

Биоаккумуляция редких элементов в чешуе хищных рыб реки Дёмы (Башкортостан)

Н.Г. Курамшина, д.б.н., профессор, Э.Э. Нуртдинова, магистрант, Г.И. Сафина, аспирантка, А.Д. Назыров, к.б.н., ФГБОУ ВПО Уфимский ГУ экономики и сервиса; Л.П. Лосева, к.хим.н., ОУ Гродненский ГУ; Г.М. Толпурия, д.б.н., профессор, ФГБОУ ВПО Оренбургский ГАУ

Фауна рыб Республики Башкортостан отражает экологическую обстановку её отдельных территорий. Крупные нефтеперерабатывающие и нефтехимические заводы, нефтедобывающие предприятия и урбанизация территории резко ухудшили состояние рек. Уменьшается и численность хищных рыб в малых реках — щуки, налима, окуня, крупного голавля. Ихтиологический комплекс малых рек равнинного Предуралья в настоящее время включает 16 видов рыб. Он распространяется на обширную водосборную сеть левобережных притоков реки Белой, включающей бассейны рек Дёмы, Уршака, Чермасана. Из постоянно живущих в малых реках рыб на долю доминирующих видов в верховьях р. Дёмы приходится 66%, в р. Сюнь — 99%, в р. Евбазе — 88,6%, в р. Большой Удряк — 99,1%; в реках Кармасане, Кундряке, Миндызе, Мияке, Чермасане — 100%. В последнее время в связи с сокращением производства, в том числе в отраслях — загрязнителях водоёмов, уменьшается объём вредных выбросов и происходит частичное восстановление ихтиофауны [1].

С ростом загрязнения биосферы тяжёлыми металлами (ТМ) особый интерес и важное практическое значение имеет познание закономерностей их поведения и распределения в биоресурсах, как

наиболее уязвимых к воздействию загрязнения. Рыбы являются завершающим звеном трофических цепей водоёма и накапливают в течение всего жизненного цикла ТМ, содержащиеся в абиотических (грунт, вода) и биотических (фито-, зоопланктон, фито-, зообентос и др.) составляющих экосистемы, тем самым отражая гидрогеохимические условия и загрязнение водоёмов [1–3].

В организм рыб токсиканты проникают осмотически — через жабры и кожу. Муцин слизи активно связывает ТМ, накапливая их, таким образом, на поверхности тела. Вместе с тем считают, что у рыб пищевой путь накопления является основным для устойчивых агентов с низкой растворимостью в воде. На активность накопления вещества влияют факторы окружающей среды и биологические характеристики организма [3]. Распределение химических элементов в рыбе зависит от функционального состояния организма, геохимии среды обитания, характера пищевых цепей, объединяющих в единую систему миграции элементы растительного и животного мира конкретных регионов [4–6]. Информация о содержании химических элементов в рыбе может быть использована для выявления биогеохимической картины водного объекта, оценки его экологического состояния [1, 3]. Поэтому выявление особенностей накопления и распределения химических элементов в организме рыб вызывает интерес при изучении их миграции в экосистеме [6, 7].

В практике биоэлементологии предпочтение принадлежит таким методам исследования, как

атомно-абсорбционная спектрометрия, плазменная атомно-эмиссионная спектрометрия, плазменная масс-спектрометрия, нейтронно-активационный анализ, а также ионная хроматография, пламенная фотометрия, спектрофотометрия. Росту точности, специфичности и чувствительности этих методов сопутствует сложность и стоимость аппаратного обеспечения. Важным моментом остаётся пробоподготовка, технология которой также усложняется. В последние годы всё большее внимание уделяется методу рентгеновской флуориметрии: energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), который получил достаточное развитие в исследованиях под названием рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [8, 9]. Данный метод относят к категории элементных анализов. Он основан на снятии спектра, полученного путём воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением, источником которого является рентгеновская трубка. Особенностью (РФА), выгодно отличающей его от других физических методов анализа, является его высокая помехоустойчивость.

Сравнительная оценка чувствительности к пороговым концентрациям микроэлементов для основных используемых методов приведена в таблице 1.

В практике биоэлементных исследований наряду с традиционными методами РФА получил ограниченное распространение по причине недостаточной приборной базы. В настоящее время в исследованиях применяется настольный лабораторный энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр ElvaX CEP-01 с родиевой (Rh) или золотой (Au) рентгеновской трубкой. Спектрометр позволяет работать в режиме экспресс-анализа элементного состава веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях.

Цель исследований — определение и сравнение малоизученного перечня химических элементов — Rb, Ag, Ti, Sn, In, Zr, Sb, Sr методом рентгенофлуоресцентного анализа в чешуе хищных рыб (щуки и окуня) на участках малого водотока — р. Дёмы с различной степенью антропогенной нагрузки на территории Башкортостана.

Материалы и методы исследования.

Исследовали чешую хищных рыб (семейства рыб окуневые — окунь (*Perca fluviatilis*), щуковые — щука (*Esox lucius*), выловленных в четырёх пунктах русла реки на участках верховья, среднего течения

и устья в пределах трёх административных районов Республики Башкортостан — Давлекановского, Чишминского и Уфимского (рис.). Чешую отбирали сразу после отлова, высушивали, измельчали и прессовали. Анализ по химическим элементам проводили в лаборатории кафедры лазерной физики и спектроскопии Гродненского государственного университета им. Янки Купалы с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора ElvaX CEP-01 с программным обеспечением. Измерения выполняли по методике МВИ.МН 3272-2009 в лабораторных помещениях согласно условиям ГОСТа 22261-82 на содержание химических элементов. Статистическая обработка полученных результатов проведена с применением рекомендованной в технической инструкции прибора компьютерной программы [8].

Результаты исследований. Хищные рыбы представляют последнее звено трофических цепей водоёма и накапливают тяжёлые металлы. Современный тип эколого-экономического развития Республики Башкортостан можно определить как техногенный, базирующийся на производствах, созданных без учёта экологических ограничений.

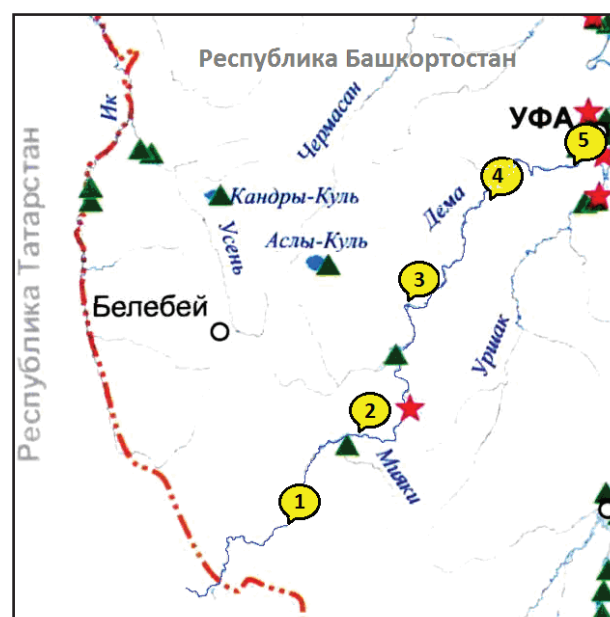


Рис. — Карта-схема вылова рыбы в р. Дёме:

1 — выше впадения р. Мияки; 2 — выше Давлекановской МГЭС; 3 — ниже Давлекановской МГЭС; 4 — ниже п. Чишма; 5 — в устье реки (в черте г. Уфы)

1. Границы чувствительности некоторых аналитических методов

Метод	Чувствительность, ppm						
	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹
Флуоресцентный	XX	XX	X				
Атомная-эмиссионная спектроскопия	XX	XX	X				
Атомно-абсорбционная спектроскопия	XX	XX	X	X			
Инверсионная вольтамперометрия	XX	XX	X	X			
Масс-спектрометрия	XX	XX	XX	XX	X	X	X

Примечание: XX — для большинства элементов; X — в отдельных случаях

2. Содержание редких элементов в чешуе окуня, р. Дёма,
Республика Башкортостан ($X \pm S_x$)

Место отбора, р. Дёма	Концентрация ТМ в чешуе окуня, мкг/г							
	серебро (Ag)	индий (In)	сурьма (Sb)	олово (Sn)	рубидий (Rb)	титан (Ti)	цирконий (Zr)	стронций (Sr)
В районе верховья ш. 54°148' д. 55°041'	1,322± 0,30	0,291± 0,06	0,443± 0,12	1,206± 0,20	—	6,370± 2,22	7,920± 0,33	220,017± 2,34
Выше Давлекановской МГЭС ш. 54°198' д. 55°043'	1,622± 0,32	0,301± 0,06	0,469± 0,11	1,186± 0,25	—	6,661± 2,32	8,070± 0,53	221,047± 2,76
Ниже Давлекановской МГЭС ш. 54°197' д. 55°043'	2,063± 0,36	0,117± 0,04	0,995± 0,17	2,989± 0,40	—	6,672± 2,33	7,586± 0,51	208,655± 2,68
Ниже п. Чишма ш. 54°608' д. 55°511'	2,780± 0,34	0,220± 0,03	1,400± 0,17	4,600± 0,40	—	6,642± 2,03	6,986± 0,55	218,750± 2,08
Устье реки (в черте г. Уфы) ш. 54°709' д. 55°883'	2,20± 0,36	0,230± 0,03	1,500± 0,15	5,300± 0,30	—	6,720± 2,30	7,886± 0,41	228,350± 2,36

3. Содержание редких элементов в чешуе щуки, р. Дёма
Республики Башкортостан ($X \pm S_x$)

Место отбора, р. Дёма	Концентрация ТМ в чешуе щуки, мкг/г							
	серебро (Ag)	индий (In)	сурьма (Sb)	олово (Sn)	рубидий (Rb)	титан (Ti)	цирконий (Zr)	стронций (Sr)
В районе верховья ш. 54°148' д. 55°041'	0,018± 0,01	0,300± 0,06	0,470± 0,11	2,192± 0,20	—	6,641± 2,32	3,110± 0,30	102,060± 2,6
Выше Давлекановской МГЭС ш. 54°198' д. 55°043'	0,022± 0,01	0,301± 0,06	0,469± 0,11	2,186± 0,25	—	6,611± 2,22	3,070± 0,33	101,040± 2,46
Ниже Давлекановской МГЭС ш. 54°197' д. 55°043'	0,422± 0,02	0,267± 0,04	1,995± 0,17	2,980± 0,40	—	7,672± 2,30	3,586± 0,41	108,650± 2,60
Ниже п. Чишма ш. 54°608' д. 55°511'	0,622± 0,21	0,363± 0,07	1,456± 0,22	3,597± 0,47	—	10,136± 3,13	3,908± 0,40	106,987± 2,11
Устье реки (в черте г. Уфы) ш. 54°709' д. 55°883'	—	0,665± 0,09	1,079± 0,18	2,091± 0,35	0,177± 0,09	5,587± 2,26	2,972± 0,34	81,733± 1,79

Качество вод сформировалось под влиянием гидрохимического состава подземных, сточных вод, поверхностного стока с сельскохозяйственных земель, территорий населённых пунктов. Экологическое состояние территории может быть оценено путём изучения качества воды её малых рек [10]. Водные экосистемы территорий представляют звено миграции химических элементов природного и антропогенного происхождения. Это проявляется в возрастании притока тяжёлых металлов и биогенных элементов.

Содержание исследованных химических элементов в чешуе хищных рыб р. Дёмы Республики Башкортостан (2014 г.) представлено в таблицах 2, 3.

Исследование чешуи щуки и окуня р. Дёмы на данные химические элементы показало, что наибольшее содержание в чешуе рыб во всех пунктах

их вылова имеют стронций, цирконий, титан. Анализ изученных элементов у окуня позволил их ранжировать следующим образом $Sr > Zr > Ti > Ag > Sn > Sb > In$ (табл. 2).

В чешуе щуки проявилось другое соотношение: $Sr > Ti > Zr > Sn > Sb > In > Ag$. Обнаруженное расхождение, вероятно, связано с видовыми особенностями этих хищных рыб (табл. 3).

Из изучаемых химических элементов в чешуе окуня содержание серебра, титана, стронция, индия, циркония на всём протяжении р. Дёмы (около 500 км) имеет незначительные колебания, что, очевидно, связано с составом материнских пород. При этом у окуня два элемента — сурьма и особенно олово к устью реки показало увеличение в 3 и 5 раз соответственно. Содержание редких элементов в чешуе щуки в основном показало сходную картину, при этом в значительно меньших

количествах обнаружены стронций, цирконий. Характерно увеличение серебра, сурьмы, олова в районах урбанизированных территорий.

У окуня и щуки доминируют элементы: стронций (101–220 мкг/г), цирконий (2,9–8,0 мкг/г), титан (5,5–10,1 мкг/г) и олово (2,1–5,3 мкг/г).

Выводы. 1. Впервые изучено содержание редких химических элементов у хищных рыб на территории Республики Башкортостан.

2. Впервые проведён биогеохимический мониторинг с использованием такой депонирующей ткани, как чешуя рыб, на одном из главных притоков р. Белой (р. Дёма).

3. Наибольшее содержание во всех пунктах вылова рыбы имеют Sr, Ti, Zr, Sn, которые ранжированы для щуки $Sr > Ti > Zr > Sn > Sb > In > Ag$ и для окуня — $Sr > Zr > Ti > Ag > Sn > Sb > In$.

4. В связи с особенностями длительного сохранения чешуи рекомендуется использовать её в биогеохимическом мониторинге водных экосистем.

Литература

1. Курамшина Н.Г., Имашев У.Б. Геохимическое, эколого-социальное состояние основных техногенных зон Башкортостана: монография. Уфа: АНРБ, Гилем, 2013. 236 с.
2. Курамшина Н.Г., Нуртдинова Э.Э., Сафина Г.И. Оценка экобезопасности донных отложений по тяжёлым металлам (Zn, Cu, Ni, Mn) малых рек Республики Башкортостан // Безопасность жизнедеятельности. 2014. № 1. С. 15–18.
3. Safina G.I., Kuramshina N.G., Nikolaeva T.I., Kuramshin E. Geochemical characteristics of environmental state of surface water small rivers republic of bashkortostan (r. Dema) // Sien. «Problem of biogeochemistry and geochemistry». Semei (Kazakhstan). 2012. № 1 (18). P. 70–77.
4. Костицина Н.В., Мадрица С.А. К микроэлементному составу европейского хариуса *Thymallus Thymallus* (Linnaeus, 1758) р. Косьва (Бассейн средней Камы) // Вестник Тамбовского университета. 2013. № 6–1. Т. 18. С. 3019–3022.
5. Вундцетель М.Ф., Кузнецова Н.В. Содержание тяжёлых металлов в органах и тканях рыб реки Яхромы // Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Рыбное хозяйство. 2013. № 2. С. 155–158.
6. Миллер И.С., Коновалова Т.В., Короткевич О.С., Петухов В.Л., Себежко О.И. Особенности накопления и корреляции тяжёлых металлов в чешуе судака Новосибирского водохранилища // Фундаментальные исследования. 2014. № 9. С. 2469–2473.
7. Галатова Е.А. Биологические особенности содержания тяжёлых металлов в чешуе рыб семейства *Percidae*, *Cyprinidae*, *Ecocidae*, *Siluridae* // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2009. № 9 (59). С. 46–49.
8. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука. 1969. 338 с.
9. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов: монография / отв. ред. В.П. Афонин. Новосибирск: «Наука», 1994. 263 с.
10. Курамшина Н.Г., Аминев Ф.А. Оценка экологического состояния малых рек Зауралья Республики Башкортостан и видовой состав рыбы // Рыбное хозяйство. 2009. № 6. С. 59–61.