

2
ПРОВ 98

Академия наук Украинской ССР
Редколлегия "Гидробиологического журнала"

№ 209-В89

УДК 574.5(232.243.7)

Деп. 04.01.89

Материалы
первой международной комплексной экспедиции
по изучению Дуная /март, 1988 г./

Сборник в 2 частях

Часть I-я

Институт биологии
южных морей АН УССР

185 деп

Киев 1989

№ 209 - 389

Материалы

первой международной комплексной экспедиции по
изучению Дуная (март, 1988 г.)

УДК [546.49:574.64]/(282.243.7)

В.Н.Егоров, С.К.Светашева

Содержание ртути в воде, донных отложениях и гидробион-
тах реки Дунай

оценкам экспертов Международной рабочей группы по научным
спектам загрязнения (ГЕЗАМП) ртуть является одним из самых
экологически опасных загрязнителей водной среды, антропоген-
ное поступление которой в реки, моря и океаны в настоящее
время превысило интенсивность природных потоков, связанных с
выветриванием горных пород.

Целью настоящего исследования было изучение современ-
ного уровня загрязнения ртутью водной среды и гидробионтов
реки Дунай.

Материал и методика исследований. За период экспедиции
с 3 по 25 марта 1988 г. исследования велись на 18 станциях,
на которых сделано 136 анализов на ртуть. Из них: 36 опреде-
лений растворённой формы ртути в воде; 36 измерений взве-
шенной формы ртути, а также 36 определений ртути в донных
отложениях и 28 - в гидробионтах. В рейсе проводились опре-
деления растворённой (органической + неорганической) и взве-
шенной формы ртути в воде, а также определялась концентрация

ти в донных отложениях, водорослях, моллюсках и рыбах.

Вода отбиралась с борта судна полиэтиленовым ведром.

Образцы грунта отбирались дночерпателем с борта судна или

лопаты. Водоросли соскабливались с гидросооружений, а мол-

люски добывались с грунта сачком с заостренным ободом. Рыбы

для анализов были любезно предоставлены представителями

команды - участниц экспедиции.

Анализы на ртуть выполнялись в береговых условиях мето-

дом беспламенной атомной адсорбции на ртутном анализаторе

американской фирмы "Хиранума" типа "НГ-1", имеющим чувстви-

тельность 0,005 мкг и погрешность воспроизводимости 3%.

Предварительная обработка проб воды осуществлялась на

борту судна с применением метода концентрирования. Пробы воды

объемом по 0,5 л последовательно фильтровались под вакуумом

через нуклеопоровые фильтры с диаметром пор 2,55 и 0,62 мкм

в воронке диаметром 100 мм, изготовленной из органического

стекла. В фильтрат вносили 2 мл 20% раствора диэтилдитиокар-

бамината натрия (ДДК), 10 мл хлороформа и встряхивали на ап-

парате Шуттеля в течение 30 мин. в делительной воронке.

Экстракцию повторяли в течение 5 мин. с добавлением 10 мл

хлороформа. Хлороформенные экстракты упаривались в бюксах в

вакуумном шкафу при температуре 50°C. Сухой остаток раство-

рялся в концентрированной азотной кислоте (5 мл) и доводил-

ся дистиллированной водой до объема 100 мл с последующим оп-

ределением содержания ртути на приборе "НГ-1". Для опреде-

ления ртути во взвешенном веществе взвесь вместе с фильтром

заливалась 10 мл смеси концентрированных серной и азотной

кислот в соотношении 2:1, хорошо перемешивалась и оставлялась на 3-5 часов. После чего проба перед анализом доводилась до объема 100 мл.

Перед измерением ртути пробы грунта, водорослей, моллюсков и рыбы подвергались химическому разложению, минерализации и растворению входящих в них соединений ртути. Для этого в лабораторных условиях навески исследуемых образцов массой 3 г помещали в колбы ёмкостью 250 мл. Туда же добавляли 10 мл смеси концентрированной серной и азотной кислот в соотношении 1:1. В пробы рыбы, содержащие много жира, добавляли 5 мл 10% раствора персульфата калия. Колбу соединяли с обратным холодильником и на 15 мин. помещали на теплую водяную баню (с температурой 60-70°C). Затем в колбу добавляли 30 мл дистиллированной воды и оставляли в кипящей водяной бане в течение 20 мин. Горячий деструктат фильтровали в мерную колбу на 100 мл через бумажный фильтр. Раствор в колбе охлаждали и доводили до метки дистиллированной водой. Вносили 5 мл 20% раствора двухлористого олова и измеряли пробу на ртутном анализаторе "HG-1". Все измерения проводились в двух повторностях. В связи с малым содержанием растворенной ртути в воде р. Дунай идентификация органической и неорганической её форм отдельно не выполнялась.

Полученные результаты и их обсуждение. Результаты определений ртути в воде и донных отложениях приведены в таблице I. Из таблицы видно, что минимальная концентрация ртути в воде в рассматриваемый период была в районе г.Братислава, а максимальная - у г.Измаила и г.Силистры. Во взвешенной

форме находилась от 60 до 90% всего запаса ртути в воде. В растворённой форме концентрация ртути колебалась от 0,02 до 0,06 мкг·л⁻¹, причем, повышенное её содержание наблюдалось в нижнем течении (Советской части) Дуная и в устье реки Сава.

По решению Международной организации стандартов по пищевым и сельскохозяйственным продуктам (FAO) предельно допустимая концентрация ртути в пищевой воде принята равной 5 мкг·л⁻¹ [5], что на порядок величин превышает наблюдаемое в настоящее время загрязнение дунайских вод ртутью. Измерения показали, что в нижнем течении Дуная содержание ртути в 1973 г. составляло 0,21 мкг·л⁻¹ [2], в 1979-1982 г. - 0,14-0,28 мкг·л⁻¹ [1]. По результатам наших анализов получено, что концентрация ртути в воде колебалась от 0,11 до 0,30 мкг·л⁻¹. Сравнение этих данных с наблюдениями прошлых лет свидетельствует об отсутствии тенденции изменения концентрации ртути в дунайских водах.

Из таблицы I видно, что концентрация ртути в донных отложениях колебалась от 0,02 до 1,49 мкг·л⁻¹ сырой массы. Наибольшая концентрация ртути отмечена в грунтах р.Сава, имеющей повышенное содержание ртути в воде. Наблюдения свидетельствуют, что концентрация ртути в грунтах выше у берегов, чем в середине реки, где сильнее течение и менее интенсивна седиментация. В верхних слоях донных отложений концентрация ртути ниже, чем в подстилающих, что, по-видимому, связано с ходом процессов минерализации грунтов.

В таблице 2 представлены данные по содержанию и кон-

центрированию ртути гидробионтами. Коэффициенты накопления здесь рассчитывались как отношение концентрации ртути в гидробионте к её содержанию в воде в растворенной форме. Из таблицы видно, что коэффициенты накопления ртути водорослями и моллюсками были близки по величине, а содержание ртути в рыбах было выше, чем в моллюсках и водорослях. По рекомендации FAO предельно допустимая концентрация ртути в рыбах в большинстве европейских стран принята равной $0,5 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ сырой массы [4]. Из таблицы 2 видно, что содержание ртути в окуне приблизилось к предельному, а в карасе, щуке и усаче превысило допустимый уровень загрязнения, что свидетельствует о гигиенической опасности пищевого использования этих видов рыб. По определениям 1973 г. [2] содержание ртути в дунайской кладофоре было равным $0,222 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ сырой массы; в беззубке – $0,06 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$; в щуке – $0,40 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$; в карасе – $0,145 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$, а в сазане – $0,033 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$. По нашим данным в 1988 г. концентрация ртути в кладофоре составляла от 0,08 до $0,18 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$; в беззубке (*Anodonta cygnea*) – $0,17 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$; в щуке – $0,65 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$; в карасе – от 0,24 до $0,52 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$, а в сазане – $0,22 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$. Из сравнения полученных нами данных с литературными видно, что за пятнадцатилетний период с 1973 г. по 1988 г. произошло увеличение загрязнения ртутью идентичных видов гидробионтов от 1,6 до 8,2 раза или по средневзвешенной оценке – в 4,4 раза. Это свидетельствует о проявлении тенденции роста ртутного загрязнения гидробионтов реки Дунай.

По временным оценкам [3] средний сток Дуная равен 203

$3 \cdot \text{год}^{-1}$, твердый его сток составляет 42,9–44,2 млн.т, а среднее содержание взвесей в воде – $170 \text{ г} \cdot \text{м}^3$. Если определить вынос по содержанию ртути в воде ($0,24 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$) в наиболее близкой к устьевой точке, то получим оценку годового выноса ртути из Дуная в Черное море, равную $48,7 \text{ т} \cdot \text{год}^{-1}$. При оценке выноса по твердому стоку и растворенной форме в воде получим величину годового ртутного загрязнения Черного моря из реки Дунай, равную $58,9 \text{ т} \cdot \text{год}^{-1}$. Сделанные нами оценки достаточно хорошо согласуются с имеющимися в литературе расчетами выноса ртути по рукавам советского участка дельты реки Дунай, который составляет $40,4 \text{ т} \cdot \text{год}^{-1}$ [1].

Выводы

1. Загрязнение воды р.Дунай ртутью на порядок величин меньше предельно допустимого уровня и не обнаруживает тенденции к росту.

2. Концентрация ртути в ряде видов гидробионтов Дуная за последние пятнадцать лет возросла более чем в 4 раза. Содержание ртути у карася, щуки и усача превышает предельно допустимую концентрацию.

3. Поток ежегодного поступления ртути в Черное море из реки Дунай оценивается в $48,7 - 58,9 \text{ т} \cdot \text{год}^{-1}$.

Содержание ртути в воде и донных отложениях реки Дунай

Район отбора проб	Концентрация в различных формах (мкг·л ⁻¹)			Концентрация в донных отложениях (мкг·г ⁻¹)	Место отбора, глубина, слой грунта
	растворенная (органическая+ неорганическая)	взвешенная	суммарная		
I	2	3	4	5	6
г.Вилково	0,04	0,20	0,24	0,40	Старостамбуль- ское гирло,
г.Измаил	0,04	0,25	0,29	0,24	глубина 6,4 м
г.Рени	0,06	0,09	0,15	0,27	глубина 3,0 м
г.Галац	0,03	0,14	0,17	-	глубина 0,5 м
г.Силистра	0,03	0,27	0,30	0,55	глубина 6,0 м
г.Русе	0,02	0,17	0,19	0,44	глубина 3,0 м
г.Никопол	0,02	0,16	0,18	0,29	глубина 1,8 м
				0,85	слой 0-6 см
г.Видин	0,02	0,16	0,18	0,19	слой 6-12 см
1076 км	0,02	0,22	0,24	-	глубина 6,0 м

I	:	2	:	3	5	4	:	5	:	6
г. Белград, устье р. Сава		0,05		0,21		0,26		1,49		глубина 2,5 м
Нови-Бановцы		0,04		0,16		0,20		0,03		основное русло, глубина 6,0 м
Стар. Сланкамен, устье р. Тиссы		0,02		0,16		0,18		0,02		глубина 4,0 м
г. Нови-Сад		0,02		0,17		0,19		0,18		правый берег
								0,02		середина
								0,17		левый берег
пос. Байя		0,03		0,16		0,19		0,02		глубина 3,6 м
г. Вышеград		0,02		0,14		0,16		0,17		правый берег
Габчиково		0,02		0,15		0,17		0,23		слой 0-4 см
								0,23		слой 4-9 см
г. Братислава		0,02		0,09		0,11		-		
г. Вена		0,02		0,10		0,12		-		

Таблица 2

Содержание и коэффициенты накопления ртути
гидробионтами Дуная

Объект исследования	Район	Исследуемая часть объекта	Концентра- ция в сы- рой массе : (мкг/г)	Коэффи- циент накоп- ления
Водоросли				
Мирофора	495 км	целиком	0,18	9000
"	791 км	"	0,08	4000
Моллюски				
	495 км	мягкие ткани	0,05	2500
"	1170 км	"	0,05	1000
"	1694 км	"	0,04	2000
	1258 км	"	0,17	8500
Рыбы				
Карась	20 км	Мышцы	0,24	6000
"	1258 км	"	0,52	13000
Рыбец	131 км	"	0,37	12300
		икра	0,04	1300
Лука	1258 км	мышцы	0,65	32500
Лещ	1694 км	"	1,0	50000
Окунь	1694 км	"	0,45	22500
Сазан	1694 км	"	0,22	11000

Литература

1. Козлова С.И., Кулебакина Л.Г., Зелькова Ю.В. Содержание ртути в воде, взвешенном веществе и донных отложениях устьевой зоны реки Дунай // Водные ресурсы, №1, 1985. С.155-159.
2. Кулебакина Л.Г., Коломеец Л.Г. Содержание ртути в рыбе и гидробионтах устья Дуная, акваторий Черного и Азовского морей // Радиохимическая экология Черного моря. Киев, "Наукова думка", 1977. С.119-131.
3. Тимченко В.М. Взвешенное вещество Дуная и придунайских водоемов // Гидробиологические исследования Дуная и придунайских водоемов: Сб. научн. тр. - Киев, "Наукова думка", 1987. С.3-14.
4. Miettinen J.E., Heyrannd M., Keckei S. Mercury as a hydrospheric pollutant. 11 Biological half-time of methylmercury in four Mediterranean species: fish, crab and two molluscs. - FAO Techn. Conf. on marine pollution and its effects on living resources and fishing. Rome, Italy, 9-18 december, 1976, MP (769), 18p.
5. Montaque K., Montaque P. Mercury. Sierra Club, San Francisco - New York, 1971, p. 158.