

Література

1. Немець К. А. Інформаційна взаємодія природних і соціальних систем: Монографія. – Х.: Східно – регіональний центр гуманітарно – освітніх ініціатив, 2005.
2. Грон Д. Методи ідентифікації систем / Пер. с англ. В.А. Васильєва, В.И. Лопатина. - М.: Мир, 1979.

УДК 502.55:543.522

**О.В. Полєвич, к.техн.н.,
О.В. Шперер, А.Б. Нечепоренко, І.І. Тищенко**
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ОРГАНАХ І ТКАНИНАХ ВОДНИХ ОРГАНІЗМІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ФІЗИЧНИХ МЕТОДІВ ЕЛЕМЕНТНОГО АНАЛІЗУ

Розглянуто використання методу РФА для визначення елементного складу біосубстратів (м'язи, печінка, зябра, кістки риб). Показана можливість виявлення накопичення специфічних елементів у органах і тканинах гідробіонтів та впливу навколишнього середовища на організми.

Ключові слова: рентгенофлуоресцентний аналіз, гідробіонти, біосубстрати, важкі токсичні метали.

О.В. Полєвич, А.В. Шперер, А.Б. Нечепоренко, І.І. Тищенко. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНАХ И ТКАНЯХ ВОДНЫХ ОРГАНИЗМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА. Рассмотрено использование метода РФА для определения элементного состава биосубстратов (мышцы, печень, жабры, кости рыб). Показана возможность выявления накопления специфических элементов в органах и тканях гидробионтов и влияния окружающей среды на организмы.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, гидробионты, биосубстраты, тяжелые токсичные металлы.

O.V. Polevich, A.V. Shperer, A.B. Nepochorenko, I.I. Tishchenko. DEFINITION OF THE CONTENTS OF HEAVY METALS IN BODIES AND FABRICS OF WATER ORGANISMS WITH USE OF PHYSICAL METHODS OF THE ELEMENT ANALYSIS. Use of method X-ray analysis for definition of element structure of biosubstrata (a muscle, a liver, gills, bones of fishes) is considered. The opportunity of revealing of accumulation of specific elements in bodies and fabrics of hydrobionts and influences of an environment on organisms is shown.

Keywords: X-ray analysis, hydrobionts, biosubstrata, heavy toxic metals.

В останні роки досить інтенсивно і в різних аспектах спостерігається активне вивчення впливу навколишнього природного середовища на живі організми. Результати досліджень, виконаних на цей час, дозволяють зробити висновок, що елементний склад різних біосубстратів адекватно відбиває сумарне надходження забруднюючих речовин до організмів [1-4].

Одним з головних напрямів наукової діяльності авторів є дослідження екологічного стану внутрішніх водойм та водотоків Північного Сходу України, зокрема, великих водосховищ Харківської області. У зв'язку з цим досліджуваними живими організмами були гідробіонти, що мешкають у цих водоймищах, та їх біосубстрати.

У роботі розглянута можливість використання фізичних методів аналізу, зокрема, рентгенофлуоресцентного (РФА), для визначення елементного складу біологічних

зразків, а також для виявлення впливу навколишнього природного середовища на живі організми, у тому разі – можливих змін елементного складу різних тканин гідробіонтів.

До числа пріоритетних забруднювачів водойм та водотоків відносяться хлорорганічні пестициди, вуглеводні та важкі метали. Швидкість детоксикації пестицидів, нафтопродуктів та інших органічних токсикантів, що відбувається головним чином за рахунок бактеріального розкладання, коливається у досить широких межах [3]. На відміну від органічної забруднюючої речовини, яка у більшому або меншому ступеню розкладається у природних водах, метали лише розподіляються за екзотопами, включаючись у міграційні цикли та акумулюючись у різних компонентах екосистем, у тому числі – у гідробіонтах [5-7].

З метою визначення їх елементного складу досліджено біологічні зразки, які було одержано при комплексному обстеженні ряду акваторій Печенізького та Червонооскольського водосховищ Харківської області у 2005 – 2007 роках. Вивчено вміст важких токсичних металів у таких біоматеріалах, як м'язи, печінка, зябра та кістки риби. Беручи загалом, проаналізовано більш ніж 600 зразків, у тому числі більш ніж 300 зразків зябер. Як показали наші попередні дослідження [8], зябра риби є найбільш доступним матеріалом для відбору і в той же час придатними для аналізу біологічними зразками, що надають повну інформацію про стан організму гідробіонта.

Для визначення вмісту важких металів у вищевказаних біосубстратах був застосований рентгенівський флуоресцентний аналізатор СРМ-25 з рентгенівською трубкою ЗРХВ-Re в якості джерела збудження характеристичного рентгенівського випромінювання (ХРВ) атомів зразку. Застосування таких квантометрів дозволяє водночас визначати в зразках до 16 хімічних елементів від натрію до урану в залежності від комплектації аналізатора спектрометричними каналами. У тих випадках, коли з-за недостатньої чутливості РФА, взаємного накладання ліній ХРВ або інших причин не вдається визначити концентрацію певного елементу, можливо використати атомно-абсорбційний аналіз в інструментальній реалізації АА-780 («Nippon Jarrel Ash»), що дозволяє визначити у зразках концентрацію елементів, вміст яких менше межі виявлення РФА, наприклад, Cd, Hg, As та інших елементів.

При проведенні РФА для зменшення фону комптонівського розсіювання на легких компонентах аналізу було виконано з використанням сухих зразків досліджуваних біосубстратів, виготовлених за методикою [4]. У ряді випадків, коли при підготовці зразків було застосовано попереднє концентрування і в результаті отримані зразки малої маси, аналіз було проведено в умовах тонкого, квазитонкого та проміжного шарів з використанням зовнішнього стандарту та теоретичних поправок [9]. При цьому вплив матричних елементів на визначення абсолютної концентрації елементів, зв'язаний у ряді випадків із розбіжністю матричного складу

зразків та стандартів, відносно малий і не перевищує 20% [10].

Слід відмітити, що на цей час середні рівні вмісту металів у організмах гідробіонтів однозначно не визначені, хоча і маються деякі оціночні дані, наприклад, [1]. Окрім того, вони залежать від умов навколишнього середовища, і внаслідок цього відмічається істотний розбіг величин концентрацій, вимірюваних у різних акваторіях навіть одного великого водоймища. Вимірювання вмісту важких металів у біосубстратах (тканинах та органах риб) показали, що розбіг концентрацій металів у одних і тих же тканинах та органах різних видів риб у межах певної акваторії знаходиться практично в межах апаратурної помилки. У зв'язку з цим ми обпиралися на середні статистичні показники, отримані при дослідженні певних масивів проб різних біосубстратів.

Середній вміст елементів в різних досліджуваних зразках органів та тканин риби подано у табл. 1 – 3. У табл. 1 та 2 приведені концентрації важких металів, виміряні безпосередньо у абсолютно сухих зразках біосубстратів, спеціально підготовлених до аналізу рентгенофлуоресцентним методом. Для усіх даних, приведених у таблицях 1 та 2, вказані середні квадратичні відхилення, діапазони допустимих значень відхилень від середніх концентрацій, а також число та величина викидів, максимальні з яких повинні вважатися аномальними для даних вибірок. Ці статистичні параметри визначені за приведеними нижче формулами. Діапазон допустимих значень визначено як $\bar{C}_n \pm (v_{\max} \cdot S_n)$, де v_{\max} – відносне відхилення і S_n – середнє квадратичне відхилення, яке визначається наступним рівнянням:

$$S_n = \left[\sum_{i=1}^n (\bar{C}_n - C_i)^2 / (n-1) \right]^{1/2}, \quad (1)$$

де \bar{C}_n – середня концентрація, C_i – одинична концентрація, яка виміряна із статистичною погрешністю ΔC_i , та n – число вимірювань.

Число вимірювань, що виходять за межі діапазону припустимих значень (n), для ймовірності випадкової появи $\beta=0,05$ визначається за критерієм

$$v_{\max} = /(\bar{C}_n - C_i)/S_n /, \quad (2)$$

де для $n \geq 25$ $v_{\max} = 2,72$ [11].

При цьому в більшості випадків аномальні концентрації елементів є максимальними значеннями, а не мінімальними, тобто

«нормальний» вміст елементів може варіювати у досить широкому діапазоні, починаючи з межі виявлення елементу [10].

Таблиця 1

Середні за 2005-2007 роки концентрації важких металів у біосубстратах риби, мг/г сухої маси. Печенізьке водосховище

Елемент	Біосубстрат	Число проб n	\bar{C}_n	S_n	ΔC_i	Діапазон допустимих значень	n
Co	м'язи	26	1,95	0,10	0,06	1,65 – 2,25	2
	печінка	24	1,33	0,07	0,05	1,12 – 1,54	1
	зябра	24	1,40	0,07	0,06	1,19 – 1,61	2
	кістки	19	0,80	0,05	0,04	0,65 – 0,95	1
Cr	м'язи	26	5,10	0,20	0,16	4,50 – 5,70	3
	печінка	24	4,33	0,17	0,14	3,80 – 4,85	3
	зябра	24	3,09	0,15	0,12	2,64 – 3,55	1
	кістки	19	2,03	0,10	0,08	1,73 – 2,33	0
Ni	м'язи	26	5,45	0,22	0,15	4,80 – 6,10	1
	печінка	24	6,13	0,18	0,13	5,60 – 6,70	1
	зябра	24	3,43	0,17	0,12	2,90 – 3,95	0
	кістки	19	4,85	0,19	0,14	4,28 – 5,45	2
Cu	м'язи	26	3,10	0,16	0,03	2,60 – 3,60	2
	печінка	24	48,61	1,46	0,27	44,20 – 53,00	2
	зябра	24	19,54	0,59	0,11	17,70 – 21,35	1
	кістки	19	2,32	0,12	0,02	1,95 – 2,70	1
Zn	м'язи	26	22,70	0,68	0,14	20,70 – 24,70	3
	печінка	24	27,10	0,81	0,17	24,65 – 29,50	3
	зябра	24	11,86	0,36	0,07	10,80 – 12,95	5
	кістки	19	29,60	0,89	0,18	26,90 – 32,30	3
Cd	м'язи	26	0,30	0,01	0,01	0,27 – 0,33	0
	печінка	24	5,77	0,23	0,20	5,10 – 6,45	3
	зябра	24	0,43	0,01	0,01	0,40 – 0,46	2
	кістки	19	1,13	0,03	0,02	1,05 – 1,22	2
Hg	м'язи	26	0,05	0,002	0,002	0,04 – 0,06	6
	печінка	24	0,21	0,005	0,005	0,19 – 0,23	3
	зябра	24	2,77	0,06	0,06	2,50 – 3,00	4
	кістки	19	0,18	0,004	0,004	0,16 – 0,20	2
Pb	м'язи	26	2,65	0,05	0,05	2,40 – 2,90	2
	печінка	24	4,53	0,12	0,12	4,00 – 5,10	4
	зябра	24	1,71	0,04	0,04	1,50 – 1,95	3
	кістки	19	7,47	0,15	0,15	6,80 – 8,15	2

У табл. 3 приведені значення концентрацій металів у вихідному біологічному матеріалі (in vivo), перераховані з табл. 1 та табл. 2 за відповідними коефіцієнтами. Видно, що вміст металів у біосубстратах гідробіонтів значно перевищує їх концентрації у водному середовищі. При цьому коефіцієнти накопичення досягають 10^2 – 10^3 разів.

Окрім цього, з табл. 3 ясно видна відбірковість накопичення елементів різними органами та тканинами риб. Наприклад, спостерігається високий вміст Cu у печінці та зябрах, Cd у печінці та кістковій тканині, Hg у зябрах, Zn, Ni та Pb у кістках у порівнянні з іншими типами досліджених біологічних зразків.

Середні за 2005-2007 роки концентрації важких металів у біосубстратах риби, мкг/г сухої маси. Червонооскольське водосховище

Елемент	Біосубстрат	Число проб n	\bar{C}_n	S_n	ΔC_i	Діапазон допустимих значень	n
Co	м'язи	36	1,32	0,04	0,03	1,20 – 1,45	5
	печінка	32	1,33	0,04	0,03	1,20 – 1,45	3
	зябра	46	1,03	0,03	0,03	0,90 – 1,25	6
	кістки	30	0,63	0,02	0,02	0,57 – 0,70	2
Cr	м'язи	36	4,09	0,16	0,12	3,60 – 4,60	2
	печінка	32	3,53	0,14	0,11	3,10 – 3,95	6
	зябра	46	2,62	0,10	0,08	2,59 – 2,65	4
	кістки	30	1,63	0,05	0,04	1,48 – 1,78	3
Ni	м'язи	36	3,25	0,10	0,06	2,95 – 3,55	4
	печінка	32	4,96	0,19	0,12	4,40 – 4,95	6
	зябра	46	2,91	0,09	0,06	2,64 – 3,18	5
	кістки	30	4,34	0,17	0,10	3,85 – 4,85	6
Cu	м'язи	36	2,63	0,08	0,002	2,40 – 2,87	3
	печінка	32	40,32	1,21	0,04	36,70 – 43,95	4
	зябра	46	18,31	0,62	0,04	16,45 – 20,15	6
	кістки	30	1,92	0,09	0,02	1,65 – 2,20	3
Zn	м'язи	36	18,68	0,56	0,12	17,00 – 20,35	4
	печінка	32	26,20	0,79	0,15	23,80 – 28,60	4
	зябра	46	9,66	0,37	0,10	8,55 – 10,75	7
	кістки	30	22,51	0,68	0,13	20,50 – 24,50	1
Cd	м'язи	36	1,85	0,09	0,08	1,58 – 2,12	2
	печінка	32	0,39	0,02	0,02	0,33 – 0,45	3
	зябра	46	0,31	0,02	0,02	0,25 – 0,40	5
	кістки	30	0,84	0,04	0,03	0,72 – 0,96	2
Hg	м'язи	36	0,04	0,005	0,004	0,025 – 0,055	6
	печінка	32	0,13	0,007	0,006	0,11 – 0,15	5
	зябра	46	0,17	0,009	0,008	0,14 – 0,20	7
	кістки	30	0,17	0,01	0,009	0,14 – 0,20	7
Pb	м'язи	36	2,05	0,04	0,02	1,93 – 2,17	4
	печінка	32	3,67	0,11	0,07	3,34 – 4,00	4
	зябра	46	1,43	0,04	0,02	1,30 – 1,55	6
	кістки	30	6,55	0,19	0,15	5,95 – 7,10	4

Механізми і причини біоаккумуляції важких металів до кінця не визначені, але існують докази серйозного ураження організмів, які містять високі концентрації металів. Це – патологія кров'яної плазми у риб, ураження зябрової мембрани, гістопатологія тканин. Окрім того, присутність у воді, а отже і у тканинах риби, високих концентрацій Cu та Zn знижує резистентність у риб, викликаючи епідемічні захворювання. Деякі токсичні метали спричиняють пряму дію на

хромосоми, що обумовлює генетичні ушкодження гідробіонтів.

Таким чином, з точки зору здійснення екологічного моніторингу внутрішніх водойм та водотоків особливого інтересу заслуговує вивчення процесів надходження металів та їх інкорпорування гідробіонтами.

Результати проведеного дослідження підтверджують, що використання фізичного методу аналізу і особливо РФА може бути корисним для успішного і оперативного ви-

значення у біологічних зразках вмісту важких токсичних металів.

Таблиця 3

Середні концентрації важких металів у біосубстратах риб (для маси *in vivo*), мкг/г

Зразок біо- субстрату	концентрація ± середнє квадратичне відхилення							
	Co	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Печенізьке водосховище								
м'язи	0,39±0,02	1,02±0,04	1,09±0,045	0,62±0,03	3,41±0,14	0,06±0,001	0,01±0,001	0,53±0,015
печінка	0,20±0,01	0,65±0,03	0,92±0,03	7,29±0,22	4,07±0,12	0,87±0,035	0,03±0,001	0,68±0,03
зябра	0,49±0,03	1,08±0,05	1,20±0,06	6,84±0,21	4,15±0,13	0,15±0,003	0,97±0,03	0,60±0,18
кістки	0,48±0,03	1,22±0,04	2,91±0,11	1,39±0,10	17,76±0,53	0,68±0,02	0,11±0,003	4,48±0,13
Червонооскольське водосховище								
м'язи	0,27±0,01	0,82±0,03	0,65±0,02	0,53±0,02	3,74±0,11	0,37±0,02	0,01±0,001	0,41±0,01
печінка	0,20±0,01	0,53±0,02	0,74±0,03	6,05±0,18	3,93±0,12	0,06±0,003	0,02±0,001	0,55±0,03
зябра	0,36±0,01	0,92±0,04	1,02±0,03	6,41±0,22	3,38±0,13	0,11±0,01	0,06±0,003	0,50±0,02
кістки	0,38±0,01	0,98±0,03	2,60±0,06	1,15±0,05	13,51±0,41	0,50±0,02	0,06±0,003	3,93±0,11

Паралельне визначення елементного складу органів і тканин живих організмів і компонентів навколишнього природного середовища дає можливість установити вплив

забруднення зовнішнього середовища і виявити надмірне накопичення в організмах шкідливих для них елементів, а у ряді випадків – джерела надходження забруднень.

Література

1. Кист А.А. Феноменология биохимии и бионеорганической химии. Ташкент: ФАН, 1987. 276 с.
2. Полюянов В.П., Полевич О.В. Практическое руководство по определению тяжелых металлов в природных объектах атомно-абсорбционным методом. Х.: Харьк. гос. ун-т, 1994. 84 с.
3. Исидоров В.А. Экологическая химия. СПб: Химиздат, 2001. 303 с.
4. Полевич О.В., Крамаренко А.Б., Шперер А.В. Концентрирование тяжелых металлов гидробионтами внутренних водоемов // Вестн. Харьк. нац. ун-та. 2001. № 521: Геология-география-экология. С. 226-227.
5. Филенко О.Ф., Хоботьев В.Г. Загрязнение металлами. В кн.: Итоги науки. Водная токсикология. Общая экология. Биоценология. Гидробиология. Т. 3. М.: ВИНТИ, 1976. С. 110-150.
6. Строганов Н.С. Токсическое загрязнение водоемов и деградация водных экосистем. В кн.: Итоги науки. Водная токсикология. Общая экология. Биоценология. Гидробиология. Т. 3. М.: ВИНТИ, 1976. С. 5-47.
7. Брагинский Л.П., Величко И.М., Щербань Э.П. Пресноводный планктон в токсической среде. Киев: Наукова Думка, 1987. 180 с.
8. Дослідження закономірностей транспортування та акумуляції токсичних елементів в об'єктах навколишнього середовища // Звіт про НДР (пром.жн.). Харк. нац. ун-т. Керівник О.В. Полевич, №ДР 0106U003102, Харків, 2006. 35 с.
9. Полевич О.В., Шперер А.В., Углова Т.И. Информационные технологии рентгенофлуоресцентного анализа состава жидкостей // Вестн. нац. техн. ун-та «ХПИ». № 45, 2004. С. 158-165.
10. Кудряшов В.И., Серебряков А.С. Использование физических методов элементного анализа для определения влияния окружающей среды на организм человека // Экологическая химия, 12 (3), 2003. С. 179-190.
11. Зайдель А.Н. Ошибки измерений физических величин. Л.: Наука, 1974. 108 с.