

К ВОПРОСУ ОБ АККУМУЛЯЦИИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В БИОКОМПОНЕНТАХ ЭКОСИСТЕМ: ЗОЛОТО

С.А. Остроумов¹, Г.М. Колесов²

¹ Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва

Концентрации Au, Hf и Cs были определены в биогенном детрите. Детритный материал накапливался в течение более 7 месяцев в микрокосмах с *Viviparus viviparus*, *Unio pictorum*, *Ceratophyllum demersum*. Элементы обнаруживали методом нейтронно-активационного анализа. Результаты были сопоставлены с концентрациями Au в двух видах моллюсков. Насколько известно авторам, концентрации этих трех элементов в детрите этого типа были определены впервые. Концентрации Au в детрите были 25–270 (в среднем 147,5) нг/г (сухой вес). Полученные данные добавили новую информацию к современному представлению о многофункциональной роли биоматерии в функционировании водных систем (Докл. АН, 2004 Т. 396, С. 136–141).

Ключевые слова: водные экосистемы, детрит, моллюски, пресноводные объекты, Au, тяжелые металлы, наночастицы, *Viviparus viviparus*, *Unio pictorum*, *Ceratophyllum demersum*.

The concentrations of Au, Hf, and Cs were measured in the biogenic detritus. The detritus has accumulated for the period of time over 7 months in the microcosms with *Viviparus viviparus*, *Unio pictorum*, *Ceratophyllum demersum*. The elements were detected by the method of neutron activation analysis. The results were compared with the concentrations of Au in two species of mollusks. According to the knowledge of authors, it is for the first time that the concentrations of the three elements in the detritus of this type was measured. The concentrations of Au in the detritus were 25–270 (average 147.5) ng/g (dry weight). The new data added some new information to the modern vision of the polyfunctional role of the biota in the functioning of water systems (Doklady Akademii Nauk, 2004, Vol. 396, P. 136–141).

Keywords: aquatic ecosystems, detritus, shellfish, bivalves, freshwater objects, Au, heavy metals, nanoparticles, *Viviparus viviparus*, *Unio pictorum*, *Ceratophyllum demersum*.

Тяжелые металлы – опасные загрязнители экосистем, в том числе водных экосистем. Вопрос о накоплении металлов (в том числе тяжелых) в организмах, которые являются биоконпонентами водных экосистем, неоднократно исследовался. Для формирования обобщений о закономерностях накопления тяжелых металлов в организмах необходимы данные о как можно более широком круге элементов из этого класса. К ним относится и золото (атомный вес 196,97). О золоте – его миграции и накоплении в компонентах экосистем – до сих пор было недостаточно данных ввиду относительно низких концентраций этого элемента, что требует очень чувствительных методов анализа.

Изучение биогенной миграции элементов – важное направление исследований биосферы [1]. Биогенная миграция элементов в водных

экосистемах – как пресноводных, так и морских – связана с самоочищением воды и формированием ее качества [2, 3]. Существенно, что роль водных организмов в миграции элементов носит сложный характер и может проявляться и в аккумуляции элементов, и в оказании воздействия на многие другие процессы в экосистеме [2–5].

Для анализа фактов о роли организмов в биогенной миграции элементов в водных экосистемах необходимы сведения не только о накоплении элементов водными организмами, но и о содержании элементов в образуемом гидробионтами детритном материале [4], который опускает на дно водных систем и вносит вклад в формирование донных осадков.

В предыдущих работах были установлены концентрации некоторых элементов в детритном материале, производимом водными моллю-

сками [4, 5]. Однако, эти данные касались ограниченного круга химических элементов и не включали в себя сведения о содержании таких редких и рассеянных элементов, как, например, Au и некоторые другие.

В литературе, насколько известно авторам данной статьи, отсутствовали сведения о содержании Au в детритном материале, образуемом в модельных экосистемах после инкубации в них массовых видов водных организмов – таких, как моллюски *Viviparus viviparus* L., *Unio pictorum* L. и макрофиты *Ceratophyllum demersum* L.

Цель этой работы – исследовать биогенный детрит в экспериментальных экосистемах в виде лабораторных микрокосмов, в которых были инкубированы три вида указанных массовых пресноводных организмов. Впервые в сформированном в этих системах детрите был определен ряд элементов, включая металлы (в том числе Au), с использованием метода нейтронно-активационного анализа. Сведения о концентрации Au в тех или иных компонентах экосистем вносят вклад в познание роли биогенного органического материала осадков в распределении химических элементов (включая тяжелые металлы) в водных системах. Отдельные металлы, в том числе и Au, могут служить маркерами или моделями, позволяющими полнее охарактеризовать взаимодействие металлов (в том числе тяжелых) с компонентами экосистем.

Методика эксперимента

Накопление изученного детритного материала проходило в пресноводных микрокосмах. Микрокосмы были созданы с участием трех массово встречающихся видов пресноводных организмов – *Viviparus viviparus* L., *Unio pictorum* L. и *Ceratophyllum demersum* L. В микрокосмы вносили водные организмы и отстоянную водопроводную воду (ОВВ). Растения

Ceratophyllum demersum собраны в пруду в пойме р. Москвы на территории г. Москвы. Моллюсков *Viviparus viviparus* и *Unio pictorum* собирали в верхнем течении одной из рек в центральной части Нечерноземной зоны Европейской части России. Используемые в опыте микрокосмы охарактеризованы в табл. 1.

После формирования микрокосмов их инкубировали при комнатной температуре в течение семи с половиной месяцев (в период конец августа – середина апреля). Микрокосмы находились в это время в условиях постоянной аэрации путем подачи воздуха аквариумными компрессорами. К концу инкубации моллюски погибли и на дне микрокосмов образовался осадок биогенного детрита. Осадок был отобран фильтрованием, высушен, растерт и проведен нейтронно-активационный анализ (НАА). Метод НАА в приложении к вопросам геохимии окружающей среды охарактеризован в [6, 7]. Метод ранее мы использовали для определения концентрации элементов в моллюсках [8, 9], причем подтвердилась эффективность этого метода для анализа содержания элементов в образцах биологического происхождения.

Пробоподготовку вели следующим образом. Образцы для анализа предварительно высушивали при 105°C, отбирали пробы массой по 15–25 мг и вместе с образцами сравнения (КН, ST-1, SGD-1, FFA, RUS-1, Allende, BCR и др.) и эталонами упаковывали в пакеты из алюминиевой фольги.

Затем образцы помещали в алюминиевый пенал и облучали 15–20 ч в тепловом канале ядерного реактора МИФИ с нейтронным потоком $2,8 \times 10^{13}$ н/см². После облучения образцы охлаждали, переупаковывали в чистые ампулы для уменьшения фона и измеряли активность 2–3 раза (через 5–7 и 15–30 дней после облучения) в течение 1000–5000 секунд на полупроводниковых (высокорастворяющих) германиевых детекторах («ORTEC») и 4096-канальном анализатором импульсов NUC-8192 (ЕМГ, Венгрия). Идентификацию спектров и расчет содержания Au и других элементов проводили в автоматическом режиме с использованием компьютерных программ, разработанных в ГЕОХИ РАН.

Таблица 1. Состав микрокосмов

Организмы	Микрокосм № 1	Микрокосм № 2
<i>Viviparus viviparus</i>	39 экз.	15 экз.
<i>Unio pictorum</i>	12 экз.	32 экз.
<i>Ceratophyllum demersum</i> L. (сырой вес)	2,4 г	2,4 г
Вода (ОВВ)	3 л	3 л

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты определения Au с помощью НАА показаны в табл. 2. Необходимо отметить, что содержание Au сильно варьировало. Среднее значение рассчитано с учетом всех имеющихся измерений. Из данных табл. 2 видно, что содержание Au в раковинах *Unio pictorum* было выше, чем в раковинах *Viviparus viviparus*, а содержание в детритном материале еще выше. Вместе с тем, содержание в детритном материале (усредненные данные) Au было ниже концентрации других исследованных и измеренных нами редких и рассеянных элементов ($Nd > La > U > Hf \gg Th > Sm > Cs > Au$).

Отметим, что потоки биогенного осадочного материала, формируемые водными организмами, имеют весьма значительные масштабы. Например, сделаны оценки для ряда водных экосистем (см. обзор [10]). По этим данным, потоки С, создаваемые водными моллюсками, достигали 11,9 кг на 1 м² площади дна экосистемы в год. Общий поток элементов, оседающих на дно вместе с биодепозитами двустворчатых моллюсков для одной из водных экосистем (Laholm Bay) площадью 60 км², составлял 1711 т углерода и 235 т азота в год (см. обзор [10]).

На основе полученных данных можно сделать оценку приблизительного потенциала детрита в роли депо для содержания иммобилизованного в нем элемента (Au) на участках дна экосистем таких размеров, на которых скопилось, например, 1 кг или 1000 кг детрита (в рас-

чете на сухой вес). Расчеты носят ориентировочный характер. Речь идет об оценке только потенциала детрита в качестве депо для ряда элементов и не означает автоматического переноса экспериментальных данных на природные экосистемы. Для сравнения приведены аналогично сделанные оценки для других элементов того же периода периодической таблицы Д.И. Менделеева, что и Au, – а именно, для гафния (Hf, атомный вес 178,49) и цезия (Cs, атомный вес 132,91). Концентрации этих элементов (Hf, Cs) в биогенном детрите также были установлены в этой работе методом НАА. Результаты расчета представлены в табл. 3.

Подчеркнем особенность проведенного эксперимента. Она в том, что детрит сформировался за определенный отрезок времени из известных организмов массовых видов (в этот комплекс организмов входили моллюски двух видов и один вид макрофитов).

Содержание элементов в изученном новообразованном биогенном детрите дает некоторую информацию о возможном базисном содержании Au в этом важном компоненте водных объектов.

Пока не известно ферментов или других структурных компонентов организмов, в состав которых атомы золота должны входить как необходимый компонент. Золото не относится к числу обычных и повсеместных загрязнителей водной среды. Концентрации этого элемента в биоконпонентах экосистем могут отражать наиболее фундаментальные закономерности связывания и аккумуляции тяжелых металлов, не освоенные накоплением металла как эссенци-

ального элемента (что имеет место для железа, меди, цинка) либо как распространенного загрязнителя среды (что имеет место, например, для свинца). Поэтому данные о содержании Au могут представлять особый интерес для познания фундаментальных и общих закономерностей поведения тяжелых металлов при их взаимодействии с биоконпонентами водных экосистем.

Таблица 2. Концентрация золота в образцах биогенной природы (нг/г, в пересчете на сухой вес), представляющих компоненты водных экосистем

Материал	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Биогенный детрит	25	270	147,5
Мягкие ткани моллюсков <i>Unio pictorum</i>	1	14	4
Раковины моллюсков <i>Unio pictorum</i>	6	140	56
Раковины моллюсков <i>Viviparus viviparus</i>	2	30	7,4

Примечание. Данные по биогенному детриту – новые результаты авторов. Данные по мягким тканям моллюсков *Unio pictorum* и по раковинам моллюсков *Unio* – по материалам работы [8]. Данные по моллюскам *Viviparus viviparus* – по материалам работы [9].

Таблица 3. Измеренные средние концентрации элементов в биогенном детрите и рассчитанная оценка приблизительного потенциала аккумуляции Au и, для сравнения, других элементов (Hf, Cs) в донных отложениях биогенного детрита (по данным НАА)

Элемент	Средняя концентрация элемента в биогенном детрите, мкг/г сухого веса (измерено)	Приблизительный потенциал аккумуляции в донных отложениях детрита в пересчете на 1000 г детрита (результат расчета)	Приблизительный потенциал аккумуляции в донных отложениях детрита в пересчете на 1000 кг детрита (результат расчета)
Au	0,1475	0,1475 мг	0,15 г
Hf	2,01	2,01 мг	2,01 г
Cs	1,04	1,04 мг	1,04 г

Содержание тех или иных элементов в организмах изучалось многими авторами (например, см. [11–16]). В научной литературе сообщалось об элементном составе водных растений и их отмирающей массы, но элементный состав детрита, образованного моллюсками или при участии моллюсков, по-видимому, не изучался, за исключением предыдущих работ одного из авторов (см. табл. 4).

Необходимо подчеркнуть сложность вопроса о формировании элементного состава донных отложений, которые включают в себя, наряду с биогенным детритом, и другие компоненты. После осаждения детрита на его состав могут влиять многие процессы. Интересным примером полифункциональной роли биоты могут служить процессы, осуществляемые микроорганизмами. Например, было установлено, что некоторые из гипертермофильных и мезофильных бактерий и архей способны осажждать золото путем восстановления Au(III) до Au(0), используя водород в качестве донора электронов. Высказано предположение, что модели формирования отложений золота в гидротермальных и менее теплых условиях должны принимать во внимание возможность того, что металлвосстанавливающие микроорганизмы могут восстановительным путем осажждать золото из растворов [17]. Некоторые цианобактерии (*Plectoneta boryanum* UTEX 485) тоже могут осуществлять восстановление растворенного золота и его седиментацию [19, 20].

Интересны данные недавних работ, в которых показана способность некоторых биополимеров способствовать формированию наночастиц золота и других металлов. Примеры таких работ даны в табл. 5 ниже.

Заключение

Итак, в работе впервые определена концентрация ряда элементов (Au, а также Hf, Cs) в биогенном детрите. Изученный детрит был получен в условиях контролируемого эксперимента при совместной инкубации в микрокосме трех видов массовых пресноводных организмов (*Viviparus viviparus*, *Unio pictorum* и *Ceratophyllum demersum*). Результаты указывают на возможность использования Au как маркера при изучении взаимодействия тяжелых металлов с биокомпонентами экосистем. Полученные данные были сопоставлены с содержанием Au в других биокомпонентах водных экосистем (раковинах и мягких тканях моллюсков). Результаты определения Au и других элементов позволяют полнее оценить роль биогенного детрита (в составе модельной экосистемы), образуемого конкретными вышеуказанными видами организмов, как фактора концентрирования элементов, включая тяжелые металлы.

Дальнейшие исследования помогут выявить новые факты о сопряжении экологических и биогеохимических процессов, о связях между качеством воды и составом детрита как важного компонента водных экосистем – водоемов и водотоков. В.И. Вернадский писал: «живое вещество в биосфере играет основную активную роль ... В сущности, оно определяет все основные химические закономерности в биосфере» [11].

Впервые полученные в нашей работе данные о концентрации Au и некоторых других элементов в детрите, образованном массовыми видами организмов *Viviparus viviparus*, *Unio pictorum* и *Ceratophyllum demersum*, продолжая наши предыдущие исследования, конкретизируют эти высказывания. Новые результаты до-

Таблица 4. Изучение биогенной седиментации и содержания элементов в биогенном осадке (примеры)

Виды организмов	Элементы	Примечания; ссылки
<i>Viviparus viviparus</i> , <i>Unio pictorum</i> и <i>Ceratophyllum demersum</i>	Au	Содержание золота в биогенном детрите варьировало от 0,025 до 0,27 (среднее – 0,15) г/кг детрита (на сухой вес) (Новые результаты авторов)
<i>Viviparus viviparus</i> , <i>Unio pictorum</i> и <i>Ceratophyllum demersum</i>	Ce, Se, La, Sb, Hf, Th, Sc, Sm, Cs и другие элементы	Установлены концентрации этих элементов в биогенном детрите (Новые результаты авторов)
Некоторые из гипертермофильных и мезофильных бактерий и архей	Au	Осаждение золота из раствора путем восстановления Au(III) до Au(0), в качестве донора электронов используется водород [17]
<i>Salmonella enterica</i> , <i>Cupriavidus (Ralstonia)</i> <i>metallidurans</i> , <i>Plectonema boryanum</i> ; <i>Micrococcus luteus</i>	Au	Восстановительное осаждение из раствора [18]
<i>Plectonema boryanum</i> UTEX 485	Au	Биоаккумуляция цианобактериями золота из растворов хлорида Au(III). Восстановление хлорида Au(III) до металлического золота цианобактериями. Восстановление способствовало дальнейшему осаждению Au [19]
<i>Plectonema boryanum</i> UTEX 485	Au	Цианобактерии, находясь в растворе комплексов тиосульфата Au(I) и хлорида Au(III), синтезировали и осаждали наночастицы золота [20]
<i>Cardium edule</i>	N	Вместе с биодепозитами оседало 199 т азота на площади 60 км ² (Лахолм-Бэй) (см. обзор [10])
<i>Mytilus edulis</i>	C	Вместе с биодепозитами оседало 60–80,7 г C на площади 1 м ² (см. обзор [10])
<i>Lymnaea stagnalis</i> , <i>Unio tumidus</i> , <i>Unio pictorum</i> ; <i>Crassiana crassa</i> , <i>Anodonta cygnea</i>	C, N, P, Si, Al	Состав пеллет <i>Lymnaea stagnalis</i> : C – 69,74%; N – 2,3–2,9%; P – 0,4–0,5%; Si – 1,1–1,7%; Al – 0,054–0,059% [4]
<i>Lymnaea stagnalis</i> , <i>Unio tumidus</i> , <i>Unio pictorum</i> , <i>Crassiana crassa</i> , <i>Anodonta cygnea</i>	C, N, P, Si, Al	Состав пеллет выборки природного сообщества двустворчатых моллюсков при питании природным сестоном: C (64,3%), N (2,73%), P (0,39%), Si (1,14%), Al (0,071%) [5]
Пресноводные двустворчатые моллюски	Группа многих тяжелых металлов	Новые данные авторов (готовится отдельное сообщение)

полняют имеющуюся информацию о содержании элементов в компонентах экосистем [12–16], о взаимодействии металлов с компонентами экосистем и биогенным материалом, создаваемым в результате жизнедеятельности организмов.

Благодарность. Авторы благодарны Ю.А. Моисеевой, Е.А. Соломоновой, Г.Ю. Казакову, А.В. Клепиковой, сотрудникам МГУ и Института геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского, за помощь и обсуждение.

Таблица 5. Изучение взаимодействия золота и других благородных металлов с биополимерами (примеры)

Биополимеры	Элементы	Комментарии и ссылки
Карбоксиметилхитозан (КМХ) (carboxymethyl chitosan)	Pt, Au, Ag	Впервые использовали КМХ для синтеза и стабилизации наночастиц. Наночастицы Pt, Au, Ag синтезировались в хитозане и КМХ [21]
Хитозан	Ag и Au	Наночастицы Ag и Au синтезировались на основе хитозана как медиаторного агента. Методом FTIR показано, что с наночастицами были связаны аминогруппы [22]
Нанопористый целлюлозный гель (nanoporous cellulose gel)	Ag, Au, Pt	Нанопористый целлюлозный гель успешно использовали как поддерживающую среду для наночастиц благородных металлов [23]

Список литературы

1. Вернадский, В.И. Биосфера. – М.: Издательский дом «Ноосфера», 2001. – 243 с.
2. Остроумов, С.А. О полифункциональной роли биоты в самоочищении водных экосистем // Экология. – 2005. – № 6. – С. 452–459.
3. Ostroumov, S.A. Polyfunctional role of biodiversity in processes leading to water purification: current conceptualizations and concluding remarks // Hydrobiologia. – 2002. – Vol. 469. – P. 203–204.
4. Остроумов, С.А., Колесников, М.П. Пеллеты моллюсков в биогеохимических потоках С, N, P, Si, Al // Докл. АН. – 2001. – Т. 379. – № 3. – С. 426–429.
5. Остроумов, С.А., Колесников, М.П. Моллюски в биогеохимических потоках (С, N, P, Si, Al) и самоочищении воды: воздействие ПАВ // Вестн. МГУ. Сер. 16. Биология. – 2003. – № 1. – С. 15–24.
6. Kolesov, G.M. Determination of microelements: neutron activation analysis in geochemistry and cosmochemistry // J. Anal. Chem. – 1994. – Vol. 49, No. 1. – P. 50–58.
7. Kolesov, G. M. Neutron activation analysis of environmental materials // Analyst. – 1995. – Vol. 120. – P. 1457–1460.
8. Остроумов, С.А., Колесов, Г.М., Сапожников, Д.Ю. К разработке вопросов гидробиологического мониторинга водной среды: изучение содержания элементов в моллюсках *Unio* методом нейтронно-активационного анализа // Проблемы экологии и гидробиологии. – М.: МАКС Пресс, 2008. – С. 47–53.
9. Остроумов, С.А., Колесов, Г.М., Сапожников, Д.Ю. Содержание элементов в раковинах моллюсков *Viviparus viviparus*: изучение методом нейтронно-активационного анализа // Ecol. Stud., Hazards, Solut. – 2009. – Vol. 13. – P. 113–117.
10. Ostroumov, S.A. Suspension-feeders as factors influencing water quality in aquatic ecosystems. – In: The Comparative Roles of Suspension-Feeders in Ecosystems, R.F. Dame, S. Olenin (Eds). – Springer, Dordrecht, 2004. – P. 147–164.
11. Вернадский, В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. – М.: Наука, 1965. – 374 с.
12. Добровольский, Г.В. К 80-летию выхода в свет книги В.И. Вернадского «Биосфера». Развитие некоторых важных разделов учения о биосфере // Экол. химия. – 2007. – Т. 16, № 3. – С. 135–143.
13. Добровольский, Г.В. О развитии некоторых концепций учения о биосфере // Вода: технол. и экол. – 2007. – № 1. – С. 63–68.
14. Kapitsa, A.P. Formulation of fundamental principles for foundation of the theory of the apparatus of the biosphere // Environ. Ecol. and Safety Life Act. – 2007. – No. 1 (37). – P. 68–71.
15. Ивантер, Э.В., Медведев, Н.В. Экологическая токсикология природных популяций. – М.: Наука, 2007. – 229 с.
16. Ермаков, В.В., Тютиков, С.Ф. Геохимическая экология животных. – М.: Наука, 2008. – 315 с.
17. Kashefi, K., Tor, J.M., Nevin, K.P., Lovley, D.R. Reductive precipitation of gold by dissimilatory Fe(III)-reducing bacteria and Archaea // Appl. and Environ. Microbiol. – 2001. – Vol. 67, No. 7. – P. 3275–3279.
18. Reith, F., Lengke, M.F., Falconer, D., Craw, D., Southam, G. The geomicrobiology of gold // Int. Soc. Microb. Ecol. (ISME) J. – 2007. – Vol. 1. – P. 567–584.
19. Lengke, M.F., Ravel, B., Fleet, M.E., Wanger, G., Gordon, R.A., Southam, G. Mechanisms of gold bioaccumulation by filamentous cyanobacteria from gold(III)-chloride complex // Environ. Sci. and Technol. – 2006. – Vol. 40. – P. 6304–6309.
20. Lengke, M.F., Fleet, M.E., Southam, G. Morphology of gold nanoparticles synthesized by filamentous cyanobacteria from gold(I)-thiosulfate and gold(III)-chloride complexes // Langmuir. – 2006. – Vol. 22. – P. 2780–2787.
21. Laudenslager, M.J., Schiffman, J.D., Schauer, C.L. Carboxymethyl chitosan as a matrix material for platinum, gold, and silver nanoparticles // Biomacromolecules. – 2008. – Vol. 9. – P. 2682–2685.
22. Wei, D., Qian, W. Facile synthesis of Ag and Au nanoparticles utilizing chitosan as a mediator agent // Colloids and Surfaces. B. Biointerfaces. – 2008. – Vol. 62. – P. 136–142.
23. Cai, J., Kimura, S., Wada, M., Kuga, S. Nanoporous cellulose as metal nanoparticles support // Biomacromolecules. – 2009. – Vol. 10. – P. 87–94.