

ВЛИЯНИЕ Карабашского медеплавильного комбината на содержание металлов в рыбе Аргазинского водохранилища

Изучено содержание 10 тяжёлых металлов Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb в костной и мышечной тканях рыб (плотва, окунь и гибрида Рипус х Сиг) двух водохранилищ р. Миасс: Аргазинского, находящегося в зоне влияния Карабашского медеплавильного комбината, и Шершнёвского (контрольный водоём). Установлено, что за исключением меди содержание металлов статистически значимо выше в Аргазинском водохранилище. С использованием нелинейного анализа главных компонент выявлены наиболее общие закономерности содержания металлов в рыбе трёх видов.

Введение

Аргазинское водохранилище (АВ) – крупнейшее в Челябинской области, объем которого составляет 966,1 млн. м³. Оно было образовано в 1946 г. на р. Миасс (приток р. Тобол, бассейн р. Обь) в районе г. Карабаш для обеспечения работы Аргазинской ГЭС и снабжения водой Челябинского промышленного узла. Повышенное содержание соединений тяжелых металлов в поверхностных водах речных и озерных систем данного района связано с особенностями геологического строения и антропогенным загрязнением окружающей среды.

АВ расположено в Карабашской меднорудной зоне, где в породах и почвах присутствуют аномально высокие концентрации природных Cu, Zn, Pb, Fe и сопутствующих им металлов, в десятки и сотни раз превышающие ПДК [1, 2]. Однако основным источником микроэлементной нагрузки на водосборную площадь водохранилища является Карабашский медеплавильный комбинат (КМПК) (ЗАО «Карабашмедь»), загрязняющий окружающие объекты тяжелыми металлами и другими вредными веществами, содержащимися в газопылевых выбросах, производственных, рудничных и бытовых

Н.А. Давыдова*,
младший научный
сотрудник, Уральский
филиал ГНУ
Всероссийский
научно-исследова-
тельский институт
ветеринарной
санитарии, гигиены и
экологии Российской
академии сельско-
хозяйственных наук

Д.Ю. Нохрин,
кандидат
биологических наук,
старший научный
сотрудник,
Уральский филиал
ГНУ Всероссийский
научно-исследова-
тельский институт
ветеринарной
санитарии, гигиены и
экологии Российской
академии сельско-
хозяйственных наук

сточных водах [3]. В большей степени подвержена загрязнению стоками северо-западная часть акватории водоема: через притоки р. Миасс – реки Аткус и Сак-Элга, дренирующие хвостохранилища комбината. Р. Сак-Элга ежегодно переносит в р. Миасс и далее в АВ 426 т солей железа, 10,4 т солей меди, 23,6 т солей цинка, 5910 т сульфат-ионов. Среднегодовые концентрации ионов марганца превышают в этой части АВ ПДК в 20 раз, меди – в 11 раз, цинка – в 8 раз, железа – в 3 раза [1, 4].

В АВ достаточно полно изучен химический состав воды, донных отложений [5, 6], оценен вклад КМПК в загрязнение АВ и окрестностей металлами [3, 6, 7], а также его гидробиологические особенности [8-10]. Вместе с тем содержание металлов в гидробионтах водохранилища остаётся неизученным. Поскольку водохранилище активно используется в рыбохозяйственных целях [9, 11], была поставлена цель оценить уровни и особенности накопления металлов в основных промысловых видах рыб.

Материалы и методы исследования

Отбор проб биоматериала (40 экземпляров рыбы трех видов) проводился в июле – августе 2007 г. Пробоподготовка для атомно-абсорбционного определения металлов в костной и мышечной ткани проводилась методом сухой минерализации согласно [12], а анализ – на атомно-абсорбционном спектрофотометре «AAS-1» («Karl Zeiss», Германия).

В качестве условного контроля к АВ на содержание тяжелых металлов исследовались также ткани плотвы из Шершнёвского водохранилища (ШВ), расположенного в 150 км от Аргазинского ниже по течению

* Адрес для корреспонденции: natalja-davydova@rambler.ru

р. Миасс. ШВ является питьевым водоёмом г. Челябинск; оно не загрязнено сточными водами промышленных предприятий, хотя ввиду близости крупного промышленного центра и высокой рекреационной нагрузки не исключается возможность наличия специфических для данного водоема загрязнителей.

Сравнение средних концентраций металлов в рыбе проводилось с использованием непараметрических критериев Манна-Уитни (2 выборки) и Краскела-Уоллиса (3 выборки) в пакете KyPlot (v. 2.0 beta 15). Нулевая гипотеза отклонялась при $P \leq 0,05$, принималась – при $P > 0,10$. Для выявления наиболее общих закономерностей содержания металлов в тканях рыб АВ данные обрабатывались в ходе оптимального шкалирования по алгоритму CatPCA – нелинейного вари-

Ю.Г. Грибовский,
доктор ветеринарных наук, директор, Уральский филиал ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт ветеринарной санитарии, гигиены и экологии Российской академии сельскохозяйственных наук

анта метода главных компонент, реализованного в пакете SPSS for Windows (v. 15.0., SPSS Inc.). При этом концентрации металлов обрабатывались как количественные показатели с последующим ранжированием, а метки видовой и тканевой принадлежности пробы – как номинальные категории. Определение числа необходимых и достаточных для объяснения наблюдаемой изменчивости латентных переменных проводилось с помощью критерия Кэттелла, а для упрощения решения использовалось вращение «Вари-макс» [13].

Таблица 1

Сравнительная характеристика уровней содержания металлов в тканях рыбы Аргазинского и Шершнёвского (контроль) водохранилищ

Результаты и их обсуждение

Сравнение содержания металлов в плотве из двух водохранилищ показало, что в мышечной ткани рыб АВ содержится статистически значимо больше тяжелых металлов (табл. 1). Наиболее существенные различия отмечены по содержанию Fe, Ni и Mn: в мышечной ткани рыб АВ железа обна-

Показатели	Аргазинское			Сравнение трёх видов из одного водоёма	Шершнёвское	Сравнение плотвы из двух водоёмов
	Окунь (n=10)	P×C* (n=10)	Плотва (n=10)		Плотва (n=10)	
Размерные показатели тела, мм						
Длина	153,2±11,1	240,4±3,02	131,3±3,63	–	158,3±4,82	–
Высота	42,0±2,94	64,0±1,03	37,6±1,36	–	53,4±2,03	–
Мышечная ткань, мг/кг сух. в-ва						
Cr	<0,77	<1,00	<0,67	–	<1,03	–
Mn	1,42±0,287	0,67±0,082	1,00±0,127	H=8,30; P=0,016	0,39±0,041	U=3,00; P<0,001
Fe	3,07±0,505	3,17±1,00	21,0±7,34	H=9,46; P=0,009	2,30±0,251	U=3,00; P=0,004
Co	0,16±0,028	0,19±0,00	0,13±0,010	H=11,9; P=0,003	0,20±0,004	U=4,00; P<0,001
Ni	0,86±0,192	0,42±0,030	0,39±0,081	H=9,55; P=0,008	0,08±0,002	U=0,00; P<0,001
Cu	1,14±0,155	1,19±0,207	0,94±0,083	H=2,21; P=0,331	1,24±0,275	U=45,5; P=0,739
Zn	3,35±0,353	3,00±0,538	6,13±0,485	H=14,9; P<0,001	4,06±0,428	U=15,0; P=0,007
Sr	<1,80	<2,34	<1,58	–	<2,40	–
Cd	<0,21	<0,27	<0,19	–	<0,28	–
Pb	1,53±0,559	0,41±0,049	0,83±0,081	H=10,2; P=0,006	1,30±0,100	U=12,0; P=0,003
Костная ткань, мг/кг сух. в-ва						
Cr	1,52±0,282	1,42±0,116	1,79±0,252	H=1,58; P=0,453	2,99±0,439	U=21,0; P=0,029
Mn	14,2±2,83	8,42±0,855	4,87±0,670	H=7,95; P=0,019	5,06±0,648	U=46,0; P=0,796
Fe	3,82±1,051	2,39±0,274	5,96±1,019	H=8,02; P=0,018	3,16±0,627	U=20,0; P=0,023
Co	1,13±0,238	0,25±0,015	0,72±0,093	H=16,5; P<0,001	0,52±0,064	U=28,5; P=0,105
Ni	1,69±0,248	0,58±0,067	0,89±0,101	H=14,5; P<0,001	0,67±0,194	U=26,0; P=0,075
Cu	0,94±0,160	1,26±0,114	1,19±0,171	H=2,37; P=0,306	1,05±0,197	U=41,0; P=0,529
Zn	6,86±0,877	7,14±0,685	19,2±2,38	H=14,1; P<0,001	12,2±1,25	U=20,0; P=0,023
Sr	18,5±1,65	23,2±1,07	14,4±2,42	H=8,55; P=0,014	58,9±5,73	U=0,00; P<0,001
Cd	2,47±0,456	1,84±0,261	1,83±0,312	H=0,94; P=0,625	1,09±0,096	U=25,0; P=0,063
Pb	2,54±0,526	2,43±0,314	2,32±0,236	H=0,15; P=0,926	3,61±0,503	U=25,0; P=0,063

Примечание: жирным шрифтом выделены статистически значимые различия (P<0,05).

ружено больше в 9,13 раз, никеля – в 4,88 раз, марганца – в 2,5 раза. В костной ткани плотвы АВ также обнаружены статистически значимые превышения содержания Fe и Zn по сравнению с рыбами из контрольного водоёма. Опираясь на результаты собственных исследований [5] и литературные данные [3, 6, 7] можно утверждать, что повышенная концентрация Fe и Zn в рыбе АВ связана с техногенными выбросами ЗАО «Карабашмедь».

Интересно отметить, что по содержанию меди – основного поллютанта КМПК – в плотве обоих водохранилищ статистически значимых различий обнаружено не было. Возможно, это объясняется жестким барьерным механизмом поступления данного элемента в мышечную ткань и/или активным связыванием его избыточного количества металлотиионеинами печени, т.к. соединения меди для пресноводных рыб являются одними из наиболее токсичных соединений [14]. Повышенная концентрация в костной ткани плотвы ШВ Cr и Sr требует дальнейших исследований.

Для выявления наиболее общих закономерностей содержания металлов в рыбе АВ данные были обработаны в ходе нелинейного анализа главных компонент. Предварительная оценка с использованием критерия Кэттелла показала необходимость и достаточность рассмотрения первых трёх компо-

Таблица 2

Факторные нагрузки на главные компоненты, выделенные в ходе оптимального шкалирования данных по содержанию металлов в рыбе Аргазинского водохранилища

Показатели	Главные компоненты		
	1	2	3
Виды	0,026	-0,895	0,202
Ткани	0,945	-0,001	-0,111
Металлы:			
Cr	0,871	0,132	0,226
Mn	0,931	0,019	0,146
Fe	0,020	0,831	0,285
Co	0,846	0,144	0,159
Ni	0,632	0,160	0,352
Cu	0,134	-0,035	0,922
Zn	0,663	0,593	-0,064
Sr	0,854	-0,247	-0,114
Cd	0,867	0,069	0,303
Pb	0,816	0,171	0,303
Доля объясняемой дисперсии, %	52,0	16,7	11,7

Примечание. Выделены нагрузки более 0,3.

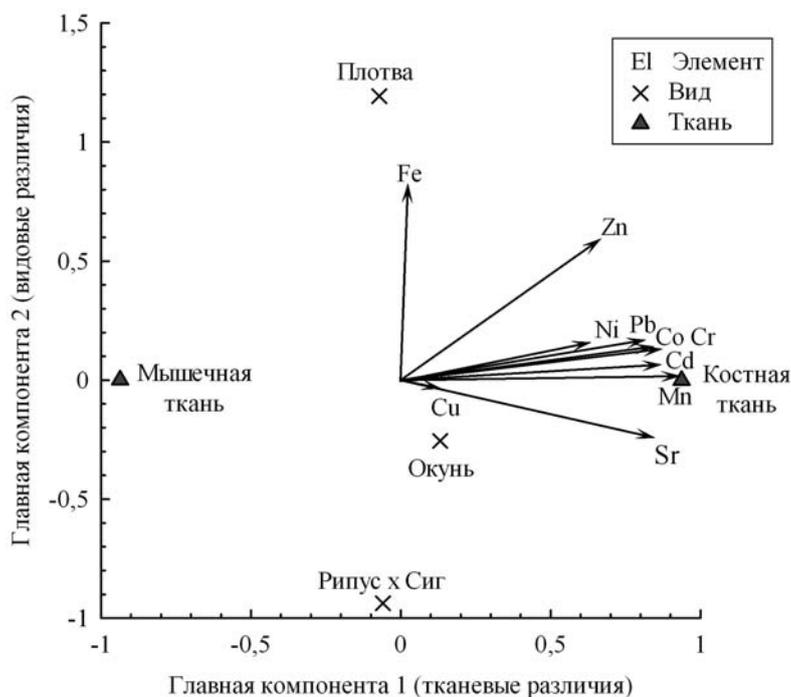


Рис. 1. Виды рыб, ткани и металлы в пространстве двух первых компонент, выделенных в ходе оптимального шкалирования.

нент, объясняющих в сумме 80,4 % общей дисперсии в данных. Результаты анализа представлены в табл. 2 и на рис. 1.

В первую компоненту, объясняющую половину (52,0 %) общей изменчивости всех показателей, вошли различия в уровнях содержания металлов, связанные с тканевой спецификой. Концентрация 8 из 10 металлов была существенно выше в костной ткани, в то время как для Fe и Cu и в костной, и в мышечной ткани регистрировались близкие уровни накопления. Во вторую компоненту, объясняющую 16,7 % общей изменчивости, вошли элементы, по которым наблюдались максимальные межвидовые различия. Они были обусловлены, главным образом, различиями между плотвой и гибридом Рипус × Сиг по содержанию Fe и Zn. С одной стороны, данные металлы относятся к эссенциальным микроэлементам, и отмеченные различия могут отражать естественные видовые особенности. С другой стороны, как было отмечено выше, именно Fe и Zn являются поллютантами КМПК, а потому видовые различия скорее обусловлены разной экологией рассматриваемых видов. Ещё более интересной оказалась третья компонента (11,7 % дисперсии), которую обусловила не связанная с видовой и тканевой спецификой изменчивость по Cu, Ni, Pb и Cd. Ранее нами было показано, что микроэлементная нагрузка на АВ формируется из трёх источников: деятельности КМПК (Fe, Cu, Pb), естественного выветривания древних гипербазитовых массивов (Ni, Co, Cu) и рекреаци-

онного автотранспортного загрязнения (Cd, Zn, Pb) [15]. Таким образом, именно данная компонента вобрала в себя случайную изменчивость, обусловленную накоплением наиболее выраженных для АВ элементов-ксенобиотиков, в первую очередь, меди.

Таким образом, влияние КМПК проявляется в повышении содержания в тканях рыб, в особенности у плотвы, Fe и Zn (возможно Mn). При этом Zn, как химически близкий к кальцию элемент, активно депонируется в костной ткани. Медь не накапливается в организме рыб и проявляет себя только высокой индивидуальной изменчивостью. Не связанной с деятельностью КМПК особенностью микроэлементного состава рыбы АВ является более высокая концентрация Ni, имеющего в этом водоёме естественное происхождение.

Согласно СанПиН 2.3.2. 1078-01 в рыбе и рыбопродуктах нормируется содержание 4 металлов: свинца, кадмия, мышьяка и ртути. Допустимые уровни для Pb – не более 1 мг/кг, Cd – не более 0,2 мг/кг. Для всех изученных видов рыб в обоих водоёмах концентрация в мышечной ткани кадмия была ниже предела обнаружения и близка к 0,2 мг/кг. Для пересчета этих значений на сырую массу необходимо полученные граничные значения разделить на следующие коэффициенты пересчета: для плотвы ШВ – на 4,82, а в АВ для плотвы – на 4,21, окуня – 5,86, гибрида Рипус × Сиг – 4,24. В случае свинца обнаруженные концентрации были близки к нормативу, их уменьшение в результате пересчета дает значения в 4-5 раз меньше допустимого уровня. Таким образом, по содержанию свинца и кадмия рыба как контрольного водоёма, так и находящегося в зоне действия КМПК соответствовала санитарно-гигиеническим нормативам.

Заключение

В тканях рыб (плотва, окунь, гибрид Рипус × Сиг) АВ, находящегося в зоне влияния КМПК (ЗАО «Карабашмедь») обнаружены повышенные уровни содержания Fe и Zn. С применением многомерной техники оптимального шкалирования выделены 3 источника микроэлементной изменчивости: 1) тканевая специфика, 2) видовая специфика, 3) загрязнение вероятными ксенобиотиками: Cu (медеплавильный комбинат), Ni и Co (естественная геохимическая особенность), Cd и Pb (рекреационная автотранспортная нагрузка). По содержанию свинца и кадмия рыба соответствовала санитарно-гигиеническим нормативам.

Литература

1. Комплексный доклад о состоянии окружающей среды Челябинской области в 2005 году / Под ред. Г.Н. Подтесова. Челябинск: Челяб. дом печати. 2006. 223 с.
2. Грибовский Г.П. Биогеохимические провинции Урала и проблемы техногенеза / Г.П. Грибовский, Ю.Г. Грибовский, Н.А. Плохих // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы. М.: Наука, 2003. С. 174-187.
3. Удачин В.Н. Состояние окружающей среды в Карабаше / В.Н. Удачин, Б. Вильямсон // Охрана природы Южного Урала: Областной экологический альманах. Челябинск: Челяб. дом печати, 2005. С. 30-31.
4. Комплексный доклад о состоянии окружающей природной среды Челябинской области в 2007 году / Под ред. Г.Н. Подтесова. Миасс: Ильменский гос. заповедник, 2008. 145 с.
5. Давыдова Н.А. Оценка экологического и ветеринарно-санитарного состояния Аргазинского водохранилища в 2007 г. / Н.А. Давыдова, Д.Ю. Нохрин, Ю.Г. Грибовский, А.Н. Торчицкий, Г.И. Хасанова // Сб. докл. и сообщ. обл. научно-практ. конф. «Охрана водных объектов Челябинской области. Современные технологии водопользования». Челябинск: Минист-во по радиац. и экол. безопасности Челяб. обл., 2008. С. 108-112.
6. Денисов С.Е. Экологическая-экономическая оценка мероприятий по снижению влияния загрязнённого стока на качество воды Аргазинского водохранилища / С.Е. Денисов, Э.Г. Полякова // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2007, № 4. С. 74-82.



7. Рогозин А.Г. О причинах высокого содержания меди и цинка в водах некоторых озер Южного Урала / А.Г. Рогозин, С.В. Гаврилкина // Водные ресурсы. 2008. Т. 35, № 6. С. 730-736.
8. Сухарев Ю.И. Исследование трофического состояния системы водохранилищ / Ю.И. Сухарев, Н.И. Ходоровская, С.Г. Ницкая, О.М. Викулова, Ю.В. Дубницкая // Изв. Челяб. науч. центра. 2002. Вып. 4. С. 99-103.
9. Магазов О.А. Биология и промышленное значение плотвы *Rutilus rutilus* (Linnaeus, 1758) Аргазинского водохранилища / О.А.Магазов, К.А. Дубчак // Вестник ЧелГУ. Сер. Экология. Природопользование. 2008. Вып. 3, № 17. С. 97-104.
10. Рогозин А.Г. Коловратки Аргазинского водохранилища (Южный Урал). 1. Семейства Asplanchnidae, Brachionidae, Gastropodidae, Synchaetidae // Изв. Челяб. науч. центра. 2008. Вып. 1. С. 70-75.
11. Краснов В.Б. Опыт рыбохозяйственного использования Аргазинского водохранилища // Матер. научно-практ. конф. «Рыбные ресурсы Камско-Уральского региона и их рациональное использование». Пермь: Изд-во Перм. гос. ун-та, 2008. С. 15-20.
- Ключевые слова:** металлургия, тяжёлые металлы, загрязнение, рыба
12. Методические указания по атомно-абсорбционным методам определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье. М.: Гос. ком. санэпид. надзора РФ, 1992. 27 с.
13. Ким Дж.-О. Факторный, дискриминантный и кластерный анализ / Дж.-О. Ким, Ч.У. Мьюллер, У.Р. Клекка. М.: Финансы и статистика, 1989. 215 с.
14. Заботкина Е.А. Влияние тяжелых металлов на иммунофизиологический статус рыб / Е.А. Заботкина, Е.А. Лапирова // Успехи современной биологии. 2003. Т. 23, № 4, С. 401-408.
15. Нохрин Д.Ю. Содержание и парагенетические ассоциации металлов в донных отложениях водохранилищ Челябинской области / Д.Ю. Нохрин, Ю.Г. Грибовский, Н.А. Давыдова, Г.И.Хасанова // Сб. докл. и сообщ. обл. научно-практ. конф. «Охрана водных объектов Челябинской области. Современные технологии водопользования». Челябинск: Минист-во по радиац. и экол. безопасности Челяб. обл., 2008. С. 147-152.

N.A. Davydova, D. Yu. Nokhrin, Yu.G. Gribovskiy

INFLUENCE OF KARABASHSKIY COPPER MANUFACTURING PLANT ON METAL CONTENT IN FISH OF ARGAZINSKOE RESERVOIR

Content of 10 heavy metals (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb) in bone and muscle tissues of fish (roach, perch, hybrid) in two reservoirs of the river Miass was studied. The reservoirs were the Argazinskoe reservoir associated with Karabashskiy copper plant and the Shershnevskoe reservoir (control water body). It was found that the metal contents (except for copper) are statistically significantly higher in the Argazinskoe reservoir. Principal component nonlinear analysis elucidated the most general principles of metal contents in fish of the three species.

Key words: metallurgy, heavy metals, pollution, fish.