

УДК 546.56; 556.314; 550.46

О СОДЕРЖАНИИ РАЗНЫХ ФОРМ СВИНЦА И КАДМИЯ В АБИОТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТАХ ЭКОСИСТЕМЫ ВОЛГОГРАДСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

¹Новиков В.В., ¹Зволинский В.П., ¹Пучков М.Ю., ²Локтионова Е.Г.

¹ГНУ «Всероссийский НИИ орошаемого овощеводства и бахчеводства»,
Камызяк, e-mail: rosecostroi@mail.ru;

²ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный университет, Астрахань»,
e-mail: eleloktionova@yandex.ru

Тяжелые металлы являются опасными поллютантами из-за своей токсичности и способности к биоаккумуляции. Изучены соотношения растворенных и взвешенных форм свинца и кадмия в воде, а также водорастворимых, кислоторастворимых и валовых форм свинца и кадмия в донных отложениях и почвах прибрежной зоны. Пробы поверхностной воды, донных отложений и почв были отобраны в двух точках нижней части Волгоградского водохранилища на территории города Волжский. Эти точки различаются антропогенной нагрузкой и гидрологическими условиями. Анализ проб осуществлялся методом инверсионной вольтамперометрии. Основная часть свинца (98–99%) находится во взвешенной форме, что объясняется высоким содержанием взвешенных веществ. В почвах и в донных отложениях наибольшее содержание отмечено для кислоторастворимой формы свинца, а наименьшее – для водорастворимой. Показано, что содержание свинца в высшей водной растительности Волгоградского водохранилища достигает нескольких десятков мг/кг. Содержание кадмия в поверхностной воде, а также водорастворимых, подвижных и кислоторастворимых форм кадмия в почвах и донных отложениях было ниже предела количественного обнаружения. Были количественно определены содержание растворенного кадмия в поровой воде донных отложений и валовые формы в почвах и донных отложениях.

Ключевые слова: донные отложения, почва, тяжелые металлы, свинец, кадмий, биоаккумуляция, водная растительность, вольтамперометрия, формы нахождения

ABOUT THE CONTENTS OF DIFFERENT FORMS OF LEAD AND CADMIUM IN ABITICHESKIH ECOSYSTEM COMPONENTS VOLGOGRAD RESERVOIR

¹Novikov V.V., ¹Zvolinsky V.P., ¹Puchkov M.Y., ²Loktionova E.G.

¹All-Russian Institute of irrigated vegetable and melon, Kamzyyak, e-mail: rosecostroi@mail.ru;

²Astrakhan State University, Astrakhan, e-mail: eleloktionova@yandex.ru

Heavy metals are hazardous pollutants because of their toxicity and ability to bioaccumulate. Studied the relation of dissolved and suspended forms of lead and cadmium in water, and water-soluble, acid-soluble and total forms of lead and cadmium in sediments and soils of the coastal zone. Samples of surface water, sediment and soil were taken at two points in the bottom of the Volgograd reservoir in the city of Volga. These points vary by the load and hydrological conditions. Analysis of the samples was performed by stripping voltammetry. The main part of the lead (98–99%) in suspension form, is due to high content of suspended solids. In soils and sediments was observed for the highest concentration of acid-soluble forms of lead, and the lowest – for water. It is shown that the lead content of aquatic vegetation Volgograd reservoir reaches several tens of mg/kg. Cadmium concentration in the surface water, and water-soluble, mobile and acid soluble forms of cadmium in soils and sediments was below the detection limit of quantification. Were quantified dissolved cadmium in the pore water of sediments and gross forms in soils and sediments.

Keywords: sediment, soil, heavy metals, lead, cadmium, bioaccumulation, aquatic vegetation, volamperometriya, form held

Экосистема Волги характеризуется достаточно остро стоящей проблемой загрязнения, обусловленной высокой антропогенной нагрузкой [2, 4–6, 8]. Здесь проживает примерно 40% населения страны, производится до 50% промышленной и свыше 40% сельскохозяйственной продукции. Волгоградское водохранилище является замыкающим в каскаде водохранилищ и аккумулирует весь водосбор Волжского бассейна, в то же время определяя состояние ниже лежащей экосистемы Волго-Ахтубинской поймы и дельты Волги. Находясь в зоне недостаточного увлажнения, оно используется не только для целей гидроэнергетики и судоходства, но также орошения и водо-

снабжения, а также в рекреационных целях. Состав воды Волгоградского водохранилища определяется главным образом химическим составом вод, поступающих из Саратовского водохранилища (93,4% водного стока и лишь в незначительной степени химическим составом вод притоков и грунтовым вод 6,6%), повторяя все изменения химического состава его воды, но с некоторым опозданием, равным времени добега воды от нижнего бьефа Саратовского до нижнего бьефа Волгоградского гидроузлов.

Основными загрязняющими веществами Волгоградского водохранилища являются фенолы, детергенты, нефтепродукты, а также тяжелые металлы (ТМ), причем ка-

чество воды по большинству показателей ухудшается от северной части водохранилища к южной. По данным Комитета природных ресурсов и охраны окружающей среды Волгоградской области, в 2008 г. коэффициент комплексности (по РД 52.24.643-2002) для Волгоградского водохранилища у Волжского составил 38,46%, а у Камышина, расположенного выше по течению, – 34,46% [1]. Качество воды по сравнению с 2007 г. улучшилось, однако превышение ПДК по меди в 3–4 раза, цинку – в 2 раза, фенолам – в 2–3 раза, по ХПК – в 2–3 раза зарегистрировано на всех пунктах отбора проб в течение всего года [1]. ТМ являются опасными поллютантами из-за своей токсичности и способности к биоаккумуляции. Определение только валового содержания ТМ в воде достаточно информативно, но в почвах и донных отложениях знание только валового содержания не позволяет делать выводы об опасности данных поллютантов для организмов, а также об их миграционной способности невозможно, так как разные формы нахождения ТМ обладают различной степенью подвижности и доступности организмам. Кадмий, свинец и их соединения вошли в перечень приоритетных загрязнителей для воды водных объектов [3, 7]. В связи с этим целью нашего исследования было изучение соотношения растворенных и взвешенных форм свинца и кадмия в воде, а также водорастворимых, кислоторастворимых и валовых форм ТМ в донных отложениях и почвах прибрежной зоны. Важнейшим фактором, усугубляющим опасность загрязнения среды, является закон прогрессивного накопления токсичных веществ в трофических цепях, или закон биомагнификации ост. концентрации ТМ в окружающей среде способствует увеличению их содержания во всех компонентах экосистемы. Ряд ТМ обладает кумулятивным эффектом, канцерогенным действием. К их числу относятся кадмий и свинец [8]. Поступление ТМ, изменяющих качественный и количественный состав микрофлоры почв, прямо или косвенно воздействует на состав и функционирование всей экосистемы, увеличивая или уменьшая его продуктивность.

Материал и методы исследования

Пробы поверхностной воды, донных отложений и почв были отобраны нами 9 июля в двух точках нижней части Волгоградского водохранилища на территории города Волжский: первая – у посёлка Краснооктябрьский и вторая – в заливе Осадный. Эти точки различаются антропогенной нагрузкой и гидрологическими условиями. Первая точка выбрана на открытой части водохранилища, где наблюдается усиленная абразия берега, и донные отложения формируются в основном за счет материала берегового

склона. Вторая точка расположена в заливе с большим количеством высшей водной растительности, защищенном от действия ветров и течения, где ДО содержат большое количество органического вещества и носят характер сапропеля. Также вблизи залива проходит автодорога Волгоград – Самара. Пробоподготовка и анализ проб осуществлялись согласно методикам МУ 31-03/04 и МУ 31-11/05 методом ионно-селективной вольтамперометрии на анализаторе ТА-4 в экологической лаборатории ВГИ ВолГУ.

Пробы воды после отбора делили на 2 части, одну из которых фильтровали, а затем обе фиксировали азотной кислотой по МУ 31-03/04. По содержанию ТМ в фильтрованной воде определяли растворённую форму ТМ, а в нефилтрованной – валовую. Содержание ТМ во взвешенном веществе определяли по разнице валового содержания и концентрации растворённой формы. После отстаивания ДО сливали поровую воду, фильтровали и определяли содержание ТМ в ней. Из почв и донных отложений извлекали различные формы ТМ: водорастворимые – бидистиллированной водой, подвижные – буферным ацетатно-аммонийным раствором с pH = 4,8, кислоторастворимые – 1M азотной кислотой, а валовые – кипячением с раствором азотной кислоты (W% = 50%) с обработкой перекисью водорода по МУ 31-11/05.

Результаты исследования и их обсуждение

Содержание валовой формы свинца в почвах и донных отложениях достоверно не различалось в обеих точках, а содержание в воде было намного меньше (табл. 1, 3). Подавляющая часть свинца содержалась в воде во взвешенной форме, тогда как растворённая составляла менее 1% от валового содержания. При сравнении содержания свинца в разных точках можно отметить, что в точке у пос. Краснооктябрьский, где абразионные процессы очень активны, содержание почти всех форм свинца в воде выше, а в донных отложениях ниже, чем в аналогичных пробах залива Осадный, защищённого от действия сильных ветров и действия волн, ввиду чего берег там очень слабо разрушается. Исключение составляет содержание растворённой формы свинца в порых донных отложениях, где, как и в самих донных отложениях, большее содержание отмечалось в заливе Осадный. Это, по-видимому, связано с характером донных отложений – у пос. Краснооктябрьский ДО носят глинистый характер, а в заливе Осадный – это главным образом сапропель. Содержание же свинца в почвах изученных точек было примерно одинаковым. Среди форм свинца в воде относительно высоким было содержание растворённой формы в поровой воде донных отложений ($0,0055 \pm 0,0018$ мг/дм³ у пос. Краснооктябрьский и $0,0063 \pm 0,0021$ мг/дм³ в заливе Осадный), что значительно больше количества той же формы в поверхностной воде, которое составляет 12–29% от содержания в поровой воде (табл. 1).

Таблица 1

Содержание различных форм свинца в воде Волгоградского водохранилища у г. Волжский, июль 2009 г.

Тип пробы и форма свинца	у пос. Краснооктябрьский			Залив Осадный			
	мг/дм ³ ± ст. ошибка	процент от валовой	процент от поровой	мг/дм ³ ± ст. ошибка	% от валовой	% от поровой	
Вода поверхностная растворенная форма	0,0016 ± 0,0005	0,55	29,1	0,00076 ± 0,00025	1,7	12,1	
Вода поверхностная валовая форма	0,29 ± 0,09	100	-	0,044 ± 0,011	100	-	
Вода поверхностная взвешенная форма	0,288 ± 0,09	99,4	-	0,0433 ± 0,011	98,3	-	
Вода поровая растворенная форма	0,0055 ± 0,0018	-	-	0,0063 ± 0,0021	-	-	

У пос. Краснооктябрьский по сравнению с заливом Осадный наблюдалось превышение концентрации растворённой формы свинца немногим более чем в 2 раза, хотя для валового содержания оно было более 6. В то же время содержание растворенного свинца в поровой воде донных отложений было примерно одинаковым в обеих точках. В самих донных отложениях соотношение для точек было обратным: валовое содержание свинца в заливе Осадный почти в 2 раза превышало аналогичный показатель для пос. Краснооктябрьский. Как указывает Черных Н.А. [7], свинец хорошо сорбируется почвенно-поглощающим комплексом и с трудом вытесняется другими элементами. Сорбционные процессы удержания свинца почвами в значительной мере обусловлены содержанием в них органического вещества и глинистых материалов, но ведущая роль принадлежит органическому веществу, ко-

торое преобладало в донных отложениях залива Осадный. Основная часть свинца (98–99%) находится во взвешенной форме (табл. 1), что объясняется высоким содержанием взвешенных веществ, главным образом фитопланктона, который активно сорбирует металлы. Известно, что свинец и кадмий достаточно активно накапливаются в цепях питания (табл. 2), в то время как в самой воде они остаются в относительно небольших концентрациях. Однако валовое содержание свинца в почвах берегового склона у пос. Краснооктябрьский оказалось несколько выше, чем в донных отложениях, а в заливе Осадном – наоборот (табл. 3). Это еще раз подтверждает значительную роль органического вещества в накоплении свинца. Причем и в почвах, и в ДО наибольшее содержание отмечено для кислоторастворимой формы, а наименьшее – для водорастворимой.

Таблица 2

Коэффициенты концентрирования тяжёлых металлов гидробионтами [8]

Металл	Фитопланктон	Зоопланктон	Моллюски	Рыбы
Кадмий	1 700	9 400	182 000	730
Свинец	2 100	15 500	100 000	10 000

Таблица 3

Содержание различных форм свинца в донных отложениях и почвах прибрежной зоны Волгоградского водохранилища у г. Волжский, июль 2009 г., мг/кг

Форма нахождения	Донные отложения		Почвы берегового склона	
	у пос. Краснооктябрьский	залив Осадный	у пос. Краснооктябрьский	залив Осадный
Водорастворимая	0,022 ± 0,007	0,074 ± 0,022	0,046 ± 0,014	0,022 ± 0,007
Подвижная	2,1 ± 0,6	5,1 ± 1,5	0,26 ± 0,08	0,95 ± 0,28
Кислоторастворимая	3,5 ± 1,0	5,3 ± 1,6	6,1 ± 1,8	5,9 ± 1,8
Валовая	5,3 ± 1,6	11,0 ± 3,0	7,0 ± 2,1	8,9 ± 2,7

Содержание водорастворимой формы свинца в почвах было больше у пос. Краснооктябрьский, а в донных отложениях – в заливе Осадном. Нами показано, что содержание свинца в высшей водной растительности Волгоградского водохранилища достигает нескольких десятков мг/кг, хотя в образцах рдеста пронзеннолистного из залива Осадный в 2007 г. оно достигало 11 мг/кг. Общее количество высшей водной растительности было гораздо больше в заливе Осадный, чем у пос. Краснооктябрьский, что объясняется воздействием волнения воды. Значительная прибойная деятельность в зоне мелководий вызывает взмучивание донных отложений, их промывание водой, засыпание ими существующей водной растительности, что препятствует их фотосинтетической деятельности и росту. Соответственно наблюдается и существенное уменьшение количества растительных остатков в донных отложениях.

Таким образом, можно предположить, что свинец поступает в донные отложения и воду из береговых почв путем растворения. Содержание свинца оказывается повышенным в донных отложениях с высоким содержанием органического вещества, образовавшегося за счет отмирания высшей водной растительности. Хотя содержание валовой формы свинца в воде достаточно велико, почти весь он содержится во взвешенном веществе. Высокая волновая активность на открытом участке водохранилища повышает содержание взвешенных форм

свинца и приближает его к содержанию растворённой формы в донных отложениях. В последних содержание доступной организмам подвижной формы составляет 40–46% валового содержания. Содержание свинца в поровой воде донных отложений повышено по сравнению с таковым в воде поверхностной, что может указывать на протекание процесса десорбции металла из донных отложений. Содержание свинца в почвах береговой зоны превышает таковое в донных отложениях для валовой и кислоторастворимых форм более чем в 2 раза, в то время как содержание подвижных форм оказывается больше в донных отложениях.

Содержание кадмия в поверхностной воде, а также водорастворимых, подвижных и кислоторастворимых форм кадмия в почвах и донных отложениях было ниже предела количественного обнаружения. Были количественно определены содержание растворенного кадмия в поровой воде донных отложений и валовые формы в почвах и донных отложениях (табл. 4). Содержание всех обнаруженных форм кадмия у пос. Краснооктябрьский было выше, чем в заливе Осадный, что может указывать на его большее сродство к неорганическому веществу. Действительно, поступающий в реки кадмий на 30–60% осаждается в донных отложениях. Из жидкой фазы кадмий в процессе соосаждения связывается глинистыми материалами, гидроксидами металлов и нерастворимыми фосфатами.

Таблица 4

Содержание кадмия в воде, донных отложениях и прибрежных почвах Волгоградского водохранилища у г. Волжский

Проба	Форма кадмия	У пос. Краснооктябрьский	Залив Осадный
Вода поровая	растворенная	0,004 ± 0,001 мг/дм ³	0,001 ± 0,0002 мг/дм ³
Донные отложения	валовая	0,12 ± 0,04 мг/кг	< НПКО
Почвы	валовая	0,29 ± 0,1 мг/кг	0,21 ± 0,07 мг/кг

Так как поступление кадмия из донных отложений в воду увеличивается при повышении содержания органического вещества, а в донных отложениях залива Осадный кадмий не обнаруживается, можно предположить, что практически весь кадмий поступает из почв, где он, по-видимому, содержится в недоступной растениям форме.

Заключение

Знание разных форм содержания свинца и кадмия необходимы для изучения их миграции в экосистеме. При оценке опасности существующего уровня загрязнений

свинцом экосистемы Волгоградского водохранилища необходимо учитывать доступность различных форм этих тяжёлых металлов для организмов.

Список литературы

1. Доклад о состоянии окружающей среды Волгоградской области в 2008 году / ред. колл.: В.И. Новиков и др.; Комитет природных ресурсов и охраны окружающей среды Администрации Волгоградской области. – Волгоград: Панорама, 2009. – 384 с.
2. Зволинский В.П. Некоторые особенности накопления тяжёлых металлов макрофитами Волгоградского водохранилища / В.П. Зволинский, Н.А. Черных, В.В. Новиков, А.И. Кочеткова // Экологические проблемы и социально-экономические аспекты обустройства и развития аридных

территорий Российской Федерации: материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Аридное землепользование – способы и технологии интенсификации», Прикаспийский НИИ аридного земледелия, с. Солёное Займище, 4–6 августа 2009 г. – М.: Изд-во «Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук», 2009. – С. 113–117.

3. Курляндский Б.А. Стратегические подходы к обеспечению безопасности производства и использования химических веществ для здоровья человека // Российский химический журнал. – Т. XLVIII. – 2004. – № 2. – С. 8–15.

4. Локтионова Е.Г., Изучение загрязнения внутренних водоёмов г. Астрахани тяжёлыми металлами / Е.Г. Локтионова, Г.В. Болонина, Л.В. Яковлева // Вестник Московского государственного областного университета. Серия «Естественные науки». – 2012. – Вып. Химия и химическая экология. – № 2. – С. 79–88.

5. Локтионова Е.Г. Изучение состояния пляжей нижневолжских агломераций / Е.Г. Локтионова, А.Н. Бармин, А.М. Пучкова / Геология, география и глобальная энергия. – 2010. – № 4. – С. 122–131.

6. Пучков М.Ю. Изучение агроэкологических свойств некоторых почв Северного Прикаспия / М.Ю. Пучков, В.М. Струков, Е.Б. Хлебцова // Юг России: экология, развитие. – 2009. – № 1. – С. 99.

7. Черных Н.А., Сидоренко С.Н. Экологический мониторинг токсикантов в биосфере: монография. – М.: Изд-во РУДН, 2003. – 430 с.

8. Чуйков Ю.С. Изучение химического и биологического загрязнения вод: учебное пособие / Ю. С. Чуйков, Е.Г. Локтионова, М.Ю. Пучков, Л.В. Ларцева. – Астрахань: Изд-во Нижневолжского центра экологического образования. – 124 с.

References

1. Doklad o sostojanii okruzhajushhej srede Volgogradskoj oblasti v 2008 godu. Red. koll.: V.I. Novikov i dr.; Komitet prirodnyh resursov i ohrany okruzhajushhej srede Administracii Volgogradskoj oblasti. Volgograd: Panorama, 2009. 384 p.

2. Zvolinskij V.P., Chernyh N.A., Novikov V.V., Kochetkova A.I. Nekotorye osobennosti nakoplenija tjazhjoljyh metallov makrofitami Volgogradskogo vodohranilishha. Jekologicheskie problemy i social'no-jekonomicheskie aspekty obustrojstva i razvitiya aridnyh territorij Rossijskoj Federacii : materialy Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. «Aridnoe zemlepol'zovanie –

sposoby i tehnologii intensifikacii», Prikaspijskij NII aridnogo zemledelija, s. Soljonoje Zajmishhe, 4–6 avgusta 2009 g. Moskva: Izd-vo «Vestnik Rossijskoj akademii sel'skohozjajstvennyh nauk», 2009, P. 113–117.

3. Kurljandskij B.A. Strategicheskie podhody k obespecheniju bezopasnosti proizvodstva i ispol'zovanija himicheskikh veshhestv dlja zdorov'ja cheloveka, Rossijskij himicheskij zhurnal. T. XLVIII. 2004., no 2, pp. 8–15.

4. Loktionova E.G., Bolonina G.V., Jakovleva L.V. Izuchenie zagrjaznenija vnutrennih vodojomov g. Astrahani tjazhjolymi metallami, Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Serija «Estestvennye nauki», 2012, Vyp. Himija i himicheskaja jekologija, no 2, pp. 79–88.

5. Loktionova E.G., Barmin A.N., Puchkova A.M. Izuchenie sostojanija pljazhej nizhnevolzhskih aglomeracij, Geologija, geografija i global'naja jenergija, 2010, no. 4. p. 122–131.

6. Puchkov M.Yu., Strukov V.M., Hlebcova E.B. Izuchenie agrojekologicheskikh svojstv nekotoryh pochv Severnogo Prikaspija, Jug Rossii: jekologija, razvitie, 2009, no. 1. pp. 99.

7. Chernyh N.A., Sidorenko S.N. Jekologicheskij monitoring toksikantov v biosfere: Monografija. M.: Izd-vo RUDN, 2003. 430 p.

8. Chujkov Yu.S., Loktionova E.G., Puchkov M.Yu., Larceva L.V. Izuchenie himicheskogo i biologicheskogo zagrjaznenija vod (uchebnoe posobie), Astrahan': Izd-vo Nizhnevolzhsckogo centra jekologicheskogo obrazovanija, 124 p.

Рецензенты:

Курочкина Т.Ф., д.б.н., профессор кафедры экологии, природопользования, землеустройства и безопасности жизнедеятельности, ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный университет», г. Астрахань;

Зайцев В.Ф., д.с.-х.н., профессор, заведующий кафедрой «Гидробиология и общая экология», ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет», г. Астрахань.

Работа поступила в редакцию 08.04.2013.