вкусовую функцию. Головные щупальца, специализированный орган осязания и обоняния, находящийся в мантийной полости осфорадий, является специализированным органом химического анализа. Осфорадий определяет состав воды, поступающей к жабрам, воспринимает колебания осмотического давления, а также содержание растворённого кислорода в воде.

Все лёгочные моллюски – гермафродиты. Строение половой системы представлено на рисунке 3 [39].

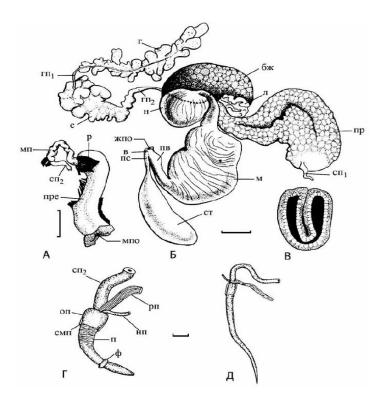


Рис. 3 Строение половой системы моллюсков семейства *Lymnaeidae*: А – копулятивный аппарат *L. fontinalis*; Б – дистальный отдел половой системы *L. fontinalis*; В – поперечный срез через простату *L. fontinalis*; Г – пенис *L. glutinosa*; Д – пенис. Масштабная линейка 1мм. бж – белковая железа; в- вагина; г – гермафродитная железа; гн₁ гп₂ – проксимальный и дистальный участки гермафродитного протока; жпо – женское половое отверстие; л – лабиринт яйцевода; м – матка; мп – мешок пениса; мпо – мужское половое отверстие; н – нидаментральная железа; нп – нерв пениса; оп – основание пениса; п – пенис; пв – провагина; пр – простата; пре – препуциум; смп – стенка мешка пениса (обрезана); сп₁ и сп₂ – проксимальный и дистанционный участки семяпровода; ст – семяприемник; ф – фиксаторное утолщение на пенисе (не у всех видов) [39]

У гастропод имеется гонада (гермафродитная железа, овотестис) — это непарный гермафродитный орган. Располагается он апикально во внутренностном мешке и погружен в ткани пищеварительной железы. Гонада разделена на отдельные дивертикулы, впадающие в гонадиальные протоки, в свою очередь гонадиальные протоки впадают в гермафродитный проток, образующий семенные пузырьки. Степень развития семенных пузырьков значительно варьирует в пределах отряда [47]. Разделение половой системы на мужской и женский протоки происходит в конце гермафродитного протока. Мужские и женские протоки выходят из небольшого образования, получившего название квадривиум. В последний впадают гермафродитный проток и проток белковой железы и он образует особое расширение — оплодотворительный карман.

Простата представляет проксимальную часть мужского полового протока и имеет мешкообразную форму. Эта железа продуцирует семенную жидкость.

От простаты начинается семяпровод, погружающийся в покровы тела и доходит в них до мужского полового отверстия. В мужском половом отверстии выходит из покровных тканей моллюска и впадает в копулятивный аппарат. Копулятивный аппарат состоит из трубчатого пениса, который погружен в мешок пениса, и препуциума, который открывается наружу мужским половым отверстием. Обычно копулятивный аппарат погружен внутрь тела гидробионта, но при совокуплении он выворачивается наружу.

На границе мешка пениса и препуциума располагаются 2 кольцевые складки — велюм (наружная) и саркобелюм (внутренняя). Стоит заметить, что у разных видов степень их развития неодинакова, так как данные образования могут срастаться между собой или даже совсем исчезать. По мнению Н.Д. Круглова велюм, играет роль присоски, помогающий удерживаться особи во время копуляции.

Женский половой тракт представлен извитым яйцеводом. Маткой называется расширенная часть яйцевода. Матка берёт своё начало от места впадения в яйцевод протока нидаментальной железы и переходит в провагину, которая открывается наружу. Недалеко от женского полового отверстия, проксимальная часть провагины принимает проток семеприемника. Биологическая систематика изучаемых видов представлена в таблице 1.

Таблица 1 Систематика *Lymnaea fragilis*(Linnaeus, 1758) и *Lymnaea psilia* (Bourguignat, 1862)

Таксоны	Систематика Lymnaea fragilis	Систематика Lymnaea psilia	
Надцарство	Eukaryota (Эукариоты)	Eukaryota (Эукариоты)	
Царство	Animalia (Животные)	Animalia (Животные)	
Подцарство	Многоклеточные	Многоклеточные	
Тип	Mollusca (Мягкотелые)	Mollusca (Мягкотелые)	
Подтип	Conchifera (Раковинные)	Conchifera (Раковинные)	
Класс	Gastropoda (Брюхоногие)	Gastropoda (Брюхоногие)	
Подкласс	Pulmonata (Лёгочные)	Pulmonata (Лёгочные)	
Отряд	Lymnaeiformes (Прудовико-	Lymnaeiformes (Прудовико-	
	образные)	образные)	
Надсемейство	Lymnaeoidea	Lymnaeoidea	
Семейство	Lymnaeidae (Прудовики)	Lymnaeidae (Прудовики)	
Род	<i>Lymnae</i> a (Прудовики)	<i>Lymnae</i> a (Прудовики)	
Подрод	Lymnaea s. str.	Radix	
Вид	Lymnaea fragilis	Lymnaea psilia	

1.2 Характеристика lymnaea fragilis (linnaeus, 1758)

Высоко-коническая раковина, тонкостенная, крупная (до 60 – 65 мм высотой), с крупным вздутым последним оборотом и узким продолговатым завитком. Окраска раковины варьируется от почти белой, с розоватым оттенком, до темно-роговой. Очень слабовыпуклые или уплощенные, насчитывается 7,0 – 8,0. Медленно нарастающие в ширину и в высоту. Зави-

ток высокий, составляющий не менее половины высоты раковины, острый, шиловидной формы. Тангент — линия слабовогнутая, встречается почти плоская. Шов скошенный, мелкий. Последний оборот высокий, составляет не менее 0,68 высоты раковины. Устье овальной формы, немного суженное в верхней части, так что палатальный и париетальный края устья образуют острый угол. Края устья прямые, реже отвернутые, базальный край закруглен. Столбик скрученный, вдавление на границе париетального и колумеллярного краев устья, обычно, хорошо выражено. Тонкий колумеллярный отворот, не очень широкий, пупком прикрыт полностью. Скульптура представлена в виде «ударов молотка», или тонкими осевыми линиями.

Ширина последнего оборота и относительная высота завитка и являются наиболее изменчивыми признаками вида *L. fragilis*, вследствие это раковина варьирует от очень стройной до значительно более широкой, но сохраняет специфичную для вида шилообразную форму завитка. Некоторые авторы [19] выделяют в составе вида *L. fragilis* два подвида – *L. fragilis fragilis* и *L. fragilis producta* (*Colbeau*), которые соответствуют «стройной» и «широкой» конхологическим формам.

Заселяет всю Палеарктику, от атлантического побережья на западе, до бассейна Колымы на востоке [48]. В Уральском регионе встречается повсеместно к югу от 67° с.ш.

Один из наиболее эвритопных и массовых видов прудовиков в малакофауне Урала, населяет водоемы различного типа — от мелких эфемерных водоемов до проток и затонов крупных рек. Максимальной численности и биомассы достигает в богатых органикой и малых хорошо прогреваемых прудах и озерах. Молодь *L. fragilis* ведет придонный образ жизни, обитая на иле. Взрослые особи обитают в основном у поверхности воды или на макрофитах.

1.3 Характеристика lymnaea psilia (bourguignat, 1862)

Раковина ломкая, средних размеров (высотой до 25 мм), уховидной или яйцевидно-конической формы. Светло-коричневого цвета. Обороты почти плоские, в среднем до 4,75, разделены мелким чуть скошенным швом. Относительно высокий завиток, продолговатый и стройный, в форме достаточно высокого конуса, около одной трети высоты раковины. Обороты нарастают быстро и неравномерно. Тангент линии завитка прямая или почти прямая (слабовогнутая). Относительно широкое основание завитка, так что площадка, образованная верхней поверхностью последнего оборота, выражена слабо или совсем отсутствует. Умерено вздутый последний оборот, но у особей, обитающих в прибойной зоне озёр, он может быть расширен. Скульптура представлена, как правило, мелкой осевой исчерченностью. Устье умеренно глубокое и широкое. Очень хорошо развита складка и вдавление на колумеллярном крае. Столбик умеренно скру-Относительно небольшая изменчивость раковины. Препуциум сравнительно узкий, мешковидной формы. Мешок пениса имеет лентовидную форму, длинный. Индекс копулятивного аппарата составляет 0,82 – 0,85 [19].

В Уральском регионе вид зафиксирован в водоемах южной части Урала (Челябинская и Свердловская область, Республика Башкортостан). В северной части достоверных находок пока не обнаружено, но нельзя исключать, что *L. psilia* распространен по Уральскому региону так же общирно, как *L. Auricularia*.

L. psilia тяготеет к таким временным водоемам, как мелкие пойменные мочажины, заполненные водой ямы, канавы и болотца. Молодые особи часто встречаются по заболоченным берегам водоемов.

1.4 Методы исследования

Воду подвергали кислотному озолению на электроплитке. Отбирали 50 мл анализируемой воды, переносили в стакан вместимостью 150 мл и добавляли 3,0 мл концентрированной азотной кислоты. Полученный раствор упаривали, не допуская кипения пробы, до влажных солей. В стакан с влажным остатком приливали 20 – 30 мл 0,1 М раствора азотной кислоты, полученный раствор переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл. Стенки стакана ополаскивали из пипетки 0,1 М раствором азотной кислоты и переносили в ту же колбу. Раствор доводили до метки 0,1 М раствором азотной кислоты и перемешивали.

Для исследования были выбраны моллюски семейства *Lymnaeidae Lymnaea fragilis (L.)*, один из эвритопных и массовых видов прудовиков на Урале. Взрослые особи обитают преимущественно у поверхности воды или на макрофитах [39].

В августе 2017 – 2018 г. было обследовано пять водных объектов: оз. Серебры, заливы Биртильды и Баик Аргазинского водохранилища, оз. Бол. Агардяш и Пиявочные болота в литоральной части до глубины 0,5 м.

Для определения уровня накопления ионов тяжелых металлов использовали моллюсков, собранных вручную в литоральной части водоёма. Характеристика собранного материала представлена в таблице 2.

Таблица 2 Характеристика собранного материала

Моллюски		Место сбора
50 экз. одноразмерных	Lymnaea	залив Баик, Агразинское водохрани-
fragilis (Linnaeus, 1758)		лище.
50экз. одноразмерных	Lymnaea	залив Биртильды, Аргазинское во-
fragilis (Linnaeus, 1758)		дохранилище
50 экз. одноразмерных	Lymnaea	Озеро Большой Агардяш.
fragilis (Linnaeus, 1758)		

		Моллюски		Место сбора
50	экз.	одноразмерных	Lymnaea	Пиявочные болота
psilia (Bourguignat, 1862)				
Моллюсков не было обнаружено		ужено	Озеро Серебры	

Животных очищали от обрастаний и донных отложений. Для очищения кишечника выдерживали в течение 4 часов в аквариумах, заполненных отстоянной (1 сут) водопроводной водой. Каждый экземпляр взвешивали. Для видовой диагностики определяли размерные характеристики моллюсков по основным промерам раковины: высота раковины, ширина раковины, высота завитка, высота последнего оборота, ширина последнего оборота без устья, высота устья, ширина устья с колумеллярным отворотом иширина устья без колумеллярного отворота. Промеры проводили при помощи штангенциркуля с точностью 0.1 мм. Так же определяли морфометрические индексы, такие как отношение высоты раковины к ширине (ВР/ШР), высоты завитка к высоте раковины (ВЗ/ВР), высота последнего оборота к высоте раковины (ВПО/ВР), ширина устья к высоте устья (ШУ/ВУ). Определение видовой принадлежности моллюсков проводили по внешнему строению раковины с помощью определителя [39].

Для определения содержания ионов тяжелых металлов использовали у брюхоногих моллюсков: тело и раковину. Ткани фиксировали 96%-ным этиловым спиртом и через 6 – 12 часов упаривали при температуре 105°C до постоянной массы. После образцы раковин и тел моллюсков измельчали в фарфоровой ступке.

Для проведения мокрой кислой минерализации к навескам раковин и тел моллюсков (1г) приливали 10 мл концентрированной HNO₃, нагревали смесь на электроплитке при слабом кипении до влажной соли. После охлаждения приливали 5 мл 0,1 М HNO₃, переносили в колбу на 25 мл и доводили до метки раствором 0,1 М HNO₃. Количественное содержание ионов тяжелых металлов устанавливали с помощью масс-спектрометра с ин-

дуктивно связанной плазмой «Aurora M90». Концентрацию металлов выражали в мг/кг сухой массы животных при естественной влажности воздуха.

Выводы по первой главе

Изученность фауны *Pulmonata* водоёмов Урала и западной Сибири весьма неравномерна. В литературе отсутствует целостное представление о распространении фауны *Pulmonata* по территории.

Хотя диагностику вида у моллюсков семейства *Lymnaeidae* рекомендуют производить по строению раковины, но она может изменятся под влиянием окружающей среды и физиологических процессов. Поэтому более точная диагностика осуществляется по размеру копулятивного аппарата.

Виды Lymnaea fragilis (Linnaeus, 1758) и Lymnaea psilia (Bourguignat, 1862) относятся к семейству Lymnaeidae и широко распространены по Южному Уралу. Обитают преимущественно на макрофитах и являются наиболее удобным индикатором состояния окружающей среды.

ГЛАВА 2 ТЯЖЁЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПРЕСНОВОДНЫХ ЭКОСИ-СТЕМАХ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Тяжёлые металлы относятся к приоритетным загрязнителям. Особенностью данных элементов является стойкость в среде и накоплением при переходе по трофическим цепям. Понимание закономерностей распределения элементов в пресноводных водоёмах, особенностей их миграции, факторов влияющих на накопление в организмах гидробионтов является одной из актуальных тем в изучении гидробионов.

2.1 Формы нахождения и миграция тяжёлых металлов в пресных водах

В водном объекте тяжёлые металлы можно классифицировать по их агрегатному состоянию:

- 1. Грубодисперсные (взвешенные формы совместно с неорганическими и органическими соединениями металлов, абсорбированные на взвешенных веществах или входящие в его состав, химически связанные с ними.);
- 2. Мелкодисперсные (коллоидные формы, которые выделяют, как промежуточные формы между растворенной и взвешенной), образуют совместно с грубодисперсными формами гетерогенные системы;
 - 3. Истинно растворённые формы, образуют гомогенные системы.

Благодаря сложному химическому составу природных вод, присутствию минеральных и органических компонентов в каждом из агрегатных состояний ионов металлов могут находится в виде разнообразных химических соединений, которые будут оказывать влияние на миграционную способность металлов.

Железа в земной коре содержится 4.65% (по массе). Четвёртый элемент по распространённости. Чаще всего в водных растворах встречается соединение Fe³⁺, так как термодинамически это более устойчивое соединение. В нейтрально и слабощелочной среде достигается максимальная скорость окисления Fe²⁺. Главным образом, окисление осуществляется под действием органических веществ, с которыми железо обладает высокой комплексообразующей способностью при условии, что их содержится в достаточном для окисления количестве, если для данного процесса их не хватает, то в качестве окислителя может выступать растворённый кислород.

Доля закомплексованного или окисленного железа зависит от рН среды, количественного и качественного состава растворённого органического вещества, от реакции гидролиза и гидролитической полимеризации. В больших количествах гидролитические полиядерные соединения железа в поверхностных водах не образуются, так как концентрация свободных ионов железа низкая.

Продукты гидролиза железа разнообразны. В интервале pH=6.0 – 10.0 преобладающей формой является $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$. Взаимодействие Fe^{3+} с фульвокислотами зависит от pH среды, от формы существования железа. Максимальное восстановление Fe^{3+} фульвокислотами достигается в интервале pH=3.0 – 5.7. Минимальное восстановление наблюдается при pH=2.0 и pH>6.0. Для фульвокислотных комплексов Fe^{3+} в валовом содержании растворённого железа при pH=6.0 – 8.0 незначительна от $1*10^{-4}$ до $6.5*10^{-9}$ %. Поэтому основное влияние на содержание железа в поверхностных водах оказывает комплексообразование с неорганическими лигандами.

Несмотря на высокое содержание растворённого железа в поверхностных пресных водах, основная часть мигрирует в состав взвеси (до 98%). В основном это глинистые частицы, с которыми прочно связываются ионы металлов. Многими исследователями отмечается высокая корреляция меж-

ду содержанием железа и растворёнными органическими веществами для речных вод, поэтому наряду с взвесями часть растворённого в воде железа мигрирует в виде золя, под защитой коллоидного органического вещества [6].

Механизмы и процессы миграции железа в природных водах тесно связаны с формами его нахождения в донных отложениях. Во многих работах (40-41) показано, что в донных отложениях железо содержится в закомплексованном состоянии (50-100%) с фульвокислотами. В поровых водах содержится железо в виде свободных ионов составляет 7-14%.

Существенными факторами, обуславливающими распределение железа между формами нахождения, является способность образовывать смешаннолигатные комплексы. Для ионов Fe, подвергающихся гидролизу при рН среды природных вод, весьма вероятно образование гидроксоорганических комплексов. Связывание железа в фульватные комплексы происходит в основном в процессе длительного взаимодействия в донных отложениях, когда формируется структура гумусовых веществ и происходит их укрепление [28].

Содержание меди в земной коре невелико $4.7*10^{-3}$ (по массе). В условиях природных вод наиболее часто встречаются соединения Cu^{2+} .

Формы соединений меди в природных водах определятся совокупностью различных факторов и процессов, среди наиболее важных являются процессы гидролиза, комплексообразования и значения рН среды. Растворённая форма меди в воде, преимущественно в виде ионов Cu^{2+} , характерна для кислой среды (рH=5.5 – 6.5).

В результате реакции гидролиза образуются ряд гидроксоформ, для природных форм наиболее характерны две формы — $[Cu(OH)]^+$ и $[Cu(OH)_2]^0$. В системе, содержащей неорганические и органические лиганды, в подавляющем количестве образуются комплексы меди с органическими веществами, среди которых доминирующее положение занимают

фульватные комплексы (87 — 98%). При рН>9.0 в ощутимых количествах могут образовываться неорганические комплексы меди $[Cu(CO_3)]^0$, достигая в общей сумме примерно 40.0%.

По результатам исследований форм миграции меди некоторые авторы придерживаются мнения о весомом вкладе коллоидных форм в общий её баланс на том основании, что значительная часть органического вещества, как потенциального комплексообразователя в природных водах, находится в коллоидном состоянии [22].

Среди процессов, контролирующих формы миграции тяжёлых металлов в природных водах, важная роль принадлежит адсорбции на взвешенных частицах. Взвешенные частицы по своему составу могут быть представлены минеральной и органической составляющими. К минеральной части относят глинистые минералы, оксиды, силикаты, карбонаты и тд. органическая фракция включает труднорастворимые органические соединения (гумусовые, детрит). Для меди поверхностное взаимодействие с глинистыми частями является довольно сильным. Больший вклад в адсорбционные процессы меди в природных водах вносят гидроксиды железа, марганца, алюминия [21].

Роль взвешенных веществ в миграции меди в поверхностных пресных водах определяется физико — географическими особенностями водосборных бассейнов. В составе взвесей меди чаще всего переносится горными реками. С точки зрения познания механизма и путей миграции тяжёлых металлов в экосистемах водоёма необходимо учитывать содержание и формы нахождения металлов в донных отложениях, как главного компонента водной экосистемы, обладающего высокой поглотительной способностью. Данные отложения по существу являются одним из главных факторов самоочищения водных объектов от соединений тяжёлых металлов. Однако в определённых условиях они могут выступать в качестве источника вторичного загрязнения. Немногочисленные результаты работ по изуче-

нию форм нахождения меди в поровых водах донных отложений водоёмов и почвенных растворах указывают на то, что доминирующей её формой являются комплексные соединения с органическим веществом, доля которых нередко составляет не менее 98% валового содержания. Потенциальными комплексообразователями выступают вещества гумусовой природы.

Таким образом, сложное состояние меди в природных водах, обусловлено появлением различных факторов. Растворённая медь представлена преимущественно в закомплексованном состоянии, что обусловленно, прежде всего, химическими свойствами этого элемента, как сильного комплексообразователя.

Цинк принадлежит к числу широко распространённых в природе элементов, общее его содержание в земной коре 0.01 - 0.02% (по массе). Наиболее существенное влияние на поведение цинка в водном растворе оказывают влияние процессы гидролиза и комплексообразования [7].

В результате гидролиза могут образовываться многоядерные и полиядерные гидрокомплексы. В условиях поверхностных природных вод для ионов Zn^{2+} характерны реакции многоядерного гидролиза, продуктами которого являются $[Zn(OH)]^+$, $[Zn(OH)_2]^0$, $[Zn(OH)_8]^{6-}$.

Соотношение между формами многоядерных гидрококомплексов зависит от pH среды. При значениях pH среды, характерных для поверхностных пресных вод, доминирующими формами являются $[Zn(OH)]^+$, $[Zn(OH)_2]^0$.

В водных системах, в отсутствии органических комплексообразователей, доминируют карбонатные $[Zn(CO_3)]^0$ и гидрокарбонатные $[Zn(HCO_3)]^+$ комплексы, и в значительных количествах могут образовываться гидроксокомплексы $[Zn(OH)]^+$. Значительная часть цинка предствавлена свободными ионами Zn^{2+} . В отсутствии органических лигандов степень закоплексованности Zn^{2+} достигает 85 – 97% валового содержания растворённых форм цинка.

В смеси органических и неорганических веществ около 30% цинка связываются с фульвокислотами. Однако в ряде исследований выявлено, что цинк с органическим веществами связывается относительно слабо.

Относительно миграции цинка можно отметить, что коллоидные формы цинка в речных водах достигают 32 — 44% валового содержания. Причём коллоидные формы цинка имеют аналогичные происхождения, как в случае Cu 2, образуемые путём адсорбции на коллоидных частицах как неорганического, так и органического характера.

Несмотря на значительную миграцию цинка в коллоидном состоянии, речными водами цинк переносится преимущественно во взвешенном состоянии. Доля взвешенных форм цинка от общего его содержания в водах в среднем составляет 88.8%.

Форма миграции цинка зависит от физико-географических особенностей водосборной площади. Ионы Zn^{2+} хорошо сорбируются органоминеральными компонентами взвешенных веществ, коагулирующими и выпадающими в осадок гидроксидами железа, марганца, алюминия и донными отложениями. О формах существования цинка в донных отложениях нет однозначного ответа, поскольку одни авторы считаю, что цинк полностью закомплексован [7], по данным других авторов — доминируют свободные ионы Zn^{2+} .

Разнообразие форм цинка в поверхностных пресных водах обусловлено как его химическими свойствами, так и условиями вешней среды. Значительная часть цинка находится в растворённом виде. Важное место в его миграции принадлежит соединениям с растворёнными органическими веществами природных вод.

Никель является малораспространенным элементом, его содержание в земной коре составляет 0.008% (по массе). В природных пресных водах наиболее распространены соединения никеля со степенью окисления +2.

Соединения Ni 3 образуются в щелочной среде при наличии сильных окислителей, как правило, в природе таких условий не существует.

Состояние никеля в природных водах изучено недостаточно. Среди факторов, определяющих пространственные закономерности его распространения, значение имеют состав пород и почв, химические и биологические процессы. Миграционная способность никеля в значительной степени зависит от количества органического вещества в почвах и водах, рН среды.

Ионы Ni^{2+} в водных растворах подвержены гидролизу в меньшей степени, чем катионы других металлов. Ощутимый гидролиз никеля следует ожидать лишь при pH>9.0. Доминирующими формами являются $[Ni(OH)_2]^0$, $[Ni(OH)_3]^-$.

В отсутствии органических лигандов, при pH=7.0 – 8.0, основная часть никеля представлена в виде гидрокарбонатных комплексов [Ni(HCO₃)]⁺. В системе, содержащей органические и неорганические лиганды, доминирующее положение занимают комплексообразование с органическими веществами (фульватные комплексы). При этом отмечается значительное содержание гидрокарбонатных и карбонатных комплексов никеля, соотношение между которыми контролируется pH среды.

Несмотря на определённую роль в миграции растворённых форм подавляющая часть металла переносится водами во взвешенном состоянии. На форму миграции так же оказывает физико-географические условия водосборной площади. Активными адсорбентами никеля являются также гидроксилы железа, марганца, алюминия.

Посредством адсорбционных процессов никеля, как и многие другие тяжёлые металлы, способен накапливаться в донных отложениях водоёмов. В поровых водах донных отложений никель связан в комплексы с высокомолекулярными гумусовыми соединениями, причём степень закомплексованности достигает 40 – 80% валового содержания.

Таким образом, в ряду тяжёлых металлов никель характеризуется, как металл со средними комплекообразующими свойствами. Возможность вторичного загрязнения водоёмов соединениями никеля тесным образом связана с формой его существования в данных отложениях.

Содержание хрома в земной коре 0,0035% (по массе). Для хрома характерны несколько степеней окисления. В природных водах наиболее устойчивыми являются соединения, в которых хром проявляет наивысшую степень окисления +6, однако высокая стабильность свойственная и соединениям со степенью окисления +3. Причём разнообразие комплексных соединений характерно для хрома 3+.

Для Cr(VI) отмечается высокое сродство к кислороду, как следствие этого его существование исключительно в виде сложных кислородсодержащих анионных форм, обуславливающих значительную инертность при образовании комплексов с другими лигандами. В природных поверхностных водах Cr(VI) находится в виде аниона CrO_4^{2-} [24]. Доминирующей формой существования Cr(III) при pH=7.5-8.5 является $[Cr(OH)_2]^+$.

На форму существования хрома в природных водах оказывает влияние рH среды и редокс — потенциал (Eh) водной экосистемы. Термодинамические данные указывают, что соединения хрома 6 в виде ${\rm CrO_4}^{2-}$ и ${\rm HCrO_4}^-$ могут быть доминирующими растворёнными формами в области ${\rm Eh}{>}0$ (окислительные условия) и при pH=5.0 — 9.0. Существованию соединений хрома 3 способствует анаэробные условия грунтовых вод и восстановительные свойства органического вещества.

По результату исследования трансформации хрома в природных водах установлено, что окисление Cr (III) может происходить под воздействием двуокиси марганца, растворённого в воде кислорода.

Для Cr (VI) характерна слабая комплексообразующая способность. Степень закомплексованности Cr (III) в природных водах характеризуется высокими значениями. Потенциальными комплексообразователями для

Cr (III) являются гумусовые соединения и фульвокислоты, соединения которых обладают высокой устойчивостью.

Относительно миграции хрома можно отметить, что взвешенная форма миграции Cr (III) является преобладающей, в среднем составляет 98,5%.

Разнообразие форм нахождения хрома в поверхностных пресных водах является следствием его способности образовывать устойчивые соединения с различными степенями окисления. Часть закомплексованного хрома в природных водах обусловлена связыванием в комплексы Cr (III). Хром (VI) преимущественно существует в виде аниона.

Поступая в водную среду тяжелые металлы тут же вовлекаются в круговороты разнообразных перемещений и превращений под влиянием многих факторов. Ниже перечислены процессы, которые могут проходить в водной экосистеме:

- Физические (осаждение, фотолиз, механическое перемешивание и десорбция, улетучивание, адсорбция);
- Механические (диссоциации, гидролиза, комплексообразование, окислительно-востановительные реакция);
- Биологические (поглощение живыми организмами, разрушение и превращение с участием ферментов и метаболитов);
- Геологические (накопление в донных осадках и порообразование).

В растворимой фракции металлы могут встречаться в виде гидративанных ионов, неорганических и органических соединений, совместно с гуминовыми, фульвокислотами, содержащимися в природных водах. В донные отложения переходит основная часть связанного вещества, в следствии сего донные отложения содержат очень высокое содержание поллютантов, хотя в воде концентрация этих элементов может не быть повышенной.

Поступление тяжёлых металлов от различных источников в водные объекты определяет содержание элементов во воде, но условия данной среды будут определять распределение по компонентам экосистемы.

Донные отложения для гидроэкосистемы имеют многофакторное значение. Накапливая тяжёлые металлы, отдельные органические и минеральные вещества, донные отложения, таким образом, способствуют самоочищению водной среды. От таких параметров как: дисперсность, гидрохимического режима на границе раздела фаз, оксидов железа и марганца, содержание органического вещества, микробной составляющей зависит способность к самоочищению водоёма. Но при определённых условиях донные отложения могут превращаться в источник вторичного загрязнения.

Источников биогенных элементов и двухвалентного железа для водной среды служат в основном донные отложения. Все процессы превращений загрязняющих и биогенных веществ, а также обмен с водной средой происходят в активном слое ила Толщина активного ила зависит от свойств донных отложений и измеряется от 5-20 см [29].

2.2 Факторы, влияющие на содержание тяжёлых металлов в организмах гидробионтов

В организм гидробионта поступление металлов происходит 2 путями: из воды через покровные ткани (сорбция на поверхности раковины), через жилудочно — кишечный тракт в результате усвоения пищи. Из этого можно сделать вывод о том, что абиотические факторы должны рассматриваться как агенты воздействия на организм в качестве причин экологического неблагополучия [45].

По мнению [27] особенности в накоплении тяжёлых металлов в гидробионтах определяются различиями географического положения.

На рисунке 4 показано чем обусловлена токсичность и биологическая доступность металлов для гидробионтов.

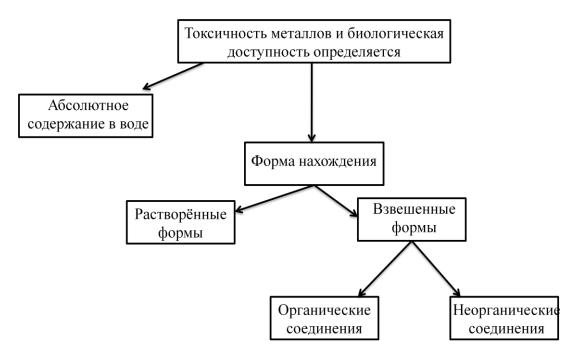


Рис. 4 Факторы, влияющие на токсичность и биодоступность металлов для организмов

Для водных организмов наиболее токсичны свободные ионы металлов. В свою очередь металлы связанные в комплексные соединения с органическими веществами естественного происхождения, даже при высоких концентрациях не обладают токсичными свойствами за исключением соединений ртути.

К растворённым формам металла относятся:

- •комплексы с основными анионами природных вод;
- •свободная ионная форма;
- •органические комплексы с растворёнными органическими веществами.

Взвешенные формы тяжёлых металлов в воде представлены неорганическими и органическими соединениями.

На рисунке 5 указано факторы, определяющие соотношение растворённых и взвешенных форм металлов в водной среде.

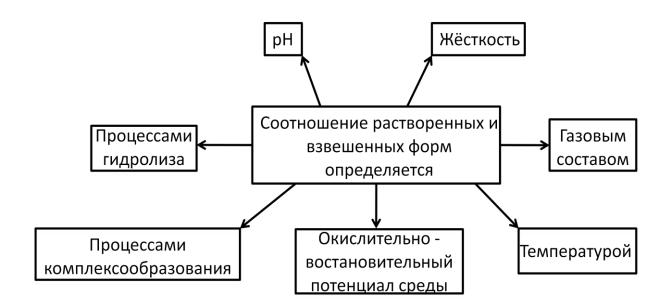


Рис. 5 Факторы, влияющие на соотношение растворённых и взвешенных форм металлов в водной среде

При снижении показателей рН происходит повышение выщелачивания пород, что приводи к возрастанию содержания тяжёлых металлов в ионной форме. Следовательно увеличивается биологическая доступность материалов. Напротив, повышение показателей рН среды ведёт к процессом комплексообразования [25].

Такой показатель как жёсткость воды так же влияет на показатели токсичности металлов по отношению к водным организмам. При повышении жёсткости воды начинается процесс комплексообразования и осаждения в виде гидроксидных и карбонатных соединений, что ведёт к снижению содержания тяжёлых металлов [35]. Из этого следует, что биодоступность металлов уменьшается.

В водном объекте с малым содержанием растворённого органического вещества в образовании комплексных соединений с тяжёлыми металлами выявлена наибольшая роль минеральной составляющей вод

Решающую роль в отношении устойчивости водных организмах к токсическому действию соединений при постоянном их содержании в воде

играет температура воды. К примеру, известно, что при низкой температуре выживаемость рыб под влиянием высоких концентраций солей тяжёлых металлов увеличивается, а при высокой уменьшается.

На накопление тяжёлых металлов в теле гидробионтов также влияет занимаемая им экологическая ниша. Наличие или отсутствие биологического накопления по пищевой цепи, от нижних к верхним уровням, является главной характеристикой миграции любых загрязняющих веществ.

Биологическое накопление — это процесс, в ходе которого химическое соединение, проходя по пищевой цепи, накапливается в организмах более высокого трофического уровня.

Условия накопления тяжёлых металлов представлены на рисунке 6.

Соблюдая эти условия, консументы могут накопить в тканях и органах металлы в концентрации, превышающей содержание в пищи.

Так же на миграцию металлов будет влиять взаимодействие организмов разного трофического уровней, структура пищевых цепей в пределах одного сообщества.

Транспорт через клеточную мембрану может быть пассивный и активный. При пассивном транспорте перенос происходит путём диффузии по градиенту концентрации, фильтрации через поры в мембранах. Если бы ионы, атомы или молекулы, поступившие в клетку, оставались во внутренней среде в свободном виде, то равновесие с внешней средой при пассивном поступлении по градиенту концентрации наступало бы относительно быстро, и внутреннее содержание вещества не было бы высоким. Если происходит внутриклеточное связывание агента, то концентрация свободного вещества в клетке остаётся низкой. Градиент поддерживается и следовательно поступление вещества продолжается, даже если общее его содержание в клетке многократно превышает концентрацию в окружающей среде.

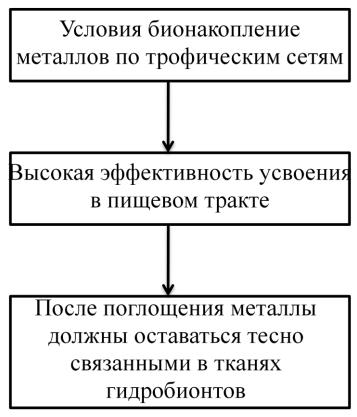


Рис. 6 Условия накопления тяжёлых металлов по трофическим цепям

Активный перенос осуществляется с помощью ионов K^+ , Na^+ , Cl^- . Все вещества можно разделить на категории способности проникать в клетку:

- 1. Металлосодержащие частицы;
- 2. Водорастворимые соединения металлов;
- 3. Жирорастворимые соединения металлов.

Водорастворимые соединения обладают наибольшей проникающей способностью. Напротив, жирорастворимые соединения, благодаря гидрофобности молекул, активно переходят из водной среды в липопротеиновые структуры клетки. Но без химического изменения обратный переход затруднён.

Биодоступность веществ зависит от многих факторов, а именно от химических свойств веществ, химических свойств окружающей среды, наличием взвешенного материала, температуры, состояния и специфических особенностей живого объекта. Названные факторы могут влиять неодина-

ково, но основные закономерности выражаются в том, что биологическая доступность вещества увеличивается при снижении жесткости воды и повышении температуры.

2.3 Токсическое действие металлов. влияние некоторых тяжёлых металлов на гидробионтов и их аккумуляция

В экологии понятие «токсичность» употребляется в 2х аспектах:

- 1. Острое влияние на организм гидробионта;
- 2. Хроническое воздействие сублетальных концентраций металла.

Для каждой группы гидробионтов существует диапазон концентраций металлов, к которому они адаптированы [10]. Токсическое действие высоких концентраций тяжёлых металлов на молекулярное уровне заключается в нарушении клеточного метаболизма из-за блокирования биохимических реакций. Данный процесс происходит путём связывания функциональных групп и вытеснения биологически активных микроэлементов из белков, липидов, ферментов и других макромолекул. С помощью адаптации к среде гидробионты создают системы регулирования по отношению к повышенной или пониженной концентрации химических элементов в среде обитания и рационе. Не только наличие или отсутствие в среде различных элементов необходимо для нормального развития гидробионта, но и необходим определённый набор биологически активных веществ. Ко всему прочему все элементы должны находиться в определённых соотношениях. При изменении оптимальных пропорций металлы начинают действовать как токсиканты, угнетая функции в организме, которые они регулировали или активизировали, находясь в малых количествах.

Граница между нормой и патологией, на начальных этапах хронического воздействия, почти неуловима. Воздействие тяжёлых металлов при низком уровне загрязнения ведёт к развитию компенсаторных изменений в различных физиологических системах. Денный процесс происходит одно-

временно с повышением интенсивности метаболизма, что приводит к сгущению крови и увеличению массы жизненно важных органов.

Клеточный и гуморальный иммунитет (фагоциторную активность лейкоцитов, бактерицидную активность сыворотки крови и интенсивность антителообразования) подавляют почти все соли тяжёлых металлов.

Металлотинеины — это низкомолекулярные белки, принимающие участие в реакции внутриклеточного содержание металлов. В среднем одна молекула металлотионенина способна связывать 7 — 12 атомов металлов. Если концентрации того или иного катиона не превышают комплексообразующие способности металлотитионеина, токсическое действие микроэлемента значительно нивелируется. В случае превышения комплексообразующей способности белка металл переносится в металлофермент и проявляет внутриклеточные токсичные свойства. В организмах металлы могут связываться не только металлотионеинами, но и другими лигантными атомами (например серой, азотом и кислородом) серосодержащих аминокислот, данный тип связи зависит от природы металла [27].

Основные сведения о биологической роли жизненно необходимых металлов и преимущественно распространённых поллютантов в пресных поверхностных водах приведены ниже.

Физиологическая роль железа.

Железо существует 2 формы валентности железа: в двухвалентном состоянии присутствует в гемоглобине и миоглобине и трёхвалентном – в оксидазах и каталазах.

В живых организмах железо входит в состав более 70 ферментов, различных по своим функциям. Железосодержащие биомолекулы выполняют 4 основные функции: транспортировка электронов; транспортировка и депонирование кислорода; формирование окислительно-востановительных центров ферментов; транспортировка и депонирование железа. Кислота желудочного сока, кальций, витамины С и В₁₂ улучшают усвоение

железа. Увеличение содержания цинка, кадмия, меди и марганца резко ухудшают аккумуляцию железа. Избыток железа уменьшает способность организма усваивать медь и цинк.

Физиологическая роль цинка.

Цинк является одним из важнейших микроэлементов, входит в состав ферментов (карбоангидраз, дегидрогеназ, фосфотаз, протеиназ, пептидаз и т.п.), играет существенную роль в стабилизации биополимеров и рибосом [34]. Zn²⁺, находясь в органически связанной форме с белковыми структурами, в тканях организма, приобретает способность к диализу. От его внутриклеточного содержания зависит прохождение гликолитических и окислительных процессов. Избыток или недостаток этого элемента ведёт к угнетению функционального состояния различных барьерных аппаратов организма. При низком уровне содержания Zn²⁺ в окружающей среде активность НАД- и некоторых ФАД- зависимых ферментов резко снижается это ведёт к кислородному голоданию гидробионтов и другим нарушениям метаболизма. Так же цинк принимает участие в синтез РНК, в связи с этим при дефиците элемента интенсивность синтеза белка будет снижена. В период интенсивного роста и в период полового созревания, отмечается наибольшая потребность в данном элементе

Физиологическая роль медь.

Медь, связываясь с азотом, кислородом, серой, является составной частью протеинов. Обладает способностью стабилизировать серосодержащие радикалы. Входит в состав дыхательного пигмента гемоцианина моллюсков (функциональный аналог гемоглобина) [18]. Cu^{2+} относится к группе высокотоксичных металлов, способных вызывать острые отравления. Благодаря способности повышать проницаемость мембран митохондрий Cu^{2+} и её соединения обладают высокой гепатотоксичностью. Доказана способность аккумулировать этот микроэлемент из окружающей среды

либо захватом гидроокисей жабрами, либо хемосорбцией ионов на слизистой [8], либо поглощением её из донных отложений.

Физиологическая роль хрома.

Хром компонент низкомолекулярного органического комплекса — фактора толерантности к глюкозе, он нормализует проницаемость клеточных мембран для глюкозы, процессы использования её клетками и депонирования, и в этом плане функционирует совместно с исулином. Влияние хрома на липидный обмен также опосредует его регулирующим действием на функционирование инсулина.

Хром высокотоксичный элемент способный вызывать канцерогенный и мутагенный эффект. Недостаток хрома приводит к задержке роста, вызывает нейропатии, снижает оплодотворяющую способность сперматозоидов. В свою очередь, избыток хрома приводит снижению репаративных процессов в клетке, к изменению иммунологической реакции организма, ингибированию ферментов, нарушению процессов биологического окисления.

Физиологическая роль кадмия.

Кадмий необходим для углеводного обмена, влияет на некоторые ферменты и гормоны.

Физиологическая роль свинца.

Свинец — постоянный компонент тканей, учувствует в обменных процессах костной ткани. В организм гидробионта элемент поступает путём адсорбции из пищевого тракта. Токсическое действие свинца в большей мере зависит от физиологического состояния организма. Важную роль в усвоении свинца играют компоненты питания, такие как минеральные вещества — фосфор, кальций, цинк, железо. Выступает биологическим антагонистом между кобальтом, витамином B_{12} , фолиевой кислотой. Активно влияет на синтез белка, энергетический баланс клетки и её

генетического аппарата, оказывает гонадотоксическое и эмбриотоксическое действие, обладает канцерогенным эффектом.

Физиологическая роль никеля.

Присутствие Ni²⁺ в природных водах обусловлено составом пород, через которые проходит вода: он обнаруживается в местах месторождений сульфидных медно-никелевых руд и железо-никелевых руд.

При избыточном поступлении никеля в организм в течение длительного времени отмечаются дистрофические изменения в паренхиматозных органах, нарушения со стороны сердечно-сосудистой, нервной и пищеварительной систем, изменения в кроветворении, углеводном и азотистом обменах, нарушения функции щитовидной железы и репродуктивной функции.

Физиологическая роль кобальта.

Кобальт является эссенциальным микроэлементом для всех организмов. Он кроме участия в образовании крови моллюска способствует синтезу белков, а также входит в состав витамина B_{12} [41]. Кобальт, который необходим для реакции метилирования, фиксации азота в сине-зеленых водорослях. В организме животных кобальт активирует ионизацию и резорбцию железа, влияет на процесс образования эритроцитов, активирует синтез белков, способствует их накоплению в органах и тканях и ассимиляции азота, влияет на углеводный обмен, активизирует костную и кишечную фосфатазы, каталазу, карбоксилазу, пептидазы, угнетает цитохромоксидазу и синтез тироксина. Кобальт влияет на обмен и биологическое действие кальция и фосфора [10].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что тяжёлые металлы двойственно влияют на организмы. С одной стороны они являются элементами необходимыми для жизни, а с другой стороны являются токси-кантами. Их влияние будет определятся биохимическими функциями.

физико-химическими свойствами и индивидуальными особенностями поведения в природных водах.

2.4 Воздействие тяжёлых металлов на моллюсков

В организме моллюсков основную защитную функцию выполняет гемолимфа, она же во многом определяет и ответ на загрязнение. Клетки гемолимфы, гемоциты, вовлечены во многие физиологические процессы, от защитных реакций(фагоцитоз чужеродных частиц, выделение различных бактерицидных факторов и пр.), до участия в пищеварении, экскреции и т.д [38]. Сильное загрязнение, а также воздействие токсичных веществ могут приводить к гибели гемоцитов. Гибель гемоцитов отвечающих, в том числе, за примитивную систему иммунитета моллюсков может потенциально приводить к снижению способности организма сопротивляться паразитическим атакам и поражению микроорганизмами [49]. Воздействие загрязняющих веществ отражается на энергетике гемоцитов, важным показателем которой служит концентрация энергетических молекул в клетках. Такие процессы обычно приводят и к патологическим изменениям в других органах и тканях, интенсивно вовлеченных в обмен. В районах, примыкающих к промышленным зонам у моллюсков наблюдаются дистрофические изменения в соединительной ткани, мышцах [36] инфильтрация тканей гемоцитами, воспалительные реакции, нарушение синхронности работы пищеварительных трубочек [46], дезинтеграция пищеварительной железы, повышенное содержание в тканях гранул липофусцина [37].

Маркерами загрязнения водной среды тяжёлыми металлами является наличие внутриклеточных везикул с тяжелыми металлами, хромосомные аберрации, ДНК – разрывы, изменение активности антиоксидантных ферментов (супероксиддисмутазы, каталазы, глутатионпероксидазы и др.), а также уровня экспрессии металлотионеинов [43]. Металлотионеины – цистеинсодержащие низкомолекулярные белки, которые, помимо основной

своей двоякой функции: создания депо эссенциальных элементов и защиты клетки от токсических эффектов избытка тяжёлыми металлами, выполняют также роль антиоксидантов, снижающих повреждающее действие свободных радикалов кислорода.

В отдельных исследованиях показано [2, 3, 16], что в моллюсках по сравнению с другими гидробионтами отмечается наибольшее накопление большинства тяжелых металлов. Моллюски как бентосные организмы обладают повышенной восприимчивостью на загрязнение водных экосистем и, прежде всего, донных отложений.

Биоаккумуляция тяжёлых металлов характеризуется видовой и даже органной специфичностью, это связанно с существенными различиями в обменных процессах даже у представителей одного и того же рода гидробионтов. Например, по отношению к ионам Сd чрезвычайно высокой накопительной способностью характеризуется большой прудовик (*Lymnaea stagnalis*), тогда как по отношению к Сu, Zn и Pb индикаторными видами пресноводных моллюсков являются *Planorbarius purpura*, *Viviparus viviparus* и *Unio rostratus*, соответственно [16].

Си и Cd накапливаются преимущественно в мантии, ноге и гепатопанкреасе. Рb у прудовиков преобладает — в мантии, ноге и гемолимфе. Zn в наибольшем количестве обнаруживается в мантии и гепатопанкреасе. При этом различия в уровне концентрации одного и того же металла в разных органах и тканях нередко весьма велики. Так, содержание Cu в мантии и гепатопанкреасе в 7 - 15 раз превышает таковое в гемолимфе. Характер депонирования некоторых тяжёлых металлов в организме неодинаков. Если медь и цинк у особей преимущественно аккумулируются в мантии, ноге и гепатопанкреасе, то остальные тяжёлые металлы по-разному откладываются в организме прудовиков, добытых из разных биотопов.

Анализ избирательности в накоплении тяжёлых металлов различными органами и тканями свидетельствует о том, что у всех, без исключения,

исследованных животных в наибольших количествах депонируется Zn, в несколько меньшем количестве накапливаются Pb и Cu, а меньше всего Cd.

Доминирование Zn среди прочих микроэлементов у всех исследованных моллюсков связано, скорее всего, с его ролью в активации карбоангидразы и цитохромоксидазы — дыхательных ферментов, определяющих направление и скорость реакций углеводного обмена [15].

В своей работа Багатов В. В., Богатова Л. В. «Аккумуляция тяжёлых металлов пресноводными гидробионтами в горно рудном районе юга Дальнего Востока России» обнаружили закономерность, что в условиях экстремального загрязнения водной среды прудовики становятся по отношению к тяжёлым металлам деконцентраторами. Когда на умеренно загрязнённых территориях пресноводные моллюски являются макроконцентраторами по отношению к Сd, Pb, Cu, Zn. Выявленный затухающий характер увеличения аккумуляции Mn, Pb, Cd, Zn. гастроподами в районах горно-рудного производства можно отнести к одной из важнейших адаптаций этих гидробионтов к существованию в условиях техногенных аномалий [2].

Раковина, являясь производной мантии, также является контейнером для выведения из тела избытков элементов. Включенные в ее состав вещества в дальнейшем, как правило, не используются в процессе метаболизма животного. Поэтому раковины моллюсков являются хорошими накопителями различных элементов, некоторые из которых имея больший радиус, чем Ca²⁺, могут частично замещать его в кристаллической решетке раковины, и тем самым усиливать аккумулирующий эффект. Мягкие ткани в этом отношении менее пригодны для анализа, т. к. концентрация различных элементов в них может меняться в зависимости от физиологического состояния животного в различные сезоны года и даже время суток [30].

Проведенное исследование «Особенности накопления металлов в раковинах двустворчатых моллюсков глубоководных гидротермальных областей океана» Деминой Л. Л,. Галкиным С. В. позволило выяснить основные особенности их аккумуляции в зависимости от условий среды обитания и некоторых биологических параметров.

На более ранних стадиях онтогенеза моллюсков (в раковинах со средней длиной до 30 мм) отмечается более интенсивное накопление Fe, Mn, Ni и Cu, которые являются биохимически важными элементами. Для остальных десяти элементов, среди которых есть как эссенциальные, так и токсичные, такой зависимости не установлено.В раковинах накапливается более чем 80% Fe, Mn, Ni, Cd, Pb, Co, Cr, Sb, Se и Hg от их общего содержания в целом моллюске, в том числе, Mn и Ni – практически целиком (97%). Лишь Cu, Zn, Ag и As содержатся в раковинах менее чем наполовину от общего содержания в организме [12].

В работе Кожахметова А.Н., Бигалиева А.Б. и Шаметова А.К. «Биондикационное исследование аккумуляции нефтепроизводных, тяжелых металлов в организме гидробионтов казахстанской зоны Каспия» отмечается максимальное накопление тяжелых металлов в раковине, в частности это относится к железу, свинцу и никелю [17].

Выводы по второй главе

Уральская металлогеническая провинция создает особые условия существования для биоты в связи с интенсивным проникновением металлов в живые организмы. Миграции элементов — это многокомпонентный процесс, который зависит, с одной стороны, от таких природных факторов, как физико — географические особенности водосборной площади, способности металлов к комплексообразованию, рН среды, редокс-потенциала (Еh), жёсткости, температуры, газового состава, процесса гидролиза, наличия органических веществ. С другой стороны, фактором миграции металлов в биоту является техногенная металлизация окружающей среды в районах, подобных Челябинской области в целом и Карабашскому промышленному узлу в частности.

ГЛАВА З РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АККУМУЛЯЦИИ ТЯ-ЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В МОЛЛЮСКАХ

3.1 Описание места исследования

В экологическом аспекте Южный Урал является весьма сложным регионом России. На фоне высокого природного содержания тяжелых металлов и повышенной радиации здесь расположены крупные объекты промышленности. Также территория Челябинской области отличается относительно высокой плотностью населения (39,4 чел/км²) [5]. На Южном Урале разрабатывается более 300 месторождений, дающих до 80 млн. т сырой руды в год, при переработке которой получается 8 – 10 % промышленных отходов России.

На Урале широко распространены геохимические аномалии элементов (Cu, Zn, Pb As,), концентрация которых в сотни раз превышает ПДК для почв. Они выделены в металлогенические зоны. Районы с повышенным содержанием естественных радионуклидов образуют радиохимические зоны. В регионе Южного Урала установлено 14 биогеохимических провинций. По данным В.В. Ермакова, Г.П. Грибовского как зоны экологического риска и кризиса выделяют следующие природно-техногенные биогеохимические провинции: полиметаллические (Pb, Cd, Hg, Cu, Zn) с доминирующими ассоциациями Cu – Zn, Cu – Ni, Pb – Zn; провинции с недостатком или избытком элементов (Se, I, F, Cu, Fe, Zn и др.) [9]. Уровень тяжёлых металлов в почве и растениях, на экологически неблагоприятных территориях Урала, может превышать ПДК до 45.2% особенно Pb, Fe, Cu и Co.

Самым крупным водоёмом Челябинской области является Аргазинское водохранилище, площадь его более 113 км². Водохранилище распо-

ложено в предгорьях северной части восточного склона Южного Урала на реке Миасс. Является основным источником питьевой воды для столицы Челябинской области – города Челябинска.

Медеплавильное производство г. Карабаш расположено на территории водосбора Аргазинского водохранилища в 4 км юго-восточнее Карабашской геохимической аномалии, где в породах и почвах присутствуют высокие концентрации природных Cu, Zn, Pb, Fe и сопутствующих им металлов, в десятки и сотни раз превышающие ПДК. С 1910 г. на Карабашском медеплавильном заводе осуществлялась выплавка черновой меди. Это привело к формированию техногенной пустыни на площади в 8 км². В непосредственной близости от завода почвы деградированы, гумусовоаккумулятивный горизонт отсутствует, а на удалении от завода значительная часть почв имеет редуцированный профиль, где периодически проявлявшиеся процессы эрозии привели к частичному смыву верхнего горизонта. С 1934 г. в Карабаше работала обогатительная фабрика, сульфидно-силикатные отходы которой («хвосты») до 1958 г. сбрасывались в русло реки и образовали техногенную залежь площадью 2,5 км², мощностью до 2 м. Она является основным поставщиком тяжёлых металлов на акваторию Аргазинского водохранилища. Наносы протянулись до группы островов, которые являются естественной преградой для дальнейшего распространения в центральную и юго-восточную часть акватории. Примерный подсчёт показывает, что «хвосты» занимают около 20% общей площади Аргазинского водохранилища [33].

В пределах верхнего бъефа основные загрязняющие вещества (Zn, Cu, Fe, Mn и др.) многократно превышают ПДК, а в нижнем бъефе имеют значения, близкие к нормативным. Причина превышения – загрязнение р. Миасс твердым стоком впадающей перед водохранилищем р. Сак-Элга [32]. Качества вод Аргазинского водохранилища складывается из влияния твердого и ионного стока р. Сак-Элга. Основная часть поллютан-

тов в воде Аргазинского водохранилища поступает не из современных выбросов ЗАО «Карабаш-медь», а из депо — пиритной залежи р. Сак-Елга, накопленных тяжелых металлов в донных отложениях самого водохранилища.

Исследование проводилось на 5 водных объектах.

Озеро Серебры находится в 4 км от источника эмиссии в направлении господствующих ветров. Озеро Серебры расположено в Восточно-Предгорном гидрологическом районе, в северной части восточного склона Южного Урала и принадлежит Тоболо-Исетскому бассейну. Абсолютной высота зеркала озера 374 м над уровнем моря, его площадь 1,12 км², объем 5,75 млн м³, максимальная глубина 8,5 м при средней 5,12 м [13].

Водное питание озера осуществляется поверхностным притоком с загрязненного аэральными выбросами водосбора, подземными грунтовыми водами и атмосферными осадками. Наибольшее загрязнение озера происходит техногенными кислыми водами — рассолами, образованными окислением сульфидов в отходах добычи руды. Выпадение высокоминерализованных осадков и техногенных рассолов из поверхностного и подземного стока приводит к неустойчивому гидрохимическому режиму водоемов. В водоеме зафиксированы следующие характеристики поровых вод донных осадков: рН 3,0–3,5 и концентрации тяжелых металлов в сотни тысяч раз превышающие предельно допустимые ПДК (Си до 138000 мг/дм³, Zn – 116000 мг/дм³, Pb – 12500 мг/дм³, Cd – 5600 мг/дм³) [1].

Озеро Биртильды (координаты центра по Google Earth 55°25'33.62" N; 60°19'48.66" E) расположено в сосново-березовых лесах восточных предгорий Ильменского хребта в 9км от труб медеплавильного производства. До середины 80-х гг. прошлого столетия оно являлось самостоятельным водоемом площадью около 0,87км2, наибольшей глубиной около 8 м и объемом 2960000 м3. Заполнение Аргазинского водохранилища до современно уровня создало из озера залив. Тектоническое происхождение этого

водоема видно по наличию двух гористых островов и крутых западных берегов, не имеющих пляжей. Юго-восточный берег отмелый, зарос макрофитами и является местом обитания прудовиков. Озеро-залив Биртильды расположено по направлению господствующих со стороны Карабаша ветров и часто получает аэральные выбросы медеплавильного производства.

Озеро Большой Баик (координаты центра по Google Earth 55°28'36.44" N; 60°23'48.10" E) до заполнения Аргазинского водохранилища также являлось самостоятельным водоемом и сообщалось с р. Миасс (а также с не полностью заполненным водохранилищем) протокой. Его площадь составляла около 2,26 км², глубина не более 7 м, объем около 7800000 м³. В 1975 г. через оз. Бол.Баик провели канал из оз Увильды, что полностью сменило первоначальный гидрохимический состав озера на увильдинский. Подпитка чистой увильдинской водой до сих пор контролирует гидрохимию озера – залива, несмотря на периодическое воздействие аэральных выбросов медеплавильного производства из Карабаша, до которого от озера 13 км.

Озеро Большой Агардяш (координаты центра по Google Earth 55°32'46.50" N; 60°15'50.66" E) расположено в 12 км к северо-северовостоку от медеплавильного производства и находится, в соответствие с розой ветров, в зоне частого аэрального воздействия выбросов. Максимальная глубина озера около 4 м. В центр озера вдается скалистый Монашкин полуостров. Остальные берега подпруженного оз. Бол. Агардяш большей частью низменные, поросшие макрофитами и благоприятны для существования малакофауны. Озеро проточное: впадает три относительно значительных по местным меркам речки, вытекает река Аткус, впадающая в Аргази.

Пиявочные болота расположены на юго-западной окраине г. Карабаш (координаты центра по Google Earth 55°27'21.31" N; 60° 9'45.51" E) в 4 км от труб медеплавильного производства. Это каскад бывших прудовотстойников, где улавливались стоки обогатительного производства меде-

плавильного завода. В настоящее время глубина «прудков» колеблется от 0,5 м до 2,5 м, объем от нескольких десятков м3 до 0,1 млн. м3, объем сильно меняется в течение теплого сезона. Они полностью заросли макрофитами. Пиявочные болота имеют сток в р. Сак-Елга просачиванием, почти не влияя на ее гидрохимический режим.

3.2 Результаты исследования

Исследование проводилось на 5 водных объектах. Карта точек отбора проб представлена на рисунке 7.

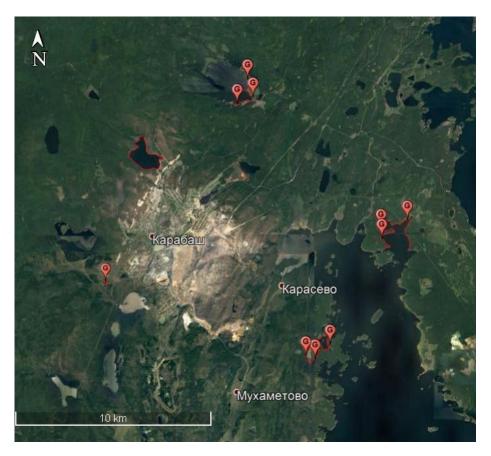


Рис. 7 Карта точек отбора проб

При обследовании в 2017 г. акватории озера Серебры моллюсков не обнаружено, на прибрежной территории нигде не было остатков раковин. Вероятно, это связано с высокими концентрациями тяжёлых металлов в

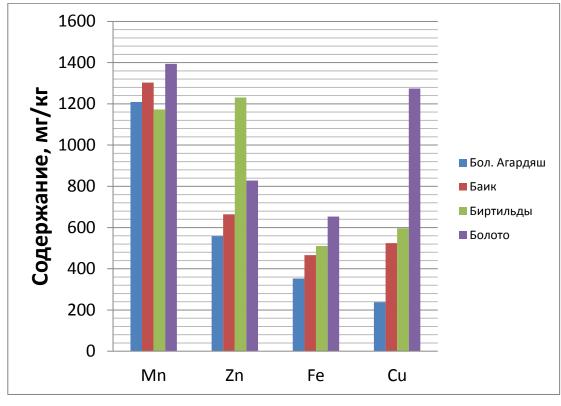
воде и низким значение рН донных отложений озера [31]. Оптимальное значение активной реакции среды (рН) для малакофауны составляет 6,9 — 8,0. При снижении значений активной реакции среды у гастропод наблюдается высокая эмбриональная смертность и прижизненное разрушение раковины. При возможном развитии моллюсков в период нейтральной рН среды, тяжелые металлы, находясь в большой концентрации, нарушают метаболизм гастропод, блокируют центры ферментов и вследствие этого не позволяют нормально функционировать живому организму [11].

При обследовании Пиявочных болот в водоёме не было обнаружено *Lymnaea fragilis*, в связи с этим было принято решение использовать в качестве индикатора загрязнения тяжёлыми металлами, обитающую в акватории *Lymnaea psilia*. По данным исследования Безматёрных Д. М. оценивать накопление тяжёлых металлов у представителей семейства Lymnaeidae в целом, не указывая конкретный вид представляется возможным, так как выраженной видовой специфичности в накоплении тяжёлых металлов не обнаружено [3].

Для анализа накопления ряды ионов тяжёлых металлов сравнивали содержание металлов в воде, в мягких тканях и в раковине. Результат исследования содержания тяжёлых металлов в воде исследуемых объектов представлены в приложении 1.

Результаты исследования содержания тяжёлых металлов в мягких тканях представлены на рисунке 8.

Наибольшее содержание марганца в мягких тканях зафиксировано в Пиявочном болоте. Так же в Пиявочном болоте в мягких тканях преобладает железо и молибден по сравнению с другими точками отбора проб. Содержание меди в болоте почти в 2 раза превышает другие точки отбора проб. В заливе Биртильды Аргазинского водохранилища в мягких тканях содержание цинка достигает наибольших значений, высокое содержание также по никелю, хрому и кадмию.



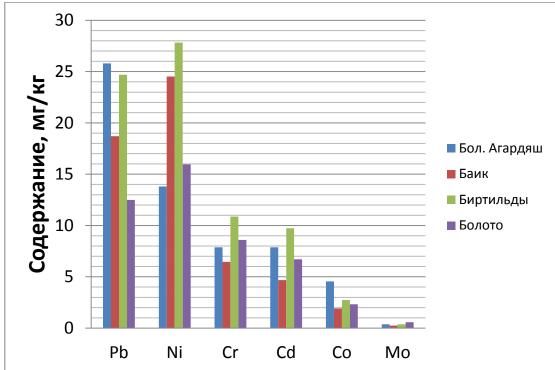


Рис. 8 Содержание тяжёлых металлов в мягких тканях

Стоит отметить, что концентрация железа, меди, свинца и кобальта высока. В заливе Баик Аргазинского водохранилища в большом количестве в мягких тканях содержится марганец, никель и цинк, но значения не

достигают максимальных. В мягких тканях моллюсков, собранных в акватории озера Бол. Агардяш наибольшая концентрация свинца и кобальта.

Раковина моллюсков является хорошим накопителем различных элементов, излишки элементов из тела включаются в состав вещества раковины и в дальнейшем никак не используются в жизнедеятельности животного [30]. Результаты исследования содержания тяжёлых металлов в раковине моллюсков представлены на рисунках 9 – 14.

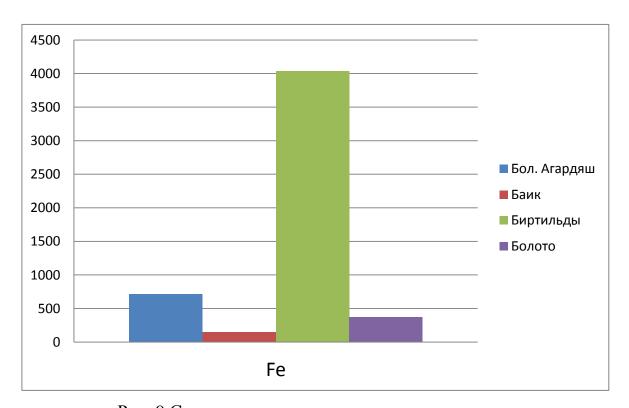


Рис. 9 Содержание железа в раковине моллюсков

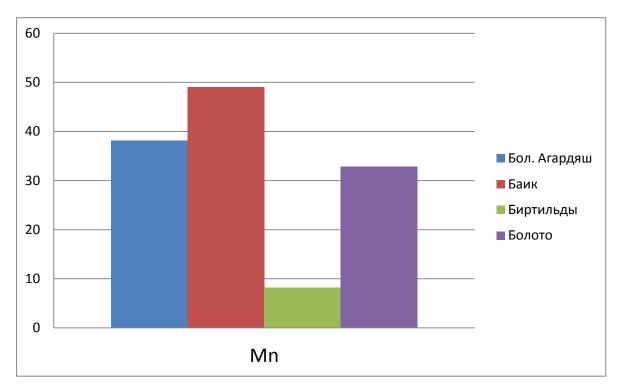


Рис. 10 Содержание марганца в раковине моллюсков

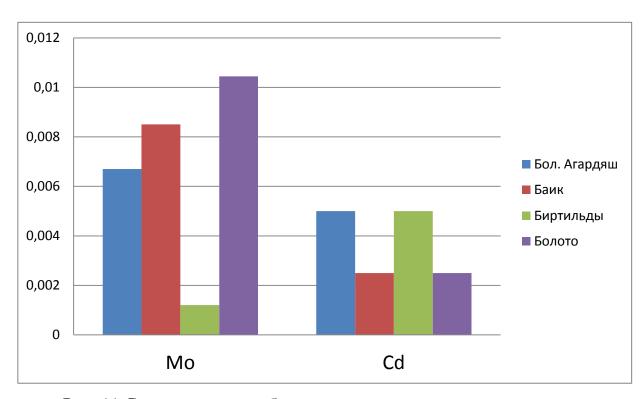


Рис. 11 Содержание молибдена и кадмия в раковине моллюсков

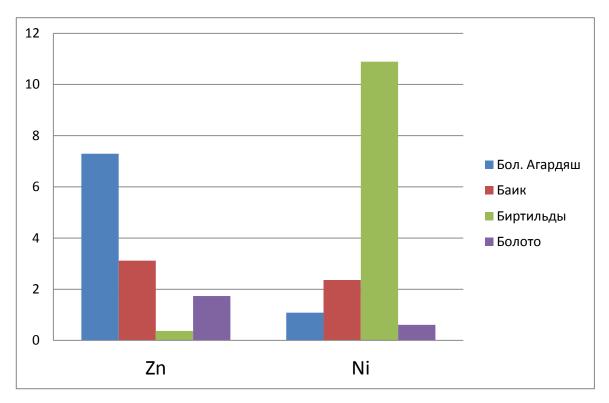


Рис. 12 Содержание цинка и никеля в раковине моллюсков

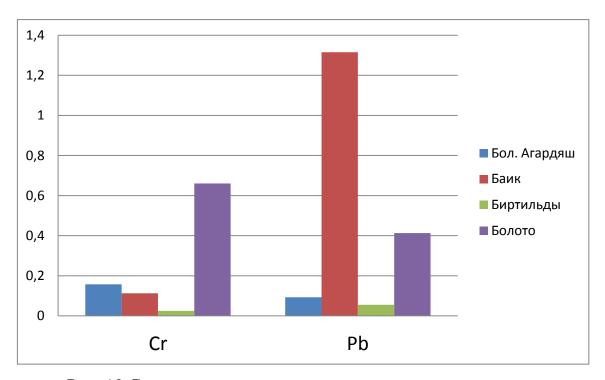


Рис. 13 Содержание хрома и свинца в раковине моллюсков

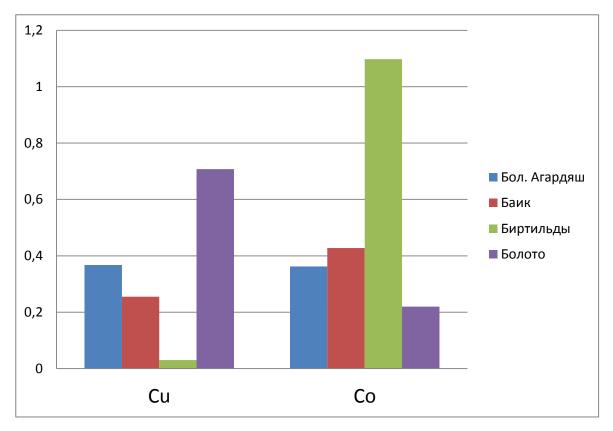


Рис. 14 Содержание меди и кобальта в раковине моллюсков

В раковинах моллюсков во всем 4 точках отбора проб зафиксировано высокое содержание железа и марганца. Наибольшая концентрация железа в раковине была обнаружена в заливе Биртильды, она в тысячи раз больше показателей с других точек. Тогда как содержание марганца, меди, цинка, свинца и хрома наименьшее по сравнению с другими точками отбора проб. Концентрация никеля в раковинах залива Биртильды резко отличается своим значением в 5 – 10 раз превышающих значения других точек (Баика и Пиявочных Болот соответственно). Содержание железа, цинка и кадмия в раковинах, собранных в озере Бол. Агардяш имеет высокие значения. Содержание свинца и марганца наибольшее в раковинах залива Баик. Медь, хром, молибден преобладает по концентрации в раковинах из Пиявочного болота.

Чтобы оценить степень связи в накоплении тяжёлых металлов между водой, мягкими тканями и раковиной был рассчитан коэффициент ранговой корреляции Спирмена. Результат представлен в таблице 7.

Таблица 7 Коэффициент ранговой корреляции Спирмена

Корреля-	Биртильды			Баик		
ция	Вода	Мяг-	Ракови-	Bo-	Мяг-	Ракови-
		кие	на	да	кие	на
		ткани			ткани	
Вода	1,00	0,62	0,31	1,00	0,64	0,47
Мягкие	0,62	1,00	0,53	0,64	1,00	0,73
ткани						
Раковина	0,31	0,53	1,00	0,47	0,73	1,00
Корреля-	Болото			Бол.Агардяш		
ция	Вода	Мяг-	Ракови-	Bo-	Мяг-	Ракови-
		кие	на	да	кие	на
		ткани			ткани	
Вода	1,00	0,79	0,92	1,00	0,84	0,75
Мягкие	0,79	1,00	0,84	0,84	1,00	0,78
ткани						
Раковина	0,92	0,84	1,00	0,75	0,78	1,00

Используя коэффициент ранговой корреляции Спирмена, мы можем наблюдать, что аккумуляция тяжёлых металлов межу водой — мягкими тканями — раковиной тесно связаны. Мы видим, что существует корреляция между аккумуляцией в системе вода — мягкие ткани и в системе мягкие ткани — раковина. Интересно заметить, что в Пиявочном болоте и в оз. Бол. Агардяш обнаружена корреляция в накоплении тяжёлых металлов в системе вода — раковина. Поступление тяжёлых металлов в моллюсков может происходить через воду путём сорбции на поверхности раковины. В связи с чем, мы можем предположить, что в данных водоёмах были условия для миграции элемента во внешний скелет, вероятно, это связанно с формой нахождения элементов в водоёме.

Нами был рассчитан коэффициент накопления тяжёлых металлов в мягких тканях моллюсков по отношению к их концентрации в воде (Рисунок 15) и коэффициент накопления металлов в раковине по отношению к их концентрации в теле моллюсков (Рисунок 16).









Рис 15. Коэффициент накопления тяжёлых металлов в теле моллюсков







Рис. 16. Коэффициент накопления тяжёлых металлов в раковине моллюсков

Выводы по третьей главе

В мягких тканях в наибольшей степени содержатся марганец, медь, цинк и железо.

Распределение элементов по концентрации в теле моллюска:

Оз. Бол. Агардяш – Mn>Zn>Fe>Cu>Pb>Ni>Cr>Cd>Co>Mo

Залив Баик – Mn>Zn>Cu>Fe>Ni>Pb>Cr>Cd>Co>Mo

Залив Биртильды – Zn>Mn>Cu>Fe>Ni>Pb>Cr>Cd>Co>Mo

Пиявочное болото – Mn> Cu> Zn> Fe> Ni> Pb> Cr> Cd> Co> Mo

Несмотря на то, что Урал считают железорудной провинцией, Fe в теле брюхоногих содержится лишь третьим-четвертым элементом, потому что на первом месте — биофильный Мп, абсолютные концентрации которого в окружающей среде так же велики. На втором месте по величине концентрации — Zn, фракция которого в аэральных выбросах Карабашского медеплавильного производства мелкая и поэтому более других элементов летуча. Косвенно это подтверждается сравнением метеорологических условий приземного распространения ветров для изучаемых водоемов. Так, географическое положение оз. Бол. Агардяш и озеро-залив Баик относительно розы ветров намного благоприятнее Пиявочных болот, именно поэтому в Агардяше и Баике у моллюсков Zn на втором месте по накоплению, а в Пиявочных болотах — на третьем. Геоморфологический коридор для аэральных выбросов и частота повторяемости направления ветра на озеро-залив Биртильды выводит Zn на первое место по накоплению в теле моллюсков этого водоема.

Показательно, что типоморфные для Карабашского медеплавильного производства элементы (Cu, Zn, Pb) находятся в начале — середине ряда из 10 исследуемых поллютантов. Вероятно, это обусловлено как степенью их биофильности, так и концентрацией в окружающей среде.

Закономерно, что элементы, требующиеся организму брюхоногих в микродозах, а также находящиеся в таких же микроскопических количест-

вах в окружающей среде, находятся в конце выявленного «ряда усвояемости». Это Cd, Co и Mo.

Распределение элементов по концентрации в раковине моллюсков:

Oз. Бол. Агардяш – Fe>Mn>Zn>Ni>Cu>Co>Cr>Pb>Mo>Cd

Залив Баик – Fe>Mn>Zn>Ni>Pb>Co>Cu>Cr>Mo>Cd

Залив Биртильды – Fe>Ni>Mn>Co>Zn>Pb>Cu>Cr>Cd>Mo

Пиявочное болото – Fe>Mn>Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Co>Mo>Cd

Вероятно, именно большие концентрации Fe в окружающей среде уральской железорудной провинции являются причиной первенства этого элемента в ряду содержания металлов в раковине. Одним из подтверждений этого служит темный окрас поверхности всех обнаруженных раковин. Биохимически важный Мn находится на втором месте по активности накопления металлов раковиной. Замыкают ряд накопления, как и для мягких тканей прудовиков, Мо и Cd.

Статистическая оценка полученных данных позволяет нам утверждать, что «переход» элементов происходит как путём вода — мягкие ткани — раковина, так и путём вода — раковина, но для «перехода» в последней системе необходимы условия для миграции элементов, связанные с формой нахождения элемента в воде. Сравнивая коэффициенты накопления тяжёлых металлов в раковине моллюсках по отношению к мягким тканям мы можем заметить, что железо кобальт никель имеют высокую степень аккумуляции в раковинах по всем точкам отбора проб. Стоит отметить высокий коэффициент накопления хром в Пиявочном болоте, который в прошлом использовали в качестве отвода стоков с медеплавильного комбината, вероятно с этим и связано высокое накопление данного элемента. В заливе Баик Аргазинского водохранилища наибольший коэффициент накопления свинца и молибдена по сравнению с другими точками, что, возможно, связано с аэральным загрязнение воздушного бассейна и последующим биологическим захватом элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проделанной работы выявлено следующее.

Малакологическая фауна на территории Южного Урала изучена фрагментарно. Накопление тяжёлых металлов моллюсками в зоне загрязнения аэральными выбросами Карабашского медеплавильного производства ранее не исследовалось.

Особенности накопления тяжелых металлов в организмах моллюсков семейства Lymnaeidae на территориях, испытывающих техногенное воздействие цветной металлургии, заключаются в избирательном перераспределении металлов между мягкими тканями и раковиной. Первенство по накоплению среди выбранных 10 металлов и для тела, и для раковины, удерживают марганец и железо. Причиной тому могут служить два фактора: биофильность этих металлов и их большие концентрации в окружающей среде. Из типоморфных металлов Карабашского медеплавильного производства цинк опережает другие по концентрации и в теле, и в раковине по причине тонкодисперсности и повышенной летучести аэральной составляющей, содержащей этот элемент. Медь и свинец находятся в середине и ближе к концу ряда накопления, который замыкают относительно малозначимые для живых организмов молибден, кобальт и кадмий.

Выявленные миграции имеют три статистически значимых направления (связи): «вода — тело», «вода — раковина», «тело — раковина». Это подтверждает тесное единство организма и всех его органов с окружающей средой и позволяет, при определенных условиях, использовать данный организм в качестве биоиндикатора.

Для применения брюхоногого моллюска семейства Lymnaeidae в качестве индикатора загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами необходимо учитывать, что:

- миграции металлов направлены из воды (и других субстратов окружающей среды) в мягкие ткани и раковину моллюска; кроме того, некоторые металлы мигрируют напрямую из воды в раковину, некоторые из воды через тело в раковину; поэтому нельзя для индикации применять только мягкие ткани или только раковину;
- несколько более биофильный Mn накапливается в мягких тканях
 (теле) моллюсков, несколько менее биофильное Fe в раковине, причем
 преимущественно в ее поверхностных слоях;
- по расположению типоморфного для Карабашского медеплавильного производства металла (медь, цинк или свинец) в ряду накопления можно судить не только о степени загрязненности этим металлом окружающей среды, но и степени его локальной биофильности (усвояемости живыми организмами в данном регионе, а также конкретном водоеме, при данной технологии производства).

В пресноводных моллюсках, обитающих в водоёмах, испытывающих влияние аэральных выбросов Карабашского медеплавильного производства, обнаружены тяжёлые металлы, типичные для данной геохимической провинции и характерного техногенного воздействия. Относительно содержания металлов в воде исследованных водоемов, концентрации в мягких тканях моллюсков семейства Lymnaeidae по медь превышены в 9875 раз, по цинку в 2067 раз, по железу в 2418 раз; в раковине по меди превышены в 5.4 раз по цинку в 4.25 раз, по железу в 1377 раз (по Пиявочному болоту). Абсолютные концентрации, например, меди, в Пиявочном болоте составляют для тела 1274 мг/кг, а, например, цинка — 827 мг/кг.

Несмотря на то, что тяжелые металлы являются жизненно необходимыми компонентами, входящими в состав большого числа ферментов, высокие их концентрации и низкое значение рН среды ведёт к гибели (и полному отсутствию) моллюсков, что и было зафиксировано в 2017 на оз. Серебры. Для дальнейших исследований необходимо сформировать базу данных фоновых концентраций тяжёлых металлов в моллюсках, обитающих в исследуемой геохимической провинции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1. Аминов П.Г. Биогеохимия тяжелых металлов при горнопромышленном техногенезе (на примере Карабашской геотехнической системы, Южный Урал): автореф. дис. ... канд. геолого-минер. наук;. Аминов П. Г. Новосибирск, 2010. 17 с.
- Багатов В. В. Аккумуляция тяжёлых металлов пресноводными гидробионтами в горно-рудном районе юга Дальнего Востока России [Текст] / В. В. Багатов, Л. В. Богатова // Экология, 2009. – № 3. – С. 202–208.
- Безматёрных Д. М. Моллюски прудовик обыкновенный и прудовик яйцевидный как аккумулятивные индикаторы загрязнения пресных вод тяжелыми металлами (на примере р. Барнаулки) [Текст]/ Д.М. Безматёрных // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии, 2008. – №1(5) – С. 112-117.
- 4. Винарский М. В. Лёгочные моллюски (Mollusca: Gastropoda: Lymnaeiformes) Урала и Западной Сибири: автореф. дис. ... докт. биол. наук./ М.В. Винарский. Омск, 2014. 80 с.
- География. Челябинская область 5-11 класс: атлас/ под. ред. М.В. Паниной, В. М. Кузнецова. Челябинск: "Край Ра", 2014. С. 48.
- 6. Глаголев М. А. Формы миграции элементов в речных водах [Текст] /
 М. А. Глаголев // ДАН СССР, 1958. Т. 121. № 6. С. 1052-1055.
- 7. Гордеев В. В. Микроэлементы: Химия океана. Т. 1. [Текст]/ В. В.Гордеев, А. П. Лисицын. М.: изд-во Наука, 1979. С. 337-375.
- 8. Горовая С.Л. Физиолого-биохимические показатели рыб водоёмов Белоруссии [Текст] / С.Л. Горовая, С.А. Столярова. М.: изд-во Нау-ка и техника, 1987. 157 с.

- 9. Грибовский Г.П. Биогеохимические провинции Урала и проблемы техногенеза [Текст] / Г.П. Грибовский, Ю.Г. Грибовский, Н.А. Плохих // Техногенез и биохимическая эволюция таксонов биосферы. М., 2003. С.174-187.
- 10. Давыдова О. А. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжёлых металлов в водных экосистемах [Текст] / О. А. Давыдова, Е. С. Климов, Е. С. Выганова, А. С. Ваганов. Ульяновск: изд-во УлГТУ, 2014. 167 с.
- 11. Девятова Е. В. Исследования малакофауны озера, испытывающего влияние медеплавильного производства. [Текст] / Е. В. Девятова// Актуальные вопросы экологии и природопользования. Уфа: РИЦ БашГУ, 2017. С. 300.
- 12. Демина Л. Л. Особенности накопления металлов в раковинах двустворчатых моллюсков глубоководных гидротермальных областей океана. [Текст] / Л. Л. Демина, С. В. Галкин, О. М. Дара // ГЕОХИ-МИЯ, 2012, № 2, С. 147–163.
- 13. Дерягин В.В. Режим осадко-накопления в озерах Серебры и Сырыткуль (Южный Урал). [Текст]/ В. В. Дерягин, А. В. Масленникова, А. В. Дерягин // Вестник Челябинского государственного университета, 2011. № 5 (220). Экология. Природопользование. Вып. 5. С. 24—30.
- 14.Иванов А. В. Класс Брюхоногих моллюсков (Gastropoda): руководство по зоологии [Текст]/ А. В. Иванов. М., Л.: изд-во АН СССР, 1940. Т. 2. С. 323-465.
- 15. Киричук Г. Е. Влияние трематодной инвазии на накопление тяжелых металлов прудовиком озерным (mollusca: gastropoda: lymnaeidae) [Текст] / Г. Е. Киричук, А. П. Стадниченко, И. А. Першко // Паразитология, 2002. № 4. С. 295-303.

- 16.Киричук Г.Е. Особенности накопления ионов тяжёлых металлов в организме пресноводных моллюсков [Текст] / Г.Е. Киричук // Гидробиол. журн. -2006. Т. 42, № 4. С. 99–110.
- 17. Кожахметова А. Н. Биондикационное исследование аккумуляции нефтепроизводных, тяжелых металлов в организме гидробионтов казахстанской зоны Каспия [Текст] / А. Н. Кожахметова, А. Б. Бигалиев, А. К. Шаметов // Фундаментальные исследования. 2015. № 2. Ч. 1. С.58-62.
- 18. Комаровский Ф.Я. Ртуть и другие тяжелые металлы в водной среде: миграции, накопление, токсичность для гидробионтов (обзор). [Текст] / Ф. Я. Комаровский., Л. Р. Полищук // Гидробиол. журн. 1981. Т.17. №5. С.71-83.
- 19. Круглов Н.Д. Моллюски семейства прудовиков Европы и Северной Азии [Текст] / Н.Д. Круглов // Смоленск: изд-во СГПУ, 2005. 508 с.
- 20. Лешко Ю. В. Моллюски. Фауна европейского Северо-Востока России [Текст] / Ю. В. Лешко. СПб.: изд-во Наука, 1998. Т. 5. Ч. 1. 168 с.
- 21.Линник П. Н. Комплексообразование ионов металлов в природных водах. [Текст] / П. Н. Линник, Б. П. Набиванец // Гидробиологический журнал. 1983. Т. 19. № 3. С. 82-95.
- 22.Линник П.Н. Формы миграции меди в пресных и солоноводных водоёмах. [Текст] / П.Н. Линник // Гидробиологический журнал. – 1984. – Т. 20. – № 1. – С. 69-75.
- 23. Михайлов Р. А. Эколого-фаунистический анализ пресноводных моллюсков Средней и Нижней Волги: автореф... дис. канд. биол. наук/ Р.А. Михайлов. Тольятти, 2015. –188 с.
- 24. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. [Текст] / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. М.: издво Атомиздат, 1979. 192 с.

- 25. Никаноров А. М. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. [Текст] / А. М. Никаноров, А. В. Жулидов, А. Д. Покаржевский. Л.: изд-во Гидрометеоиздат, 1991. 312 с.
- 26.Паньков Н. Н. Зообентос текучих вод Прикамья [Текст] / Н. Н. Паньков. Пермь: изд-во Гармония, 2000. 192 с.
- 27.Попов П. Л. Содержание и характер накопления металлов в рыбах Сибири. [Текст] / П. Л. Попов // Сибирский экологический журнал. 2001. Т. 8. №2. С. 237-247.
- 28. Сериков Л. В. Коллоидная система подземных вод Западно Сибирского региона. [Текст] / Л. В. Сериков, Л. Н. Шиян, Е. А. Тропина, Н. В. Видяйкина, Ф. Х. Фриммел // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т.309. № 6. С. 27-31.
- 29. Скурлатов Ю. И. Введение в экологическую химии. [Текст] / Ю. И. Скурлатов, Г.Г. Дука, А. Мизити. М.: Высшая школа, 1994. 400 с.
- 30.Снегин Э.А. Содержание химических элементов в раковинах наземных моллюсков в условиях влияния горно-обогатительных комбинатов. [Текст] / Э. А. Снегин //Проблемы региональной экологии. 2009. № 1. С. 22-27.
- 31.Снитько Л.В. Фитопланктон мелководного пресного озера Серебры в зоне импакта геотехнической системы (Южный Урал). [Текст] / Л. В. Снитько, В. П. Снитько // ФГБПУН «Ильменский государственный заповедник». -2016 № 8-1 C. 51-54.
- 32. Сотников, В. В. Некоторые результаты исследования озера Биртильды (Южный Урал). [Текст] / В.В. Сотников, И.М. Загитова, А.М. Падалец, В.В. Дерягин // Проблемы географии Урала и сопредельных территорий, 19-21 мая, Челябинск. Челябинск. 2016. С. 85-89.
- 33.Удачин В.Н. Изотопная геохимия донных отложений озёр Южного Урала для оценки масштабов горнопромышленного техногенеза.

- [Текст] / В. Н. Удачин, В. В. Дерягин, Р. Китагава, П. Г. Аминов // Вестник Тюменского государственного университета (экология и природопользование). Тюмень. 2009. С.144-149.
- 34. Удрис Г.А. Биологическая роль цинка [Текст] / Г.А. Удрис, Я. А. Нейланд. Рига, 1981. 180 с.
- 35. Уильямс Ф. Металлы жизни [Текст] / Ф. Уильямс. М. 1975. 233 с.
- 36.Ушева Л.Н. Гистопатология аддуктора у гребешка *Mizuhopecten yessoensis* из загрязненных районов залива Петра Великого Японского моря [Текст] / Л.Н. Ушева // Биология моря. 1999. Т. 25. № 5. С. 383—388.
- 37.Ушева Л.Н. Гистопатология пищеварительной железы двустворчатого моллюска *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853) из юго-западной части залива Петра Великого Японского моря [Текст] / Л. Н. Ушева, М. А. Ващенко, В. Б. Дуркина // Биология моря. 2006. Т. 32. № 3. С. 197–203.
- 38. Федоров А.В. Авторадиографическое исследование пролиферативной активности амебоцитов *Dreissena polymorpha* в условиях экспериментального воспаления. [Текст] / А. В. Федоров // XI Международная Научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2004". М.: МГУ, 2004. С. 68–69.
- 39.Хохуткин И.М. Моллюски Урала и прилегающих территорий. Семейство Прудовиковые Lymnaeidae (Gastropoda, Pulmonata, Lymnaeiformes) [Текст] / И.М. Хохуткин, М. В. Винарский, М. Е. Гребенников. //Под ред. И.А.Васильевой. Ч.1. Екатеринбург: Гощицкий, 2009. С. 162.
- 40.Цихон-Луканина Е. А. Трофология водных моллюсков. [Текст] / Е. А Цихон-Луканина. М.: Наука, 1987. 176 с.

- 41. Челядина Н. С. Содержание Zn, Cu, Pb, Cd в гонадах культивируемых моллюсков Mytilus galloprovincialis. [Текст] / Н. С. Челядина, О. Ю. Вялова, Л. Л. Смирнова // Морск. экол. журн. 2005. Т. 4, № 3. С. 119 -125.
- 42. Чемагин А.А. Биотическая аккумуляция тяжелых металлов макрозообентосом Нижнего Иртыша. [Текст] / А. А. Чемагин // Современные проблемы науки и образования. 2015. –№5 С. 124 131.
- 43.Шевцова С.Н. Влияние сульфата меди на рост, выживаемость и уровень экспрессии металлотионеинов у пресноводного моллюска lymnaea stagnalis [Текст] / С.Н. Шевцова А. С. Бабенко, С. Е. Дромашко //Труды БГУ. 2011. Т. 6, Ч. 2. С. 99-109.
- 44.Шихова Т. Г. Фауна моллюсков бассейна реки Вятки и Вятского-Двинской водораздельной области.: автореф. дис.канд. биол. наук. / Т. Г. Шихова. – СПб., 2004. – 27 с.
- 45.Шкодин Н. В. Динамика микроэлементов в онтогенезе некоторых рыб и различных звеньях экосистем нерестово-выростных водоёмов дельты Волги.: автореф. дис. ... канд. биол. наук / Н. В. Шкодин. М., 1978. 24 с.
- 46.Bigas M. Sublethal effects of experimental exposure to mercury in European flat oyster *Ostrea edulis*: Cell alterations and quantitative analysis of metal [Text] / M. Bigas, C. Amiard Triquet, M. Dufort, M. Poquet. // Biometals. − 1997. −V. 10. − № 4. − P. 277–284.
- 47. Hubendick B. Systematics and comparative morphology of the Basommatophora [Text] / B. Hubendick. // Pulmonates: Systematics, Evolution and Ecology. L.: Academic Press, 1978. Vol. 2A. P. 1-47.
- 48.Kruglov N.D. Methods of experimental hybridization and some results of its application in the taxonomy of Lymnaeidae (Gastropoda; Pulmonata). [Text] / N.D. Kruglov, Ya.I. Starobogatov // Malacological Review. 1985. Vol. 18. P. 21-35.

49. Sokolova I. M. Cadmium-in-duced apoptosis in oyster hemocytes involves disturbance of cellular energy balance but no mitochondrial permeability transition [Text] / I.M. Sokolova, S. Evans, F.M. Hughes // J. Exp. Biol. – 2004. – V. 207. – P. 3369–3380.

ПРИЛОЖЕНИЕ

приложение 1

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ, МЯГКИХ ТКАНЯХ, РАКОВИНЕ

Таблица 3 Содержание тяжёлых металлов в воде, мягких тканях, раковине залива Биртильды

El	Биртильды				
	Вода, мг/л	Мягкие ткани, мг/кг	Раковина, мг/кг		
Cr	0,00019	10,875	0,025		
Mn	0,00084	1172,93	8,2525		
Fe	0,00481	510,575	4038,67		
Co	0,00016	2,75	1,0975		
Ni	0,00417	27,825	10,8925		
Cu	0,0101	596,625	0,03		
Zn	0,00589	1230,98	0,3725		
Mo	0,00086	0,375	0,001203		
Cd	0,0000024	9,725	0,005		
Pb	0,0000069	24,7	0,055		

Таблица 4 Содержание тяжёлых металлов в воде, мягких тканях, раковине залива Баик

El	Баик				
	Вода, мг/л	Мягкие ткани, мг/кг	Раковина, мг/кг		
Cr	0,00016	6,45	0,1125		
Mn	0,00171	1303,55	49,0475		
Fe	0,00365	466,4	144,4248		
Co	0,00016	1,9125	0,4275		
Ni	0,00439	24,525	2,3625		
Cu	0,00863	524,5	0,255		
Zn	0,00376	663,85	3,12		
Mo	0,00087	0,25	0,008508		
Cd	0,0000031	4,675	0,0025		
Pb	0,00013	18,7	1,315		

Таблица 5 Содержание тяжёлых металлов в воде, мягких тканях, раковине Пиявочного болота

El	Пиявочное болото				
	Вода, мг/л	Мягкие ткани, мг/кг	Раковина, мг/кг		
Cr	0,024	8,6	0,66		
Mn	0,0374	1393,93	32,8525		
Fe	0,27259	653,3	372,2953		
Co	0,0006	2,325	0,22		
Ni	0,0072	15,95	0,6075		
Cu	0,1209	1274,2	0,7075		
Zn	0,4945	827,925	1,7325		
Mo	0,00114	0,575	0,010443		
Cd	0,0005	6,7	0,0025		
Pb	0,0156	12,5	0,4125		

Таблица 6 Содержание тяжёлых металлов в воде, мягких тканях, раковине оз. Бол. Агардяш

El	оз. Большой Агардяш			
	Вода, мг/л	Мягкие ткани, мг/кг	Раковина, мг/кг	
Cr	0,0143	7,875	0,1575	
Mn	0,0435	1209,18	38,11	
Fe	0,44542	352,5	716,7618	
Co	0,0008	4,55	0,3625	
Ni	0,0074	13,8	1,0875	
Cu	0,1245	237,975	0,3675	
Zn	1,879	558,175	7,295	
Mo	0,00322	0,375	0,0067	
Cd	0,0003	7,875	0,005	
Pb	0,0313	25,8	0,0925	