

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТАХ МОРСКОЙ СРЕДЫ ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЫ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ БАЛТИКИ

Тяжелые металлы присутствуют во всех без исключения естественных водах, обычно в концентрациях 10^{-11} — 10^{-8} . Превышение же этих т. н. естественных концентраций является пока основным и фактически единственным критерием в причислении этих веществ к поллютантам (Патин, Морозов, 1981). Поэтому представляют интерес факторы, которые могут воздействовать на повышение концентрации этих веществ в водной среде.

Ряд исследований показал, что локализация повышенных концентраций тяжелых металлов в водах Балтики (и не только Балтики) характеризуется резкими колебаниями, имеющими относительно малые пространственные и временные масштабы. Причины такого «пятнистого» распределения тяжелых металлов в морской среде окончательно не выяснены (Kremling, Petersen, 1978).

По литературным данным, одним из ведущих факторов перемещения тяжелых металлов в морской среде является жизнедеятельность планктонного сообщества, в том числе и зоопланктона (Емельянов, 1982). Хорошо известно, что фито- и зоопланктон имеют коренное различие в геохимическом плане: фитопланктон является синтезатором органического вещества моря и в результате переводит огромное количество элементов из растворенных форм во взвешенные, зоопланктон же только продолжает биологическую трансформацию элементов, концентрируя не столько растворенные их формы, сколько взвесь, завязывая их в крупные комки — пеллеты, или включая в состав своего тела. В то же время указывается, что количество живой взвеси в поверхностной части моря по $C_{орг}$ незначительно и не превышает 2—5% общего ее содержания (Лисицын, 1983).

Но вопрос о роли зоопланктона в круговороте взвешенного материала и его влияние на содержание тяжелых металлов в морской среде остается пока не разрешенным как для различных районов океана, так и для внутренних морей, в том числе и для Балтики. Однако существует мнение, что основную роль в перераспределении тяжелых металлов играет не планктон, а гидроксиды железа и марганца (Kremling, Petersen, 1978).

Материал и методика

В работе использован материал, собранный в марте—апреле 1982—1983 гг. в прибрежной зоне Северо-Восточной Балтики на 55 станциях (средняя глубина ≤ 20 м). В пробах воды определяли соленость, рН, общее количество взвеси, концентрации растворенных и взвешенных форм Zn, Cu, Pb, Cd и Fe. Пробы воды отбирали пластиковым батометром типа бутылки Нискина, сразу фильтровали (мембранным фильтром диаметром пор 0,45 мкм) под давлением или прямо из батометра, или в специальной установке, изготовленной нами. После этого фильтры

ополаскивали в бидистиллированной воде для удаления морских солей. Количество взвеси определяли взвешиванием фильтров, после чего их подвергали мокрому озолению в HNO_3 . Остатки кислоты выпаривали и пробу доводили до определенного объема. Содержание тяжелых металлов определяли в зависимости от концентрации исследуемых элементов на атомно-абсорбционном спектрофотометре АА-855 (фирма «Янако») либо пламенной атомизацией, либо в графитовой кювете.

При помощи метил-изобутил-кетона из воды экстрагировали комплексы тяжелых металлов, образуемые с аммоний-пиррилодин-дитиокарбаматом и определяли их концентрации на АА-855.

Пробы зоопланктона (48) обрабатывали обычным количественным методом. Определяли соотношение биомасс различных систематических групп — веслоногих, ветвистоусых, коловраток и прочих групп вместе взятых. Массу зоопланктона высушивали и подвергали мокрому озолению в HNO_3 . Соленость определяли озотно-кислым серебром, рН — прибором рН-340.

После статистической обработки данных рассчитывали обеспеченность концентрации тяжелых металлов по формуле (Самнер, 1981)

$$P = \frac{m}{n-1},$$

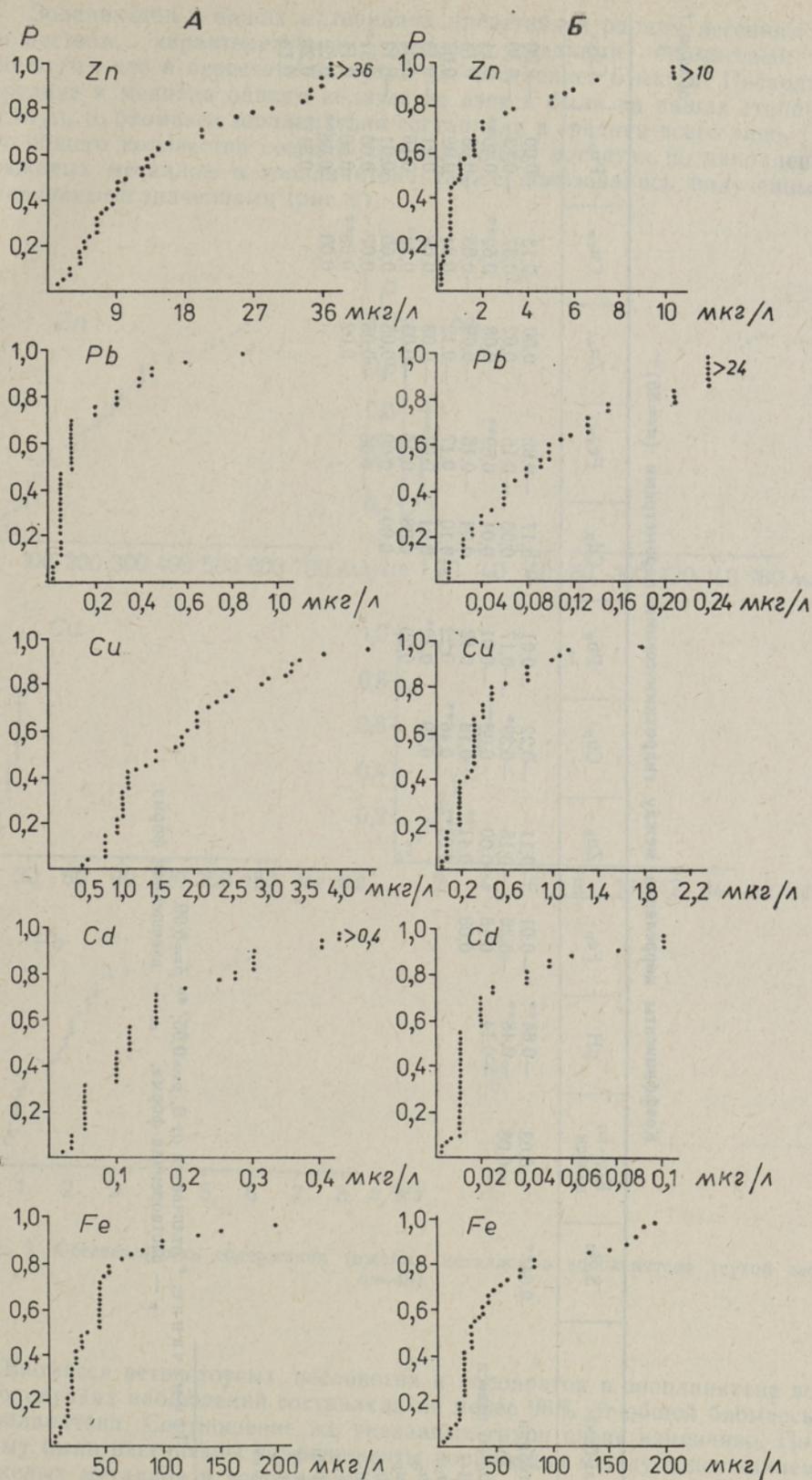
где m — место концентрации в ранжированном ряду, n — количество проб.

Результаты и обсуждение

Результаты статистической обработки данных показали, что арифметическими средними можно характеризовать только концентрации взвешенной формы Cd , соленость и рН. Распределение этих показателей близко к нормальному. Судя по критическим значениям асимметрии и эксцесса близко к нормальному и распределение концентраций растворенных форм Cu и Fe . По литературным данным содержание тяжелых металлов в морской среде может быть представлено логнормальным распределением (Пыдер, 1980). Наши данные, хотя специально этот вопрос не исследовался, также показали, что на общем фоне относительно низких концентраций тяжелых металлов имеется небольшое количество высоких и единично встречающихся очень высоких значений их растворенных или взвешенных форм (рис. 1). Поэтому для уравнивания очень высоких значений в своих расчетах по вычислению коэффициентов накопления мы пользовались медианными значениями концентраций тяжелых металлов.

Для выяснения связей между изученными гидрохимическими параметрами мы рассчитали коэффициенты корреляции (табл. 1), из которых видно, что колебания полей концентрации тяжелых металлов не зависят от солености, рН и, что существенно, они несинхронны между собой. Согласно этому можно предположить, что механизмы формирования неоднородности полей локализации для разных тяжелых металлов неодинаковы, т. е. различными могут быть пути их поступления. Отсутствует также единый мощный фактор их выведения из воды, включая и взвешенные формы, доля которых в нашем материале выше, чем в океанских водах (Гордеев, Лисицын, 1979). Неоднородность полей концентрации тяжелых металлов в морской воде, по-видимому, (за исключением железа — $r=0,89$) нельзя объяснить и неравномерным распределением взвешенного материала.

Рис. 1. Обеспеченность концентрации растворенных (А) и взвешенных (Б) форм тяжелых металлов ($n=41$, 0-горизонт).



Коэффициенты корреляции между гидрохимическими параметрами ($n=85$)

| Глубина | S, ‰ | Кол-во взвеси | pH | Fe _p | Zn _p | Cu _p | Pb _p | Cd _p | Fe _{вз} | Zn _{вз} | Cu _{вз} | Pb _{вз} | Cd _{вз} |
|------------------|--------|---------------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Глубина | 0,64** | -0,03 | -0,64** | -0,01 | -0,11 | -0,22 | 0,01 | -0,17 | -0,02 | 0,00 | -0,13 | 0,00 | -0,20 |
| S, ‰ | | -0,08 | -0,48** | -0,26 | -0,15 | -0,39* | -0,17 | 0,03 | -0,16 | 0,02 | -0,37 | -0,13 | -0,30 |
| Кол-во взвеси | | | -0,14 | 0,15 | 0,00 | 0,08 | -0,01 | 0,01 | 0,89** | 0,08 | 0,52** | 0,46** | 0,14 |
| pH | | | | 0,08 | 0,41** | 0,15 | 0,12 | 0,04 | -0,15 | -0,09 | -0,08 | -0,08 | 0,13 |
| Fe _p | | | | | 0,33** | 0,46** | 0,22 | -0,10 | 0,17 | -0,12 | 0,24 | 0,08 | 0,07 |
| Zn _p | | | | | | 0,29 | 0,32* | -0,01 | 0,03 | -0,03 | 0,08 | 0,21 | -0,18 |
| Cu _p | | | | | | | 0,22 | 0,08 | 0,15 | -0,03 | 0,32* | 0,15 | 0,06 |
| Pb _p | | | | | | | | 0,00 | 0,00 | -0,05 | 0,00 | 0,01 | -0,13 |
| Cd _p | | | | | | | | | -0,06 | -0,05 | -0,07 | -0,06 | 0,31** |
| Fe _{вз} | | | | | | | | | | 0,02 | 0,58** | 0,50** | 0,11 |
| Zn _{вз} | | | | | | | | | | | 0,00 | 0,68** | 0,02 |
| Cu _{вз} | | | | | | | | | | | | 0,31** | 0,26 |
| Pb _{вз} | | | | | | | | | | | | | 0,13 |
| Cd _{вз} | | | | | | | | | | | | | |

Примечание: * отличается от 0, $p=0,95$; ** $p=0,99$.

p — растворенная форма, вз — взвешенная форма.

Зоопланктон в наших материалах представим ранним весенним сообществом, характеризующимся низкими средними биомассами — 50 мг/м³, что в пересчете на сухой вес составляет 5 мкг/л. Поскольку средние и медиана общего количества взвеси были на наших станциях 5 мг/л, то биомасса зоопланктона составляла в среднем всего лишь 1% от общего количества sestона. В дальнейших расчетах по накоплению тяжелых металлов в зоопланктоне также пользовались полученными медианными значениями (рис. 2).

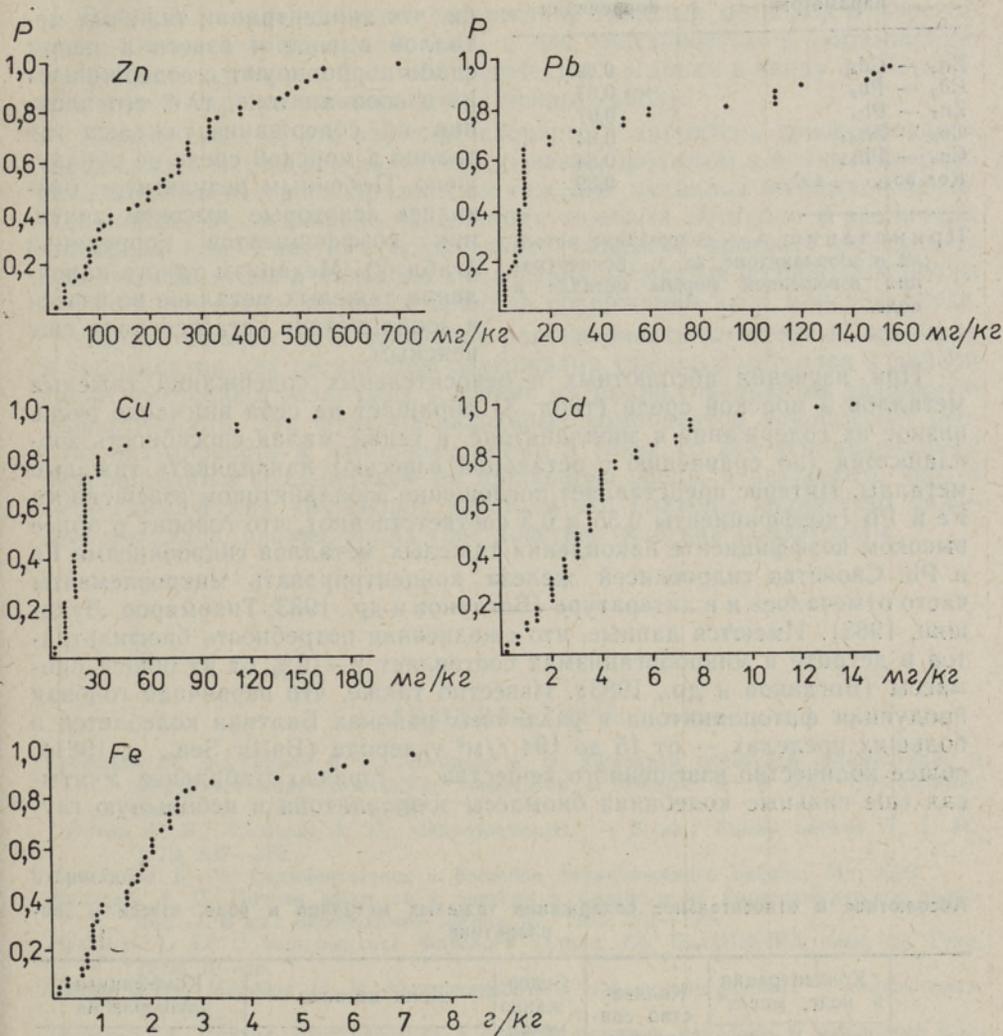


Рис. 2. Обеспеченность содержания тяжелых металлов в зоопланктоне (сухой вес, $n=48$).

Биомасса ветвистоусых, веслоногих и коловраток в зоопланктоне во всех случаях наблюдений составляла не менее 96% от общей биомассы зоопланктона. Соотношение же указанных групп очень изменчиво. Поэтому были рассчитаны коэффициенты корреляции между содержанием тяжелых металлов в зоопланктоне в целом и отдельно по группам.

Выяснилось, что различия в биомассах между изученными систематическими группами зоопланктона влияния на содержание тяжелых металлов в этом сообществе не оказывают. Это дало нам право рассчитать коэффициенты корреляции между биотическими параметрами среды и содержанием тяжелых металлов в зоопланктоне, принимая за основу только суммарные биомассы зоопланктона. Результаты показали, что концентрации тяжелых металлов в воде и взвеси в целом слабо коррелируют с содержанием их в зоопланктоне, т. е. его влияния на содержание тяжелых металлов в морской среде не обнаружено. Побочным результатом оказались некоторые высокие значения коэффициентов корреляции (табл. 2). Механизм такого накопления тяжелых металлов во взвеси и зоопланктоне остается пока еще неясным.

Таблица 2

Наиболее высокие коэффициенты корреляции между содержанием тяжелых металлов в некоторых компонентах морской среды

| Сравниваемые параметры | Коэффициент корреляции |
|---|------------------------|
| Zn _з — Cd _з | 0,69 |
| Cd _з — Pb _з | 0,67 |
| Zn _з — Pb _з | 0,97 |
| Cu _з — Zn _{вз} | 0,84 |
| Cu _з — Pb _{вз} | 0,84 |
| Кол-во _{вз} — Cd _{вз} | 0,69 |

Примечание: з — содержание металла в зоопланктоне, вз — концентрация взвешенной формы металла в воде.

При изучении абсолютных и относительных содержаний тяжелых металлов в морской среде (табл. 3) обращает на себя внимание очень низкое их содержание в зоопланктоне, а также малая способность зоопланктона (по сравнению с остальной взвесью) накапливать тяжелые металлы. Интерес представляет поглощение зоопланктоном взвешенного Fe и Pb (коэффициенты 0,35 и 0,5 соответственно), что говорит о более высоком коэффициенте накопления тяжелых металлов гидроокисями Fe и Pb. Свойство гидроокисей железа концентрировать микроэлементы часто отмечалось и в литературе (Богданов и др., 1983; Тихомиров, Лукашин, 1983). Имеются данные, что ежедневная потребность биофильтратов в детрите и микроорганизмах составляет 2—10% от их общей биомассы (Богданов и др., 1983). Известно также, что первичная годовая продукция фитопланктона в различных районах Балтики колеблется в больших пределах — от 15 до 194 г/м² углерода (Baltic Sea . . . , 1981), общее количество взвешенного вещества — гораздо стабильнее. Учитывая еще сильные колебания биомассы зоопланктона и небольшую глу-

Таблица 3

Абсолютное и относительное содержание тяжелых металлов в воде, взвеси и зоопланктоне

| Металл | Концентрация в воде, мкг/л* | | Количество связанного с зоопланктоном металла, мкг/л | Содержание металла в зоопланктоне, мг/кг* | Доля металла | | Коэффициент накопления | |
|--------|-----------------------------|---------------------------|--|---|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| | растворенная форма металлов | взвешенная форма металлов | | | во взвеси | в зоопланктоне | зоопланктон/вода | зоопланктон/взвесь |
| Fe | 25 | 25 | 9 · 10 ⁻³ | 1750 | 5 · 10 ⁻³ | 1,7 · 10 ⁻³ | 7 · 10 ⁴ | 0,35 |
| Zn | 10 | 1 | 1 · 10 ⁻³ | 209 | 2 · 10 ⁻⁴ | 2 · 10 ⁻⁴ | 2 · 10 ⁴ | 1,00 |
| Pb | 0,1 | 0,09 | 9 · 10 ⁻⁵ | 10 | 2 · 10 ⁻⁵ | 1 · 10 ⁻⁵ | 1 · 10 ⁵ | 0,50 |
| Cu | 1,4 | 0,30 | 5 · 10 ⁻⁴ | 20 | 1,6 · 10 ⁻⁵ | 1 · 10 ⁻⁴ | 1,45 · 10 ⁴ | 6,25 |
| Cd | 0,11 | 0,01 | 1 · 10 ⁻⁵ | 3,5 | 2 · 10 ⁻⁶ | 3,5 · 10 ⁻⁶ | 3,2 · 10 ⁴ | 1,75 |

Примечание: * — медианные концентрации.

бину в прибрежной зоне Северо-Восточной Балтики (Лумберг, 1976) можно предположить, что наряду с зоопланктоном в определенные периоды года в превращении взвешенного вещества существенную роль могут играть и абiotические факторы, в результате чего растворенные формы тяжелых металлов в конечном счете оказываются в составе аутигенного вещества. В этом плане необходимо обратить внимание на относительно высокие концентрации взвешенного вещества (5 мг/л) в исследуемом прибрежном районе, резко ускоряющие процессы сорбции и коагуляции с образованием аутигенного материала, способствующего выведению микропримесей из водного слоя (Богданов и др., 1983).

Влияние зоопланктона на содержание тяжелых металлов в морской среде связано, главным образом, с его способностью к образованию пеллетов, содержащих большое количество органики и ввиду этого относительно быстро разлагающихся (Лисицын, 1983).

Можно сказать, что изучение скорости и характера преобразования взвешенного материала является ключевым вопросом в понимании роли зоопланктона в перераспределении тяжелых металлов в морской среде. Дальнейшее исследование содержания тяжелых металлов в различных фракциях взвешенного и осажденного вещества поможет определить роль зоопланктона в миграции химических элементов по пищевым цепям морских экосистем на обеспеченность содержания их в морской среде.

Таким образом, есть основание рассматривать взвешенные вещества и зоопланктон как регуляторы содержания тяжелых металлов в водной среде, имеющие в различных условиях миграции токсикантов различную эффективность. Эта функция названных компонентов приобретает особую актуальность в настоящее время в связи со все усиливающимся антропогенным воздействием на природную среду, в результате чего в биогeoхимический круговорот вводится все большее количество тяжелых металлов, проявляющих свое действие уже как поллютанты.

ЛИТЕРАТУРА

- Богданов Ю. А., Гурвич Е. Г., Лисицын А. П. Механизм океанской седиментации и дифференциации химических элементов в океане. — В кн.: Биогeoхимия океана. М., 1983, 165—200.
- Гордеев В. В., Лисицын А. П. Микроэлементы. — В кн.: Химия океана. Т. I. М., 1979, 337—375.
- Емельянов В. М. Седиментогенез в бассейне Атлантического океана. М., 1982.
- Лисицын А. П. Потоки вещества и энергии в океане и их биогeoхимическое значение. — В кн.: Биогeoхимия океана. М., 1983, 201—273.
- Лумберг А. Ю. О зоопланктоне Финского залива. Сб. БалНИИРХ, вып. 12. Рига, 1976, 10—28.
- Патин С. А., Морозов Н. П. Микроэлементы в морских организмах и экосистемах. М., 1981.
- Пыдер Т. А. Приток, распределение и перенос тяжелых металлов в экосистеме Балтийского моря. — Автореф. канд. дис. Тарту, 1981.
- Самнер Г. Математика для географов. М., 1981.
- Тихомиров В. Н., Лукашин В. Н. Исследование биогeoхимического поведения микроэлементов в океане с помощью меченых атомов. — В кн.: Биогeoхимия океана. М., 1983, 302—311.
- Kremling, K., Petersen, H. The distribution of Mn, Fe, Zn, Cd and Cu in the Baltic Sea. A study on the basis of one anchor station. — Marine Chemistry, 1978, 6, 155—170.
- Baltic Sea Environment Proceedings, 5B. Helsinki, 1981.

Toivo PALM, Zinaida SERGIJEVA

RASKMETALLIDE JAOTUMISEST LÄÄNEMERE KIRDEOSA MEREKESKKONNAS

Läänemere kirdeosa rannikumerest kogutud proovide analüüsi põhjal on esitatud andmed raskmetallide (Cd, Pb, Zn, Cu, Fe) sisalduse kohta merevees, hõljumis ja zooplanktonis. Järeldatakse, et mehhanismid, mis mõjutavad erinevate raskmetallide jaotumist merekeskkonnas, on erinevad ja näidatakse, et zooplanktoni kõrval on hõljumil mitte vähem oluline osa raskmetallide kontsentratsioonide mõjutamisel merekeskkonnas.

Toivo PALM, Zinaida SERGIJEVA

DISPERSION OF HEAVY METALS IN SOME COMPONENTS IN THE COASTAL REGION OF THE NORTH-EAST BALTIC

The authors give data about the concentrations of heavy metals (Cd, Pb, Zn, Cu and Fe) in the samples of water, dispersed material and zooplankton gathered in the coastal region of the North-East Baltic. On the grounds of the obtained data correlations between the salinity, pH, the amount of dispersed material, depth and the concentrations of suspended and dissolved forms of heavy metals were computed. The coefficients on concentrations of heavy metals in zooplankton/water and heavy metals in zooplankton/suspended material were also computed.

It is demonstrated that the mechanisms forming the concentrations of heavy metals in water masses are different for different metals. We assume that physico-chemical properties of the suspended material as a whole may have at times a considerable influence on the concentrations of heavy metals in sea environment.