

БИОДОСТУПНОСТЬ И ЭКОТОКСИЧНОСТЬ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ: КРИТИЧЕСКИЕ УРОВНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

© 2019 г. Т. И. Моисеенко^{а,*}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19
*e-mail: moiseenko@geokhi.ru

Поступила в редакцию 13.08.2018 г.
После доработки 02.10.2018 г.
Принята к публикации 04.10.2018 г.

Рассмотрена биодоступность и экотоксичность металлов в зависимости от геохимических условий водной среды. Показано, что для большинства металлов наибольшей проникающей способностью обладают свободные ионы за исключением некоторых металлорганических комплексов, например ртути. Проанализированы модели оценки опасности загрязнения водной среды металлами, в основе которых лежат термодинамические расчеты концентрации свободных ионов, способность биологических рецепторов их связывать и токсикологические свойства металлов. Сформировано представление об основных механизмах проникновения и выведения металлов, цитотоксичности неэссенциальных элементов. Предложен новый метод определения критических уровней полиметаллического загрязнения вод на основе измерений комплексообразующей способности вод и установления доза-эффектных зависимостей между интегральными показателями полиметаллического загрязнения вод и индикаторами «здоровья» экосистем (*in situ*) по результатам исследований на Кольском Севере.

Ключевые слова: металлы, полиметаллическое загрязнение, водные системы, биодоступность, экотоксичность, проникновение, доза-эффекты, критические уровни

DOI: 10.31857/S0016-7525647675-688

ВВЕДЕНИЕ

Объемы техногенного рассеяния металлов в биосфере сопоставимы с их природным выщелачиванием. Извлеченные из недр и обогащенные в технологических циклах металлы включаются в биогеохимический круговорот, формируют в зонах загрязнения техногенные провинции с токсичными условиями обитания. Человечество столкнулось с рядом новых массовых заболеваний человека и животных, обусловленных повышенным содержанием и биоаккумуляцией тех или иных микроэлементов в организме человека и животных (Алексеенко и др., 2012; Ермаков и др., 2018; Моисеенко, 2017; Handbook..., 2014). В то же время металлы являются элементами, которые всегда присутствуют в природе в различных концентрациях. Микроконцентрации многих металлов играют важную роль в нормальных метаболических процессах живых организмов. Эссенциальные элементы (Co, V, Cr, Mo, Mn, Ni, Zn, Se и др.) входят в состав многих металлоэнзимов и принимают участие в биологических функциях, таких как транспорт кислорода, связывание

свободных радикалов; входят в состав макромолекул, энзимов, гормонов, обеспечивая нормальную жизнедеятельность. Однако в высоких концентрациях они способны вызывать ряд заболеваний (Wood et al., 2011). Неэссенциальные микроэлементы, такие как Cd, Hg и Pb, известны как высокотоксичные (Kapustka et al., 2004; Phillips, 2005; Davidson et al., 2014). Часть исследователей к неэссенциальным элементам относит также Al (Gautheier et al., 2002). В связи с возрастающими объемами техногенного рассеивания металлов понимание факторов биодоступности и механизмов проникновения элементов, метаболизма и выведения является одной из важных фундаментальных задач биогеохимии и экологии.

Водные системы являются коллекторами всех видов загрязнения, отражают изменения геохимических циклов элементов, происходящих под влиянием человеческой деятельности в региональном и глобальном масштабах. Металлы поступают в водные артерии в составе стоков различных производств, диффузных источников, выщелачиваются из минеральных пород кислот-

ными осадками. В силу высокой опасности повышения содержания в воде токсичных элементов мировая общественность поднимает вопрос о предотвращении экологических угроз, связанных с нарастающими техногенными потоками элементов в окружающую среду. В каждой стране существует список нормативов качества вод (Перечень..., 1999; ССМЕ, 2007; European Commission, 2011; USEPA, 2004; Wu et al., 2010).

Информация о предельно допустимых концентрациях (ПДК) тех или иных металлов в России, как и в западных странах (Guideline concentration for aquatic life, GL), основывается на экспериментальных работах в аквариумах с тест-объектами. Эксперименты проводятся по принципу “один металл – организмы одного вида” (возможно 2–3 тест-объекта). Экспериментальные работы с определением токсичных свойств элементов на тест-объектах (водных организмах) дают информацию об относительной опасности элементов в сопоставлении друг с другом. Однако параметры эксперимента и используемые тест-организмы имеют мало общего с природными условиями и популяциями. Нормирование осуществляется путем сопоставления измеренных концентраций отдельных металлов в водном объекте с данными, полученными в эксперименте на тест-объектах. В России эти данные помещены в Перечне рыбохозяйственных нормативов (Перечень..., 1999). ПДК не учитывают свойства вод и чувствительность организмов, используются для оценки качества всех типов вод от арктических регионов с крайне низкой минерализацией до степных районов, где воды содержат большие концентрации солей.

Биодоступность является одним из ключевых свойств элементов, определяющих их проникновение в организм и экотоксичность, зависит не только от концентрации металлов в воде, но и от форм их нахождения, содержания кальция, гумусовых кислот, pH, температуры, комбинаций с другими металлами. Содержание металлов в воде в ряде стран нормируется в зависимости от концентрации кальция в воде и pH. Например, для вод Канады нормативы GL изменчивы: при содержании CaCO_3 (мг/л) в водах до 60 допускается содержание наиболее опасных металлов (мкг/л): Cd — 0,2, Cu — 2, Pb — 1; при более высоких — эти значения повышаются. При нормировании содержания Al в водах учитывается показатель pH вод: при его значении менее 6,5 допускается содержание Al 5 мкг/л, при pH более 6,5 — 100 мкг/л (ССМЕ, 2007). Растворенный органический углерод (DOC) способен инактиви-

ровать поступающие в водоем металлы путем их связывания с лигандами amino-, фульво- и гуминовых кислот, что снижает их токсичность и биодоступность для гидробионтов (Моисеенко, 2015; Smith et al., 2015; Vaananena et al., 2018). Металлы не поступают в водоем в отдельности: как правило, наблюдается полиметаллическое загрязнение большим спектром элементов. В этом случае могут проявляться аддитивные эффекты, но не исключены явления синергизма или антагонизма (Nys et al., 2015; Nagai..., 2016; Perez, Hoang, 2017).

Без глубокого изучения биогеохимической миграции элементов, их взаимодействия с абиотическими и биотическими факторами водной среды, биодоступности и механизмов проникновения металлов в живые организмы в природных условиях, без получения определенных данных о дозах воздействия полиметаллического загрязнения и его эффектах для конкретных организмов сложно предложить как адекватную программу мониторинга, так и определить допустимые воздействия.

Цель работы — сформировать представление о биодоступности металлов в водных системах, их способности проникать в клетку и оказывать цитотоксичное действие (по литературным данным); предложить метод определения критических уровней полиметаллического загрязнения на основе исследования доза-эффектных зависимостей между интегральными показателями загрязнения вод и индикаторами «здоровья» экосистем (*in situ*) по результатам оригинальных исследований на Кольском Севере.

ВЛИЯНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА БИОДОСТУПНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Биодоступность элементов зависит от ряда условий, которые могут быть сгруппированы в четыре основные категории: 1) условия водной среды, которые влияют на форму существования данного металла; 2) природа иона металла и его способность к комплексообразованию; 3) степень опасности для окружающей среды (токсичность, биоаккумуляция, различные типы хронических эффектов и т.д.); 4) уязвимость водного организма-реципиента. Концентрации свободных ионов металлов в водной среде, которые могут быть доступны организмам, часто ниже по сравнению с общим содержанием металлов и заметно варьируют в зависимости от ряда геохимических факторов (Ehlers, Luthy, 2003). В таблице приведены основные геохимические факторы,

Таблица. Геохимические факторы водной среды, влияющие на формы миграции и биодоступность металлов в водной среде (Brezonic et al., 1991)

Основные факторы водной среды

Общие условия вод — жесткость ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)

Ионная сила раствора, температура, pH, Eh

Специфические условия связывания металлов с лигандами:

- концентрация и природа неорганических лигандов: щелочность (HCO_3^- , CO_3^{2-}), F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HS^- (аноксия), CN^- (воды, загрязненные промышленными отходами);
- концентрация и природа органических лигандов: DOC, содержания гумусовых кислот, пептиды, полиаминокислоты и др.;
- концентрация и природа взвешенных частиц, включая наноструктуры, на поверхности которых металлы могут адсорбироваться

Кинетический фактор:

- время реакции комплексообразования, которое зависит от pH, жесткости воды, природы лиганда и скорости миграции металлов в воде. Реакции протекают достаточно быстро, однако скорость обмена лигандами может быть и медленной;
- время протекания окислительно-восстановительных реакций, которое зависит от pH, температуры, освещения и других факторов: например, окисление Fe(II) и Mn(II) может не сохранять равновесные состояния под действием света

определяющие формы содержания элементов и их биодоступность.

Ионы металлов находятся в равновесном состоянии в воде с различными неорганическими и органическими соединениями (с аминами, гумусовыми кислотами и другой органикой), а также сорбированные на взвешях (Bjerregaard, Andersen, 2014). Поверхности неорганических частиц (наночастицы глины, оксиды марганца и железа) и органических неклеточных микробъектов (сифонниковые водоросли, плазмодии миксомицеты, фикомицеты и др.) имеют доминирующие O^- фрагменты. В зависимости от сродства конкретных ионов металлов к концевым отрицательно заряженным ионам кислорода (карбоксильные, гидроксильные группы) на поверхности частиц, равновесие между свободными акваионами металлов будет нарушаться в сторону адсорбированных металлов. Общее представление о формах нахождения металлов в воде представлено на рис. 1.

Ионы металлов, связанные в комплексы с природными макромолекулами органического вещества или с сильными синтетическими хелатными агентами, слабо доступны водным организмам, в то время как неорганические комплексы или ионы металлов обладают более высокой проникающей способностью (Dudal, Gérard, 2004; Smith et al., 2015). Однако это положение нельзя экстраполировать на все металлы-микроэлементы (Campbell, 1995; Davidson et al., 2014). В некоторых работах высказывается сомнение, что свободный ион металла — самая биологи-

чески доступная форма элемента. Например, (Nolan et al., 1991) предположил, что кобальт может поглощаться водной биотой в составе витамина кобаламина, который встречается в небольших, но доступных для измерения количествах в природных водах. К тому же алкилированные формы металлов в водной среде, хотя и не находятся в доминирующей форме, способны поглощаться биотой. Метилирование ртути заметно усиливает ее токсичность, в то время как органические формы мышьяка менее токсичны, чем неорганические (Heath, 2002).

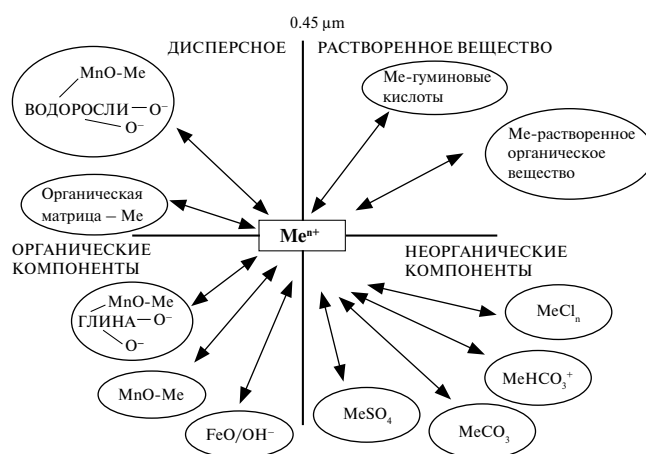


Рис. 1. Схематическое представление о равновесии между ионами металлов и лигандами органической и неорганической природы в водной среде: растворенное и нерастворенное состояние компонентов относительно фильтра 0.45 μm (Bjerregaard, Andersen, 2014).

Исходя из изложенного, очевидно, что условия водной среды оказывают значительное влияние на биодоступность металлов для живых организмов. В отличие от экспериментальных работ, в естественных условиях многие сопутствующие факторы могут увеличивать или снижать проникающую способность опасных веществ в организм. В пресноводных системах биодоступность контролируется конкуренцией с другими катионами за центры комплексообразования на поверхности эпителия (Fortin et al., 2010; van Dam et al., 2010; Gandhi et al., 2011). Наиболее распространенный подход определения биодоступности свободных ионов металлов основан на принципе более активного их проникновения в живые организмы. Поэтому в основе ряда моделей заложен принцип расчета ионных форм металлов (Free Ion Activity Model, FIAM) в зависимости от параметров водной среды (Smith et al., 2015).

В работе Дину (2012, 2015) был предложен алгоритм вычисления форм нахождения металлов с учетом физико-химических параметров природной среды. Данный подход основан на математическом моделировании химических реакций, протекающих в природных водах, опирается на основные законы аналитической и физической химии: уравнения материального баланса; математическое выражение констант равновесий; уравнения электронейтральности; уравнения протонных равновесий; протекание конкурирующих реакций. Исходные данные — это, с одной стороны, большое число физико-химических параметров водной среды (включая более 10 ионов металлов, pH, содержание анионов органической и неорганической природы и т.д.); с другой — разносторонний математический аппарат, позволяющий последовательно рассчитать константы кислотности органических кислот, условные константы устойчивости комплексов с металлами, доли сильных и слабых кислот в системе и т.д. В ходе расчета возможно определить содержания свободных ионов в зависимости от условий водной среды. Предложенный алгоритм в работе был апробирован для исследования вод озер Кольского Севера в сравнении с натурными измерениями и показал высокий уровень совпадений — более 97%.

Для предсказания биодоступности металлов применение находит сложная модель биотического лиганда (BLM), обзор которой представлен в работе (Vaananena et al., 2018). BLM имеет три наиболее значимых компонента: (1) термодинамический расчет форм нахождения металла

(их ионные формы и связанные в комплексы), (2) способность биологических рецепторов связывать ионы металлов и (3) токсикологические свойства металлов в зависимости от физико-химических свойств иона. В полной версии BLM необходимы многочисленные параметры водной среды, такие как температура, pH, растворенное органическое вещество (DOC), основные катионы (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , K^+), основные анионы (SO_4^{2-} , Cl^-), щелочность и содержание сульфидов. Однако существует и упрощенный вариант, когда требуется информация о температуре, pH, DOC, жесткости, щелочности и соотношении Ca:Mg. Агентство по охране окружающей среды США используют упрощенную версию BLM для оценки качества вод (US EPA, 2007). BLM достаточно адекватно описала формообразование и острую токсичность Cu, Ag, Cd и Zn для ряда водных организмов, включая гольянов (*Pimephales promelas*), радужную форель (*Oncorhynchus mykiss*) и дафний (*Daphnia magna*).

Существует ряд допущений о влиянии физико-химических особенностей конкретных ионов металлов на степень их биодоступности и токсичности (Голиков и др., 1986; Бингам и др., 2000; Brezonic et al., 1991). Тривиально сложилось мнение, что токсичность увеличивается: (1) с уменьшением радиуса элемента в периоде или группе Периодической таблицы Менделеева; (2) с уменьшением размера иона элемента (соединения); (3) с увеличением растворимости веществ, содержащих токсичный элемент. Однако доказательной базы прямого влияния положения элемента в Периодической системе на его токсичные свойства нет. Большинство авторов (Дабахов и др., 2005; Фрумин, 2013; Tekade et al., 2018) говорят о возможной роли только ионного радиуса (т.е. размера ионной формы вещества) в химической активности металла, что не является идентичным атомному весу элемента и его радиусу.

Влияние физико-химической природы иона металла на его токсичные свойства достаточно хорошо доказуемо на основе констант равновесия — комплексообразования, окислительно-восстановительных процессов, растворения-осаждения. Считается, что прочность комплексов тем выше, чем меньше радиус центрального иона и аддендов (Vaananena et al., 2018). Чем прочнее соответствующее соединение металла, тем более оно инертно к проникновению и разрушению. Немаловажное значение в оценке прочности соединений играют координационная структура и, соответственно, энергия Гиббса (Tekade, 2018).

Таким образом, геохимические факторы оказывают влияние на биодоступность металлов через процессы комплексобразования в большей степени, чем природа иона. В низко минерализованных водах с малым содержанием органического вещества биодоступность металлов для водных организмов возрастает.

ПРОНИКНОВЕНИЕ, ВЫВЕДЕНИЕ И ЭКОТОКСИЧНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Клеточные мембраны играют ключевую роль в регуляции проникновения металлов в клетку и организм. (Simkiss, Taylor, 1989) на основе анализа результатов многочисленных исследований выделили возможные пути поглощения металлов водными организмами (рис. 2). Проникновение токсичных металлов в клетку может происходить по следующим каналам.

Липидный путь характерен преимущественно для гидрофобных и гидрофильных молекул. Проникновение определяется жирорастворимостью молекул и вязкостью клеточных мембран организма, которая в свою очередь может зависеть от многих факторов, в частности от характера питания и температуры. Этот путь проникновения характерен для металлоорганических комплексов, таких как метилртуть.

Водный путь (поровый) селективен и его участие варьирует в зависимости от характера поглощающих клеток и конкретных ионов. Пример селективности представлен (Simkiss, 1996): клетка эритроцита поглощает элементы в следующем порядке — $Rb > Cs > K > Na > Li$, тогда как клетки кожи — $Na > Li > K > Rb > Cs$.

Эндокринный путь играет важную роль в поглощении элементов водными организмами. Многие элементы проникают внутрь клетки через мембрану (эндоцитоз) и связываются с клеточными органеллами (например, $FeOH_3$, $Hg(CH_3)_2$). Это может происходить как в пищеварительной, так и в дыхательной системе и коже.

Многие металлы (Pb, Cd) могут проникать в организм аналогично эссенциальным элементам по кальциево-натриевым и кальциево-магниевым каналам. Некоторые металлы могут адсорбироваться из воды как гидратированные ионы, например Cu и Cd. Наряду с поглощением гидратированных металлов, неорганические и органические комплексы (например, $CdCl_2$, $HgCl_2$, $Hg(CH_3)_2$) могут быть поглощены прямой диффузией с увеличением их липофильности.

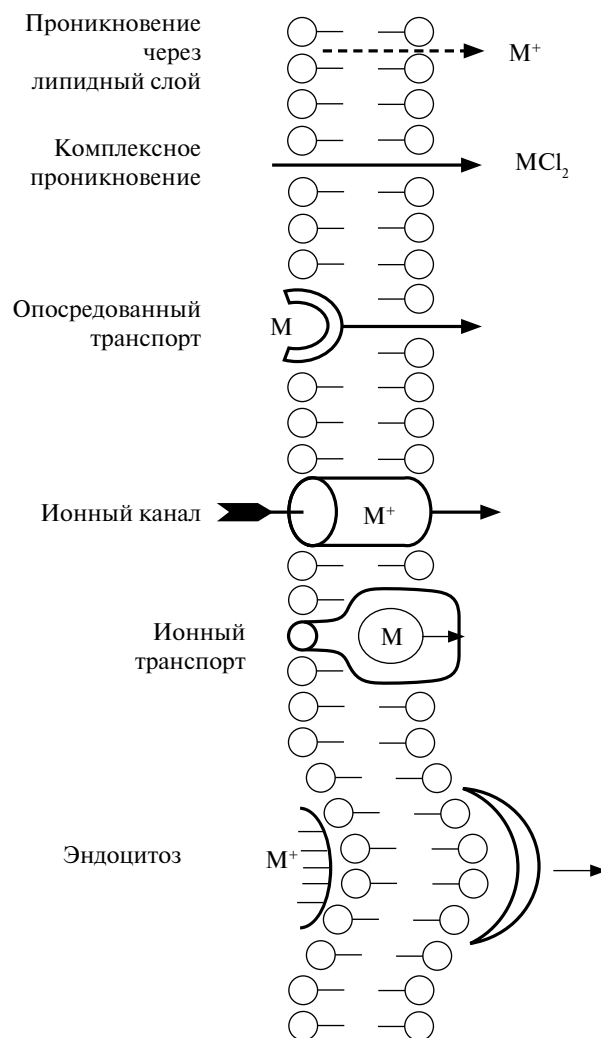


Рис. 2. Основные механизмы проникновения металлов в клетку водных организмов (по Simkiss, Taylor, 1989).

У водных организмов жабры являются основной функцией-мишенью, через которые происходит проникновение металлов в организм. На проницаемость жабр для ионов металлов большое влияние оказывает ионный состав и концентрация солей в воде, как отмечалось выше. Проникновение металлов через жабры определяется комплексной средой, создаваемой на поверхности жабр, поскольку она включает в себя мембраны клеток эпителия, а также слой слизи со смесью гликопротеидов, монополисахаридов, низкомолекулярных белков и воды. Слизь на поверхности жабр играет роль барьера, предотвращающего нарушение эпителия жаберных лепестков и снижающего токсичность металлов в результате связывания их со специфическими белками слизи и с обитающими здесь микроорганизмами (Health, 2002).

Изучение эпителиальных клеток жабр показывает, что внешняя поверхность их тканей имеет отрицательный заряд и будет связывать ионы металлов. Особенно это характерно для алюминия. Например, в закисленных условиях, для которых характерны высокие концентрации ионов алюминия, большая его часть осаждается на поверхности жабр в связи с повышением значений рН на их поверхности и отделяется слизью. Однако часть алюминия проникает внутрь клеток и попадает в организм рыбы (Phillips, 1995).

Критически высокие концентрации в воде нескольких различных металлов (например, кадмия, свинца, цинка, меди) стимулируют выделение слизи. Не все металлы одинаково соединяются с поверхностью жабр. В работе (Heath, 2002) показано, что интенсивность связывания металлов на поверхности жабр следующая: $La > Ca = Cd > Cu$. Соединение с внешней поверхностью эпителиальных тканей жабр не означает более быстрое проникновение металлов внутрь организма.

Наряду с проникновением металлов из воды через жаберный аппарат элементы поглощаются и с пищей. Как правило, беспозвоночные, обитающие в загрязненных водах, концентрируют большие количества металлов, чем рыбы. В экспериментах с радужной форелью, которая получала метилированную ртуть через пищу и из воды, показано, что накопление токсичных элементов происходило линейно. Метилированная ртуть, полученная из одного источника, не оказывала никакого влияния на темп поглощения ртути из другого источника. Иными словами, они дополняли друг друга. Коэффициенты извлечения ртути, однако, были различными. Приблизительно 70% метилированной ртути было усвоено с проглоченной пищей, и лишь 10% поглощено через жабры (Heath, 2002).

У водных организмов существует как минимум два механизма инактивации проникающих в организм металлов: первый из них, названный «регуляцией», основан на способности к связыванию и выведению микроэлементов; второй — с процессами ограничения активности металлов в специфических внутриклеточных образованиях (Hudson, 1988; Phillips, Rainbow, 1989; Cornelis, Norberg, 2014).

Первый механизм связывания проникающих в организм металлов, направленный на регуляцию микроэлементного состава организмов, осуществляется посредством индукции синтеза специфических белков — металлотионеинов

(МТ). МТ — это низкомолекулярные цистеинсодержащие белки (6000–7000 Da), которые характерны для живых организмов всех типов (Hudson, 1998). Белки локализируются на мембране аппарата Гольджи. Связывание металлов, как эссенциальных — Zn и Cu, так и токсичных — Cd и Hg, является их специфической функцией, направленной на защиту клетки от токсического действия металлов. Связывание тяжелых металлов обеспечивается наличием тиольных групп остатков цистеинов, которые составляют около 30% всего аминокислотного состава этих белков. Одна молекула МТ способна связать до 7–12 атомов металла (Rainbow, 1995).

Удаление металлов происходит путем экзоцитоза в мембранных везикулах, вторичных и третичных лизосомах, инклюзионных тельцах и минеральных конкрециях. МТ характеризуются полифункциональностью (транспорт ионов металлов, поддержание окислительно-восстановительных реакций, протекторная, сигнальная, модулирующая и регулирующие функции), оказывают влияние на такие базовые клеточные функции, как пролиферация, дифференцирование, программированная клеточная гибель. При высоких уровнях содержания металлов в окружающей среде в мышечной ткани рыб дополнительно активизируется синтез МТ, которые присоединяют металлы к своим молекулам с образованием –S–S–связи. Если концентрация проникающих металлов не превышает способность МТ их связывать, выведение микроэлементов будет соотноситься с темпами поглощения металлов (Depledge, Rainbow, 1990; Linde et al., 2001).

Детоксикация металлов может происходить также за счет уже имеющихся в белках сульфгидрильных групп (R-SH) во внутренних органах (печени и почках). Этот механизм детоксикации является более мобильным, чем синтез МТ в мышечной ткани. Металлотионеины внутренних органов являются резервом на случай проникновения в организм чрезмерно больших количеств металлов. При использовании данного резерва далее стимулируется биосинтез МТ в мышечной ткани (Hudson, 1998). Именно усилением синтеза МТ и других белков, способных связывать металлы, объясняется явление приобретенной толерантности рыб к сублетальным концентрациям металлов в воде (George, Olson, 1994). В работах экспериментального характера и в природных условиях показано, что концентрация МТ в печени и почках тесно коррелирует с уровнем загрязнения вод металлами и их накоплением

в организме. Примером могут служить данные (Linde et al., 2001), полученные при изучении содержания ряда металлов в воде и в организме кумжи и угря. Показано, что в условиях загрязнения содержание в печени МТ увеличивается, поэтому концентрацию МТ в этом органе было предложено использовать для индикации загрязнения вод металлов с учетом их пролонгированного действия или последствий залпового поступления (Lindahl, Mokness, 1993; George, Olson, 1994).

Второй механизм направлен на снижение потенциальной токсичности металлов в тканях водных организмов путем ограничения активности элементов во внутриклеточных образованиях, в которых металлы связаны с аморфными полифосфатными остатками. Их называют полифосфатными гранулами, «пузырьками», базофильными включениями, а в случае накопления в этих гранулах железа — гемосидериновыми гранулами. Помимо железа, в таких гранулах были обнаружены марганец и кобальт (Vijver et al., 2004). Однако для таких элементов, как Cu, Zn, Cd и Hg, более характерен механизм детоксикации с участием МТ (Phillips, Rainbow, 1989; Depledge, Rainbow, 1990; Rainbow, 1995).

В настоящее время существует большое количество научных обзоров о токсичных свойствах различных металлов, как для водных и наземных организмов, так и для человека (Голиков и др., 1986; Ермаков и др., 2018; Moiseenko et al., 2018; Handbook..., 2014). Неэссенциальные металлы могут мимикрировать под элементы, необходимые для нормальной жизнедеятельности организма, вызывая впоследствии нарушение многих биохимических функций в клетках. Например, Cd накапливается в митохондриях, лизосомах и ядре, вызывая их ультраструктурные изменения, вступает во многие химические реакции, основным из которых является взаимодействие с сульфгидрильными группами белков и ферментов. Избыток кадмия нарушает метаболизм эссенциальных металлов, особенно железа и кальция, нарушает действие цинковых и иных металлоферментов, блокирует сульфгидрильные группы ферментов, нарушает синтез ДНК. Кадмий легко замещает железо и молибден в металлфлавопротеиновых комплексах, что приводит к нарушению двухстадийного процесса окисления. Свинец препятствует одной из ступеней биосинтеза гена, считается сильнейшим нейротоксином. Токсичность свинца увеличивается при недостатке в организме кальция и железа. Свинец блокирует SH-группы белков,

образуя комплексы с фосфатными группами рибозы у нуклеотидов, особенно у цитидина, и тем самым быстро разрушает РНК, ингибирует ферменты, в частности карбоксипептидазу. Ртуть блокирует активность ряда важнейших ферментов, в частности карбоангидразы, карбоксипептидазы, щелочной фосфатазы. Ртуть способна замещает кобальт в корриноидах, нарушая метаболические реакции, связанные с витамином B₁₂ (Davidson, Costa, 2014).

Таким образом, металлы проникают в организм водных животных несколькими путями, которые определяются концентрацией металлов в воде и формами нахождения. Несмотря на многообразие механизмов проникновения металлов в организм водных животных, доказано, что металлы аккумулируются в организме в значительно больших концентрациях, чем в окружающей среде, оказывая негативное воздействие на живые организмы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Высокая актуальность проблемы комплексной оценки последствий загрязнения вод металлами привлекает к ее решению многих ученых, поэтому количество публикаций по уровням их содержания в воде, донных отложениях и биоте, а также по токсичным свойствам металлов (экспериментальные данные) очень высокое и продолжает увеличиваться. Принятые в России (как и в других странах) регламенты, как упоминалось выше, по лимитирующим значениям металлов в воде (ПДК или GL) не учитывают особенности формирования интегральной дозы полиметаллического загрязнения в зависимости от геохимических факторов водной среды.

Интегральная доза воздействия будет определяться: а) спектром металлов и свойствами их синергизма (или антагонизма); б) токсикологическими свойствами каждого из них; в) формами нахождения — ионная, связанная или взвешенная; д) способностью к комплексообразованию и осаждению; е) скоростью биоаккумуляции и проявлениями скоротечных и отдаленных эффектов. Выполненный обзор исследований по биодоступности и токсичности металлов в зависимости от геохимических условий водной среды показал высокую вариабельность проявления токсичных свойств металлов, которая не рассматривается в системе нормативов качества вод

и практике мониторинга. Разработанные модели BLM направлены на приближение оценок загрязнения вод металлами к реальным условиям с учетом их биодоступности, форм нахождения и токсикологических свойств (Smith et al., 2015; Vannanena et al., 2018). Они направлены на оценку воздействия одного металла. Однако металлы не поступают в окружающую среду в отдельности. Законченной методологии определения критических (допустимых) уровней опасного полиметаллического загрязнения вод металлами природных сред не предложено в данных моделях.

Нами была поставлена задача разработать метод, на основе которого можно определить допустимые критические уровни полиметаллического загрязнения вод суши (на примере субарктического региона). Водные объекты исследовались на Кольском Севере, где функционируют два крупных медно-никелевых комбината, загрязняющих окружающую среду большим спектром токсичных металлов. Всего была исследована гидрохимия 64 водных объектов, в 37 из которых была изучена заболеваемость рыб. Комплексные исследования включали определения химического состава вод (рН, электропроводность (χ), Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , щелочность (Alk), SO_4^{2-} , Cl^- , цветность (Цв), содержание органического вещества (DOC), форм нахождения различных металлов. В 37 водных объектах была изучена заболеваемость рыб — процент встречаемости рыб с патологическими отклонениями. Метод патологоанатомического исследования рыб детально изложен в работе (Моисеенко, Кудрявцева, 1999).

Концентрации микроэлементов (Sr, Al, Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Pb, As) в подготовленных водных пробах определялись атомно-абсорбционным методом (GFAAS, model Perkin-Elmer-5000, Corp., Norwalk, США) методом с непламенной атомизацией (HGA-400). При определении физико-химических форм элементов в природных водах следовали методике (Родюшкин, 1995), позволяющей определять содержания металлов в формах, входящих в состав взвешенной и растворенной фракций с последующим разделением последней на удаляемые и не удаляемые ион-обменной смолой (Dowex 50W-X8, 50-100 mesh в Na^+ форме), т.е. на лабильные и нелабильные относительно смолы.

Определение комплексобразующей способности вод (КСВ). Как показано выше, органическое вещество природных вод в наибольшей степени способно к инактивации металлов, поступающих в водную среду. По своему составу и происхождению органическое вещество природных

вод разделяют на аллохтонное (гуминовые кислоты и фульвокислоты,) и автохтонное — экзо-метаболиты водной биоты (полифенолы, белки, углеводы, полипептиды, аминокислоты и другие специфические органические вещества), которые в ощутимых концентрациях появляются в воде в периоды “цветения” вод. В природных водах содержание органического вещества варьирует в широких пределах (1–100 мг/л и более), его состав определяется различными пропорциями авто- и аллохтонных компонентов. (Варшал и др., 1979; Лапин, Красюков, 1986; Дину, 2017). В последние годы значимый вклад может вносить органическое вещество антропогенного происхождения (хозяйственно-бытовые и промышленные стоки).

На территории всей гумидной зоны в России распространены «цветные» воды с высоким содержанием природного органического вещества гумусовой природы, которое потенциально, будет снижать экотоксичность металлов. Скорости реакции между свободными ионами металлов и органическими лигандами очень быстрые (Merrington et al., 2016). На основе исследования 64 водных проб из различных озер была получена зависимость между суммой металлов (в микроэквивалентах), связанных с органическими лигандами ($\Sigma\text{Снелаб}$) и содержанием органического вещества (DOC). Предполагалось, что все краевые центры органических лигандов связаны с металлами, поскольку в этих водных образцах присутствовали и свободные ионы металлов. Полученная зависимость аппроксимировалась степенным уравнением (рис. 3):

$$\Sigma\text{Снелаб} [\text{мкэкв/л}] = 0.059 \times \text{DOC}^{2.5} [\text{мг/л}].$$

Согласно (Mantoura et al., 1978), каждый миллиграмм органического вещества связывает при-

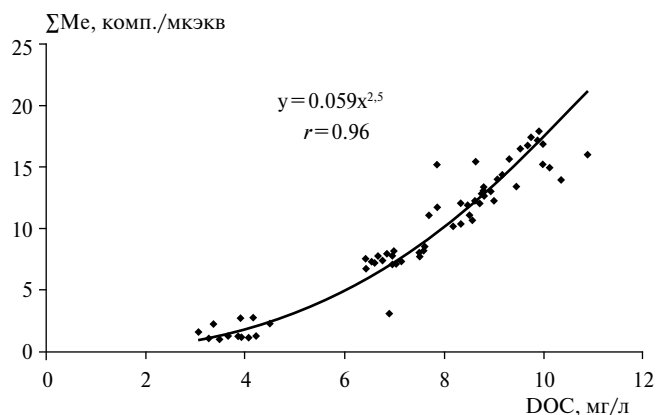
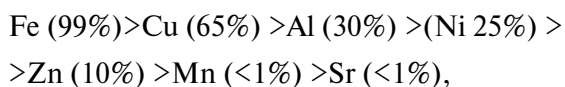


Рис. 3. Зависимость концентраций суммы связанных с органическими комплексами форм металлов (ΣMe комп., мкэвл./л) от содержания растворенного органического вещества (DOC, мг/л).

близительно 1 микроэквивалент металла. Наши данные указывают, что аналогичная комплексобразующая способность вод типична для естественных вод с концентрацией органического вещества ≈ 7 мг/л. Экспоненциальный характер этой зависимости свидетельствует, что с возрастанием содержания органического вещества гумусовой природы увеличивается количество функциональных групп, способных связывать металлы. В больших озерах с преобладающим автотонным веществом (при концентрации DOC 2–5 мг/л) количество связывающих центров низко. Высокоцветные воды с высокой концентрацией аллохтонного вещества обладает более высокой способностью инактивировать металлы, что подтверждается литературными данными.

Исходя из реальных измерений способности металлов к комплексобразованию с органическими лигандами в поверхностных водах Кольского Севера, И.В. Родюшкиным (1995) для вод оз. Имандра был получен следующий ряд активности металлов:



где в скобках указан % их закомплексованных форм от общего содержания металла. Этот ряд характеризует различную способность металлов к связыванию с органическими лигандами. Дину (2012) для вод Кольского Севера был получен сходный ряд активности металлов в процессах комплексобразования. Высоким сродством к комплексобразованию обладает железо, что определяется его физико-химическими свойствами (радиусом ионов и зарядами, конфигурационными свойствами). Дефицит органических лигандов приводит к конкурентному связыванию с ними металлов, причем повышение концентраций растворимых форм элементов в начале ряда будет уменьшать степень закомплексованности металлов, находящихся далее. Из этого следует парадоксальный, на первый взгляд, вывод о том, что повышение содержания растворенного Fe будет усиливать токсичность других элементов, имеющих меньшее сродство к органическому веществу (Rodushkin et al., 1995).

В условиях комплексного загрязнения вод металлами первым в ряду будет связан Fe. Комплексобразующая способность вод уменьшается на количество связанных ионов ($\text{КСВ}_{\Sigma-i} = \text{КСВ}_{\Sigma} - M_{\text{компл.}i}$) и далее рассматривается следующий элемент, например Cu. Если КСВ высокая и все следующие элементы в ряду

связаны, то они не учитываются как токсичные. Но если КСВ невысокая, например, остаточного значения достаточно только, чтобы связать 30% Cu, то оставшаяся концентрация этого элемента (70%) и все последующие элементы рассматриваются как ионные токсичные.

Следует отметить, что приведенные в работе оценки КСВ и степени сродства металлов к связыванию в органические комплексы основываются на непосредственных измерениях содержания металлов в различных формах и органического вещества в природных водах (*in situ*) Кольского Севера, поэтому для других регионов величины могут варьировать, но общие закономерности будут универсальными (Родюшкин, 1995; Moiseenko, 1999). Распределение металлов по формам может быть также рассчитано на основе законов физико-химических равновесий по методу, предложенному в работе (Дину, 2015).

Оценка экотоксичности полиметаллического загрязнения. При разработке методики оценки экотоксичности следовали следующим основным принципам: а) токсичными свойствами обладают только свободные ионы металлов; б) количество инактивированных ионов металлов (связанных с органическим веществом) зависит от комплексобразующей способности вод (КСВ); г) ионы металлов обладают разной токсичностью, о которой дается косвенная информация, отраженная в ПДК (Перечень..., 1999).

Исходя из изложенных результатов исследований и полученных коэффициентов, разработан алгоритм вычисления суммарного индекса токсичности водной среды (I_{tox}), в котором учтены процессы связывания металлов органическим веществом, сродство различных металлов к реакциям комплексобразования и их относительная токсичность. Данные о токсичных свойствах элементов с определенной долей условности, как выше упоминалось, дают информацию ПДК.

Индекс токсичности вод (I_{tox}) для полиметаллического загрязнения будет определяться как сумма элементов, которые находятся в виде ионных токсичных форм к их лимитирующим значениям или порогу начального действия. В расчетах использовалась сумма превышений ионных форм металлов $\Sigma(C_{\text{ион } i})$ к их лимитирующим значениям для рыбохозяйственных водоемов ПДК (мкг/л):

$$I_{\text{tox}} (\text{ед.}) = \Sigma (C_{\text{ион } i} / \text{ПДК}_i).$$

Эта величина характеризует число превышений всех ионов металлов над их лимитирующим значением для вод, т.е. характеризует экоток-



Рис. 4. Схема определения интегрального индекса токсичности (I_{tox}) полиметаллического загрязнения с учетом комплексообразующей способности вод и токсикологических свойств каждого металла (по данным (Перечень, 1999)).

сичные свойства вод. Обобщенная блок-схема алгоритма расчета представлена на рис. 4. Данный метод вычислений был заложен в компьютерную программу, по которой был рассчитан I_{tox} для вод Кольского региона (по данным 460 точек опробования). Визуализация распределения данного показателя для вод Кольского Севера представлена на рис. 5. Логично, что наибольшие значения характеризуют не только центральные участки вокруг плавильных комбинатов, но и восточные, где наблюдается антропогенное закисление вод вследствие уязвимости пород по геологическому строению (гранитовые формации): большая часть металлов находится в ионных наиболее биодоступных формах.

Последствия токсичного загрязнения вод металлами наиболее информативно можно оценить по патологическим изменениям в системах организма рыб. В ряде работ предложено рассматривать нарушения физиологических систем рыб как индикатор неблагоприятного “здоровья” экосистемы (Wong, Dixon 1995; Whitfield, Elliott, 2002; Моисеенко, 2009). Исследованиями на Кольском Севере установлено, что у рыб почечнокаменная болезнь (нефрокальцитоз) и интерстициальный нефрит (фиброэластоз) наиболее типичны и обусловлены воздействием тяжелых металлов, поступающих в составе сточных вод и аэротехногенных выбросов медно-никелевого производства (Моисеенко, Кудрявцева, 1999). Для оценки эффектов загрязнения в 31 водном объекте с различными концентрациями

металлов в воде было изучено патофизиологическое состояние рыб, регистрировалась частота встречаемости заболеваний. Отметим, что нефрокальцитоз характерен и для проживающего здесь населения (Moiseenko et al., 2018).

Для 37 водных объектов, различающихся уровнем загрязнения вод металлами и имеющими различное содержание органического вещества, исследовано состояние здоровья рыб

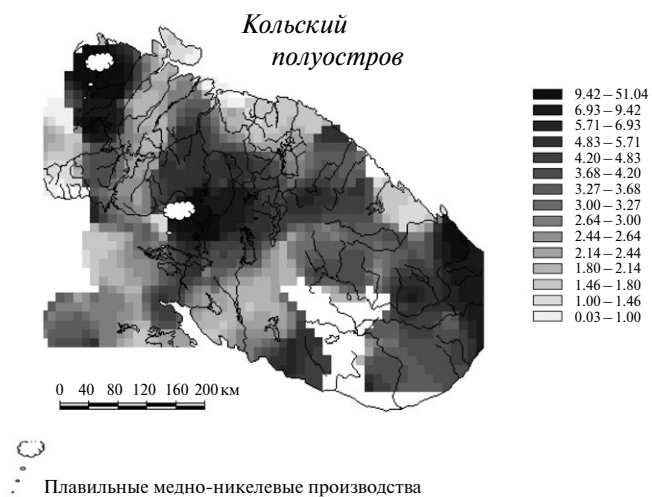


Рис. 5. Визуализация распределения интегрального показателя индекса токсичности (I_{tox}) полиметаллического загрязнения вод Кольского Севера, в основе которого лежит расчет нормированных к ПДК ионных форм металлов (за вычетом инактивированных форм металлов органическим веществом) согласно схеме 4.

по клиническим, патологоанатомическим и гематологическим показателям их интоксикации. Получена доза-эффектная зависимость между показателем I_{tox} , рассчитанным предлагаемым нами методом, и заболеваемостью рыб (процент заболеваний в конкретном водоеме или районе загрязнения, Path, %) в водоеме:

$$Path_{fish}, \% = 4,1 \times I_{tox}, r = 0.92, n = 37.$$

Появление рыб в водоемах с патологическими отклонениями в той или иной степени регистрируется при I_{tox} в 1–2 условных единицы (рис. 6). Таким образом, токсичные свойства от прямого и опосредованного загрязнения металлами водная среда приобретает уже при показателе индекса токсичности в 1–2 ед., которое может быть принято в качестве критического уровня. Если мы вернемся к обсуждению рис. 5, где представлена визуализация интегрального значения индекса токсичности для вод региона, можно сделать заключение, что в современных условиях почти на 1/3 территории создается риск заболеваемости рыб и, возможно, человека, вследствие образования техногенных гидрогеохимических провинций. Вокруг металлургических комплексов высокие значения I_{tox} обуславливаются аэротехногенным загрязнением водосборов от плавильных цехов медно-никелевой индустрии, где вклад Ni и Cu в формирование дозы воздействия определяющий. В отдаленных восточных районах — за счет опосредованного вымывания кислыми осад-

ками металлов из геохимических провинций. Здесь критические уровни обусловлены прежде всего ионными формами Al, Zn, Cd, что подтверждается достоверной зависимостью индекса токсичности от pH воды для отдаленных восточных районов ($r=0.54$; $n=250$).

Разработанный нами подход, а именно вычисление свободных ионов (путем натуральных измерений или физико-химических вычислений) и с учетом токсикологических свойств каждого элемента в некоторой степени созвучно с концепцией BLM (Smith, 2015), однако в иностранных моделях не учитывается факт полиметаллического загрязнения и конкурентного ряда металлов за связывание с органическими лигандами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возрастающее поступление металлов в окружающую среду, включая высокотоксичные, требует разработки методов оценки экологических рисков от загрязнения. Водные системы являются объектами конечного стока элементов, поступающих в окружающую среду. Биодоступность является одним их ключевых свойств элементов, определяющих их проникновение в организм и экотоксичность, зависит не только от концентрации металлов в воде, но и от многочисленных геохимических показателей. Ионные формы большинства металлов обладают наибольшей биодоступностью за исключением липофильных металлорганических комплексов (например, метилртути). Растворенное органическое вещество (DOC) вод способно инактивировать поступающие в водоем металлы путем их связывания с лигандами аминок-, фульво- и гуминовых кислот, что снижает их биодоступность и, соответственно, токсичность для гидробионтов.

Для предсказания биодоступности металлов широкое применение находит сложная модель биотического лиганда (BLM), которая имеет три наиболее значимые составляющие: термодинамический расчет форм нахождения металла, способность биологических рецепторов связывать ионы металлов и их токсикологические свойства. На ее основе была дана оценка токсичности отдельных металлов. Однако металлы не поступают в водоем в отдельности: как правило, наблюдается полиметаллическое загрязнение большим спектром элементов.

Металлы проникают в организм водных животных несколькими путями, которые определяются концентрацией металлов в воде и формами

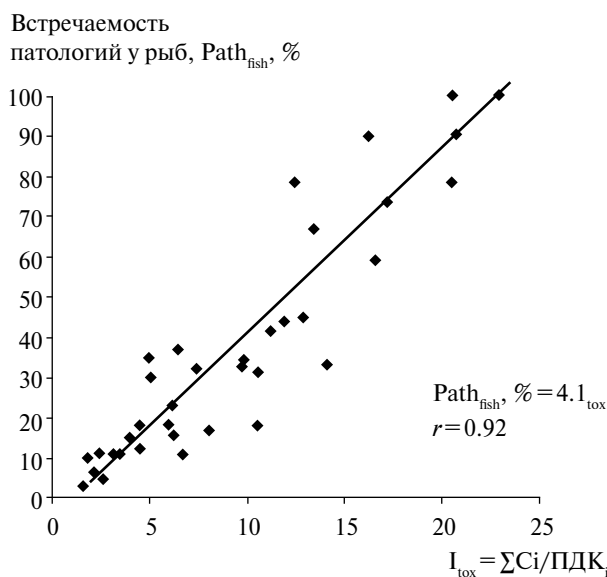


Рис. 6. Доза-эффектная зависимость между показателем I_{tox} , отражающим интегральную характеристику полиметаллического загрязнения, и заболеваемостью рыб ($Path_{fish}, \%$) в водоемах различной степени загрязнения.

нахождения. Несмотря на многообразие механизмов проникновения металлов в организм водных животных, металлы аккумулируются в организме в значительно больших концентрациях, чем в окружающей среде. Результат — развитие микроэлементозов (замещение эссенциальных элементов, избыток токсичных) и потенциальный токсичный эффект.

Определение комплексобразующей способности вод (КСВ) основывается на выявлении связей между содержаниями органического вещества в воде и количеством инактивированных металлов (связанных с органическим веществом). Конкурентный ряд металлов за связывание с органическими лигандами определяется различиями сродства металлов за координационные центры. Наибольшей активностью обладает железо.

Разработанный нами подход к определению КСВ, вычислению концентраций свободных ионов (путем натуральных исследований или физико-химических вычислений) и с учетом токсикологических свойств каждого элемента в некоторой степени созвучен с концепцией ВЛМ, однако в иностранных моделях не учитывается факт полиметаллического загрязнения и конкурентного ряда металлов за связывание с органическими лигандами. Очевидно, что в других регионах спектр металлов, их поведение и токсичные свойства будут видоизменяться, однако методологический подход, разработанный на примере Кольского Севера, может быть использован при обосновании критических уровней металлов в других регионах с развитой горно-рудной и металлургической индустрией.

Источник финансирования

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-17-00184.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.Ф., Суворинов А.В., Власова Е.В. (2012) Металлы в окружающей среде: прибрежные аквальные ландшафты Черноморского побережья России. М.: Изд-во НИИПМТ, 359 с.
- Бингам Ф.Т., Коста М., Эйхенбергер Э. (2000) Некоторые вопросы токсичности ионов металлов (Перевод с англ., ред. Х. Зигеля, А. Зигель). М.: Мир, 368 с.
- Варшал Г.М., Кошечева И.Я., Сироткина И.С., Велюханова Т.К., Инцкирвели Л.Н., Залюкина Н.С. (1979) Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов. *Геохимия* (4), 598–608.
- Голиков С.Н., Саноцкий И.В., Тиунов Л.А. (1986) Общие механизмы токсического действия. Л.: Медицина, 279 с.
- Дабахов М.В., Дабахова Е.В., Титова В.И. (2005) Тяжелые металлы: экотоксикология и проблемы нормирования. Н. Новгород: Изд-во ВВАГС, 165 с.
- Дину М.И. (2012) Влияние функциональных особенностей гумусовых веществ на формы нахождения металлов в природных водах. Тюмень: Изд-во: ТюмГУ, 167 с.
- Дину М.И. (2015) Взаимодействие ионов металлов в водах с гумусовыми веществами глееподзолистых почв. *Геохимия* (3), 574–578.
- Dinu M. (2015) Interaction between metal ions in waters with humic acids in gley-podzolic soils. *Geochem. Int.* **53**(3), 265–276.
- Дину М.И. (2017) Формирование органических веществ гумусовой природы и их биосферные функции. *Геохимия* (10), 917–933.
- Dinu M. (2017) Formation of organic substances of humus nature and their biospheric properties. *Geochem. Int.* **55**(10), 911–926.
- Ермаков В. В., Тютиков С. Ф., Сафонов В. А. (2018) Биогеохимическая индикация микроэлементозов. М.: Российская академия наук, 386 с.
- Лапин И.А., Красюков В.Н. (1986) Роль гумусовых веществ в процессах комплексобразования и миграции тяжелых металлов в поверхностных водах. *Водные ресурсы* (1), 134–145.
- Моисеенко Т.И. (2009) Водная экотоксикология: фундаментальные и прикладные аспекты. М.: Наука, 400 с.
- Моисеенко Т.И. (2015) Влияние геохимических факторов водной среды на биоаккумуляцию металлов в организме рыб. *Геохимия* (3), 222–233.
- Moiseenko T.I. (2015) Impact of geochemical factors of aquatic environment on the metal bioaccumulation in fish. *Geochem. Int.* **53**(3), 213–223.
- Моисеенко Т.И. (2017) Эволюция биогеохимических циклов в современных условиях антропогенных нагрузок: пределы воздействий. *Геохимия* (10), 841–862.
- Moiseenko T.I. (2017) Evolution of Biogeochemical Cycles under Anthropogenic Loads: Limits Impacts. *Geochem. Int.* **55**(10), 841–860.
- Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П. (1999) Экотоксикологическая оценка техногенных гидрогеохимических аномалий (на примере Кольского горно-металлургического комплекса). *Геохимия* (10), 1000–1017.
- Moiseenko T.I., Kudryavtseva L.P. (1999) Ecotoxicological assessment of anthropogenic hydrogeochemical anomalies: an example being the kola mining and metallurgical complex. *Geochem. Int.* **37**(10), 1000–1017.
- Перечень рыбохозяйственных нормативов предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (1999). М.: Изд-во ВНИРО, 304 с.

- Родюшкин И.В. (1995) Основные закономерности распределения металлов по формам в поверхностных водах Кольского Севера. Дисс. соиск. уч. степени канд. геог. наук. С.-П.: Ин-т Озероведения. 161 с.
- Фруммин Г.Т. (2013) Экологическая токсикология. СПб.: Изд-во: РГГМУ, 179 с.
- Bjerregaard P., Andersen O. (2014) Ecotoxicology of Metals — Sources, Transport, and Effects in the Ecosystem. *Handbook on the Toxicology of Metals* (eds. Nordberg G.F., Fowler B.A., Nordberg M.), 79–100.
- Brezonik P.L., King S.O., Mach C.E. (1991) The Influence of water chemistry on trace metal bioavailability and toxicity to aquatic organisms. *Metal Ecotoxicology: Concepts and Application* (eds. Newman M.C., McIntash A.W.). N.Y.: Lewis Publishers, 2–31.
- Campbell P.G.C. (1995) Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems* (eds. Tessier A., Turner D.R.). Chichester: Wiley, 45–102.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). (2007) A Protocol for the Derivation of Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Winnipeg, Canada.
- Cornelis R., Nordberg M. (2014) General Chemistry, Sampling, Analytical Methods, and Speciation (Metallothioneins). *Handbook on the Toxicology of Metals* (eds. Nordberg G.F., Fowler B.A., Nordberg M.). Academic Press, 18–37.
- Davidson T., Ke Q., Costa M. (2014) Selected Molecular Mechanisms of Metal Toxicity and Carcinogenicity. *Handbook on the Toxicology of Metals* (eds. Nordberg G.F., Fowler B.A., Nordberg M.). Academic Press, 79–100.
- Depledge M.H., Rainbow P.S. (1990) Models of regulation and accumulation of trace metals in marine invertebrates. *Comp. Biochem. Physiol.* **97**, 1–7.
- Dudal Y., Gérard F. (2004) Accounting for natural organic matter in aqueous chemical equilibrium models: a review of the theories and applications. *Earth-Sci. Rev.* **66**(3–4), 199–216.
- Ehlers L.J., Luthy R.G. (2003) Contaminant bioavailability in soil and sediment. Improving risk assessment and remediation rests on better understanding bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* **37**(15), 295–302.
- European Commission. (2011) Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Brussel, Belgium.
- Forstner U., Wittman G.T.W. (1981) Metal pollution in aquatic environment. Berlin, Springer-Verlag, 272 p.
- Fortin C., Couillard Y., Vigneault B., Campbell P.G.C. (2010) Determination of free Cd, Cu and Zn concentrations in lake waters by in situ diffusion followed by column equilibrium ion-exchange. *Aquat. Geochem.* **16**(1), 151–172.
- Gandhi N., Diamond M.L., Huijbregts M.A.J., Guinée J.B., Peijnenburg W.J.G.M., Van De Meent D. (2011) Implications of considering metal bioavailability in estimates of freshwater ecotoxicity: examination of two case studies. *Int. J. Life Cycle Assess.* **16**(8), 774–787.
- Gauthier E., Fortier I., Courchesne F. (2002) Aluminium form in drinking water and Risk of Alzheimer's Disease. *Environ. Research.* **84**, 234–246.
- George S.G., Olsson P.E. (1994) Metallothionein as indicator of trace metal pollution. *Metallothionein* (ed. Kramer K.J.M.), 151–178.
- Handbook on the Toxicology of Metals (2014) (eds. Nordberg G.F., Fowler B.A., Nordberg M.), Academic Press, 1542 p.
- Heath A.G. (2002) Water pollution and fish physiology. London: Lewis Publishers, 506 p.
- Hudson R.J.M. (1998) Which aqueous species control the rates of trace metal uptake by aquatic biota? Observations and predictions of non-equilibrium effects. *Sci. Tot. Envir.* **219**, 95–115.
- Kapustka L.A., Clements W.H., Ziccardi L., Paquin P.R., Sprenger M., Wall D. (2004) Issue paper on the ecological effects of metals. *U.S. Environmental Protection Agency Risk Assessment Forum*, Washington, DC, 71 p.
- Lindahl U., Mokness P. (1993) Metallothionein as a bioindicator of heavy metal stress in Colombian fish and shrimp: A study of dose-dependent induction. *Fishing develop. series.* **73**, 23–33.
- Linde A.R., Sanchez-Galan S., Garcia-Vasquez E. (2001) Metallothionein as bioindicator of freshwater metal pollution: European eel and Brown trout. *Ecotoxicol. Envir. Saf.* **49**, 60–63.
- Mantoura R.F.C., Dixon A., Riley J.P. (1978) The speciation of trace metals with humic compounds in natural waters. *Thalassia Jugoslavica* **14**(1–2), 125–145.
- McGeer J.C., Szebedinszky C., McDonald D.G., Wood C.M. (2002) The role of dissolved organic carbon in moderating the bioavailability and toxicity of Cu to rainbow trout during chronic waterborne exposure. *Comp. Biochem. Physiol.* **133**, 147–160.
- Merrington G., Peters A., Schlegel C.E. (2016) Accounting for metal bioavailability in assessing water quality: a step change? *Environ. Toxicol. Chem.* **35**(2), 257–265.
- Moiseenko T.I., Morgunov B.A., Gashkina N.A., Megorskiy V.V., Pesiakova A.A. (2018) Ecosystem and human health assessment in relation to aquatic environment pollution by heavy metals: case study of the Murmansk region, northwest of the Kola Peninsula, Russia. *Environ. Research Let.* (13), 065005.
- Moiseenko T.I. (1999) The fate of metals in arctic surface waters. Method for defining critical levels. *Science Tot. Env.* **236**(1–3), 19–39.
- Nagai T., De Schamphelaere K. (2016) The effect of binary mixtures of zinc, copper, cadmium, and nickel on the growth of the freshwater diatom *Navicula pelliculosa* and comparison with mixture toxicity model predictions. *Environ. Toxicol. Chem.* **35**(11), 2765–2773.
- Nolan C.V., Fowler S.W., Teyssie J.L. (1991) Cobalt speciation and bioavailability in marine organisms. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* **88**, 105–116.
- Nys C., Asselman J., Hochmuth J., Janssen C., Blust R., Smolders E., De Schamphelaere K. (2015) Mixture toxicity of nickel and zinc to *Daphnia magna* is non interactive at

- low effect sizes but becomes synergistic at high effect sizes. *Environ. Toxicol. Chem.* **34**(5), 1091–1102.
- Perez E., Hoang T. (2017) Chronic toxicity of binary-metal mixtures of cadmium and zinc to *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* **99**, 1–11.
- Phillips D.J.H. (1995) Chemistries and environmental fates of trace metals and organochlorines in aquatic ecosystems. *Marine Pollut. Bull.* **31**, 193–200.
- Phillips D.J.H., Rainbow P.S. (1989) Strategies of trace metal sequestration in aquatic organisms. *Mar. Envir. Res.* **49**, 83–93.
- Rainbow P.S. (1995) Physiology, physicochemistry and metal uptake — a crustacean perspective. *Mar. Pollut. Bull.* **31**, 55–59.
- Rodushkin I., Moiseenko T., Kudravsjeva L. (1995) Aluminium in the surface waters of the Kola peninsula, Russia. *Science Tot Environ.* **163**(1–3), 55–59.
- Simkiss K. (1996) Ecotoxicant at the Cell-Membrane Barrier. *Ecotoxicology: a Hierarchical Treatment*. (eds. Newman M.C., Jagoe Ch.H.), N.Y.: Levis publishers Ltd., 59–84.
- Simkiss K., Taylor M.G. (1989) Metal fluxes across the membranes of aquatic organisms. *Rev. Aquat. Sci.* **1**, 173–188.
- Smith K.S., Balistrierib L.S., Todd A.S. (2015) Using biotic ligand models to predict metal toxicity in mineralized systems. *Applied Geochemistry* **57**, 55–72.
- Tekade R.K., Maheshwari R., Jain N.K. (2018) Toxicity of nanostructured biomaterials. *Nanostruct. Mater. Biomed. Appl.*, 231–256.
- U.S. EPA. (2004) National Recommended Water Quality Criteria. Report 4304T. Office of Water, Office of Science and Technology. (EPA/600/4-91/002) Springfield, Virginia.
- Väänänen K., Leppänen M.T., Chen X., Akkanenaa J. (2018) Metal bioavailability in ecological risk assessment of freshwater ecosystems: from science to environmental management. *Ecotox. Environ. Saf.* **147**, 430–446.
- van Dam R.A., Hogan A.C., McCullough C.D., Houston M.A., Humphrey C.L., Harford A.J. (2010) Aquatic toxicity of magnesium sulfate, and the influence of calcium, in very low ionic concentration water. *Environ. Toxicol. Chem.* **29**(2), 410–421.
- Vijver M.G., Van Gestel C.A.M., Lanno R.P., Van Straalen N.M., Peijnenburg, W.J.G.M. (2004) Internal metal sequestration and its ecotoxicological relevance: a review. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 4705–4712.
- Whitfield A.K., Elliott M. (2002) Fish as indicator of environmental and ecological changes within estuaries: a review of progress and suggestions for the future. *J. Fish Biol.* **61**(4), 229–250.
- Wong P.T.S., Dixon D.G. (1995) Bioassessment of Water Quality. *Environ. Toxicol. Water Quality: An Intern. J.* **10**, 320–345.
- Wood C.M. (2011) An introduction to metals in fish physiology and toxicology: basic principles Wood, *Homeostasis and Toxicology of Essential Metals—Fish Physiology* (eds. Farrell A.P., Brauner C.J.). San Diego: Elsevier, 1–51.
- Wu F., Meng W., Zhao X., Li H., Zhang R., Cao Y., Liao H. (2010) China embarking on development of its own national water quality criteria system. *Environ. Sci. Technol.* **44**(21), 7992–7993.

BIOAVAILABILITY AND ECOTOXICITY OF METALS IN AQUATIC SYSTEMS: CRITICAL LEVELS OF POLLUTION

© 2019 T. I. Moiseenko^{a,*}

^aVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAN
Kosygin st., 19, Moscow 119991, Russia
*e-mail: moiseenko@geokhi.ru

Received: 13.08.2018

Received version received: 02.10.2018

Accepted: 04.10.2018

The bioavailability and ecotoxicity of metals depending on the geochemical factors of the aquatic environment are considered. For the most metals free ions have the greatest penetration with the exception of some mercury organometallic complexes it has been shown. The models for assessing the danger of pollution of the aquatic environment with metals based on thermodynamic calculations of free ions concentration, the ability of biological receptors to bind them and the toxicological properties of metals, are analyzed. The main mechanisms of penetration and elimination of metals and the cytotoxicity of non-essential elements are considered. A new method for determining critical levels of polymetallic water pollution based on measurements of the complexing ability of waters components and establishing dose-effect relationships between integral indicators of polymetallic water pollution and indicators of ecosystem “health” of ecosystems based on research in the Kola North are presented.

Keywords: Metals, polymetallic pollution, water systems, bioavailability, ecotoxicity, penetration, dose effects, critical levels

(**For citation:** Moiseenko T.I. Bioavailability and Ecotoxicity of Metals in Aquatic Systems: Critical Levels of Pollution. *Geokhimiya*. 2019;64(7):675–688. DOI: 10.31857/S0016-7525647675-688)