УДК 550.4:556+550.47

СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ И ОРГАНИЗМАХ В БАССЕЙНЕ РЕКИ БУКУКУН

Куклин А.П., Афонин А.В.

ФГБУН «Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН», Чита,
e-mail: kap0@mail.ru

Проведено исследование содержания тяжелых металлов в воде, макроводорослях и рыбах в бассейне р. Букукун в пределах Сохондинского государственного природного биосферного заповедника и его охранной зоны. Выявлено превышение допустимых норм в печени Lota lota (Linnaeus, 1758) по меди, мышцах Brachymystax lenok (Pallas, 1773) и L. lota по цинку. Необходимо проведение мониторинга за тяжелыми металлами на территории заповедника.

Ключевые слова: тяжелые металлы, макроводоросли, рыбы

HEAVY METALS CONTENTS IN WATER AND ORGANISMS BASIN BUKUKUN

Kuklin A.P., Afonin A.V.

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita,
e-mail: kap0@mail.ru

A study of heavy metals in water, macroalgae and fish in the river basin Bukukun within Sokhondinsky State Nature Biosphere Reserve and its buffer zone. Found exceeding the permissible norms in the liver Lota lota (Linnaeus, 1758) on copper, muscle Brachymystax lenok (Pallas, 1773) and L. lota and zinc. Necessary to carry out monitoring of heavy metals on the reserve.

Keywords: heavy metals, macroalgae, fish

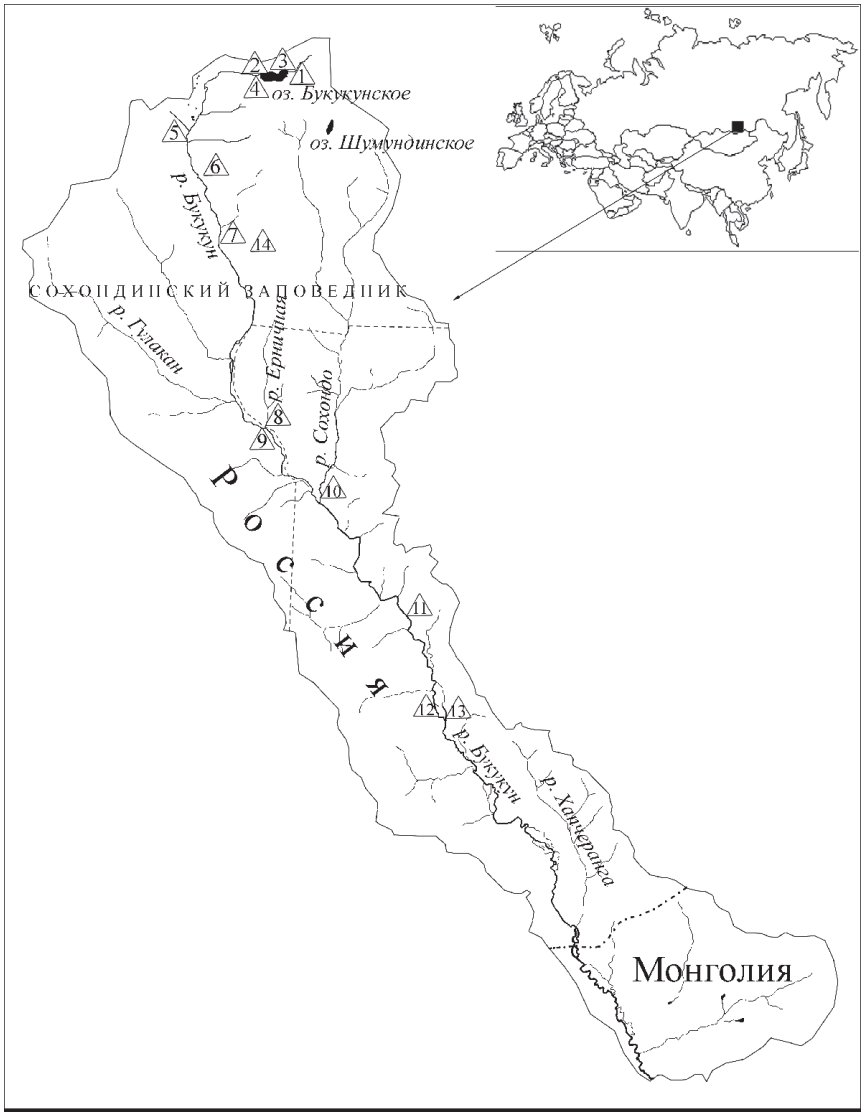
Забайкальский край, как территория 300-летней добычи цветных металлов, представляет природный полигон для изучения вопросов миграции и накопления тяжелых металлов (ТМ) организмами, в том числе и водными. Исследований накопления тяжелых металлов водными организмами в Забайкальском немного, из последних известны работы О.К. Клишко с соавторами [3, 4] и А.П. Куклина [6]. До сих пор остаются неизвестными величины регионального фонового содержания тяжелых металлов в организмах. Помимо вопросов фоновых содержаний элементов в организмах актуальны вопросы о пределах аккумуляции ТМ пресноводными организмами в экстремальных условиях среды.

Хорошим полигоном для проведения исследований является Верхнеамурский бассейн, в частности бассейн р. Букукун. Верховья бассейна располагаются в заповедном ядре Сохондинского государственного биосферного заповедника, тогда как низовья реки в пределах его охранной зоны, что ограничивает современное антропогенное воздействие. В северной части бассейна р. Букукун и примыкающему к нему бассейну р. Ингода имеются кассетерит-сульфидные месторождения (Букукунское, Сохондинское и др.). Букукунское месторождение олова, находящееся в верховьях р. Букукун, отрабатывалось в период 1937 – 45 гг. [5]. С сульфидных месторождений возможен вынос в водные потоки таких элементов как цинк, медь, свинец и др.

Целью нашего исследования было определение содержания тяжелых металлов в воде, макроводорослях и рыбах в бассейне р. Букукун.

Материалы и методы исследования

Вода для определения отбиралась в чистые емкости с последующей фиксацией концентрированной азотной кислотой. Организмы собирались в осенний и летний период 2011-2012 гг. Места отбора проб воды и организмов показаны на рисунке. Для определения содержания тяжелых металлов не фиксированные организмы на месте сбора тщательно промывались от посторонних примесей профильтрованной водой из водотока. Нами при промывке образцов организмов не использовалась дистиллированная вода, т.к. по своим характеристикам она значительно отличается от природной воды из мест обитания. Дистиллированная вода оказывает физико-химическое действие на водоросли, что приводит к искажению результатов. Затем макроводоросли и рыб сушили до достижения постоянного воздушно-сухого веса и истирали в агатовой ступке. Анализ на содержание тяжелых металлов проведен на приборе ICP-MS Elan DRC II PerkinElmer методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Для проверки надежности использовали внутренние стандарты и стандартные растворы PerkinElmer.



Карта-схема участков исследования флоры макроводорослей.
Здесь и в табл. 1-4 цифрами обозначены:
1 – р. Прабукукун; 2 – оз. Букукун; 3 – ключи по северо-восточному берегу оз. Букукун; 4 – исток р. Букукун; 5 – верхнее течение р. Букукун; 6 – ключи по левому берегу р. Букукун; 7 – р. Встречный; 8 – Ерничная; 9 – р. Букукун выше устья р. Ерничная; 10 – р. Сохондо; 11 – р. Букукун выше автомоста; 12 – р. Букукун ниже устья р. Дорожная; 13 – протока р. Букукун ниже устья р. Дорожная; 14 – штольни рудника Вершина Букукуна

Результаты исследования и их обсуждение

Изучение макро- и микрокомпонентного состава вод на территории Сохондинского биосферного заповедника начато сотрудниками ЧИПР в 1982 году и с большой тщательностью проводилось вплоть до 1989 г. За этот период еженедельно во время открытой воды проводились исследования состава вод на реках Киркун, Букукун, Енда, Агуца в пределах заповедника [8]. Сравнение наших результатов по р. Букукун с данными, полученными ранее представлены в табл. 1-2.

Таблица 1

Макрокомпонентный состав (мг/л) вод оз. Букукун, р. Букукун, р. Ерничная

№	мм. гг.	T ºC	pH	NH_4	NO_3	NO_2	Si	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	M
2	9.2012	8	6.73	0.08	0.78	0.014	1.0	15.25	<2.0	0.68	2.0	1.22	0.86	0.28	20
8	9.2011	3.5	7.44	0.07	0.82	0.004	4.69	39.65	8.39	1.21	9.02	3.04	2.58	1.23	70
9*	За 1983 г.	-	7.0	-	-	-	4.35	13.9	3.1	0.4	5.1	0.5	2.7	0.5	35
12	6.2011	9	7.09	<0.05	0.5	0.005	1.81	36.6	7.08	0.69	6.01	2.43	2.42	0.82	60
12	9.2011	11	6.82	0.53	<0.5	0.02	3.58	36.6	4.94	0.86	6.01	2.43	2.53	0.79	60
12	6.2012	10	7.28	0.11	0.00	0.011	1.75	30.5	2.14	0.68	6.01	1.22	1.86	0.64	50

Примечание. «-» нет данных; «*» – по [8]; М – минерализация, мг/л

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов (мкг/л) в водах бассейна р. Букукун (июнь, сентябрь 2012)

№	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Cd	Sn	Hg	Pb
1	0.29	2.10	81.34	0.04	0.93	1.11	16.37	1.20	9.29	0.14	0.02	0.10	0.01	0.72
2	0.43	11.18	90.32	0.05	0.30	1.69	140.81	1.81	9.13	0.13	0.02	0.17	0.01	0.76
5	0.26	2.12	168.83	0.03	0.43	2.81	20.85	2.47	20.87	0.36	0.02	0.07	0.01	0.67
9	0.80	5.62	239.72	0.10	1.60	5.07	25.47	2.62	26.65	0.72	0.18	1.63	0.03	4.79
8	0.41	1.77	117.03	0.08	0.55	2.41	7.35	3.39	41.81	0.99	0.01	0.23	0.03	1.26
9*	-	-	-	-	-	2.1	9.1	-	-	3.5		1.1	-	1.6
13	0.47	3.53	87.39	0.07	0.35	2.75	4.59	3.11	30.68	0.53	0.01	0.09	0.01	0.23
13**	4.35	8.65	303.63	0.20	4.28	4.33	10.92	2.69	33.63	0.67	0.65	0.10	0.01	1.79
14а	0.36	2.82	158.89	0.05	0.60	1.60	6.46	31.54	371.26	2.84	0.02	0.15	0.01	0.72
14б	0.37	50.68	218.91	0.18	1.36	2.23	33.26	28.62	140.29	1.83	0.08	0.26	0.00	2.58
15	0.47	9.15	375.11	0.14	0.53	1.11	29.41	3.34	23.81	0.31	0.04	0.10	0.01	1.33
ПВ	50	100	300	-	100	1000	5000	-	7000	250	1	-	-	-
РХ	20-70	10	100	10	10	1	10	50	400	1	5	112	0.01	6
ССС	11-74	-	1000	-	52	9	120	150	-	-	0.25	-	0.77	2.5

Примечание. «-» – нет данных; «*» – по [8]; «**» – данные за июнь 2012; ПВ – ПДК питьевые воды; РХ – ПДК рыбохозяйственных водоемов; ССС – максимальная концентрация элемента в воде, при которой водные сообщества могут находиться постоянно, не испытывая вредного влияния [9], 14а – штольня 1; 14б – штольня 2; 15 – р. Загадочный.

Относительно исследований, проведенных в 1983 г. отмечается повышение значений гидрокарбонатов, хлоридов и сульфатов, что отразилось и на увеличении общей минерализации воды. Причинами этого может быть низкий уровень р. Букукун в период осенней межени. Содержание фосфора очень незначительно как в озере Букукун, так и в нижнем течении р. Букукун.

В сентябре 2012 года было проведено исследование микрокомпонентного состава вод р. Букукун от истоков до 5 км зоны на границе с Монголией. Результаты представлены в таблице 2. Следует отметить превышение отдельных элементов в водах, например цинка, в озере Букукун относительно допустимых концентраций для рыбохозяйственных водоемов (по рыбохозяйственным нормативам РФ в 14 раз, по нормативам США в 1,2 раза). В целом от истоков к среднему течению отмечается рост концентраций в воде олова, к устью – железа. Концентрации ТМ, согласно норматива для питьевых вод, не превышают значения даже в лужах и ручьях их штолен и отвалов отработанного кассетерит-сульфидного месторождения Вершина Букукун.

Исследования биологического разнообразия экосистем бассейна р. Букукун до сих пор ограничивались изучением состава и распределения [1]. Результаты о содержании микроэлементов в организмах бассейна р. Букукун приводятся впервые и представлены в таблицах 3 и 4.

Отсутствие сведений о нормировании содержания ТМ в организмах затрудняет проведение полновесного анализа материала по всем элементам. В условиях, когда организмы развиваются в водах, дренирующих аллювиальные отложения, концентрации ТМ возрастают, по отдельным элементам выходят на уровень водных объектов,

подвергающихся загрязнению. В водорослях, собранных в основном русле реки концентрации ТМ соответствуют содержанию в организмах, обитающих в незагрязненных и слабозагрязненных условиях.

Сравнение содержаний ТМ в U. zonata из р. Букукун и р. Киркун, собранных в сходных местообитаниях (дренаж через аллювиальные отложения), наглядно показывает рудоносность бассейна р. Букукун.

В табл. 4 представлены материалы о накоплении ТМ ленками Brachymystax lenok (Pallas, 1773) и Br. tumensis Mori, 1930, налимом Lota lota (Linnaeus, 1758), гольцом Barbatula toni (Dybowski, 1869).

Геохимический ряд для U. zonata имеет вид Fe>Sr>Mn>Zn>As>Pb>Ni>Cr>Cu>>Cd>Co>Mo>Hg и Spirogyra sp. Fe>Zn>>Mn>Sr>As>Cu>Pb>Ni>Co>Cd>Mo>>Hg>Cr. Для мышц ленка Fe>Zn>Sr>Mn>>As>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd=Hg>Mo>Co и мышц налима Fe>Zn>Sr>Mn>Mo>Cu>Pb>>Ni>As>Cr>Cd>Co>Hg. В мышцах этих видов имеется сходство в накоплении Fe, Zn, Sr, Mn. Молибден в большей степени накапливается у налима, чем Cu, что, вероятно, связано с его бентосным питанием, чем у преимущественно «насекомоядного» ленка. Для более обобщающих выводов необходимо проведение узкоспециализированных работ по отдельным элементам.

Выводы

По нашим данным отмечается рост минерализации воды в р. Букукун, что, вероятно, обусловлено общей аридизацией климата над территорией Забайкалья. Нами не выявлено загрязнения водной среды ТМ. Содержания ТМ находятся в пределах нормативов питьевых вод и нормативов, принятых для рыбохозяйственных водоемов. Содержания ТМ в макроскопических водорослях, собранных на участках поступления подрусловых вод в русло, выше, чем в основном русле. Это свидетельствует о формировании аллювиальных отложений из пород, обогащенных рудными элементами. Сравнение предельно допустимых концентраций (ПДК) для пресноводной хищной рыбы и рыб, выловленных в р. Букукун, показывает превышение допустимых норм в печени налима по меди, мышцах ленка и налима по цинку. Содержания ТМ в хищных видах рыб по меди и цинку в отдельных случаях превышает ПДК.

Таблица 3

Содержание тяжелых и токсичных металлов (мг/кг сухого веса) в водорослях р. Букукун, р. Киркуна и р. Ерничная

№	Таксон	Cr	Mn	Fe*	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Cd	Hg	Pb
8	Bacillariophyceae	6.0	94	5.38	1.0	2.5	6.98	30.68	20.45	22.3	0.6	0.25	0.01	10.8
9	Tribonema sp.	6.4	117	4.89	0.8	2.2	9.17	52.57	12.73	33.4	0.4	0.72	0.01	5.6
12	U. zonata дренаж	24.5	350	11.95	3.3	7.8	16.02	66.85	28.70	105.5	0.8	1.97	0.02	12.0
12	U. zonata русло	1.5	48	1.15	0.3	1.6	0.92	28.12	11.08	74.4	0.2	0.55	0.00	2.2
13	Spirogyra sp.	ПО	121	2.17	1.0	1.1	7.76	135.28	13.17	25.0	0.6	0.84	0.03	1.7
	U. zonata[a] дренаж	3.5	101	2.2	0.8	1.9	8.72	25.10	5.26	113.6	0.3	0.48	ПО	2.2
	Ulotrichaceae**	-	-	-	-	-	2.9-71.5	54.2-310	-	-	-	0.24-1.5	0.09-0.93	-
	Zygnemataceae**	-	-	-	-	-	3.1-73.4	31.3-251	-	-	-	0.25-1.5	0.09-0.87	-

Примечание. «ПО» – ниже порога определения; «-» нет данных; «*» в г/кг; «**» – по [7].

Таблица 4

Содержание тяжелых и токсичных металлов (мг/кг сухого веса) в рыбах р. Букукун

№	Вид	Орган	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Cd	Hg	Pb
Октябрь 2011															
12	L. lota	мышцы	0.89	84.55	450.86	0.17	1.92	5.07	194.59	1.47	180.56	5.82	0.26	ПО	3.35
12	L. lota	печень	0.89	4.26	115.70	0.21	0.26	40.20	52.03	9.60	0.88	0.45	0.39	ПО	0.68
12	Brachymystax lenok	мышцы	1.25	24.39	189.66	0.07	0.94	2.94	136.09	10.10	83.03	0.13	0.22	0.22	5.26
9	L. lota	мышцы	1.20	1.13	24.87	0.02	0.18	1.70	19.89	2.30	1.82	0.01	0.03	ПО	0.49
9	L. lota	печень	1.12	5.58	152.62	0.26	0.42	61.56	64.73	12.24	0.95	0.89	0.46	ПО	0.65
Июнь 2012															
13	L. lota	печень	0.20	-	-	0.10	-	17.99	36.81	4.62	0.18	0.54	0.51	0.00	0.06
13	L. lota	мышцы	0.86	-	-	-	0.13	5.95	55.91	2.21	3.65	0.25	0.02	0.01	0.32
12	Barbatula toni	тело	2.41	19.91	66.01	0.04	1.19	6.83	87.96	0.69	85.52	0.18	0.07	0.00	0.38
Сентябрь 2012															
2	Br. tumensis	печень	0.67	2.13	1464.8	0.40	0.02	8.53	75.18	0.44	-	0.92	0.42	0.00	0.23
2	Br. tumensis	кожа	1.27	19.81	-	0.04	1.99	2.42	301.86	0.42	45.27	0.07	0.01	0.00	0.59
2	Br. tumensis	мышцы	0.94	-	-	-	-	-	29.32	0.66	1.70	0.04	0.01	0.01	0.06
	Salmoninae[a]	кожа	8.4	3.3	9	-	-	0.45	75.5	-	-	-	-	-	1.35
	Salmoninae[a]	мышцы	16.95	2.7	39	-	-	2.7	27	-	-	-	-	-	6.6
	Salmoninae[a]	печень	28.5	8.85	180	-	-	32.7	85.5	-	-	-	0.6	-	5.85
ПДК пищевых продуктов*			-	-	-	-	-	34	136	3.4	-	-	0.68	2.04	3.4

Примечание. «ПО» – ниже порога определения; «-» нет данных; «*» пересчитано на сухой вес (k=3,4) «[a]» по [2].

Список литературы

1. Антонов А.Л. Морфо-экологические особенности тупорылого ленка Brachymystax tumensis Mori, 1930 из озера Букукунского (бассейн р. Онон) // Известия ИГУ. Серия Биология. Экология. 2009. Т. 2, № 1. С. 62–65.

2. Зорина Л.Г., Гордиенко П.С., Буквецкий Б.В. Содержание микроэлементов в лососевых рыбах // Исследовано в России. 2003. С. 2341-2348. URL:http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/196.pdf (дата обращения: 01.04.09).

3. Клишко О.К. Фоновые данные по биоаакумуляции тяжелых металлов у гидробионтов на территории Удоканского месторождения // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: труды IV Всероссийского симпозиума и X Всероссийских чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана. Чита, Поиск, 2012. С. 53-58.

4. Клишко О.К., Авдеев Д.В., Зазулина В.Е., Борзенко С.В. Роль хирономид (Diptera, Chironomidae) в биологической миграции химических элементов в экосистеме антропогенных водоемов // Чтения памяти В.Я. Леванидова, 2005. Вып. 3. С. 360-367.

5. Козлов В.Д. Геохимическая эволюция мезозойского гранитоидного магматизма ингода-сохондинского рудного района и генетические особенности букукунского оловорудного месторождения (Восточное Забайкалье) // Известия СО секции наук о земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010. № 1 (36). С. 91-103

6. Куклин А.П. Содержание тяжелых металлов в макроводорослях водоемов и водотоков Забайкалья // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: труды IV Всероссийского симпозиума и X Всероссийских чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана. Чита, Поиск, 2012. С. 58-60.

7. Никаноров А.М., Жулидов А.В. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. – Л.: Гидрометеоиздат, 1991. – 312 с.

8. Погребняк Ю.Ф. Временные вариации содержания рудных элементов в водах потоков рассеяния / Ю.Ф. Погребняк, Л.А. Кондратенко, Т.Г. Лапердина, Ж. Цыбикдоржиев, Г.Л. Улыбина, Р.М. Сусленкова, А.В. Филатов, В.И. Бурасов // Рудные элементы в водах зоны гипергенеза месторождений. Новосибиркс: Наука, 1989. С. 53-81

9. U.S. EPA National recommended water quality criteria, US Environmental Protection Agency. 2013 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/current/index.cfm. (дата обращения: 20.05.2013).