

УДК 528.26 (262.5)

ВПЛИВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА МІЖРІЧНУ МІНЛИВІСТЬ СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ УГРУПОВАНЬ ФІТОПЛАНКТОНУ ПРИБЕРЕЖНОЇ АКВАТОРІЇ М. ОДЕСА

Зотов А. Б., Павлова Е. А., Секундяк Л. Ю.

Вплив важких металів на міжрічну мінливість структурних параметрів угруповань фітопланктону прибережної акваторії м. Одеса. — А. Б. Зотов, Е. А. Павлова, Л. Ю. Секундяк. — З чотирьох важких металів (міді, цинку, нікелю, кадмію), що досліджувалися в прибережній акваторії м. Одеса (2006–2009 рр.), максимальними концентраціями характеризувався цинк, мінімальними — кадмій. В 2007 р. концентрація цинку досягла максимальних значень. Для цього періоду виявлено статистично значний вплив розчиненої форми даного металу на міжрічну мінливість чисельності угруповань фітопланктону.

Ключові слова: фітопланктон, структурні параметри, міжрічні зміни, важкі метали, інгібування.

Адреса: Одеська філія Інституту біології південних морів НАН України, вул. Пушкінська, 37, Одеса 65125, Україна; e-mail: obss@paco.net

The influence of heavy metals to interannual variability of structural parameters of phytoplankton communities in the Odessa coastal zone. — A. Zotov, E. Pavlova, L. Sekundjak. — Between the four heavy metals (copper, zinc, nickel, cadmium) the maximal concentration in the Odessa coastal zone (2006–2009) has zinc the minimal has cadmium. The concentration of zinc has increased to the maximum value for the four-year period in 2007. The statistically significant influence of the dissolved form of zinc to interannual variability of the phytoplankton community is mentioned during this year.

Key words: phytoplankton, structural parameter, interannual variability, heavy metals, inhibition.

Address: Institute of Biology of Southern Seas, Odessa branch, National Academy of Sciences of Ukraine, 37, Pushkinskaya Str., Odessa, 270125, Ukraine; e-mail: obss@paco.net

Вступ

Іони металів є важливими компонентами водного середовища, що активно впливають на життєдіяльність організмів фітопланктону. Висока токсичність відносно низьких концентрацій важких металів поєднується з їх здатністю до біоаккумуляції і біомагніфікації [11]. Крім того, ряд важких металів є біогенними речовинами, що пов'язано з їх наявністю у складі ферментів [9].

Властивості металів та їх доступність для водних мікроорганізмів залежать не лише від концентрацій, але й від форм існування у водній екосистемі. Розчинені форми металів мають виражену токсичну дію на організми фітопланктону, на відміну від металів, що знаходяться у складі мінеральних і органічних суспензій та колоїдно-дисперсній формі [14, 2]. У складі розчиненої форми можуть враховуватися і прості комплекси металів з неорганічними іонами. Їх менша, в порівнянні з акваіонами токсичність, пов'язана з відмінностями мембранної проникності комплексних і гідратованих іонів [5].

Зависла форма, що включає як адсорбовані на частках зависі, так і вже акумульовані фітопланктоном метали, може служити джерелом вторинного забруднення. Аналогічну роль грають метали, що накопичуються в донних відкладеннях в ре-

зультаті седиментації органічних і мінеральних часток і адсорбції розчинних форм [5]. При аналізі впливу металів на міжрічну мінливість фітопланктону цей чинник може не розглядатися, оскільки середньорічні концентрації розчинених форм враховують і вторинне забруднення.

Токсичні властивості важких металів визначають їх вплив в першу чергу на фізіологічний стан водних рослинних організмів [3]. У зв'язку з цим представляє інтерес питання про їх дію на рівень кількісного розвитку угруповань фітопланктону. Наявність такого впливу може бути пов'язана з випадінням певної частини водоростей із складу угруповання в результаті втрати ними фізіологічної активності.

Мета даної роботи – дослідження впливу ряду важких металів (Cu, Zn, Ni, Cd) на міжрічну мінливість структурних показників (*Nc*, *Bc*, *Sc*, *Isc*), що характеризують рівень кількісного розвитку угруповань фітопланктону в прибережній акваторії м. Одеса в 2006–2009 рр..

Матеріал та методи

Аналізуються результати досліджень, що проводилися в 2006–2009 рр. в прибережній зоні м. Одеса на полігоні "Одеська Біостанція". Синхронний відбір проб для аналізу фітопланктону і концентрацій важких металів

проводився щомісячно в поверхневому шарі води на 4-х станціях, розташованих в акваторії, обмеженій берегоукріплювальними спорудами (ст. 1, 2, 3) і за її межами (ст. 4) (рис. 1).

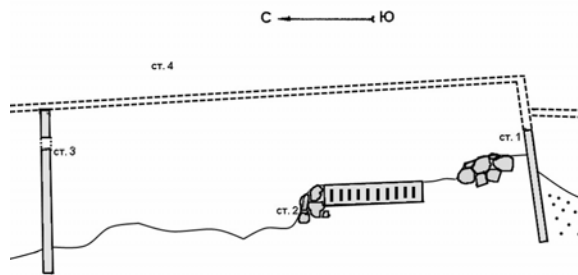


Рис. 1. Схема відбору проб на полігоні "Одеська Біостанція"

Fig. 1. The scheme of sampling near the "Odessa Biological station"

Проби фітопланктону відбирали в поверхневому шарі води (0,5 м), фіксувалися 4% розчином формаліну і згущували осадовим методом [16].

Визначення таксономічного складу і підрахунок кількісних показників фітопланктону проводилися в краплі, об'ємом 0,05 мл, при збільшенні 40 x 10 та 40 x 7. Підрахунок клітин робили в двох повторностях.

Значення об'єму ($V_{кл}$) і площі поверхні ($S_{кл}$) клітин фітопланктону розраховувалися методом "об'ємної повноти" [7]. При вимірюванні морфометричних параметрів клітин, залежно від складності їх форми, фіксували від 1 до 7 лінійних параметрів. На їх підставі, в пробах фітопланктону виділяли групи однорозмірних клітин (*uni.c.gr*), кількість клітин фітопланктону в яких варіювала від 1 до декількох тисяч.

Значення показників чисельності (N_c), біомаси (B_c), та площі поверхні (S_c) угруповань фітопланктону розраховували по стандартній методиці [10]. Значення індексу поверхні угруповань (IS_c) фітопланктону розраховувалося як шляхом добутку питомій поверхні угруповання та біомаси:

$$SI_c = (S/W)c \cdot B_c,$$

$$\text{де: } (S/W)c = \left(\sum_{i=1}^n ((S/W)uni.c.gr \cdot Nuni.c.gr) \right) / N_c \quad [8].$$

При визначенні вмісту важких металів (міді (Cu), цинку (Zn), нікелю (Ni), кадмію (Cd)) виділяли розчинену і завислу форми. Для розділення розчиненої і завислої форм важких металів використовували метод фільтрації на ядерних фільтрах з діаметром пор 0,45 мкм. Визначення вмісту важких металів у фільтраті проводили за допомогою екстракції чотирьоххлористим вуглецем з їх подальшим аналізом за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра AAS-3 (метод атомної абсорбції в полум'ї). Як горючий газ використовувався ацетилен, як газ носій – повітря [15].

Первинні дані обробляли з використанням комп'ютерної програми "Альголог", що розроблена в Одеській філії Інституту біології південного Морів НАН України [6]. Для нормування рядів даних застосовували логарифмування. Для визначення статистичної значущості міжрічної мінливості концентрацій металів і структурних показників фітопланктону використовували однофакторний аналіз. Для визначення впливу концентрацій важких металів на міжрічну мінливість структурних характеристик фітопланктону використовували багатофакторний аналіз. Статистичний аналіз проводили з використанням програми STATGRAPHICS Plus 5.0.

Результати досліджень та їх обговорення

Аналіз середньорічних концентрацій міді, цинку, нікелю і кадмію виявив значні відмінності вмісту цих важких металів у водах прибережної акваторії м. Одеса (рис. 2).

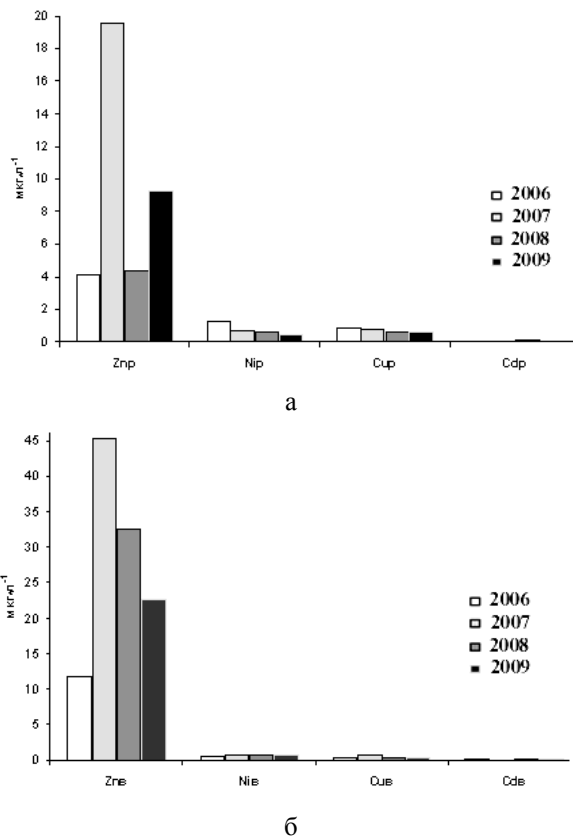


Рис. 2. Середньорічні концентрації розчиненої (а) і завислої (б) форм міді (Cu), цинку (Zn), нікелю (Ni) і кадмію (Cd) (мкг·л⁻¹) в прибережній акваторії м. Одеса в 2006–2009 рр..

Fig. 2. The average annual concentrations of dissolved (a) and weighed (b) forms of copper (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni) and cadmium (Cd) (mkg·l⁻¹) in the Odessa coastal zone during 2006–2009

Максимальними концентраціями характеризувався цинк. Середня за 2006–2009 рр. концентрація розчиненої форми цього металу складала 9,12 мкг·л⁻¹, концентрація його завислої форми – 28,53 мкг·л⁻¹.

Мінімальні концентрації виявлені для кадмію. Середні за період дослідження концентрації як завислої, так і розчиненої форми Cd склали 0,08 мкг·л⁻¹. Середні за 2006–2009 рр. концентрації розчиненої форми міді та нікелю характеризувалися близькими значеннями – 0,69 мкг·л⁻¹. Концентрації їх завислих форм були дещо нижчими: міді – 0,39 мкг·л⁻¹, нікелю – 0,57 мкг·л⁻¹.

Особливістю часового розподілу концентрацій різних важких металів є індивідуальний характер їх міжрічної мінливості. Міжрічна динаміка вмісту розчиненого цинку характеризувалася двома піками – в 2007 р. і 2009 р. (рис. 2). У 2007 р. середня концентрація цинку зросла в 4,7 разів (з 4,12 до 19,63 мкг·л⁻¹), в 2009 р. – в 2,1 разів (з 4,43 до 9,33 мкг·л⁻¹) (рис. 2). Вміст розчиненого кадмію, навпаки, зростав в 2006 і 2008 рр. Концентрації розчинених форм міді і нікелю були не лише кількісно близькі, але і мали схожий характер міжрічної мінливості, знижуючись з 2006 по 2009 р. (рис. 2).

Концентрації важких металів в найбільшій мірі визначають їх вплив на мінливість структури фітопланктону. При досягненні концентрацій, що інгібують фізіологічні процеси водних рослинних

організмів, важкі метали можуть розглядатися як чинник, здатний впливати на значення структурних параметрів угруповань фітопланктону. В разі багаторазового прояву обмежуючого ефекту впродовж річного циклу, метал може впливати на міжрічну мінливість структурних показників. Окрім оцінки статистичної значущості такого впливу, важливими компонентами його аналізу є статистична значущість і характер міжрічної мінливості параметрів, що аналізуються.

Аналіз впливу концентрацій міді, цинку, нікелю і кадмію на структурні показники фітопланктону прибережної акваторії м. Одеса по трьом послідовним парам років (2006–2007, 2007–2008 та 2008–2009 рр..) показав, що на міжрічну мінливість структурних показників статистично достовірно впливав лише розчинений цинк. При цьому з чотирьох структурних показників (*I*Sc, *B*c, *S*c і *N*c) *Z*np впливав лише на *N*c та *I*Sc. Вплив концентрацій *Z*np на чисельність виявлено для 2006–2007 рр.. ($P < 0,042$) і 2008–2009 рр.. ($P < 0,006$), на індекс поверхні угруповань – для 2008–2009 рр.. ($P < 0,007$). Статистично значимого впливу на структурні показники в 2006–2007 рр.. не виявлено (табл. 1).

Таблиця 1. Характеристики статистичної значущості (P) впливу розчиненої форми цинку (*Z*np) на структурні показники фітопланктону прибережної зони м. Одеса в 2006–2009 рр..

Table 1. The statistical significance (P) of influences of the zinc dissolved form (*Z*np) on the phytoplankton structural parameters in the Odessa coastal zone during 2006–2009

Роки	Чинник	P			
		<i>I</i> Sc	<i>B</i> c	<i>S</i> c	<i>N</i> c
2006–2007	<i>Z</i> np	0,119	0,056	0,079	0,042
2007–2008	<i>Z</i> np	0,319	0,841	0,824	0,942
2008–2009	<i>Z</i> np	0,006	0,202	0,111	0,007

Міжрічна динаміка чисельності, індексу поверхні угруповань і розчиненого цинку в 2006–2009 рр.. характеризувалася асинхронністю (рис. 3). Це відповідає приведеним в таблиці 1 характеристикам впливу *Z*np на структурні показники фітопланктону, загальні тренди до зростання або зниження яких можуть відобразитися на рівні впливу металу на рослинні організми. Зростання концентрацій розчиненого цинку в 2007 р. і 2009 р. відбувалося на фоні зниження величин *N*c і *I*Sc. Таким чином, в ці роки зростала не лише загальна концентрація іонів цинку, але і забезпеченість ними водоростей фітопланктону. Це є одним з чинників, що підсилюють вплив важких металів на розвиток угруповань. Відповідно, в результаті зниження концентрацій *Z*np на фоні зростання *N*c і *I*Sc в 2008 р. забезпеченість фітопланктону цинком знизилася, що могло сприяти зниженню рівня впливу цинку на окремі організми фітопланктону.

Висновок щодо впливу інгібуючого чинника на міжрічну мінливість структурного показника фітопланктону, може бути зроблений за умови статистичної значущості їх міжрічної мінливості. Міжрічна мінливість концентрацій *Z*np в 2006–2007 рр. була статистично значущою (Difference = -15,46, +/-

Limits = 14,16), на відміну від 2008–2009 рр.. (Difference = -4,85, +/- Limits = 10,79). Це обмежує аналіз періодом 2006–2007 рр., протягом якого був виявлений вплив *Z*np на чисельність фітопланктону (табл. 1). Міжрічна мінливість цього структурного показника в 2006–2007 рр. є статистично значущою (Difference = 0,86, +/- Limits = 0,77).

Таким чином, з чотирьох важких металів (міді, цинку, нікелю, кадмію) статистично значущий вплив на міжрічну мінливість структурних показників угруповань фітопланктону прибережної акваторії м. Одеса створювали концентрації розчиненої форми цинку. Цей вплив відобразився на значеннях чисельності угруповань фітопланктону в період з 2006 по 2007 р., протягом якого концентрації *Z*np значно зросли, досягнувши максимальних значень за чотирирічний період.

Ці висновки узгоджуються з дослідженнями впливу важких металів на організми фітопланктону. Середня концентрація розчиненої форми цинку в 2007 р. була нижча рибогосподарських ГДК для морських вод (50 мкг·л⁻¹) [17]. Проте, впродовж 2007 р. вміст *Z*np неодноразово перевищував ГДК, досягаючи 166,97 мкг·л⁻¹. Найбільш вірогідне джерело забруднення цинком досліджуваної акваторії

в цей період – його надходження з прибережної глини в результаті розмиття схилів і, особливо,

посиленого прибережного будівництва.

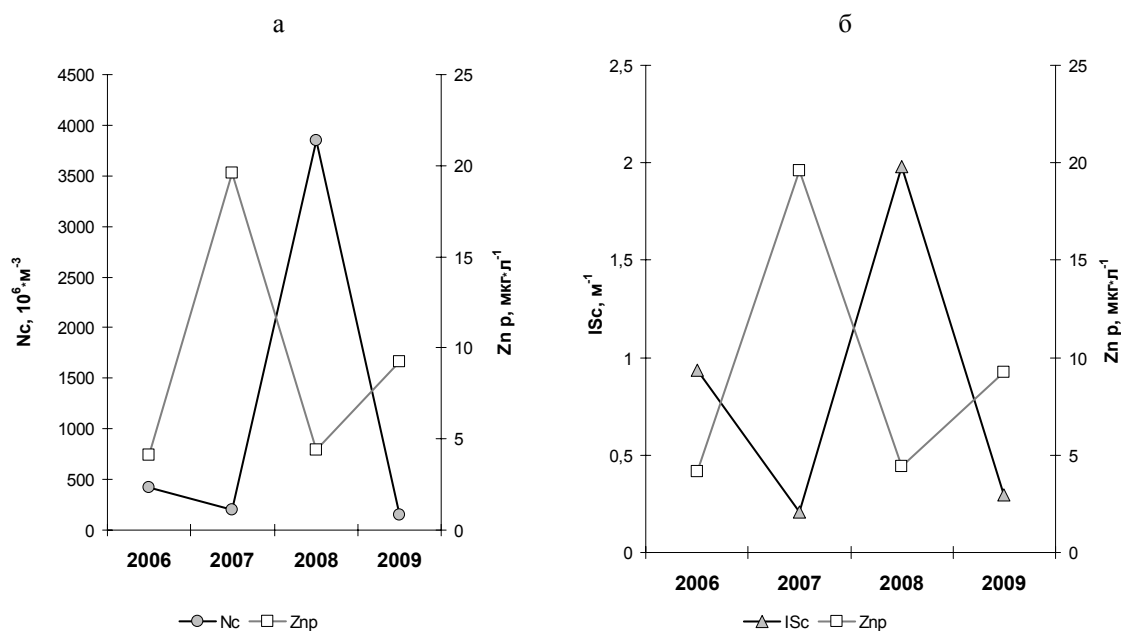


Рис. 3. Міжрічна мінливість концентрацій розчиненого цинку (Z_{np} , $mkg \cdot l^{-1}$) (а, б), чисельності (N_c , $10^6 \cdot m^{-3}$) (а) і індексу поверхні (I_{Sc} , m^{-1}) (б) угруповань фітопланктону прибережної зони м. Одеса в 2006–2009 рр..

Fig. 3. The interannual variability of the dissolved zinc concentration (Z_{np} , $mkg \cdot l^{-1}$) (a, b), density (N_c , $10^6 \cdot m^{-3}$) (a), and the surface index (I_{Sc} , m^{-1}) (b) of phytoplankton communities in the coastal zone of Odessa during 2006–2008

Токсична дія цинку на організми фітопланктону була виявлена і при значно нижчих концентраціях. Так, порушення ряду біохімічних процесів діатомових водоростей (поглинання кисню, осморегуляції) спостерігалось при концентрації цинку $75 mkg \cdot l^{-1}$ [20]. Ці процеси пов'язані з пригніченням активності лужної фосфатази і естераз, яке значно посилюється в природних водах з високим рівнем ферментативної активності планктону [12].

Кадмій подібний до цинку по хімічним властивостям. Він добре асимілюється водоростями і може заміщати Zn в активних центрах ферментів, що містять метал, приводячи до різкого порушення у протіканні ферментативних процесів [1, 13]. Токсична дія кадмію (ГДК для морських вод – $5 mkg \cdot l^{-1}$) на морські водорості відмічена при концентраціях від $100 mkg \cdot l^{-1}$ і виражається в уповільненні фотосинтезу і зростання рослин [17, 18].

Мідь характеризується не лише токсичними, але і біогенними властивостями, що пов'язано головним чином з включенням її до складу активних центрів окислювально-відновних ферментів. Мідь бере участь в процесі фотосинтезу і впливає на засвоєння азоту рослинами. У зв'язку з цим, на рослини несприятливо впливають як надлишкові, так і недостатні концентрації міді. Токсична дія міді (ГДК для морських вод – $5 mkg \cdot l^{-1}$) на водорості виявляється при відносно низьких концентраціях [17]. Мідь в концентрації $1 mkg \cdot l^{-1}$ спричиняє упо-

вільнення розвитку синьозелених водоростей, а в концентрації $10 mkg \cdot l^{-1}$ – їх загибель [4]. При $500 mkg \cdot l^{-1}$ спостерігалася масова загибель синьозелених, зелених і діатомових водоростей [19].

Нікель (ГДК для морських вод – $10 mkg \cdot l^{-1}$) має інгібуючий вплив, на фотосинтез синьозелених водоростей при концентрації $2000 mkg \cdot l^{-1}$ [17]. Його сполуки більш токсичні. Так, хлорид нікелю спричиняв загибель зеленої водорості сценедесмуса при $1500 mkg \cdot l^{-1}$; а сульфат нікелю – при $900 mkg \cdot l^{-1}$ [20].

Приведені дані дозволяють зробити висновок, що вміст кадмію, міді і нікелю в досліджуваній акваторії був значно нижчий за концентрації, що мають токсичну дію на водорості фітопланктону. Цинк, навпаки, неодноразово характеризувався токсичними концентраціями, що визначило його вплив на структурні показники угруповань фітопланктону в 2007–2008 рр..

Узагальнення

Аналіз впливу концентрацій міді, цинку, нікелю і кадмію на структурні показники фітопланктону прибережної акваторії м. Одеса в 2006–2009 рр.. виявив статистично достовірний вплив розчиненого цинку на міжрічну мінливість чисельності угруповань фітопланктону в 2006–2007 рр.. Виявлений вплив пов'язується зі значним зростанням концентрацій цього металу в 2007 р., що відбувалося на фоні зниження показників кількісного розвитку фітопланктону. На відміну від міді, нікелю і

кадмію, протягом 2007 р. розчинений цинк неодноразово досягав концентрацій, токсичних для ор-

ганізмів фітопланктону.

1. *Вредные химические вещества*. Неорганические соединения I–IV групп: Справочное издание / Под ред. В.А. Филова и др. / Л.: Химия, 1988. – С. 55.
2. Гончарук Е. И. Санитарная охрана почвы от загрязнения химическими веществами. – Киев, 1977. – 160 с.
3. Грушко Я. М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1979. – 159 с.
4. Гусева К. А. Микробиология. – 1940. – №5. – 480 с.
5. Зверев В. П. Гидрогеохимия осадочного процесса. – М.: Наука, 1993. – 176 с.
6. Зотов А. Б., Дятлова М. С., Макаров А. В. Расчет показателей поверхности фитопланктона с помощью компьютерной программы // Экология моря. – 2003. – № 64. – С. 99–104.
7. Киселев И. А. Методы исследования фитопланктона // Жизнь пресных вод СССР. – 1956. – Т.4, №1. – С. 234.
8. Миничева Г. Г., Зотов А. Б., Косенко М. Н. Методические рекомендации по определению комплекса морфо-функциональных показателей одноклеточных и многоклеточных форм водной растительности. – Одесса. – 2003. – 37 с. (Препр. / АН Украины. Одесский филиал Института биологии южных морей).
9. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. – М.: Мир, 1987. – 286 с.
10. Нестерова Д. А. Методические рекомендации по сбору и обработке морского фитопланктона. – Одесса. – 1988. – 19 с. (Препр. / АН Украины. Одесский филиал Института биологии южных морей).
11. Никаноров А. М. Гидрохимия: Учебное пособие. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 347 с.
12. Предеина Л. М. Влияние добавок меди и цинка на активность щелочной фосфатазы и эстераз сестона в экспериментах на природных водах // Известия высших учебных заведений: северо-кавказский регион. – 2008. – Т. 6. – С. 101–107.
13. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши*. / Под ред. А.Д. Семенова / Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
14. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. – М.: Высшая школа, 1994. – 399 с.
15. *Унифицированные методы исследования качества вод*. – М.: СЭВ, 1983. – 122 с.
16. Федоров В. Д. О методах изучения фитопланктона и его активности. – Издательство Московского университета, 1979. – 167 с.
17. *Экосистема взморья украинской дельты Дуная* / Под ред. Воробьевой Л. В. / Одесса: Астропринт, 1998. – С. 67.
18. Bringman G., Kuhn R. // *Gesundheitsingen.* – 1959. – Bd. 80. – S. 239.
19. Maloney Th., Palmer C. M. // *Water Sewage Works.* – 1956. – V. 103, 11. – P. 509.
20. *U.S. depart. health. service, activities rep.* Juli 1, 1963 – jan. 1964, Wash., – 1965. – P. 1575.

Отримано: 09 червня 2010 р.

Прийнято до друку: 24 червня 2010 р.