

УДК 574:543:54.06:556.114.7:631.427.2:543.39

**О загрязнении воды и донных отложений казахстанского сектора Каспийского моря токсичными элементами**  
**On water and bottom sediments toxic pollution of Kazakhstan sector of Caspian Sea**

Приходько Т.В., Смирнова С.Ю., Талжанов Н.А., Балпанов Д.С.

*ТОО «Научно-аналитический центр “Биомедпрепарат”», Стенногорск (E-mail: biomedpreparat@bk.ru)*

Мақалада Каспий теңізіндегі Қазақстан секторының солтүстік және орталық бөлігінен іріктеп алынған су мен түпкі қалдықтардың құрамындағы уытты элементтерді зерттеу нәтижелері көрсетілген. Сынамалар 2009 жылғы көктемгі және күзгі теңіз экспедициясы кезінде сұрыпталып алынды. Су мен түпкі қалдықтар сынамаларында мыс, мырыш, хром, қорғасын, кадмий, күшала, сынап, темір атомдық абсорбция әдісі мен жалын астында атомизациялау арқылы, графитті пеште және АAnalyst 30 атомды-абсорбциялық спектрометрде гибриді-сынап қосымшасының көмегі мен «суық бу» әдісімен анықталған. Су мен түпкі қалдықтарды зерттеу нәтижелері бойынша құрамында ауыр металдар бар Каспийдің аса ластанған аумақтары анықталды. Массалық концентрациясы жағынан басым элементтер хром, темір, қорғасын, сынап болып табылды.

Results of investigations of water and bottom sediments selected in the North and central part of Kazakhstan sector of Caspian Sea on content of toxic elements were presented in the article. The samples were selected during the spring and autumn Marine Expeditions, 2009. Quantitative content of copper, zinc, chromium, lead, cadmium, arsenic, mercury, iron was determined in the samples of water and bottom sediments by the method of atomic absorption with atomization in flame and graphite furnace and by the method of «cold steam» with application of mercury-hydride attachment to the AAnalyst 30 atomic absorption spectrometer. According to results of investigations of water and bottom sediments the most polluted by heavy metals parts of Caspian Sea were determined. Chromium, lead, iron, mercury are dominant elements by mass concentration.

Экологические исследования, проводимые в Каспийском море, направлены в первую очередь на сохранение экосистемы Каспия в условиях интенсификации использования живых ресурсов его акватории и минерального (преимущественно углеводородного) сырья. В то же время уникальность Каспийского моря, как крупнейшего в мире местообитания осетровых рыб, выводит его проблемы не только на межгосударственный, но и на глобальный уровень. Сохранение биологического разнообразия Каспия становится предметом заботы всего мирового сообщества.

Северная часть Каспийского моря является биологически наиболее продуктивной. Это во многом объясняется впадающими реками, приносящими растворённые питательные вещества. Вместе с тем реки приносят в Каспий большое количество загрязняющих веществ из промышленных и сельскохозяйственных районов, подавляющее большинство которых нефть, нефтепродукты, фенолы, тяжёлые металлы, пестициды и другие химикаты. Они могут влиять на условия обитания гидробионтов, в том числе и рыб, находящихся длительное время в шельфовой зоне Каспия после нереста и во время нагула.

В рамках проводимых работ по изучению акватории Каспийского моря одним из объектов исследования стали тяжёлые металлы, склонные к различным видам воздействия и преобразования окружающей среды (физические, химические, биологические). Как микроэлементы, металлы имеют большое значение в жизни рыб и других гидробионтов. Они входят в состав ферментов, витаминов,

гормонов, участвуют в биохимических процессах, протекающих в организмах рыб, но, находясь в воде в больших количествах, денатурируют белки, блокируют тиоловые группы, оказывают антибиотическое влияние на проявление жизненных процессов и вызывают генетические изменения [1].

Отличительная особенность тяжелых металлов как загрязнителей — устойчивость и увеличение их концентрации при переходе по трофическим цепям [2, 3]. В отличие от органических токсикантов тяжелые металлы практически вечны, так как не разрушаются под действием природных факторов. Их удаление из водоемов и водотоков возможно за счет улетучивания (ртуть) или благодаря сорбционным процессам, протекающим при самоочищении водоемов.

В целом экосистема Каспия оценивается как предкризисная и может ухудшиться в результате крупномасштабного вторжения в природную среду из-за планируемого освоения мелководий северо-восточной части для добычи нефти [4].

#### *Объекты и методы исследований*

В соответствии с особенностями морского экомониторинга анализировали не только морскую воду, но и донные отложения, так как, аккумулируя загрязнители, поступающие с водосборов в течение длительного промежутка времени донные осадки являются индикатором экологического состояния территории, своеобразным интегральным показателем уровня загрязненности.

Исследования химического загрязнения воды и донных отложений в северной и центральной части Казахстанского сектора Каспийского моря проводили в апреле–мае и августе–сентябре 2009 г. Совместно с сотрудниками НПЦ Рыбного хозяйства АО «КазАгроИнновация» (г. Алматы) на научно-исследовательском судне в 16 точках Северного (№ 5–20) и 4 точках (№ 1–4) Среднего Каспия были отобраны образцы воды и донных отложений. Пробы воды отбирали глубинным пробоотборником — батометром на глубине 1 м [5]. Пробы донных отложений отбирали от верхнего слоя на глубину 3 см, используя специализированный пробоотборник — драга Экмана [6].

Координаты точек отбора воды в Казахстанском секторе Каспийского моря представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

**Координаты точек отбора воды**

Точка отбора	Координаты точки отбора	Точка отбора	Координаты точки отбора	Точка отбора	Координаты точки отбора	Точка отбора	Координаты точки отбора
1	N 42°45'208 E 52°32'000	6	N 46°42'329 E 50°39'888	11	N 46°15'190 E 52°32'060	16	N 46°00'030 E 51°16'970
2	N 45°29'123 E 49°54'936	7	N 46°20'933 E 50°53'141	12	N 45°59'803 E 52°24'980	17	N 46°00'062 E 50°46'930
3	N 45°59'902 E 49°54'260	8	N 46°43'103 E 51°25'067	13	N 45°38'787 E 52°19'137	18	N 44°12'542 E 50°47'991
4	N 49°09'523 E 49°51'795	9	N 46°29'008 E 51°42'020	14	N 45°37'942 E 51°55'550	19	N 43°09'183 E 51°23'348
5	N 46°32'042 E 50°08'613	10	N 46°32'904 E 52°00'000	15	N 45°36'820 E 51°16'690	20	N 42°45'665 E 52°31'978

Определение концентрации токсичных элементов в пробах воды и донных отложений проводили методом атомной абсорбции с атомизацией в пламени, графитовой печи и методом «холодного пара» с применением ртуть-гидридной приставки FIAS 100 на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 300 фирмы Perkin Elmer, США. Подготовку проб проводили при температуре (90±5)°С, используя блок-дигестор «Hot Block» [7–9]. Для градуировки спектрофотометра использовали государственные стандартные образцы (ГСО) состава нормированных компонентов, созданные в Восточно-Казахстанском филиале РГП «Казахстанский институт метрологии» (г. Усть-Каменогорск) и внесенные в реестр ГСО Республики Казахстан.

#### *Результаты и обсуждение*

Основным критерием качества морских вод по гидрохимическим показателям являются значения предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ для вод рыбохозяйственных водоемов [10]. Наличие токсичных элементов в донных отложениях не регламентируется.

В таблицах 2 и 3 представлены результаты определения содержания тяжелых металлов в пробах воды и донных отложений, отобранных в северной и центральной части Казахстанского сектора Каспийского моря в период экспедиции в апреле–мае 2009 г.

Т а б л и ц а 2

## Результаты анализа проб воды (апрель–май 2009 г.)

Точка отбора	Содержание тяжелых металлов, мг/л							
	Cu	Zn	Cr	Fe	Cd	Pb	As	Hg
1	н/о	н/о	0,054	0,091	н/о	0,149	0,001	0,0005
2	н/о	0,012	0,053	0,060	н/о	0,190	0,002	0,0011
3	н/о	н/о	0,061	0,045	н/о	0,148	0,003	0,0032
4	н/о	0,005	0,076	0,418	н/о	0,186	0,002	0,0005
5	н/о	0,002	0,048	0,064	0,028	0,227	0,003	0,0005
6	н/о	0,023	0,076	0,099	н/о	0,177	0,002	0,0007
7	н/о	н/о	0,069	0,144	н/о	0,204	0,003	0,0003
8	н/о	0,002	0,051	0,136	0,059	0,160	0,003	0,0006
9	н/о	н/о	0,047	0,053	н/о	0,165	0,001	0,0007
10	н/о	н/о	0,054	0,066	н/о	0,208	0,002	0,0009
11	н/о	0,002	0,051	0,167	н/о	0,286	0,003	0,0009
12	н/о	н/о	0,042	0,082	н/о	0,264	0,003	0,0012
13	н/о	0,034	0,055	0,068	н/о	0,232	0,002	0,0018
14	н/о	н/о	0,038	0,108	н/о	0,226	0,005	0,0004
15	н/о	0,003	0,052	0,060	н/о	0,270	0,001	0,0011
16	н/о	н/о	0,053	0,280	н/о	0,260	0,003	0,0003
17	н/о	0,011	0,049	0,119	н/о	0,229	0,001	0,0003
18	н/о	н/о	0,046	0,018	н/о	0,244	0,001	0,0006
19	н/о	0,002	0,048	0,075	н/о	0,214	0,004	0,00003
20	н/о	0,007	0,057	0,045	н/о	0,131	0,003	0,0005
ПДК, мг/л	0,005	0,050	0,001	0,050	0,010	0,010	0,010	0,0001

Т а б л и ц а 3

## Результаты анализа проб донных отложений (апрель–май 2009 г.)

Точка отбора	Содержание тяжелых металлов, мг/кг							
	Cu	Zn	Cr	Fe	Cd	Pb	As	Hg
1	н/о	6,29	82,48	6408,31	0,74	18,86	10,13	0,40
2	н/о	4,24	81,10	2689,22	0,62	63,88	6,01	0,49
3	н/о	6,12	78,61	2173,45	1,73	9,18	5,23	0,38
4	н/о	1,71	83,83	1316,18	1,45	11,56	1,07	0,37
5	н/о	4,63	94,54	2683,34	1,74	14,91	9,84	0,58
6	н/о	4,67	87,77	2806,76	1,65	13,74	1,88	0,68
7	н/о	7,19	91,94	2829,51	0,80	22,09	12,77	0,67
8	н/о	5,02	90,68	2456,16	1,36	16,13	5,44	0,50
9	н/о	11,17	109,66	4449,57	1,71	20,16	7,45	0,52
10	н/о	4,80	89,57	2512,78	0,41	21,81	4,14	0,49
11	н/о	2,65	82,07	1856,57	н/о	18,05	4,34	0,49
12	н/о	5,45	84,67	2814,30	0,12	15,72	4,65	0,53
13	н/о	3,13	97,97	2446,26	н/о	17,96	8,21	0,58
14	н/о	12,36	116,51	5320,71	н/о	29,63	10,76	0,52
15	н/о	2,42	72,90	2437,46	0,64	16,82	7,44	0,59
16	н/о	2,94	81,61	2121,43	н/о	14,56	7,25	0,59
17	н/о	5,81	86,73	2998,43	н/о	17,43	3,65	0,76
18	н/о	13,99	106,25	3286,74	2,46	179,61	14,45	0,58
19	н/о	3,46	79,05	1346,96	0,99	19,02	6,95	0,38
20	н/о	5,52	119,24	1975,27	0,19	18,86	9,81	0,59

Как видно из таблиц, во всех исследованных пробах воды содержание хрома превышает уровень ПДК в 42–76 раз, железа — в 1,1–8,4 раза; свинца — в 1,5–2,9 раза, ртути — в 2,6–17,7 раза. Концентрации меди, цинка, кадмия и мышьяка установлены в интервалах значений, не превышающих уровень ПДК. В донных отложениях содержание цинка в 200–2500 раз выше, чем в пробах воды, хрома — в 1400–3000 раз; свинца — в 60–800 раз, железа — в 30000–70000 раз, ртути — в 740–2500 раз.

Практические аналитические данные экспедиции, проведенной с августа по сентябрь 2009 г., представлены в таблицах 4 и 5.

Т а б л и ц а 4

## Результаты анализа проб воды (август–сентябрь 2009 г.)

Точка отбора	Содержание тяжелых металлов, мг/л							
	Cu	Zn	Cr	Fe	Cd	Pb	As	Hg
1	0,044	0,423	н/о	0,021	н/о	0,093	н/о	0,0001
2	н/о	0,042	н/о	0,130	н/о	0,250	н/о	0,0002
3	0,045	0,193	н/о	0,022	н/о	0,242	н/о	0,0002
4	н/о	0,011	0,023	0,005	н/о	0,178	0,002	0,00002
5	н/о	0,018	0,006	0,086	н/о	0,168	0,0003	н/о
6	0,024	0,050	0,007	0,145	0,002	н/о	н/о	0,0002
7	н/о	0,016	0,011	0,299	0,002	0,006	0,003	0,0003
8	н/о	0,003	0,004	0,080	0,001	0,042	0,003	0,0002
9	н/о	0,009	0,003	0,529	0,001	0,059	0,001	0,0002
10	н/о	0,018	н/о	0,267	н/о	0,064	0,0006	0,0004
11	н/о	0,005	н/о	0,131	н/о	0,088	0,001	0,00002
12	н/о	0,013	0,001	0,455	н/о	0,020	0,002	0,0010
13	н/о	0,005	н/о	0,074	н/о	0,007	0,005	0,0004
14	0,008	0,031	н/о	0,053	н/о	0,044	0,001	0,0003
15	0,013	0,047	н/о	0,157	н/о	0,023	0,003	0,0002
16	н/о	0,047	н/о	0,118	н/о	0,111	н/о	0,0005
17	н/о	0,026	н/о	0,318	н/о	0,060	0,10	0,0019
18	н/о	0,035	н/о	0,251	н/о	0,046	0,002	0,0004
19	н/о	0,038	0,009	0,100	н/о	0,030	н/о	0,0008
20	н/о	0,023	0,024	0,157	н/о	0,012	0,003	0,0008
ПДК, мг/л	0,005	0,050	0,001	0,050	0,010	0,010	0,010	0,0001

Т а б л и ц а 5

## Результаты анализа проб донных отложений (август–сентябрь 2009 г.)

Точка отбора	Содержание тяжелых металлов, мг/кг							
	Cu	Zn	Cr	Fe	Cd	Pb	As	Hg
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	н/о	3,91	4,61	3106,75	н/о	3,35	2,50	0,35
2	н/о	5,75	6,19	3061,16	н/о	1,03	2,46	0,18
3	н/о	6,33	8,99	3926,03	0,50	н/о	2,95	0,14
4	н/о	8,45	9,11	3127,28	0,50	9,44	2,08	0,31
5	н/о	5,09	6,40	1602,63	н/о	н/о	0,83	0,23
6	н/о	4,12	11,97	1701,91	н/о	2,70	1,50	0,12
7	н/о	10,30	18,64	3544,77	0,16	6,22	0,94	0,54
8	1,70	3,05	35,10	5928,00	0,34	9,84	2,19	0,32
9	н/о	6,33	20,45	2019,14	н/о	4,31	1,52	0,25
10	н/о	10,28	23,27	3370,86	н/о	6,95	1,25	0,37
11	н/о	7,75	16,76	3210,97	н/о	3,95	3,33	0,19
12	н/о	2,12	23,19	3062,13	н/о	3,76	4,70	0,15
13	0,20	15,05	42,50	5248,45	н/о	5,90	2,06	0,30
14	1,18	0,79	н/о	2351,41	н/о	3,28	3,37	0,19
15	2,89	6,07	5,21	3166,95	н/о	1,01	4,24	0,24

1	2	3	4	5	6	7	8	9
16	3,53	6,61	4,41	2886,24	н/о	6,46	2,00	0,27
17	4,00	5,85	н/о	3078,18	н/о	6,56	3,34	0,17
18	2,89	6,07	5,21	3166,95	н/о	1,01	4,24	0,24
19	3,53	6,61	4,41	2886,24	н/о	6,46	2,00	0,27
20	4,00	5,85	н/о	3078,18	н/о	6,56	3,34	0,17

В ходе проведенных комплексных аналитических работ было установлено, что в большинстве исследованных проб воды наблюдается превышение уровня ПДК по содержанию хрома в 3–24 раза, свинца — в 1,2–25 раз, ртути — в 2–19 раз, железа — в 1,1–10,6 раза. Концентрация меди только в 4 точках превышает уровень ПДК в 1,6–8,8 раза. Содержание цинка, кадмия и мышьяка находится в концентрации ниже уровня ПДК.

Хотя предельно допустимое содержание токсичных элементов в донных отложениях не нормируется, из полученных данных следует, что их содержание в исследованных пробах колеблется в широких пределах: цинк — от 0,8 до 8,5 мг/кг; хром — от 4,4 до 42,5 мг/кг; железо — от 1700 до 5900 мг/кг; свинец — от 1 до 9,8 мг/кг, но их концентрация уменьшилась по сравнению с донными отложениями, отобранными весной. В донных отложениях содержание цинка в 160–600 раз выше, чем в пробах воды, хрома — в 490–1000 раз; свинца — в 20–50 раз, железа — в 18000–50000 раз, ртути — в 90–925 раз.

Таким образом, в результате обобщения полученных данных и сопоставления уровней загрязненности воды и донных отложений отмечается, что наиболее загрязнены токсичными элементами вода и донные отложения, отобранные в весенний период. Донные отложения из Казахстанского сектора Каспийского моря по содержанию токсичных элементов можно охарактеризовать как загрязненные.

Исследования проводились в рамках Республиканской научной программы НТП Ц О.0458 «Комплексное эколого-эпидемиологическое обследование биоценоза Каспийской акватории и разработка мер по его оздоровлению» на 2008–2010 гг.

#### References

1. *Amirgaliev N.A.* Due to the ecologically-toxicity assessment of Uralic-Caspian basin. Problems of conservation of Caspian's ecological system in the contexts of reclamation of oil-and-gas deposits // Theses of reports of the 1<sup>st</sup> International scientifically-practical conference. — Astrakhan: Publishing office CaspNIRH, 2005. — P. 13–16.
2. *Miseyko G.N., Bezmaternih D.M., Tushkova G.I.* Biological analysis of fresh water's quality / Ed. by G.N.Miseyko. — Barnaul: AltGU publishing, 2001. — 201 p.
3. Behavior of mercury and other heavy metals in ecological systems: Analytical review. — Novosibirsk: GPNTB, 1989. — P. 1–3.
4. *Aitzhanova D.A.* Considering of ecological factors under the condition of cluster's forming in the mineral-primary complexes of Kazakhstan // Ecologically-economical problems of Caspian shelf plate's reclamation: Source book of the International scientifically-practical conference. — Aktau, Almaty, 2006. — P. 90–95.
5. ST RK GOST R 51592–2003. Water. General requirements to sampling // KazInST. — Astana, 2003. — 58 p.
6. GOST 17.1.5.01–80. Nature protection. Hydrosphere. General requirements to the sampling of bottom silts of water bodies due to analysis for pollution.
7. SK/LI-LMN-01. Laboratory guidelines. Determination of heavy metals by the method of atomic absorption spectrometry (in graphite furnace). — Stepnogorsk, 2010. — 15 p.
8. SK/LI-LMN-02. Laboratory guidelines. Determination of high-density metals by the method of atomic absorption spectrometry. — Stepnogorsk, 2010. — 14 p.
9. SK/LI-LMN-03. Laboratory guidelines. Determination of the mercury by the method of atomic absorption spectrometry by means of mercury-hydride add-on unit FIAS 100. — Stepnogorsk, 2010. — 15 p.
10. *Kashintseva M.L., Stepanenko B.S., Anisimova S.N.* Generalized list of maximum permissible concentration (MPC) and tentative safe levels of exposure (TSEL) of harmful substances to water fishery waters. — M., 1990. — 47 p.