

Влияние техногенеза на биосферу (на примере селена и ртути)

Лариса Йованович

Вадим Ермаков

***Influence of the Technogenesis upon biosphere:** The influence of the technogenesis upon biosphere (in the terms of Selenium and Mercury). In the present paper some problems of the influence of technogenesis upon Selenium and Mercury in the soil, flora and fauna are presented. Development of the technogenesis in situations of world ecological problems increasing, determines the change of chemical elements mobility.*

Keywords: technogenesis, biosphere, selenium, selenate, selenite, mercury, soil, mushrooms

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы влияния техногенеза многогранны и в ряде случаев поведение жизненно важных микрокомпонентов (витамины, микроэлементы) становится определяющим дл.. животных и человека. В условиях техногенной эволюции биосферы важно всестороннее изучение особо опасных биогеохимических эндемий, обусловленных недостатком или избытком жизненно необходимых химических элементов в среде и организме животных и человека. Их происхождение зависит от генетической основы организмов и особенностей локальных биогеохимических циклов элементов. Последние определяются процессами выветривания, трансформации вещества и влиянием антропогенных факторов. Это характерно для ряда микроэлементов, включая селен и ртуть.

МОБИЛЬНОСТЬ СЕЛЕНА И РТУТИ В ПОЧВАХ

Мобильность (подвижность) селена и ртути в почвах определяется ее типом, параметрами, включая уровень содержания железа и других металлов, механическим составом, присутствием глинистых минералов, размерами илистых частиц, водным режимом, обменными свойствами, окислительно-восстановительными свойствами (Eh, pH, кислотность среды) содержанием органического вещества, численностью почвенных организмов (2).

Подвижность селена в почвах оценивают по водорастворимой фракции, а также методом последовательных экстракций, используя растворы хлорида калия, хлороводородной кислоты, перхлората калия и другие.

В ряде случаев степень извлечения соединений селена водными растворами коррелирует с уровнем содержания селена в растениях.

При оценке состояния селена в почвах и среде некоторую информацию можно получить из рассмотрения диаграмм окислительного состояния селена. Если учесть, что pH большинства почв изменяется от 4,5 до 8,0, а Eh от 300 до 700 мВ, то становится ясным, что селенат, селенит, элементный селен и селениды металлов должны быть стабильны в почвах. Скорость трансформации селенита до элементного селена является быстрой, тогда как соответствующая скорость интерконверсии селенита в селенат является медленной. Учитывая факторы среды и микробную трансформацию, можно полагать, что практически весь селен в почве должен в конечном итоге присутствовать в элементной форме. Однако, в реальных условиях в почвах преобладают селенит и биселенит-ионы, а при высоком pH – селенат-ионы.

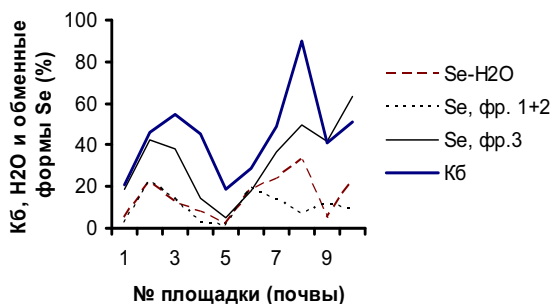


Рис. 1. Изменение коэффициента биологического поглощения селена растениями (K_b селена у растений) и различных форм Se в почвах Восточной Мещеры (Ермаков и соавт., 2004). На рис. значение K_b и водорастворимых форм (в %) увеличено в 10.

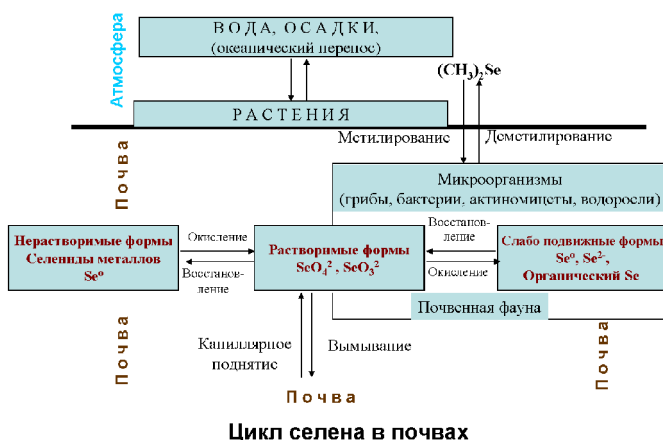


Рис.2. Цикл селена в почвах

ГРИБЫ - АККУМУЛЯТОРЫ СЕЛЕНА И РТУТИ

Грибы специфически аккумулируют определенные химические элементы (цинк, кадмий, ртуть, мышьяк и др.) известно [3, 8]. Ряд макромицетов склонен накапливать радионуклиды, а также некоторые органические соединения антропогенного происхождения [16]. Что касается селена, то установлены Se-концентраторы (некоторые виды *Lycoperdaceae*, красный мухомор, белый гриб) [2, 4, 9]. Однако, характер накопления микрозлементов плодовыми телами макромицетов освещен недостаточно. Поэтому были проведены специальные сборы грибов в лесах Нечерноземья с целью определения в них общей ртути и алкильных соединений металлов.

Материалы и методы

Грибы были собраны в Московском районе (Восточная Мещера) в смешанном лесу с преобладанием сосны обыкновенной (суборь) в летне-осенний период. Hg-концентрации в свежих и сухих грибах и экстрактах были определены атомно-абсорбционным методом [6]. Содержание селена измеряли спектрофлуориметрически [5] и методом ВЭЖХ. Концентрации алкилртути определяли методом

газо-жидкостной хроматографии после извлечения форм ртути посредством жидкость-жидкостного распределения и дистилляции в присутствии хлорида меди. Грибы высушивали при различных условиях: при комнатной температуре на воздухе и в термостате (105 °C). Растворимые формы микроэлементов были извлечены из свежей сырой биомассы после гомогенизации 5 г грибов (в основном шляпки) с 20 мл растворителя (дистиллированная вода; 1 М HCl; 0,15 М раствор хлористого калия, этиловый спирт, ацетон, хлороформ, гексан). Содержание других металлов и мышьяка определяли методом атомной абсорбции в пламенном и электротермическом вариантах на приборах КВАНТ-2А и КВАНТ.З.ЭТА после разложения материала азотной кислотой и пероксидом водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

Весьма интересен факт специфической кумуляции общей ртути некоторыми видами грибов. В существующих публикациях [9, 11] акцентировалось внимание на техногенных причинах накопления ртути в грибах. Однако, проведенные нами исследования показали, что для некоторых грибов характерно селективное поглощение ртути, несмотря на низкие концентрации элемента в среде. Прежде всего, это касается гриба зонтика большого (*Lepiota procera* (Fr.ex.Seop.) Quel), отдельные экземпляры которого накапливают ртуть до 5400 мкг/кг сырого вещества (табл. 1).

К грибам-концентраторам ртути следует отнести и шампиньоны. Например, в Подмосковье на супесчаной почве с содержанием ртути 20 мкг/кг найден шампиньон, уровень ртути в котором составлял 258 мкг/кг. На карбонатном черноземе Молдавии с концентрацией общей ртути в горизонте А 37 мкг/кг содержание элемента в шампиньонах достигало 1860 мкг/кг сырого вещества. В районе Воробьевых гор (Москва) при содержании ртути в почве 38 мкг/кг концентрации металла в свежих грибах изменялись от 88 до 3500 мкг/кг. При этом молодые плодовые тела содержали ртути намного меньше (88-135 мкг/кг), чем старые (1700-3500 мкг/кг).

Для сравнения заметим, что в пластинчатых грибах, собранных на территории рудника Чаувай концентрация ртути составляла 1850 мкг/кг, в то время как травянистые растения содержали металла 1780-22460 мкг/кг.

В связи с тем, что в умеренных дозах соединения селена обладают детоксицирующим действием в отношении ртути, нами было проанализировано соотношение микроэлементов в свежих грибах, отобранных в Москве и Московской области. Массив данных был равен 50 с включением в список наиболее распространенных грибов, указанных в табл. 1.

Оказалось, что между содержанием ртути и селена в макромикетах намечается гиперболическая зависимость – чем больше селена в грибах, тем меньше ртути (рис. 3). Данная тенденция требует проверки на большем количестве материала. Тем не менее, отмеченный факт представляет определенный интерес с токсикологической точки зрения.

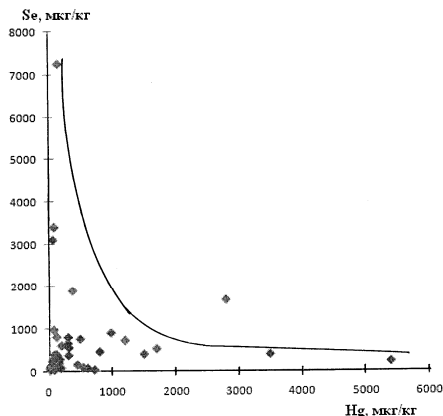


Рис. 3. Зависимость между концентрациями ртути и селена в макромицетах (n = 50, данные на сырую биомассу).

Алкилртуть обнаружена в грибах (табл.1). Ряд видов грибов содержал как ММХ, так и ЭМХ. Особый интерес представляют рядовка фиолетовая, аккумулирующая метилртуть в количестве 29,0-36,8 мкг/кг сырого вещества, а также красный мухомор с концентрацией ММХ 11,4-16,8 мкг/кг. Причем, одни и те же виды грибов, отобранные из разных мест, неизменно содержат повышенное количество ртути и метилртути. Другие грибы накапливают этилртуть. Это говорушка красноватая, рамария гроздевидная, трутовик серно-желтый и лимаселла блестящая.

Коэффициент биологического концентрирования алкилртути указанными организмами достигает 20-40. Небезынтересно, что грибы не содержали фенил- и метоксиэтилртути.

При экстрагировании ртути из грибов различными растворителями оказалось, что в водные экстракты, как и в органические растворители переходит не более 1% металла. Слабые кислоты (0,1 М HCl) и 1 М NaOH экстрагировали ртути 12-20% от ее общего содержания. В процессе высушивания грибов при 105 °С до 50-60% ртути улетучивалось.

В грибах-концентраторах ртути, как например, гриб зонтик большой *Lepiota procera* (Fr.ex.Seop.) содержание серы было повышено до 0,25%, как и в белых грибах (*Boletus edulis* Fr. Ex Bull). Возможно, это связано с повышенным синтезом метионина.

В отношении селена такая зависимость для макромицетов установлена Н.А. Голубкиной [1]. Последний (*Lepiota procera*) содержал ртуть, которая на 38% извлекалась 0,15 М раствором KCl. Максимальное количество ртути было аккумулировано во фракции белков с молекулярной массой 20-30 тысяч дальтон. Эти белки содержали ртути 30 нг/мг белка, а серы - 3%.

Таблица 1

Содержание общей ртути и алкилртути в грибах (мкг/кг сырого вещества)

Наименование гриба	ММХ	ЭМХ	Общая Ртуть
Гриб белый – <i>Boletus edulis</i> Fr. Ex Bull (3)	≤ 1,0	≤1,0	156-380
Подосиновик- <i>Krombholzia aurantica</i> (Bull) Glib. (3)	≤1,0	≤1,0	60-85
Подберезовик- <i>Krombholzia scarab</i> (Bull) Karst. (3)	≤1,0	≤1,0	26-34
Гриб зонтик большой- <i>Lepiota procera</i> (Fr.ex.Seop.) Quel (5)	≤1,0	≤1,0	302-5400
Говорушка красноватая- <i>Clitocibe rivulosa</i> (Fr.ex.Pers) Quel. (2)	4,0-4,8	20,0-22,5	78-101
Мухомор красный- <i>Amanita muscaria</i> (L.ex.Bolt) (5)	11,4-16,8	2,4-8,6	75-94
Опята луговые- <i>Marasmius oreades</i> Fr.ex.Bolt (5)	≤1,0	≤1,0-1,6	202-450
Чесночник мелкий- <i>Marasmius scorodonius</i> Fr. (3)	1,2-1,8	1,4-1,6	540-720
Рядовка фиолетовая- <i>Phodopaxillus nudus</i> (Fr.ex.Bull) (5)	9,0-36,8	5,2-5,8	126-495

Сыроежка белая- <i>Russula delica</i> Fr. (3)	1,4-1,8	2,3-9,6	20-36
Груздь черный- <i>Lactarius lignyotus</i> Fr.ex.Scop, (2)	≤1,0	2,1-4,8	160-181
Энтолома ядовитая- <i>Entoloma rhodopolium</i> (Fr.) Quel.	≤1,0	≤1,0	78
Дождевик шипастый- <i>Lycoperdon perlatum</i> Pers. (5)	≤1,0	≤1,0	317-1500
Трутовик серно-желтый- <i>Lactiporus sulphures</i> (Bull.ex.Fr.) Bond et Sing (2)	≤1,0-1,3	10,1-21,4	86-92
Шампиньон- <i>Agaricus</i> sp (10)	≤ 1,0	≤ 1,0	88-3500

Примечание: в скобках указано количество исследованных образцов, ММХ – метилмеркурхлорид, ЭМХ – этилмеркурхлорид.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В заключении следует отметить важную роль знаний по биогеохимии почв в современную эпоху в связи с возрастающим дефицитом селена, связанного с как с общими особенностями глобального цикла селена, так и с техногенными факторами: экстенсивное землепользование, применение удобрений, эрозионные процессы, нарушение гидрогеологического режима [7, 8]. Селен имеет тенденцию мигрировать к границам континентов в растворимой форме или механически адсорбированной на коллоидальных частицах и откладывается с тонкими осадками и органическим веществом озер, рек и морей. Он в основном удаляется из вод перед тем как они достигнут моря, а содержание в морской воде является очень низким.

2. В процессе выветривания селен обогащает тонко выветриваемые продукты, коллоидальные и богатые органическим веществом частицы, часто обогащенные железом, алюминием и марганцем. Осадки, содержащие мало коллоидального материала и глинистых минералов (кварц и песок, обогащенный полевым шпатом, например дюны или морской береговой песок), дефицитны по селену, а щелочные и богатые известью почвы могут усилить его миграцию.

3. Токсические концентрации селена, в отличие от ртути – крайне редкое явление, а промышленное загрязнение, отходы быта и сельского хозяйства (отходы плавильных заводов, теплоцентралей – зола, удобрения и т.п.) увеличивают содержание селена в почвах, но токсические уровни невозможны, так как большинство почв потенциально дефицитны по селену, и он быстро удаляется из растворов к твердой фазе.

4. Концентрации тяжелых металлов в грибах убывают в следующем порядке: Fe, Zn > Cu, Mn > Mo, Pb > Cd > Co > Ni. Однако ртуть не вписывается в этот ряд. Некоторые грибы накапливают две или более микроэлемента вместе (мухомор красный (*Amanita muscaria* Fr. Ex L.), аккумулятор, как Se, так и Zn и Cd).

5. Однако в пределах одной и той же эколого-трофической группы грибов наблюдаются существенные различия по содержанию металлов. Наиболее тесная связь прослеживается между составом элементов и типом субстрата, на котором развивается мицелий грибов, и режимом влажности и температуры среды обитания. Для ртути существенную роль играет возраст плодовых тел и состав почвенных растворов в области функционирования микоризы..

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Голубкина Н.А., Папазян Т.Т. Селен в питании: растения, животные, человек. М.: Печатный город, 2006. С. 163-171.
- [2] Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Ермаков В.В. Возможные пути распределения ртути в биосфере // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии, 2008, №3(7). С. 135-139.
- [3] Дикарева А.В., Алексеева С.А., Ермаков В.В. Некоторые аспекты биогеохимии ртути // 2-я Российская школа «Геохимическая экология и

биогеохимическое районирование биосферы». Материалы (тезисы, доклады, воспоминания). М., 1999. С. 49-50.

[4] Ермаков В.В. Биогенная миграция ртути в условиях техногенеза биосферы // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1980. С. 20-28.

[5] Ермаков В.В. Флуориметрическое определение селена в продуктах животноводства, органах (тканях) животных и объектах окружающей среды // Методические указания по определению пестицидов в биологических объектах. М.: ВАСХНИЛ, 1985. С. 28-35.

[6] Ермаков В.В. Атомно-абсорбционный метод определения ртути в тканях животных, мясе и других продуктах животного происхождения // Методы ветеринарной клинической лабораторной диагностики. М.: Колос, 2004. С. 429-431.

[7] Ermakov V., Jovanović L.: *Selenium deficiency as a consequence of human activity and its correction*. J. Geochemical Exploration 107 (2010), 193-199.

[8] Ermakov V., Jovanović L.: *Characteristics of Selenium migration in soil-plant system of East Meshchera and Transbaikalia*. J. Geochemical Exploration 107 (2010), 200-205.

[9] Поддубный А.В. Микроэлементный состав макромицетов и факторы его определяющие // 2-я Российская школа «Геохимическая экология и биогеохимическое районирование биосферы». Материалы (тезисы, доклады, воспоминания). М., 1999. С. 121-122.

[10] Тютиков С.Ф. Ртуть в окружающей среде и организме животных в Центральном Черноземье // Гигиена и санитария. 1999. № 3. С. 13-15.

[11] Ermakov V.V. Mushrooms as a source of trace elements consumption// Ecologica, 2006. Vol. 13. No. 48. P. 3-6.

За контакти:

Проф. д-р Лариса Йованович, Университет "ЕДУКОНС", Факультет охраны окружающей среды, Нови Сад, Сербия, E-mail: larisa.jovanovic@educons.edu.rs.

Проф. д-р Вадим Ермаков, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, E-mail: ermakov@geokhi.ru

Докладът е рецензиран.