

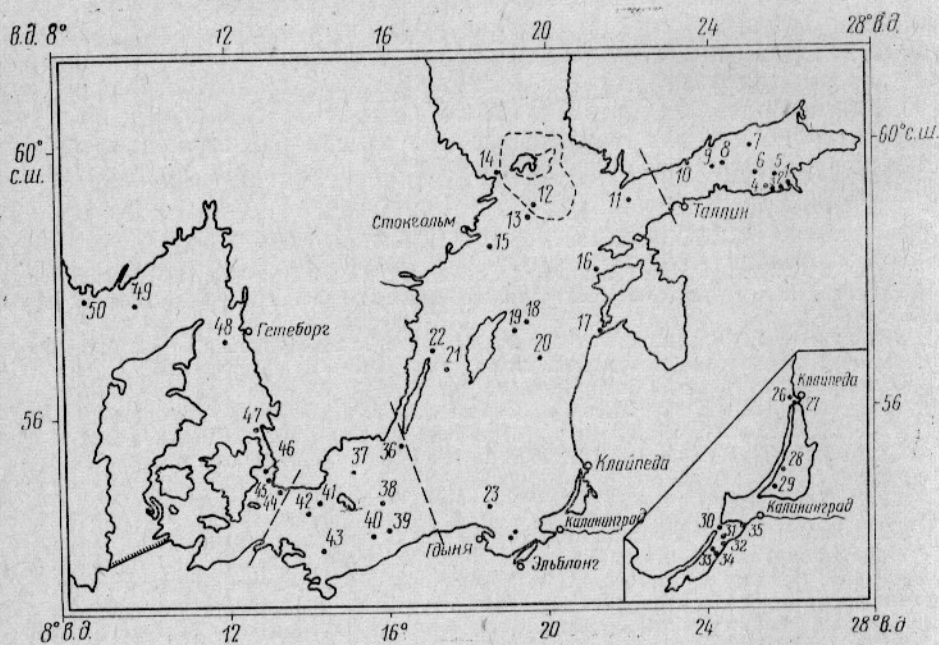
УДК 551.46.09:628.5

**ПЕРЕХОДНЫЕ И ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ВОДЕ
И ГИДРОБИОНТАХ БАЛТИЙСКОГО БАССЕЙНА**

Н. П. Морозов, Л. Л. Демина, Л. М. Соколова, Н. П. Прохорычева

Изученность Балтийского моря с точки зрения концентраций ряда металлов в морской воде и гидробионтах значительно уступает изученности его гидрологических и гидрохимических характеристик (Черновская и др., 1965; Пономарева, 1972).

Сотрудниками ВНИРО и АтлантНИРО в 1971—1972 гг. были отобраны пробы воды и промысловых рыб из различных районов Балтийского моря (Финский, Куршский и Вислинский заливы, а также Датские проливы). Места отбора проб воды указаны на рисунке.



Расположение точек отбора проб морской воды.

Таблица 1

Содержание переходных и тяжелых металлов в водах Балтийского бассейна, мкг/л

Точки отбора	Дата отбора (1972 г.)	Горизонт отбора пробы, м	Zn	Fe	Cu	Ni	Co	Pb	Cd
Финский залив									
1	26/VII	0—0,5	15,1	4,3	1,9	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
2	26/VII	0—0,5	15,5	2,5	2,2	<0,2	<0,5	<1,0	<0,5
3	26/VII	0—0,5	21,3	26,0	1,7	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
4	18/VI	0—0,5	120,1	34,4	3,3	0,4	<0,5	<0,5	0,5
5	26/VII	0—0,5	23,9	3,5	2,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
6	26/VII	0—0,5	22,4	0,4	3,9	1,0	<0,5	<0,5	<0,5
7	26/VII	0—0,5	59,0	2,7	7,6	4,0	<0,5	<0,5	<0,5
8	25/VII	0—0,5	25,0	24,4	3,6	<0,2	<0,5	2,5	1,0
9	25/VII	0—0,5	23,6	8,4	2,9	1,0	<0,5	<0,5	<0,5
10	17/VI	0—0,5	67,6	47,6	3,3	0,4	0,8	0,5	0,5
		Среднее для поверхностных вод . . .	27,3	15,5	3,2	0,7	<0,5	<0,5	<0,5
Центральная часть моря									
11	17/VI	0—0,5	31,2	13,2	1,4	4,0	<0,5	<0,5	<0,5
12	21/VII	0—0,5	38,3	1,5	2,0	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
13	16/VI	0—0,5	37,6	14,0	3,7	1,0	1,6	2,0	<0,5
14	16/VI	0—0,5	28,8	22,4	4,0	0,6	0,8	4,0	0,5
15	15/VI	0—0,5	38,0	104,4	3,7	5,0	1,0	<0,5	<0,5
16	19/VI	0—0,5	51,6	24,0	1,0	1,0	1,6	2,0	<0,5
17	29/VII	0—0,5	24,4	3,0	0,9	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
18	20/VII	0—0,5	86,0	16,5	2,8	<0,2	<0,5	8,6	1,0
19	20/VII	0—0,5	34,6	3,0	5,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
20	19/VII	0—0,5	80,4	3,1	2,8	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5
21	14/VI	0—0,5	35,6	11,2	2,3	2,5	0,8	0,5	0,5
22	14/VI	0—0,5	22,4	2,4	1,4	1,0	1,6	2,0	<0,5
23	11/VI	0—0,5	37,6	18,0	2,0	1,0	0,5	2,0	<0,5
24	10/VI	0—0,5	37,6	22,0	1,7	5,0	1,6	2,0	<0,5
25	10/VI	0—0,5	121,6	142,4	3,4	10,8	1,0	4,0	0,5
		Среднее для поверхностных вод . . .	39,8	10,0	2,5	2,7	0,6	1,6	<0,5
Куршский залив									
26	26/V	0—0,5	36,5	19,9	5,9	3,3	3,4	<0,5	8,8
27	26/V	0—0,5	20,3	6,5	2,0	3,6	<0,5	<0,5	0,5
28	26/V	0—0,5	17,4	28,5	0,9	2,9	<0,5	<0,5	0,7
29	26/V	0—0,5	68,0	3,0	5,6	6,2	<0,5	<0,5	<0,5
Вислинский залив									
30	24/V	0—0,5	280,8	185,6	28,2	13,3	5,6	6,2	3,8
31	24/V	0—0,5	205,4	171,0	1,4	4,0	2,0	0,8	<0,5
32	24/V	0—0,5	0,4	375,2	0,6	2,0	<0,5	<0,5	<0,5
33	24/V	0—0,5	2,0	363,8	0,9	0,6	<0,5	<0,5	0,6
34	24/V	0—0,5	38,6	295,2	1,4	2,4	<0,5	<0,5	<0,5
35	24/V	0—0,5	107,5	220,2	21,5	5,7	1,3	5,4	1,5
Западная часть моря									
36	13/VI	0—0,5	34,4	10,0	4,0	2,5	1,6	<0,5	0,6
37	13/VI	0—0,5	25,6	33,6	3,6	0,6	0,8	<0,5	2,0
38	3/VII	0—0,5	41,0	1,6	5,3	4,0	<0,5	0,5	<0,5
39	3/VII	0—0,5	81,6	12,8	2,9	3,1	4,2	<0,5	<0,5
40	11/VI	0—0,5	42,4	16,8	1,4	3,5	<0,5	<0,5	0,5
41	4/VII	0—0,5	12,8	7,2	2,2	1,0	5,4	<0,5	<0,5

Точки отбора	Дата отбора (1972 г.)	Горизонт отбора пробы, м	Zn	Fe	Cu	Ni	Co	Pb	Cd
42	12/VI	0—0,5	51,6	12,8	2,3	2,5	0,8	<0,5	0,6
43	12/VI	0—0,5	37,6	5,6	1,0	1,0	1,0	<0,5	<0,5
		Среднее для поверхностных вод . . .	40,0	11,0	3,0	2,0	2,0	<0,5	<0,5
Район проливов Зунд, Каттегат и Скагеррак									
44	13/VI	0—0,5	58,0	8,4	3,0	1,0	1,0	4,0	<0,5
45	12/VI 1971 г.	0—0,5	28,0	16,0	3,0	0,8	1,6	0,5	1,0
46	3/ХП	0—0,5	36,0	20,0	4,4	2,0	0,5	1,0	0,5
47	3/ХП	0—0,5	48,0	10,2	2,2	1,2	0,5	1,0	0,5
48	3/ХП	0—0,5	56,0	12,0	4,0	1,0	0,5	1,5	0,5
49	2/ХП	0—0,5	32,8	16,8	2,0	2,0	0,5	1,5	0,5
50	2/ХП	0—0,5	33,8	18,0	2,0	0,5	0,5	1,5	0,5
		Среднее для поверхностных вод . . .	42,0	14,5	3,0	1,0	0,5	1,5	0,5

Содержание переходных и тяжелых металлов в тканях некоторых

Рыба	Орган	Зольность, г на 1 кг сырой массы	Дата вылова	Район вылова
Килька	Целиком	25,8	ХП/1967—I/1968	Финский залив
Килька	Мышцы	20,5	VIII/1971	Шгольнский желоб
Треска	Целиком	26,0	ХП/1967	Балтийское море
Салака	"	23,5	I—II/1968	"
Салака	Мышцы	21,0	IV/1971	"
Салака	"	21,0	IV/1971	Вислинский залив
Плотва	"	60,1	VII/1971	Курмский залив
Лещ	"	17,7	IV/1971	Вислинский залив

Пробы отбирали полиэтиленовым ведром (с поверхности) и пластиковым батометром (с горизонтов), фильтровали через мембранные фильтры № 2 (размер пор 0,5 мк), подкисляли азотной кислотой (квалификация осч) до рН 1,5—2 и хранили в канистрах из полиэтилена. Анализировали пробы методом атомно-абсорбционной спектроскопии (Львов, 1966; Славин, 1971) на спектрофотометре японской фирмы «Хитачи» (модель 207) с использованием воздушно-ацетиленового пламени. Определению металлов предшествовало концентрирование их в экстракционной системе гексаметилендитиокарбаминат гексаметиленаммония — бутиловый эфир уксусной кислоты (Цалев и др., 1972). Для большинства проб делалось два параллельных определения. Относительная ошибка воспроизводимости в среднем составляла для свинца 4,4, для цинка 4,8, для кадмия 5, для никеля 5,7, для кобальта 9,7, для железа 12,6, для меди 15,3%.

Методика подготовки и анализа проб включала в себя разделку, высушивание одной или нескольких рыб, озоление при температуре менее 450°С и растворение навески золы (0,5 г) концентрированной азотной кислотой в тefлоновом герметизированном стакане при температуре 100°С. Стандартные растворы исследованных металлов готовили на деионизированной воде с использованием реактивов особой чистоты. Относительная ошибка воспроизводимости двух параллельных определений в большинстве случаев не превышала $\pm 5\%$ от определяемой величины.

Результаты определения металлов в балтийских водах представлены в табл. 1. Нетрудно заметить тенденцию уменьшения концентраций металлов в поверхностных водах, которая выражается в виде ряда $Zn > Fe > Cu > Ni > Pb > Co > Cd$. Большинство исследованных химических элементов распределено по акватории различных районов Балтики неравномерно. Например, средние концентрации цинка заметно возрастают от Финского залива (27 мкг/л) к центральным и западным районам моря (39—40 мкг/л). В водах проливов его содержание еще выше (42 мкг/л). Высокое содержание железа, напротив, отмечено в Финском заливе (в среднем 15,5 мкг/л) и в Датских проливах (14,5 мкг/л), в то время как для центральных и западных районов характерно среднее содержание железа порядка 10—11 мкг/л. Медь в поверхностном слое различных районов моря распределена равномерно

Таблица 2
промысловых рыб Балтийского бассейна, мг на 1 кг сырой массы

Fe	Mn	Cr	Ni	Co	Zn	Cu	Pb	Cd	Sr
9,0	0,5	0,3	5,7	0,1	27,9	0,8	1,0	<0,2	2,7
14,2	0,8	2,7	1,6	0,3	44,6	1,4	1,3	0,4	1,3
15,8	0,8	0,1	0,3	0,1	7,4	0,7	1,2	<0,2	2,9
29,9	0,8	0,3	8,2	0,2	26,0	2,6	1,7	0,1	1,4
146,1	2,8	5,5	27,0	0,4	30,6	2,8	1,0	0,3	0,6
51,9	0,6	12,1	9,7	0,4	32,4	1,6	0,7	0,4	0,9
22,8	0,8	1,7	0,3	0,3	10,1	0,4	1,4	0,4	0,5
42,9	0,8	8,6	3,7	0,2	9,1	0,8	0,9	0,3	2,5

(в среднем 2,5—3 мкг/л). Несколько повышено содержание никеля и свинца в водах Датских проливов по сравнению с их содержанием в других районах моря. Высокие концентрации цинка (см. рис. 1, точка 4), железа (см. рис. 1, точка 15), свинца (см. рис. 1, точка 14) и других металлов в некоторых районах могут быть обусловлены влиянием терригенного стока.

Воды Куршского и Вислинского заливов характеризуются, как правило, повышенными (по сравнению с другими обследованными районами моря) концентрациями металлов. В значительной степени это может быть обусловлено тем, что пробы воды в этих заливах из-за большого содержания взвеси фильтровались через два-три слоя фильтров «синяя лента», а не через мембранные фильтры.

Особенно высокие концентрации металлов характерны для зон смешивания пресных и морских вод (см. рис. 1 и табл. 1, точки 26, 30, 31),

что, несомненно, связано с протекающими здесь гидрохимическими процессами. Относительно большие количества железа, цинка, меди, свинца и кадмия отмечены в устье реки Прегель.

Вертикальное распределение микроэлементов в толще воды характеризуется, как правило, некоторым снижением концентрации на глубинах до 50 м с последующим чередованием слоев повышенных и пониженных концентраций. В придонном слое отмечено устойчивое содержание железа и заметное снижение содержания свинца по сравнению с его содержанием в поверхностном слое.

Содержание металлов в некоторых видах промысловой ихтиофауны Балтийского моря (табл. 2), как правило, в 100—1000 раз выше, чем в окружающей воде, причем максимальные концентрации отмечены в кильке и салаке.

Тенденцию уменьшения концентраций металлов в тканях рыб выражает следующий ряд: $Fe > Zn > Ni > Cr > Sr > Cu > Pb > Mn > Co > Cd$. Даже из простого сопоставления этих рядов (для морской воды и рыб) можно заключить, что формирование микроэлементного состава промысловых рыб зависит не только от особенностей состава водной среды, но и от эколого-физиологических факторов.

Найденные особенности распределения металлов в воде и гидробионтах могут быть связаны как с природными, так и с антропогенными процессами в бассейне Балтийского моря.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Гидрохимический режим Балтийского моря. Л., Гидрометеиздат, 1965, с. 96. Авт.: Е. Н. Черновская, Н. М. Пастухова, А. Г. Буйневич, М. Э. Кудрявцева, Э. А. Ауиньш.

Львов В. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., «Наука», 1966, с. 173.

Пономарева Л. С. Изученность гидрохимических характеристик Балтийского моря.— ЦНИИЭИРХ. Обзорная информация, 1972, сер. № 9, вып. 1, с. 23.

Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Перевод с англ. М., «Химия», 1971, с. 207.

Цалев Д. П., Алимарин И. П., Нейман С. И. Применение гексаметилендитиокарбамината гексаметиленаммония для экстракционно-атомно-абсорбционного анализа. Сообщение 2. Определение микроэлементов в морской воде.— «Журнал аналитической химии», 1972, т. 27, № 6, с. 1226.

SUMMARY

The results of the atomic-absorption analysis of zinc, iron, nickel, lead, chromium, copper, cobalt and cadmium in the samples of seawater and fish from various areas of the Baltic Sea are presented. Most elements are ununiformly distributed over the selected areas. The mean concentrations of zinc increase noticeably from the Finland Gulf (27 $\mu\text{g/l}$) towards the central and western areas of the sea (39—42 $\mu\text{g/l}$). In contrast to zinc, high concentrations of iron are found in the Gulf of Finland and Danish Straits, on the average 15.5 and 14.5 $\mu\text{g/l}$ respectively. The copper content averages 2.5—3.0 $\mu\text{g/l}$ in the surface layer. A certain increase in the content of nickel and lead is noted for the Danish Straits as compared to other areas of the Baltic Sea. The highest concentrations of all metals are known to occur in the zones where fresh and sea waters are mixed.

The vertical distribution of trace elements in the water column is characterized by a somewhat lower concentration at the depths down to 50 m. Stable concentrations of iron and a noticeable decrease in the lead content are found in the off-bottom layer.

The metal content in the Baltic herring, kilka, cod, bream and roach, in general, is 100—1000 times the amount occurring in seawater. The maximum concentrations of all metals are detected in kilka and Baltic herring.