

Тойво ПАЛЬМ

## О ВОЗМОЖНОМ ВЛИЯНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ВОСПРОИЗВОДСТВО ПРОМЫСЛОВЫХ ЗАПАСОВ БАЛТИЙСКОЙ СЕЛЬДИ В ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЕ МОРЯ ЭСТОНСКОЙ ССР

Исследования последних десятилетий указывают на повышение содержания тяжелых металлов в Балтийском море, в основном в результате антропогенных действий (Baltic Sea..., 1981). Это особо заметно в прибрежных зонах как из-за интенсивного антропогенного действия, так и из-за гидрологических условий, способствующих более быстрому круговороту тяжелых металлов в морской среде (Демина, 1982). В то же время, согласно долгосрочным прогнозам, концентрации тяжелых металлов в Балтийском море к концу века увеличатся в два—три раза (Пыдер, 1981), а это может оказать уже серьезное отрицательное влияние на воспроизводство живых ресурсов (Патин, 1979).

Как известно, прибрежные воды Балтийского моря являются и районами воспроизводства важнейшей промысловой рыбы в Северо-Восточной Балтике — балтийской сельди (салаки). Поэтому немаловажно уже заранее иметь представление о концентрациях тяжелых металлов, могущих оказать отрицательное влияние на ранние стадии развития балтийской сельди.

Литературные данные по изучению этой проблемы, к сожалению, довольно скудны, отчасти и не достоверны и данные о концентрациях тяжелых металлов в прибрежной зоне Эстонии.

### Материал и методика

Для получения представления о содержании тяжелых металлов в среде моря нами исследовались пробы воды и взвесь, собранные в весеннее время на 15 станциях в 1981 г., на 43 станциях в 1982 г. и на 17 станциях в 1983 г. в районах Финского и Рижского заливов и в районе проливов Вяйнамери.

Пробы отбирались пластиковым батометром типа «бутылки Нискина» объемом 1,7 л. Фильтрация проводилась под давлением аргона прямо из батометра или на специальной установке через мембранные фильтры размером пор 0,45 мкм. Для удаления морских солей фильтры с взвесью ополаскивались в бидистиллированной воде и после высушивания и взвешивания подвергались мокрому озолению.

Металлы из воды экстрагировались системой АПДК—МИБК. Для определения концентраций тяжелых металлов пользовались атомно-абсорбционным спектрофотометром типа АА-855 фирмы «Янако» (Япония). Для определения всех концентраций цинка и взвешенной меди пользовались пламенным вариантом атомизации (пламя ацетилен+воздух), а для определения кадмия и растворенной формы меди — беспламенным вариантом атомизации в графитовой кювете. Для определения общего количества ртути в 11 пробах с 3 станций (рейс 1983 года) Финского залива использовался метод холодных паров.



Токсикологические опыты проводили с целью выявления влияния тяжелых металлов на оплодотворяемость икры, успешность эмбрионального развития (до 300 град·ч) и выклев предличинок балтийской сельди. Икра оплодотворялась в растворе исследуемого токсиканта. Оплодотворение и последующая инкубация проводились при следующих концентрациях тяжелых металлов (мкг/л):

Cu: 5; 10; 50; 100; 500; 1000; 10 000,

Cd: 3; 5; 25; 50; 500; 5000,

Zn: 5; 10; 100; 1000,

Hg (анорганическая и органическая формы): 2,5; 5; 10; 25; 50.

Опыты с медью и кадмием проводились в четырех повторностях, а с цинком и ртутью — в трех. В обсуждении результатов мы пользовались средними величинами.

Для изготовления инкубационных растворов использовали морскую воду и хлориды металлов, в опытах с ртутью — нитрат ртути и этилртуть. Этилртуть растворяли в этаноле и соответствующее количество этанола добавляли в инкубационные растворы. Инкубацию икры проводили в литровых стеклянных банках при температуре  $10 \pm 0,3$  °C, смену инкубационной среды в банках проводили через каждые 8 ч в течение всего опыта (250—300 ч). Содержание кислорода не падало ниже 85% от насыщения.

Была проведена статистическая обработка материала — определены границы достоверности процента оплодотворения, среднее время вылупления предличинок, его ошибка, и для кривой вылупления коэффициенты асимметрии и эксцессы. Указанные параметры дали нам возможность судить о сдвигах в интенсивности выклева предличинок в течение всего периода.

В обсуждении мы пользовались методами С. А. Патина (Патин, 1979), где снижение биологического параметра на 50% под влиянием токсиканта названо токсической концентрацией.

### Результаты и обсуждение

Приведем результаты содержания тяжелых металлов в исследованных нами акваториях, токсичность которых на развитие балтийской сельди исследовалась (в мкг/л):

$$Zn_p - \frac{0,41-61}{16,5} (126);$$

$$Cu_{вз} - \frac{0,11-1,83}{0,42} (126);$$

$$Cu_p - \frac{0,37-12,3}{2,02} (120);$$

$$Cd_{вз} - \frac{0,001-0,050}{0,025} (130);$$

$$Cd_p - \frac{0,02-1,02}{0,15} (130);$$

$$Hg_{общий} - \frac{0,02-0,34}{0,12} (11),$$

$$Zn_{вз} - \frac{0,15-49,5}{12,3} (126);$$

где p — растворенная форма, вз — взвешенная форма; в знаменателе даны пределы концентрации, в числителе — арифметическое среднее, в скобках — количество проб.



Представляем в сокращенном виде наши результаты исследования токсичности тяжелых металлов на развитие балтийской сельди (в скобках приведены токсические концентрации в мкг/л).

Ряд токсичности на оплодотворение выглядит следующим образом:

$Cu (>5000) > Cd (5000) > Hg_{анорг} > Hg_{этил} > Zn (>10\ 000)$ ,

на эмбриональное развитие:

$Cu (<5000) > Hg_{анорг} > Hg_{этил} > Cd (<5000) > Zn$ ,

и на весь эмбриогенез балтийской сельди, включая выклев:

$Hg_{этил} (\ll 2,5) > Hg_{анорг} (<2,5) > Cu (100) > Cd (500) > Zn (>500)$ .

Из цифровых данных видно, что все токсические концентрации от порядка до нескольких порядков больше, чем концентрации тяжелых металлов в морской среде (в том числе и суммарные, взвешенные и растворенные формы вместе взятые). Таким образом, у нас нет оснований предполагать, что наблюдаемые в настоящее время в морской среде концентрации могут вызывать массовую гибель развивающейся икры балтийской сельди. Роль ртути в этом остается пока открытой и будет частично обсуждаться ниже.

Начиная обсуждение токсичности исследованных металлов с наименее токсичного — цинка, нельзя утверждать, что часто в море наблюдаемые концентрации его не влияют на развитие балтийской сельди. Все изученные нами концентрации цинка не имеют достоверного понижающего эффекта на изучаемые показатели, или, имеют слабое стимулирующее влияние, в первую очередь на оплодотворение и успешность эмбрионального развития (рис. 1, 2). Первые две концентрации цинка (5 и 10 мкг/л), изученные нами в экспериментах, такого же порядка, как и наблюдаемые в морской среде, оказывали достоверно понижающее влияние на успешность выклева нормальных предличинок (рис. 3). Эти факты позволяют выдвинуть предположение о возможном отрицательном влиянии цинка на развитие балтийской сельди в естественных условиях. В отношении же т. н. эффектов стимулирования отметим, что в настоящее время имеется достаточно данных (Патин, 1979; Ковалев, Маленков, 1980), позволяющих рассмотреть эти явления как выражение дисбаланса метаболизма, т. е. как явление для организма отрицательное.

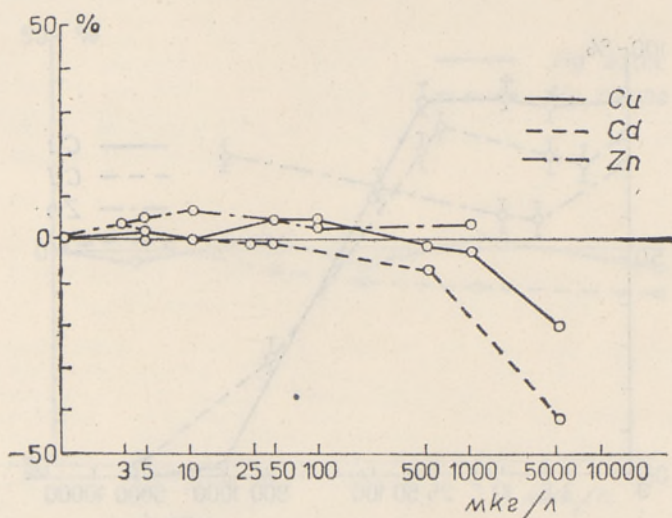


Рис. 1. Влияние Cu, Cd и Zn на оплодотворение икринок балтийской сельди (салаки).

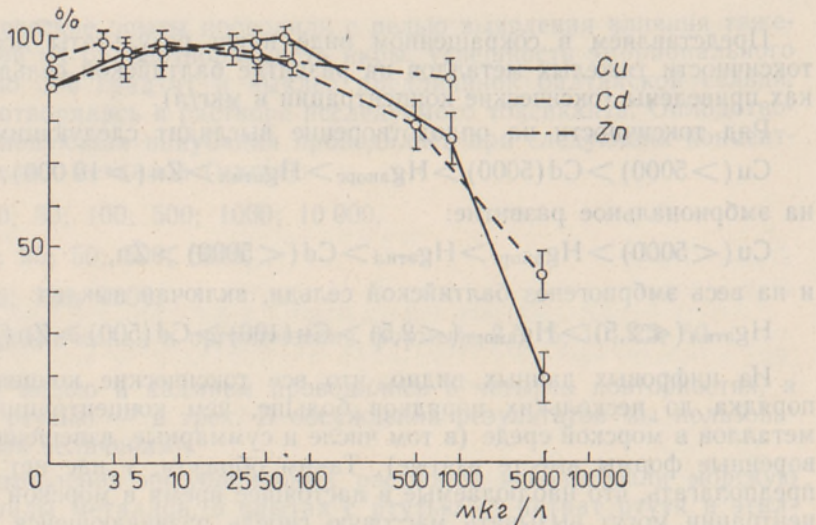


Рис. 2. Влияние Cu, Cd и Zn на эмбриональное развитие балтийской сельди после 300 град.ч.

Кроме того, все изученные концентрации цинка вызывали в наших опытах изменения среднего времени выклева и сдвиги величин коэффициентов асимметрии и эксцесс кривой, описывающей выклев предличинки во времени, т. е. наблюдались изменения, предложенные нами в предыдущем исследовании (Palm, Kaivo, 1982) как дополнительные критерии токсичности при изучении веществ с относительно низкой токсичностью, не вызывающие массовой гибели объектов, исследуемых в токсикологических опытах.

В отношении параметров среды считаем уместным подчеркнуть, что по нашим представлениям, концентрации цинка, наблюдаемые в прибрежной зоне, не обусловлены каким-то особым антропогенным влиянием и специальными гидрологическими условиями в рассматриваемой зоне моря. Напротив, концентрации цинка, описанные нами в исследованных районах, того же порядка, что и указанные в литературе данные по сравниваемым областям (Baltic Sea..., 1981). Таким образом, мы

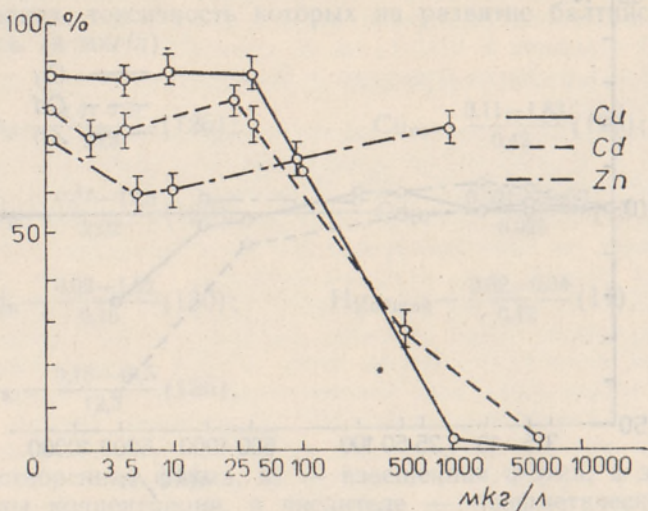


Рис. 3. Влияние Cu, Cd и Zn на выклев нормальных предличинки балтийской сельди.



пришли к заключению, что в т. н. естественных условиях в прибрежной морской зоне Эстонской ССР, в зависимости от особенностей динамики водных масс с различной концентрацией цинка могут быть отдельные, менее благоприятные периоды на нерестилищах для оплодотворения и эмбрионального развития балтийской сельди. Из предыдущего можно заключить, что антропогенные действия, вследствие которых может повыситься концентрация цинка в морской среде, с точки зрения интересов рыбного хозяйства крайне нежелательны.

Хорошо известно, что ионы кадмия являются высокотоксичными для гидробионтов (Патин, 1979). Вопрос сводится лишь к определению — достаточно ли низка концентрация кадмия в морской среде, чтобы не оказать отрицательного влияния на живые организмы. В соответствии с нашими исследованиями, наименьшие концентрации кадмия, оказывающие влияние на раннее развитие балтийской сельди, как минимум на 1,5—2 порядка выше, чем обнаруженные нами в морской среде.

Микроколичества меди необходимы для нормального развития живых организмов (Патин, Морозов, 1981), но более высокие ее концентрации являются токсичными для гидробионтов (Патин, 1979). Наши исследования показывают, что ее содержание в морской среде не менее чем на порядок ниже концентрации, оказывающей достоверное влияние на развитие балтийской сельди (рис. 1, 2, 3).

Сложнее всего положение с ртутью. По-видимому ртуть, как и кадмий, можно отнести к абсолютно токсичным веществам, так как живые организмы не нуждаются в этих элементах (Патин, Морозов, 1981).

Результаты изучения токсичности анорганической и этилртути (органического соединения ртути) представлены на рис. 4—6. На отдельных этапах развития балтийской сельди под влиянием ртути происходит более заметное накопление отрицательных эффектов, чем под влиянием других металлов. Этим обусловлено и передвижение ртути на первые позиции в рядах токсичности, установленных на различных этапах развития балтийской сельди. Наибольшей способностью вызывать постепенное накопление отрицательных эффектов среди изученных нами веществ (соответственно наибольшей «амплитудой» перемещения в рядах токсичности) обладает этилртуть. К стадии выклева это соединение приобретает наивысшую токсичность среди изученных нами токсикантов. Изучение содержания ртути в морской среде дало показатели концентрации, при-

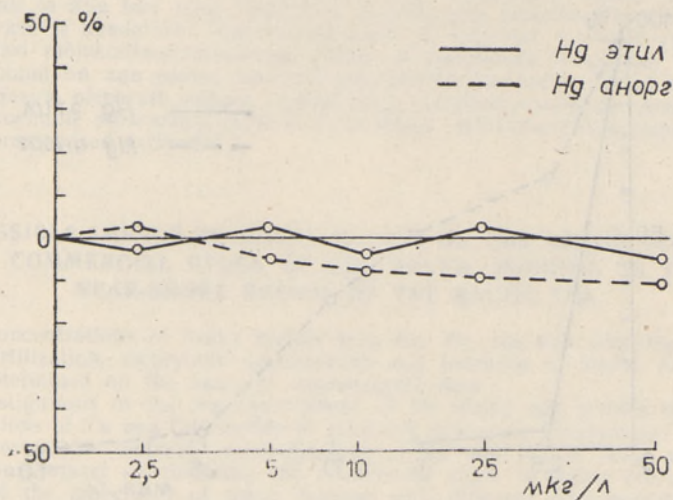


Рис. 4. Влияние Hg<sub>анорг</sub> и Hg<sub>этил</sub> на оплодотворение икринок балтийской сельди.

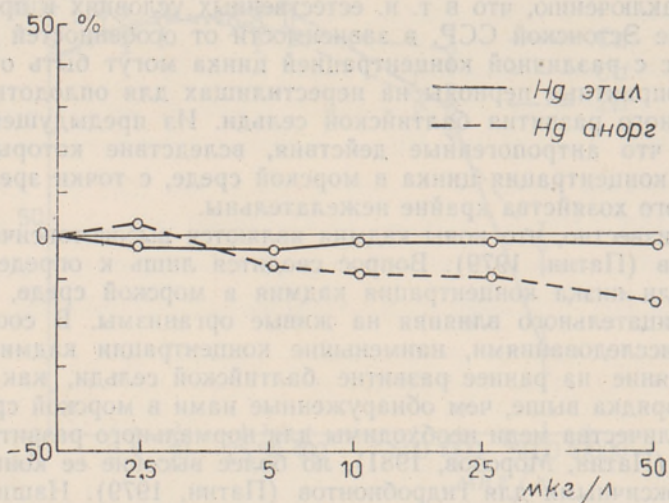


Рис. 5. Влияние  $Hg_{анорг}$  и  $Hg_{этил}$  на эмбриональное развитие балтийской сельди после 300 град.ч.

мерно на порядок ниже изученных в токсикологических опытах. Учитывая высокую токсичность этилртути (при концентрации 2,5 мкг/л смертность икры достигала 94% контроля) и литературные данные о биологической значимости концентрации 0,2 мкг/л анорганической ртути (Torring и др., 1982), некоторые водные массы с естественной концентрацией ртути (состоящие из многих форм этого металла) могут оказывать ощутимо отрицательное влияние на воспроизводство промысловых запасов балтийской сельди.

В отношении же наблюдаемых нами концентраций ртути в морской среде подчеркнем, что обнаруженные нами количества этого металла не превышают естественного фона. Это утверждение подтверждается и литературными данными (Патин, Морозов, 1981).

Как наши, так и результаты исследований других авторов указывают на большие амплитуды колебания концентраций тяжелых металлов в морской среде. Исходя из этого можно предполагать, что естественное

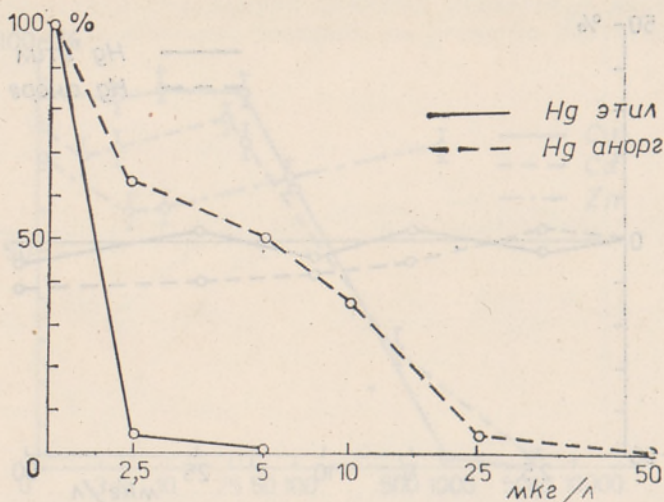


Рис. 6. Влияние  $Hg_{анорг}$  и  $Hg_{этил}$  на выклев нормальных предличинок балтийской сельди.



изменение концентрации тяжелых металлов аналогично изменениям других абиотических факторов среды создает более или менее благоприятные периоды в раннем развитии балтийской сельди.

Суммируя результаты наших исследований, можно заключить, что на изучение поведения цинка и ртути в морской среде надо обращать серьезное внимание как на фактор, могущий оказать определенное отрицательное влияние на воспроизводство запасов промысловых рыб. Исходя из этого надеемся, что исследования токсичности цинка и ртути, а также антропогенных и естественных источников их поступления в морскую среду будут продолжаться более широко.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Демина Л. Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане. М., 1982.  
Ковалев И. Е., Маленков А. Г. Поток чужеродных веществ: влияние на человечество. — Природа, 1980, № 9, 90—101.  
Патин С. А. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана. М., 1979.  
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.  
Baltic Sea Environment Proceedings N 5B. Assessment of the Effects of Pollution on the Natural Resources of the Baltic Sea, 1980. Helsinki, 1981.  
Palm, T., Kaivo, T. Effects of some heavy metals and crude oil dispersants on fertilization, embryonic development and hatching of Baltic herring *Clupea harengus membras* L. — Proc. XIII Conference of the Baltic Oceanographers. Helsinki, 1982, 2, 576—586.  
Topping, G., Davies, J. M., Pirie, J. M. Processes affecting the movement and speciation of mercury in the marine environment. — In: Marine Mesocosms. NY, 1982, 167—179.

Таллинское отделение  
Балтийского научно-исследовательского  
института рыбного хозяйства

Поступила в редакцию  
13/VI 1984

Toivo PALM

#### RASKMETALLIDE VÕIMALIKUST MÕJUST RÄIMEVARUDE TAASTOOTMISELE EESTI NSV RANNIKUVETES

Ekspimentaaltööde tulemusel on määratud vähimad vase, kaadmiumi, tsingi, elavhõbeda ja etüül-elavhõbeda kontsentratsioonid, mis mõjutavad räime embrüonaalset arengut. Soome ja Riia lahe ning Väinamere rannatsöonis läbiviidud keskkonnanauuringud näitasid, et vase ja kaadmiumi kontsentratsioonid on vähemalt suurusjärgu võrra väiksemad vähimast mõjukontsentratsioonist. Tsingi ja elavhõbeda kõrgeimad «looduslikud» kontsentratsioonid on aga samas suurusjärgus minimaalse katses leitud mõjukontsentratsiooniga. Seega, olenevalt erineva raskmetallide kontsentratsiooniga veemasside liikumisest räimekoelmute piirkonnas, on selle tööduskala embrüonaalses arengus võimalikud enam- ja vähemsoodsad perioodid.

Toivo PALM

#### POSSIBLE IMPACT OF HEAVY METALS ON THE RESTORATION OF COMMERCIAL STOCK OF THE BALTIC HERRING IN THE NEAR-SHORE REGION OF THE BALTIC SEA

The lowest concentrations of heavy metals (Cd, Cu, Zn, Hg and ethyl-Hg) having an impact on fertilization, embryonic development and hatching of Baltic herring larvae have been determined on the basis of experimental data.

Our investigations of the sea environment of the Baltic Sea proved that there are no concentrations of Cu and Cd capable of affecting embryonic development of the Baltic herring. However, the "natural" concentrations of Zn and Hg in some water masses may have some impact on restoring the commercial stock of Baltic herring. Thus, in dependence of the movement of water masses with different concentrations of heavy metals, there may be conditions more or less favouring fertilization and embryonic development of the Baltic herring in its spawning grounds.