

На правах рукописи

ПОНОМАРЕНКО Анна Михайловна

**ЭКОЛОГО-РЫБОХОЗЯЙСТВЕННЫЕ АСПЕКТЫ РТУТНОГО
ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДОХРАНИЛИЩ**

**Специальность:
03.00.16 - Экология**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук**

КАЗАНЬ – 2006

Работа выполнена в лаборатории экологической токсикологии Федерального Государственного Научного Учреждения «Государственный научно - исследовательский институт озерного и речного рыбного хозяйства», г. Санкт – Петербург и в лаборатории экологического контроля Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина» (РОСС RU.0001/510958).


- Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Латыпова Венера Зиннатовна
- Официальные оппоненты: доктор биологических наук, профессор
Яковлев Валерий Анатольевич
- кандидат биологических наук, профессор
Попов Анатолий Андреевич
- Ведущее учреждение: Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ульяновский государственный педагогический
университет им. И.Н.Ульянова

Защита диссертации состоится "___" _____ 2006 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного Совета при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, совет Д 212.081.19, отдел аспирантуры.

Автореферат разослан "___" _____ 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
доктор химических наук, профессор  Г.А. Евтюгин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Загрязнение природной среды представляет серьезную опасность для биосферы. Антропогенное воздействие приводит к поступлению в водоем огромного количества токсических веществ. Известная острота экологической ситуации (Милетенко, Каленский, 2002) в первую очередь затрагивает интересы рыбного хозяйства, поскольку водоемы являются не только местом обитания промысловой ихтиофауны и других объектов промысла, но и коллекторами большинства стоков и практически всех загрязняющих биосферу веществ различного состава и происхождения.

К настоящему времени негативному воздействию токсических веществ подвержено около 90% малых и крупных озер различных континентов, включая Америку, Азию, Европу.

Одной из распространенных групп высокотоксичных и долго сохраняющихся веществ в водоемах являются тяжелые металлы (Леонова, 2004). "Поставщиками" тяжелых металлов могут быть антропогенные, так и природные источники. Для тяжелых металлов в принципе не существует механизмов самоочищения - они лишь перераспределяются из одного резервуара в другой, взаимодействуя с различными категориями живых организмов, и повсюду оставляя видимые и невидимые нежелательные последствия этого взаимодействия (Мур, Рамамурти, 1987; Никаноров, Жулидов, 1991).

Тяжелые металлы представляют серьезную опасность, так как в сравнительно малых дозах оказывают токсическое воздействие на водные организмы, накапливаясь в воде, донных отложениях, биоте и приводят к снижению продуктивности водных экосистем и представляют потенциальную опасность для человека. В связи с этим, актуальность решения проблемы загрязнения металлами природных вод не вызывает сомнений.

Среди тяжелых металлов ртуть принадлежит к числу приоритетных загрязняющих веществ природных вод суши. Обладая выраженным канцерогенным действием, ртуть имеет высокий уровень кумуляции в связи с чем возникает реальная угроза неблагоприятного воздействия на биоценозы даже при низких уровнях загрязнения (Лукьяненко, 1979; Сухачев и др., 1989).

В настоящее время существует необходимость в объективной информации о состоянии окружающей среды и экологических последствиях деятельности человека, что стимулирует активное развитие отраслевых мониторинговых исследований, в том числе ихтиотоксикологического мониторинга водных экосистем, понимаемого как всесторонний контроль состояния гидробионтов. Высокая устойчивость соединений ртути и отсутствие эффективных механизмов их выведения приводит к тому, что даже незначительное содержание ртути в среде создает угрозу отравления животных с большой продолжительностью жизни за счет кумулятивного эффекта.

Рыбы, как известно, являются высшими, часто конечными звеньями трофических цепей в водных экосистемах, поэтому именно в рыбах следует ожидать максимального накопления токсикантов. Сведения о содержании и распределении тяжелых металлов в организме рыб необходимы для решения

ряда практических и научных задач, к важнейшим из которых можно отнести контроль качества рыбной продукции и мониторинг биологического и химического состояния окружающей среды.

Цель - оценка уровня ртутного загрязнения рыб Волжских водохранилищ и среды их обитания, выявление закономерностей распределения ртути по тканям и органам рыб, разработка сорбционных методов мониторинга ртутного загрязнения воды и очистки мышечной ткани рыб.

Задачи исследования:

1. Определить содержание ртути в рыбах Куйбышевского, Саратовского и Волгоградского водохранилищ и среде их обитания (вода, донные отложения, ткани и органы отдельных видов рыб).

2. Изучить закономерности распределения ртути в органах и тканях рыб на примере годовиков карпа (*Cyprinus carpio Linnaeus*) в зависимости от уровня ртутной нагрузки и длительности воздействия в лабораторном эксперименте.

3. Обосновать выбор высокоэффективного сорбента для концентрирования ионов ртути из водных растворов.

4. Разработать метод для научно-практического использования в системе непрерывного контроля ртутного загрязнения водных экосистем.

5. Определить возможность эффективного извлечения ртути из мышечной ткани рыб с использованием экологически безопасного искусственного сорбента и разработать эффективный способ очистки рыбного сырья, загрязненного ртутью.

Данная работа выполнена в лаборатории экологической токсикологии ФГНУ «ГосНИОРХ» в рамках госбюджетной темы "Ихтиотоксикологический контроль основных рыбохозяйственных водоемов Европейской части России (озера, реки, водохранилища, водоемы-охладители", № ГР 02.20.0000950, код ГАСНТИ 87.43.21 и хоздоговорных НИР (1991-2004гг.).

Научная новизна. На основе экспериментальных данных о содержании ртути в рыбах Волжских водохранилищ и среде их обитания в периоды 1991-1993 и 2003 гг. выявлена тенденция к снижению уровня ртутного загрязнения во времени. Показано, что встречаемость превышения нормативного содержания ртути в органах рыб и ртутного загрязнения донных отложений невысока и повышается вниз по течению.

На основе данных о превышении содержания этилмеркурхлорида (действующего вещества пестицида граназан) в органах рыб Куйбышевского водохранилища по сравнению с количеством метилированной ртути (метилмеркурхлорида) выявлен преимущественно антропогенный характер ртутного загрязнения. Показано, что органические формы ртути накапливаются в липоидной фракции тканей (печень).

Впервые в условиях лабораторного моделирования распределения ртути в органах рыб на примере годовиков карпа (*C. carpio L.*) показано, что независимо от уровня ртутной нагрузки снижение содержания ртути происходит в следующем ряду: жабры > печень > мышцы > костная ткань. Показано, что накопление ртути в органах (жабры, печень) рыб происходит по изотерме сорбции Ленгмюра. Показано, что после достижения предела «насыщения» ртутью печени (и снижения ее способности к детоксикации)

наблюдается резкое увеличение содержания ртути в мышцах и костной ткани (по экспоненте).

Впервые разработан способ и устройство экологического мониторинга ртутного загрязнения воды с использованием сорбционных материалов (патент № 2092834 "Способ экологического мониторинга металлов в водоемах" от 10.10.1997г.).

Впервые разработан новый сорбционный метод очистки рыбного сырья (патент № 2137379 "Способ удаления тяжелых металлов из животного сырья" от 20.09.1999г.).

Практическая значимость. Полученные в работе данные могут быть использованы при проведении мониторинговых исследований в зоне воздействия сточных вод для оценки уровня ртутного загрязнения воды, а также для оценки эффективности очистки сточных вод.

Предложенный метод контроля за источниками ртутного загрязнения применим при проведении экологических экспертиз в природоохранной и рыбохозяйственной практике.

Разработанный эффективный неразрушающий способ очистки рыбного сырья может быть использован при получении нормативно чистого сырья для обеспечения охраны здоровья населения.

Отдельные разделы диссертационной работы используются в учебном процессе Казанского государственного университета.

На защиту выносятся следующие положения:

- Данные о динамике содержания ртути в воде, донных отложениях, тканях и органах леща (*Abramis brama L.*) и судака (*Stizostedion lucioperca L.*) в Куйбышевском, Саратовском и Волгоградском водохранилищах.

- Выявленные закономерности распределения ртути в органах и тканях годовиков карпа (*Cyprinus carpio L.*) в зависимости от уровня ртутной нагрузки и длительности воздействия в условиях лабораторного моделирования.

- Метод непрерывного контроля ртутного загрязнения водных экосистем и контроля качества рыбного сырья.

- Новый способ очистки мышечной ткани рыб, загрязненной ртутью.

Личный вклад автора. Отбор, подготовка и анализ проб воды, донных отложений и биотических компонентов, выполнение экспериментов, статистическая обработка полученных результатов, их обобщение и формулирование выводов на их основе проведены лично автором. Соавтором работы являются научный руководитель, заведующий кафедрой прикладной экологии КГУ, д.х.н., профессор В.З. Латыпова, ведущий научный сотрудник ФГНУ «ГосНИОРХ», д.т.н. М.А.Перевозников, сотрудники Татарского отделения ФГНУ «ГосНИОРХ» (Р.Г. Таиров, Л.К. Говоркова), принявшие участие в экспедиционных выездах, обсуждении результатов, которым автор приносит свою благодарность. Научным консультантом по биологическим аспектам являлась к.б.н., доц. Степанова Н. Ю. Ряд анализов был проведен на кафедре неорганической химии ЛТИ им. Ленсовета, руководству которой автор так же приносит благодарность.

Публикации. Основные результаты работы изложены в 20 работах, в т.ч. 8 статьях, в 2 патентах на изобретение, в 8 материалах и тезисах докладов на конференциях разных уровней и 2 нормативно-методических разработках РФ.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на Второй Всесоюзной конференции по рыбохозяйственной токсикологии (С.-Петербург, 1991), научной конференции посвященной 50-летию деятельности Новгородской лаборатории ГосНИОРХ (В.Новгород, 1998), Международной научно-технической конференции (Калининград, 1999), научно-технической конференции «Ртуть. Комплексная система безопасности» (С.-Петербург, 1999), Международных конференциях «Акватерра» (С.-Пб, 1999, 2000, 2002), на Международной конференции, посв. 70-летию образования Калининградского Университета (Калининград, 2000), на Международной научной конференции «Биотехнология на рубеже двух тысячелетий» (Саранск, 2001), Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты функционирования водных экосистем (Саратов, 2001), Всероссийской научно-практической конференции «Биоразнообразие и биоресурсы Среднего Поволжья и сопредельных территорий» (Казань, 2002), на заседании Ученого Совета ФГНУ «ГосНИОРХ» (С.-Петербург, 2004)

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 116 страницах машинописного текста, включает 19 рисунков, 28 таблиц. Состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных библиографических источников, включающего 209 ссылок на отечественные и зарубежные работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** сформулированы актуальность и цель диссертационной работы, поставлены задачи исследования, изложены положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДОЕМОВ РТУТЬЮ (Обзор литературы)

Обзор литературы посвящен анализу качества водной среды в современных условиях, ее загрязнению ртутьсодержащими соединениями и путями поступления. Описаны пути поступления, воздействие на организм и последствия ртутного загрязнения на рыб. Рассматриваются вопросы очистки сточных вод от ртути, ее концентрирование различным сорбентами. Дан анализ различных методов удаления ртути из рыбного сырья.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Объект исследования

В данной главе приведены характеристики Куйбышевского, Саратовского и Волгоградского водохранилищ как объектов исследования. Обоснованы пункты отбора проб воды, донных отложений и рыбы.

2.2 Материалы и методы

Отбор проб воды, донных отложений и биологических образцов проводили с использованием пробоотборника Молчанова и дночерпателя Петерсона на

установленных пунктах водохранилищ, в весеннее-летний и осенний периоды 1991-1993 и 2003 гг. Всего отобрано и проанализировано около 2000 проб биотических (рыба) и абиотических (вода, донные отложения) компонентов водохранилищ, а также систем вода-рыба в лабораторном эксперименте. Исследованы рыбы: лещ (бентофаг) и судак (хищник), вносящие наибольший вклад в общий промысел.

В работе использовали стандартные методики гидрохимического анализа, пробоподготовки и определения ртути в пробах воды, донных отложений, образцах рыб, а также аттестованные растворы стандартных образцов (ГСО). Определение содержания общей и органической ртути в органах и тканях рыб и общей в воде и донных отложениях проводили методом атомной абсорбции.

Статистическую обработку результатов проводили с использованием компьютерного пакета программы Statistica 6.0.

ГЛАВА 3 ОЦЕНКА УРОВНЯ РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ РЫБ НЕКОТОРЫХ ВОДОХРАНИЛИЩ ВОЛЖСКОГО КАСКАДА И СРЕДЫ ИХ ОБИТАНИЯ

3.1 Куйбышевское водохранилище

3.1.1 Среда обитания. Содержание общих форм ртути в воде Куйбышевского водохранилища варьировалось в диапазоне от 0,01 до 0,07 мкг/л, что соответствует среднему содержанию ртути в речных системах мира.

Донные отложения водоема характеризовались повсеместным наличием общей ртути. Данные табл. 1 свидетельствуют о повышении содержания ртути в донных отложениях, отобранных в 1991-1993 гг. в русле р. Волги, вниз по течению. Минимальное содержание металла (0,01 мг/кг) обнаружено в донных отложениях у Лаишево, а максимальное в районе г. Тетюши (0,20 мг/кг).

Полученный результат может быть объяснен как с точки зрения изменения состава донных отложений, так и процессов, ответственных за пространственный перенос веществ и их физическое смешивание (конвекция, молекулярная и турбулентная диффузия, седиментация, взмучивание и пр.). За последний период наблюдений отмечено повсеместное снижение уровня ртутного загрязнения донных отложений, что согласуется с литературными данными (Андреев и др., 2001; Степанова и др., 2003).

Таблица 1 Среднее содержание общей ртути в донных отложениях ($C_{до}$) Куйбышевского водохранилища в разные периоды времени

| Место отбора проб | $C_{до}$, мг/кг | |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 1991-1993 гг. | 2003 г. |
| Свияжский залив | 0,06 - 0,12 ($n^*=9$) | 0,03 - 0,06 ($n = 9$) |
| Устье р.Кама | 0,08 - 0,12 ($n=7$) | 0,06 - 0,08 ($n = 7$) |
| г. Тетюши | 0,16 - 0,20 ($n=5$) | 0,06 - 0,12 ($n = 5$) |
| Черемшанский залив | 0,03 - 0,10 ($n=3$) | 0,03 - 0,05 ($n = 3$) |
| Лаишево | 0,01 - 0,06 ($n=6$) | 0,01 - 0,03 ($n = 6$) |
| Набережные Челны | 0,02 - 0,06 ($n=3$) | 0,01- 0,04 ($n = 3$) |

Примечание. n^* – число исследованных проб донных отложений

Однако, тенденция повышения уровня загрязнения донных отложений ртутью от станций, расположенных в верховье водохранилища, к станциям, расположенным ниже, осталась неизменной. Аналогичная картина повышения уровня загрязнения донных отложений ртутью от верховьев к низовьям сохраняется и для Камской части Куйбышевского водохранилища.

Практически повсеместное распространение ртути в акватории Куйбышевского водохранилища связано с поступлением загрязненных вод, сбрасываемых крупными промышленными и аграрными предприятиями, неорганизованным (поверхностному стоку и из атмосферы) выбросам, которые являются неконтролируемыми. Металл обнаружен как вблизи промышленных предприятий, так и вдали от них.

3.1.2 Органы и ткани рыб. В качестве объектов наблюдения нами были выбраны: из числа бентофагов - лещ, из числа хищников – судак. Для этих видов данные о степени накопления ртути наиболее информативные, т.к. лещ является доминирующим видом промысловых рыб в Куйбышевском водохранилище и характеризуется, наряду с судаком, относительно стабильными уловами.

Обитание рыб в неблагоприятных условиях внешней среды может сопровождаться появлением у них серьезных физиологических, морфологических и функциональных нарушений и иметь негативные последствия для их воспроизводства и рыбохозяйственного использования.

Содержание ртути в органах рыб (судак, лещ) в 1991-1993 гг. многократно превышало ее количество в воде. В мышцах и печени судака и леща, исследованных в р. Каме (район г. Набережные Челны), как видно из табл. 2, наблюдалось заметное повышение содержания ртути в осенний период по сравнению с весенне-летним, а в районе г. Камское Устье сезонное изменение содержания металла незначительно.

Таблица 2 Сезонное содержание общей ртути (мг/кг сырой массы) в тканях и органах рыб р. Камы в 1991-1993 гг.

| Сезон | Вид рыб | Мышцы | Печень |
|---------------------|---------|----------------------------------|----------------------|
| г. Набережные Челны | | | |
| Май-июнь | Судак | 0,117 - 0,125(n [*])=5 | 0,081 - 0,102 (n=5) |
| | Лещ | 0,093 - 0,103 (n=5) | 0,063 - 0,086 (n=5) |
| Сентябрь | Судак | 0,275 - 0,323 (n=4) | 0,220 - 0,274(n=4) |
| | Лещ | 0,200 - 0,229 (n=12) | 0,088 - 0,115 (n=12) |
| г. Камское Устье | | | |
| Май-июнь | Судак | 0,120 - 0,184(n=5) | 0,064 - 0,092(n=5) |
| | Лещ | 0,071- 0,115(n=5) | 0,065 - 0,082 (n=5) |
| Сентябрь | Судак | 0,149 - 0,176(n=4) | 0,084 - 0,130(n=4) |
| | Лещ | 0,113 - 0,124(n=8) | 0,073 - 0,094(n=8) |

Примечание. ^{*}) n – число анализируемых проб тканей и органов рыб

Важным элементом в комплексной оценке состояния экосистемы является накопление в гидробионтах стойких (персистентных) органических соединений

ртути. К их числу относятся алкилмеркурхлориды (метил- и этилмеркурхлорид). Содержание этилмеркурхлорида является индикатором загрязнения воды поверхностным стоком, а наличие метилмеркурхлорида – показатель эффективности процесса метилирования ртути, повышающего токсичность ртути для гидробионтов.

Результаты определения содержания этилмеркурхлорида и метилмеркурхлорида в органах рыб представлены в табл. 3.

Таблица 3 Среднее содержание (мкг/кг сырой массы) этилмеркурхлорида (1) и метилмеркурхлорида (2) в органах рыб Куйбышевского водохранилища в 1991-1993 гг. и 2003 г.

| Года | Вид рыб, (возраст) | Кол-во проб (n) | Мышцы | | Печень | |
|------|-----------------------|--------------------|-------|-----|--------|------|
| | | | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 1991 | Лещ (6+,9+) | 15 | 20,8 | 3,6 | 35,2 | 8,42 |
| | Судак (4+,6+) | 15 | 5,9 | 1,3 | 7,8 | 2,1 |
| 1992 | Лещ (5+,9+) | 25 | 1,5 | н/о | 2,0 | н/о |
| | Судак (4+,7+) | 12 | 3,4 | н/о | н/о | н/о |
| 1993 | Лещ (5+,8+) | 18 | 8,4 | н/о | 11,6 | н/о |
| | Судак (5+,6+) | 14 | 4,0 | н/о | 4,2 | н/о |
| 2003 | Лещ (6+,9+) | 17 | 6,5 | 2,1 | 10,3 | 1,8 |
| | Судак (4+,6+) | 15 | 3,2 | 1,1 | 3,9 | н/о |

В связи с высокой степенью липофильности ртутьорганических соединений, по сравнению с ртутью представленной в ионной форме, отмечено их более высокий уровень содержания в липоидной фракции тканей. Способность органических соединений металла связываться с белками благоприятствует их проникновению в клетку.

В процессе миграции ртути происходит трансформация ее форм: в среднем на 25% увеличивается содержание органических форм ртути (по сравнению с неорганической формой) в мышечной ткани и на 80% - в печени. Из полученных результатов следует отметить превышение содержания этилмеркурхлорида в органах рыб по сравнению с количеством метилированной формы ртути.

Данные, полученные в 2003 г., показали (табл. 3), что среднее содержание органических форм ртути в тканях и органах рыб, отобранных в Куйбышевском водохранилище, несколько снизилось по сравнению с ранее изученным периодом 1991-1993гг.

На отдельных участках акватории водохранилища загрязненность рыб ртутью в 1991-1993 гг. была заметно выше по сравнению с содержанием ртути в рыбах, отобранных в р. Каме (район г. Набережные Челны) (табл. 4).

Так, в районе г. Тетюши и в Черемшанском заливе отмечены единичные случаи превышения концентрации ртути в мышцах леща и судака – 0,945 и 0,740 мг/кг и в печени 0,640 и 0,550 мг/кг соответственно. Максимальное превышение допустимых остаточных количеств (ДОК=0,5 мг/кг) ртути в мышцах рыб составляло 1,89 - 1,48; а в печени 1,28 - 1,10.

Каких-либо выводов о влиянии уровня загрязненности металлом в зависимости от возраста рыб сделать не удалось.

Таблица 4 Среднее содержание общей ртути (мг/кг сырой массы) в органах рыб различных участков Куйбышевского водохранилища в летне-осенний периоды 1991-1993 гг.

| Пункт | Вид рыб, (возраст) | Мышцы | Печень |
|--------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------|
| Свияжский залив | Лещ (5+,8+) | 0,240-0,400 (n [*])=3) | 0,220-0,505 (n=3) |
| | Судак (5+,6+) | 0,180-0,250 (n=3) | 0,092-0,160 (n=3) |
| Ташевка | Лещ (6+,9+) | 0,040-0,190 (n=30) | 0,050-0,100 (n=30) |
| | Судак (4+,9+) | 0,060-0,190 (n=13) | 0,040-0,130 (n=13) |
| Устье р. Камы | Лещ (8+,9+) | 0,045-0,154 (n=8) | 0,051-0,175 (n=8) |
| | Судак (5+,6+) | 0,073-0,408 (n=3) | 0,240-0,464 (n=3) |
| Вандовка | Лещ (6+,9+) | 0,080-0,200 (n=16) | 0,100-0,130 (n=16) |
| | Судак (4+,6+) | 0,160-0,200 (n=16) | 0,120-0,140 (n=16) |
| Лаишево | Лещ (5+,9+) | 0,200-0,390 (n=16) | 0,200-0,290 (n=16) |
| | Судак (5+,6+) | 0,186-0,310 (n=16) | 0,180-0,380 (n=16) |
| г. Тетюши | Лещ (8+,9+) | 0,583-0,945 (n=4) | 0,360-0,458 (n=4) |
| | Судак (5+) | 0,390-0,740 (n=3) | 0,180-0,450 (n=3) |
| Черемшанский залив | Лещ (9+) | 0,260-0,350 (n=3) | 0,310-0,640 (n=3) |
| | Судак (6+) | 0,220-0,630 (n=3) | 0,340-0,550(n=3) |

Распределение ртути в органах и тканях исследуемых рыб из Куйбышевского водохранилища характеризовалось неоднородностью и преимущественным накоплением ее в мышечной ткани, по сравнению с печенью. В разных органах рыб-бентофагов и хищников и в различных зонах водохранилища содержание ртути подвержено колебаниям, что зависело от множества факторов внешней среды.

В целом же, содержание ртути в мышцах леща и судака в 1991-1993 гг. было недостаточно высоким и редко превышало нормативы, установленные для рыбной пищевой продукции, практически на всей акватории водохранилища. На процесс кумуляции ртути в организме рыб разных экологических групп влияет сезон года, что, по-видимому, объясняется повышением пищевой активности рыб в теплое время года.

В работе проведены исследования уровня накопления ртути в основных промысловых видах рыб Куйбышевского водохранилища в современную эпоху. В табл. 5 приведены данные о среднем содержании общей ртути в органах рыб различных участков Куйбышевского водохранилища в летне-осенний периоды в тех же пунктах контроля по данным на 2003 г.

Исследования последних лет показали, что содержание ртути в тканях и органах рыб, отобранных в Куйбышевском водохранилище, заметно снизилось по сравнению с периодом 1991-1993гг. и превышение величин ДОК наблюдалось лишь эпизодически. Лишь в пробах отобранных в устье р. Кама и Лаишево в печени лещей и судаков отмечено превышение ДОК в 1,24-1,3 и 1,08 раза соответственно.

Среднее содержание общих форм ртути в мышечных тканях лещей и судаков за период 2003 г. различался не существенно и находился ниже значения ДОК (0,5 мг/кг). За период наблюдений с 1991 по 2003 гг. и по настоящее время на фоне относительной стабилизации промышленного потенциала наблюдается снижение среднего содержания общих форм ртути в мышечной ткани исследуемых рыб.

Таблица 5 Среднее содержание общей ртути (мг/кг сырой массы) в органах рыб различных участков Куйбышевского водохранилища в летне-осенний периоды 2003 г.

| Пункт | Вид рыб, (возраст) | Мышцы | Печень |
|--------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|
| Свияжский залив | Лещ (5+,7+) | 0,290-0,320 (n*)=3) | 0,150-0,180 (n=3) |
| | Судак (5+,6+) | 0,180-0,226 (n=3) | 0,120-0,160 (n=3) |
| Ташевка | Лещ (5+,7+) | 0,120-0,150 (n=7) | 0,045-0,070 (n=7) |
| | Судак (4+,9+) | 0,110-0,135 (n=9) | 0,116-0,127 (n=9) |
| Устье р. Камы | Лещ (8+,9+) | 0,130-0,153 (n=12) | 0,110-0,620 (n=12) |
| | Судак (5+,6+) | 0,320-0,400 (n=8) | 0,290-0,540 (n=8) |
| Вандовка | Лещ (6+,9+) | 0,115-0,140 (n=7) | 0,134-0,142 (n=7) |
| | Судак (4+,6+) | 0,186-0,220 (n=5) | 0,124-0,140 (n=5) |
| Лаишево | Лещ (5+,9+) | 0,320-0,370 (n=9) | 0,380-0,620 (n=9) |
| | Судак (5+,6+) | 0,243-0,280 (n=4) | 0,213-0,278 (n=4) |
| г. Тетюши | Лещ (8+,9+) | 0,280-0,340 (n=6) | 0,226-0,334 (n=6) |
| | Судак (5+) | 0,290-0,304 (n=3) | 0,250-0,360 (n=3) |
| Черемшанский залив | Лещ (9+) | 0,240-0,280 (n=3) | 0,180-0,214 (n=3) |
| | Судак (6+) | 0,350-0,420 (n=3) | 0,210-0,300 (n=3) |

Приведенные данные свидетельствуют о высокой способности рыб накапливать ртуть из воды, где она отсутствует или встречается в минимальных количествах. В осенний период процесс загрязнения рыб протекает интенсивнее, по сравнению, с другими временами года.

Высокая устойчивость соединений ртути и отсутствие эффективных механизмов их выведения могут привести к тому, что даже незначительное количество ртути в воде создает угрозу ртутной интоксикации рыб за счет кумулятивного эффекта. Накопление токсиканта в компонентах гидробиоценозов водохранилища, передача его по трофическим цепям может обострить проблему не только качества воды, но и качества рыбного сырья.

3.2 Саратовское водохранилище

3.2.1 Среда обитания. Наибольшее количество общей ртути в воде отмечено весной – 0,110 мкг/л, летом и осенью – 0,100 и 0,030 мкг/л соответственно. В донных отложениях Саратовского водохранилища ртуть регистрировалась в диапазоне от аналитического нуля до 0,143 мг/кг. Максимальное значение 0,143 мг/кг отмечено в устьевом заливе р. М. Иргиз (нижний бьеф водохранилища).

3.2.2 Органы и ткани рыб. В течение теплового периода в 1991-1993 гг. в органах и тканях рыб Саратовского водохранилища наблюдалось повышенное

накопление ртути в мышцах по сравнению с печенью, хотя летом и в печени леща выявлена максимальная концентрация – 0,602 мг/кг.

Таблица 6 Сезонное содержание общей ртути (мг/кг сырой массы) в органах рыб Саратовского водохранилища в 1991-1993 гг.

| Сезон | Вид рыб, (возраст) | Мышцы | Печень |
|-------|-----------------------|----------------------------------|-------------------|
| Весна | Лещ (6+,8+) | 0,173-0,206 (n [*])=4) | 0,120-0,179 (n=4) |
| | Судак (5+,7+) | 0,093-0,198 (n=4) | 0,103-0,161 (n=4) |
| Лето | Лещ (5+,9+) | 0,242-0,270 (n=4) | 0,120-0,182 (n=4) |
| | Судак (5+,7+) | 0,090-0,132 (n=3) | 0,160-0,602 (n=3) |
| Осень | Лещ (5+,6+) | 0,329-0,362 (n=3) | 0,218-0,287 (n=3) |
| | Судак (6+,8+) | 0,270-0,377 (n=3) | 0,190-0,302 (n=3) |

У судака аккумуляция элемента в мышцах интенсивнее протекала осенью, чем в весенне-летний период, в мышцах и печени леща этот процесс также более интенсивен осенью, но практически во всех случаях загрязнение не превышало допустимых норм.

3.3 Волгоградское водохранилище

3.3.1 Среда обитания. Наиболее часто в воде ртути встречалась весной и летом. Максимальное количество общей ртути в воде весной – 0,110 мкг/л, летом и осенью – 0,090 и 0,060 мкг/л соответственно. Накопление ртути в донных отложениях водохранилища изменялось от аналитического нуля до 0,279 мг/кг ниже г. Саратова.

3.3.2 Органы и ткани рыб. Загрязненность ртутью основных промысловых рыб водоема в разные сезоны года позволяет отметить, что в весенний период уровень накопления ее в мышцах леща колебался до 0,137 мг/кг, в мышцах судака до 0,031 мг/кг и до 0,188 мг/кг в печени. Летом максимальные концентрации ртути обнаружены в мышцах леща - 0,231мг/кг, в печени - 0,604 мг/кг, в мышцах и печени судака - 0,836 и 0,851 мг/кг соответственно. В осенний период содержание ртути в мышцах леща превышало норматив в 2 раза, а в печени судака в 3,3 раза.

Таблица 7 Сезонное содержание общей ртути (мг/кг) в органах рыб Волгоградского водохранилища в период 1991-1993 гг.

| Сезон | Вид рыб, (возраст) | Мышцы | Печень |
|-------|-----------------------|---------------------------------|--------------------|
| Весна | Лещ (6+,8+) | 0,072-0,137(n [*])=5) | 0,042-0,069 (n=5) |
| | Судак (5+) | 0,020-0,031(n=3) | 0,069-0,188 (n=3) |
| Лето | Лещ (6+,8+) | 0,053-0,231(n=11) | 0,090-0,604 (n=11) |
| | Судак (5+) | 0,323-0,836 (n=3) | 0,442-0,851 (n=3) |
| Осень | Лещ (7+,8+) | 0,076-1,000 (n=10) | 0,045-0,386 (n=10) |
| | Судак (4+,6+) | 0,304-0,484 (n=4) | 0,121-1,660 (n=4) |

Исследования, проведенные на Куйбышевском, Саратовском и Волгоградском водохранилищах в 1991-1993 гг. показали, что при продвижении

вниз по течению р. Волги, уровень ртутного загрязнения донных отложений водоемов увеличивался, достигая наибольших значений в Волгоградском водохранилище. Отмечено, что в осенний период процесс накопления рыбами ртути протекал интенсивнее, по сравнению, с другими временами года. На примере Куйбышевского водохранилища показано, что в настоящее время наблюдается снижение ртутного загрязнения донных отложений, что, вероятно можно сказать и о других водохранилищах. Преимущественное накопление ртути мышцами рыб изученных водохранилищ, по сравнению с накоплением ее в печени свидетельствовало о незначительном содержании металла в среде обитания. Из литературных сведений известно (Bargagli, 1997; Bargagli et. al., 1998), что накопление ртути происходит в печени рыб тогда, когда отмечается повышенное ртутное загрязнение водных объектов.

ГЛАВА 4 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩИХ ФОРМ РТУТИ ПО ТКАНЯМ И ОРГАНАМ БЕНТОСОЯДНЫХ РЫБ В УСЛОВИЯХ ЛАБОРАТОРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В данной работе исследовано распределения ртути по органам и тканям рыб в условиях лабораторного моделирования для исключения воздействия таких факторов, как сезонные колебания, возраст и др. Исследование проводили на примере годовиков карпа (*C. carpio*). В работе моделировали условия, характерные для зон интенсивного поступления ртутного загрязнения в водоем. Для этого были проведены хронические опыты с концентрациями ртути в водном растворе 0,01 мг/л и 0,1 мг/л, отвечающими 100 и 1000 ПДК, со временем экспозиции до 40 суток. Результаты содержания ртути в тканях и органах карпа при экспонировании в лабораторных условиях при различном содержании ртути в воде обобщены в таблице 8. С первых дней эксперимента наблюдалось накопление ртути в жабрах и печени, а через 10 дней содержание ртути во всех тканях и органах было значительно выше, чем в воде. По мере убывания среднего содержания ртути в тканях и органах карпа в обоих варианта эксперимента можно расположить в следующий ряд: жабры > печень > мышцы > костная ткань.

4.1 Жабры

В данном ряду на первом месте по содержанию ртути стоят жабры. В литературе (Bargagli et al., 1998; Леонова и др., 1998, 1999) отмечается большее содержание ртути в печени по сравнению с другими органами в различных видах рыб, обитающих в природных условиях. Особое положение жабр в нашем случае объясняется поддержанием постоянной концентрации ртути в воде в условиях лабораторного моделирования. Проницаемость жаберного эпителия определяется формами нахождения металла в воде, и наибольшая проницаемость характерна для ионных форм. Соединения ртути характеризуются весьма высоким сродством к твердой фазе, поэтому легко адсорбируются взвешенными частицами, теряют способность проникновения через мембраны по типу ионного обмена и накапливаются жабрами по сорбционному механизму (рис.1, 2).

Таблица 8 Содержание общих форм ртути (мг/кг) в органах и тканях годовиков карпа (*C. carpio.*) в модельном эксперименте

| Время экспозиции, сут. | Среднее содержание (M ± m) | | | |
|-----------------------------------|----------------------------|--------------|-------------|---------------|
| | Печень | Жабры | Мышцы | Костная ткань |
| Содержание в воде 0,01 мг/л ртути | | | | |
| 1 | 0,023±0,003 | 0,128±0,016 | 0,007±0,002 | 0,0016±0,0002 |
| 4 | 0,237±0,023 | 0,472±0,092 | 0,008±0,002 | 0,0020±0,0002 |
| 10 | 1,187±0,140 | 5,379±0,222 | 0,012±0,002 | 0,0032±0,0004 |
| 15 | 1,369±0,105 | 6,490±0,123 | 0,015±0,001 | 0,0060±0,0004 |
| 20 | 2,130±0,189 | 6,529±0,155 | 0,030±0,003 | 0,0070±0,0004 |
| 25 | 4,121±0,101 | 8,157±0,243 | 0,034±0,003 | 0,0084±0,0004 |
| 30 | 3,983±0,092 | 7,398±0,259 | 0,037±0,004 | 0,0130±0,0006 |
| 40 | 4,998±0,417 | 7,986±0,187 | 0,041±0,002 | 0,0200±0,0010 |
| Содержание в воде 0,1 мг/л ртути | | | | |
| 1 | 0,078±0,005 | 1,954±0,100 | 0,032±0,004 | 0,006±0,0010 |
| 4 | 3,346±0,281 | 6,170±0,816 | 0,082±0,020 | 0,018±0,0005 |
| 10 | 18,050±1,778 | 23,640±1,656 | 0,138±0,017 | 0,042±0,0020 |
| 15 | 24,530±0,257 | 26,110±2,775 | 0,218±0,019 | 0,058±0,0030 |
| 20 | 33,470±3,614 | 29,480±1,641 | 0,302±0,020 | 0,080±0,0030 |
| 25 | 34,540±2,824 | 28,820±1,041 | 0,344±0,032 | 0,109±0,003 |
| 30 | 32,280±3,200 | 29,620±1,740 | 0,722±0,004 | 0,128±0,003 |
| 40 | 32,760±2,820 | 36,400±2,557 | 0,872±0,042 | 0,615±0,092 |

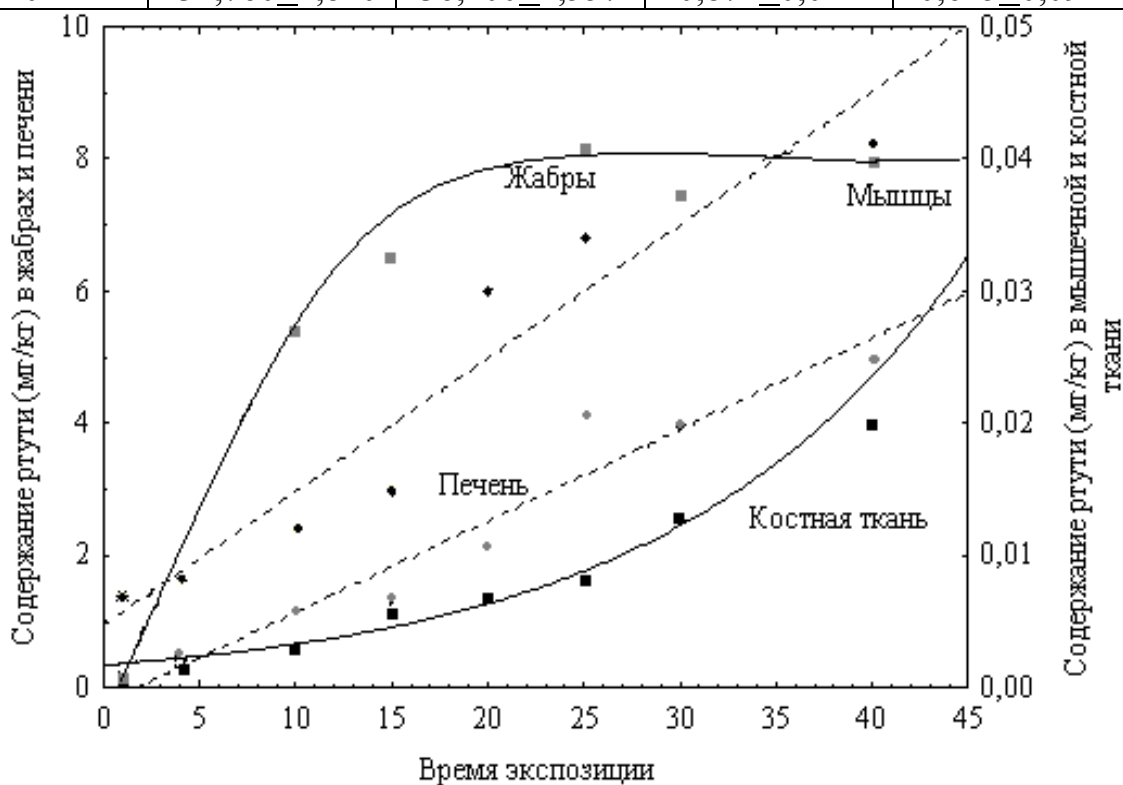


Рис. 1 Изменение содержания ртути в органах и тканях годовика карпа (*C. carpio.*) в условиях лабораторного моделирования при концентрации ионов ртути 0,01 мг/л

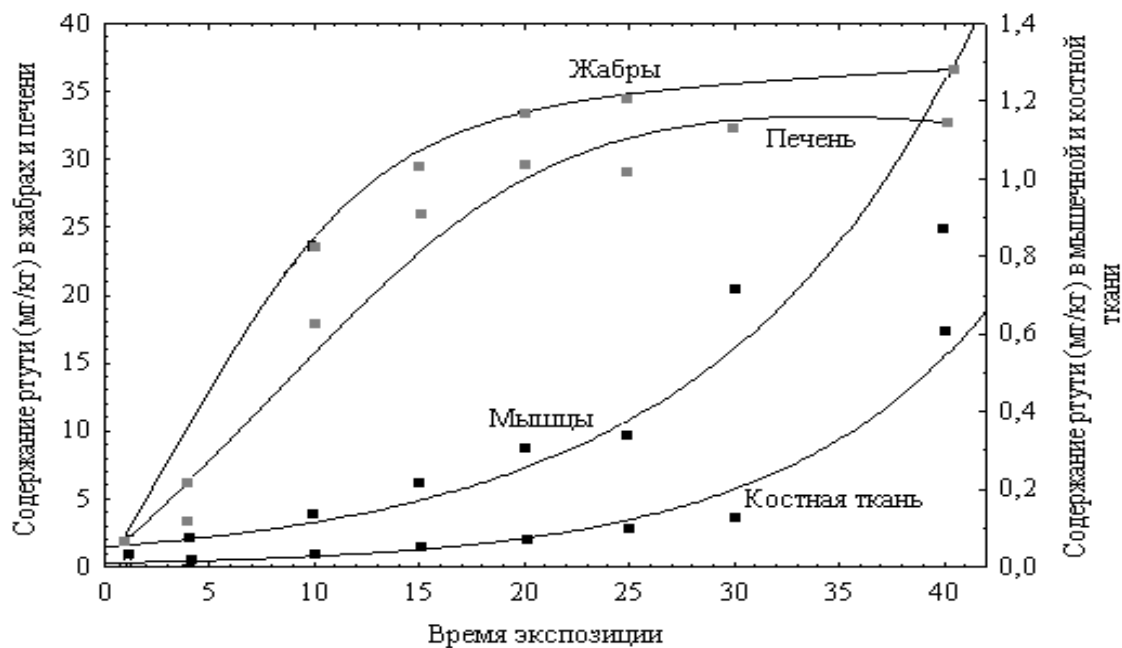


Рис. 2 Изменение содержания ртути в органах и тканях годовика карпа (*C. carpio*) в условиях лабораторного моделирования при концентрации ионов ртути 0,1 мг/л

4.2 Печень и мышцы

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что при концентрации ртути в растворе 0,01 мг/л происходит закономерное увеличение ее содержание в мышцах и печени, выражающееся линейной зависимостью (рис. 1).

При увеличении концентрации ртути в растворе накопление ее в печени носит логарифмический характер, т.е. наблюдается резкий рост содержания ртути в печени, т.к. выделение остатков поглощенных организмом и превращенных в процессе детоксикации метилорганических соединений происходит через печень (рис. 2). На уровне 32 мг/кг (20-25 суток) наблюдается «насыщение» ртутью печени, после чего возможна интоксикация организма и в пределе – его гибель.

В мышцах также наблюдается увеличение содержание общей ртути, но вид этой зависимости несколько иной (экспоненциальный) в отличие от предыдущего случая (рис.1). Накопление общей ртути также происходит, но в первое время за счет активно действующих механизмов ее выведения из организма этот процесс носит более замедленный характер. И только по истечении 25 суток – время максимального насыщения печени ртутью – начинается экспоненциальный рост содержания ртути в мышцах. Подобный экспоненциальный механизм накопления общей ртути в костной ткани отмечен в обоих вариантах эксперимента (рис. 1, 2).

4.3 Костная ткань

Костная ткань в силу своих особенностей не очень активно вовлекается в процесс миграции и трансформации ртути в организме. Однако по мере накопления ртути в печени, достижения предела «насыщения» после 25 суток экспонирования и ослабления процессов выведения ртути из организма

прослеживается тенденция к резкому росту в костной ткани содержания ртути, что обнаружено также и для мышечной ткани.

Таким образом, проведенный лабораторный эксперимент с содержанием годовиков карпа показал, что особое положение, которые заняли жабры среди других органов и тканей по абсолютному содержанию ртути, объясняется сорбционным механизмом накопления и касается, по-видимому, ее неорганических форм, содержащихся в растворе в избытке.

Процесс увеличения содержания ртути в печени связан с ее детоксицирующей функцией в организме и имеет логарифмический характер: после достижения предела «насыщения» наблюдается резкое увеличение (экспоненциальная зависимость) содержания ртути в мышцах и костной ткани.

По результатам проведенных опытов получены коэффициенты накопления в органах и тканях рыб (рис. 3,4).

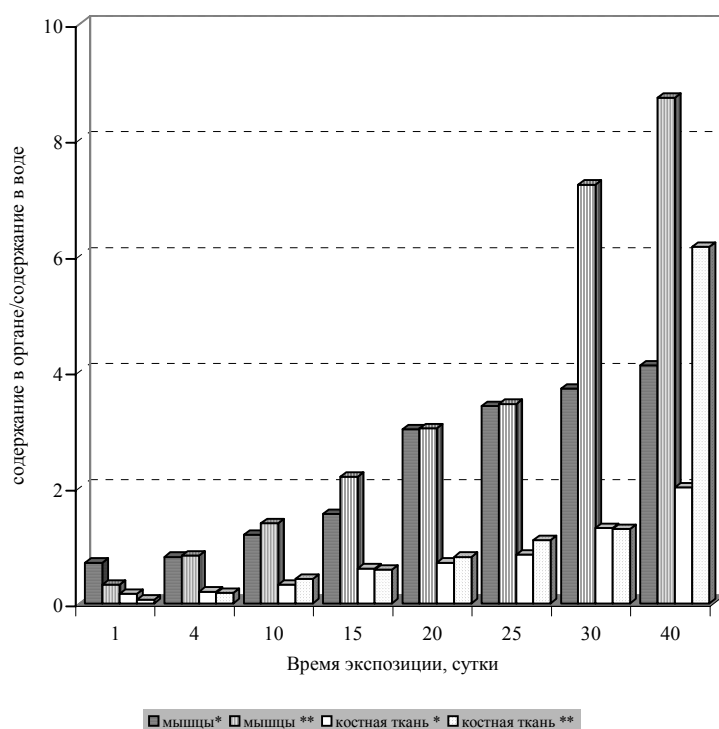


Рис. 3 Коэффициент накопления ртути в тканях годовика карпа (*C. carpio*) при экспозиции в воде, содержащей 0,01* и 0,1** мг Hg/л

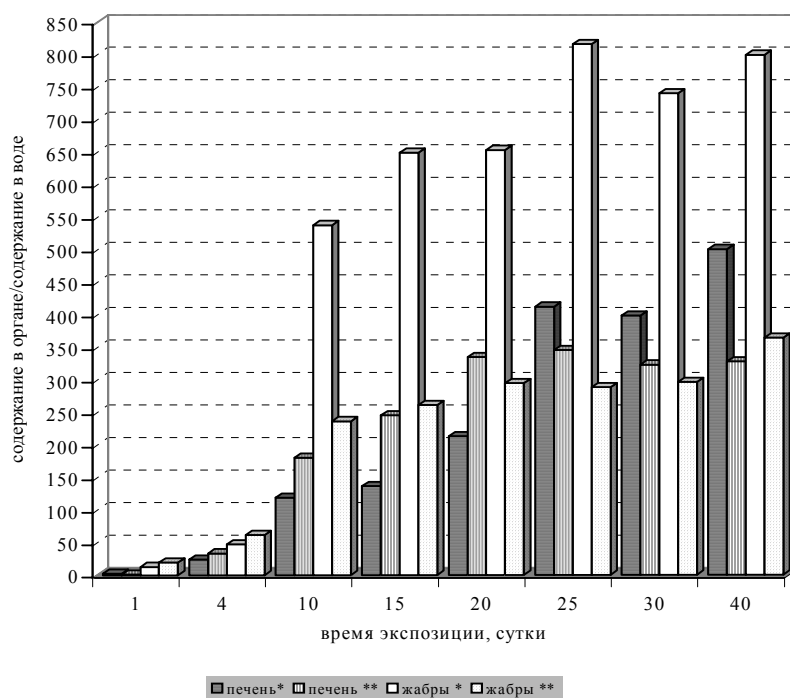


Рис.4 Коэффициент накопления ртути органами годовика карпа (*C. carpio*) при экспозиции их в воде, содержащей 0,01* и 0,1** мг Hg/л

ГЛАВА 5 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ РТУТИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ, КАЧЕСТВА РЫБНОЙ ПРОДУКЦИИ И ОЧИСТКИ РЫБНОГО СЫРЬЯ

5.1 Исследование сорбционных характеристик сорбентов

В настоящее время известно сравнительно небольшое число работ, в которых рассматриваются вопросы очистки сточных вод от ртути. Нами исследована сорбционная способность следующих сорбентов, описанных в литературе (Симанова и др., 1981; Симанова и др., 1984; Симанова и др., 1989) для различных целей: модифицированного серосодержащего поливинилспиртового волокна (МСПВС), имеющего волокнистую структуру, развитую поверхность и высокую скорость сорбции; САУ, АУТ, КНМ, АНМ, СК, БК, ФАС, ФТД, СКТ-2, АДГ-1, ИС-1Н, ИС-1А3, Ю-1, Ю-2, Ю-3.

По результатам исследования МСПВС-волокна время его полной сорбции (98-99%) составляет 30 мин. На основании анализа результатов предварительных испытаний для дальнейших количественных исследований были выбраны также гранулированный сорбент ФАС, волокнистый АУТ, АНМ, КНМ и биосорбенты Г-4 и Г-5(табл. 9).

Анализ полученных кинетических кривых свидетельствует о том, что равновесие в распределении ртути между раствором и сорбентом быстрее устанавливается на волокнистых материалах АНМ и КНМ. При этом происходит извлечение 90-95% ионов металла уже через 30 минут, в то же время, на сорбентах ФАС и АУТ за тот же промежуток времени сорбируется 70-75% ионов.

Таблица 9 Извлечение ионов ртути (в %) различными сорбентами в зависимости от времени экспозиции

| Время, мин. | Марка сорбента | | | | | | |
|----------------|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | МСПВС | ФАС | АУТ | АНМ | КНМ | Г-4 | Г-5 |
| 15 | 80 | 34 | 32 | 75 | 70 | - | - |
| 30 | 98 | 71 | 71 | 96 | 90 | 65 | 65 |
| 60 | 98 | 72 | 72 | 98 | 96 | 65 | 65 |
| 120 | 98 | 72 | 72 | 98 | 96 | 65 | 65 |
| 240 | 98 | 72 | 72 | 98 | 96 | 65 | 65 |

При изменении концентрации исходного раствора ртути в воде от 0,05 до 1,0 мг/л процент ее извлечения сорбентом АНМ меняется несущественно и близок к 100%.

В результате проведенных исследований установлено, что оптимальными образцами сорбционных материалов для извлечения ионов ртути (II) из растворов с малым ее содержанием, кроме изученного модифицированного серосодержащего поливинилспиртового волокна МСПВС (при комнатной температуре время полной сорбции составляет 15-30 мин.), являются также волокнистые сорбенты на основе углерода марок АНМ, КНМ (извлечение 90-95% ионов металла - через 30 минут). Данные материалы имеют тканевую структуру, представляющуюся удобной формой для конструкционного оформления сорбционного извлечения ионов металла из реальных объектов.

5.2 Устройство для контроля ртутного загрязнения водной среды

Выбранный нами сорбент положен в основу нового способа непрерывного мониторинга ртути в водоемах независимо от времени ее поступления и предназначен для контроля ртутного загрязнения водоемов в местах сброса сточных вод в виде массы загрязняющих веществ, поступающих в водоем в единицу времени.

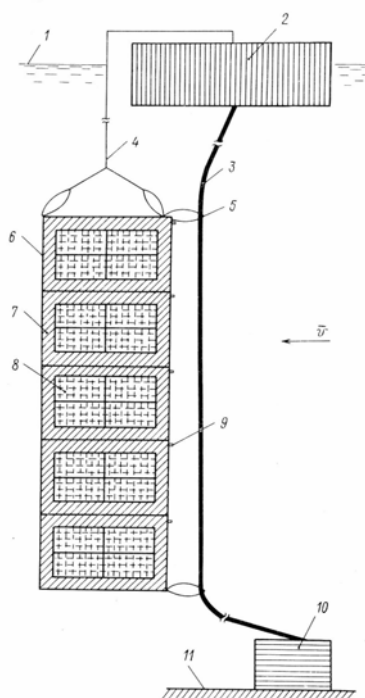


Рис. 5 Устройство для контроля загрязнения воды тяжелыми металлами: 1- вода, 2-поплавок, 3-жесткий трос, 4-мягкий трос, 5-скоба, 6-корпус,

7-кассета, 8-сорбент, 9- затворная ручка, 10-груз, 11-дно, V-вектор скорости течения

Для решения данной задачи нами разработано и предложено устройство, схема которого представлена на рисунке 5.

Устройство погружается на заданную глубину в контролируемом водоеме, может выдерживаться в погруженном состоянии продолжительное время и лишь на 2-5 минут подниматься из воды для проведения замены материала в одной из кассет.

5.3. Контроль ртутного загрязнения водоемов в местах сброса сточных вод

Производственные испытания предложенного устройства проводились на примере сточных вод сбросного канала Киришской ГРЭС и Центральной станции аэрации "Водоканал" Санкт-Петербурга (ЦСА).

В период проведения исследований, при разовых отборах проб в воде сбросного канала ГРЭС ртути обнаружено не было. Это свидетельствовало о том, что результаты разовых анализов проб воды не отражали истинной картины содержания металла в водоеме.

В сорбенте, находившемся в течение 75 суток в сбросном канале ГРЭС, накопление ионов ртути происходило сравнительно быстро, возрастая к 11-тым суткам и достигая предела насыщения на уровне концентраций 0,0040 - 0,0050 мг/кг.

Аналогичное устройство было установлено и на участке механической очистки сточной воды городского коллектора ЦСА. Анализ сорбента осуществляли через 1, 2, 3 и 6 суток. Результаты, полученные при анализе количества металла, аккумулированного сорбентом, указывают на высокий уровень загрязнения ртутью коллекторных сточных вод, поступающих на очистку.

Одновременно в области расположения конструкции проводили анализ воды на содержание металла: содержание ртути в разовых пробах не обнаружено. Полученные данные, с одной стороны, подтверждают необходимость проведения непрерывного контроля уровня накопления металла в воде и, с другой, свидетельствуют об эффективности предложенного устройства.

Использование сорбционных материалов позволяет сохранять сорбированные металлы для последующего извлечения и их аналитического определения в контрольной или арбитражной пробе.

Предложенный метод контроля за качеством воды, с помощью простого в эксплуатации устройства, может применяться для более объективной экспертной оценки качества водной среды, что обычно затруднено при использовании традиционных разовых методов отбора проб воды, с целью их анализа на присутствие металлов. Устройство позволяет получать новые информационные данные для изучения трансформации токсикантов в водной среде, о фактическом состоянии водоема в течение длительного и непрерывного периода, что практически не возможно при разовых анализах проб воды.

Данный способ, наряду с экологическим мониторингом ионов тяжелых металлов во внутренних рыбохозяйственных водоемах, может применяться

также при контроле за технологическими процессами, при которых происходит сброс загрязненных сточных вод в водоемы.

5.4 Сорбционный способ извлечения ртути из рыбного сырья

В данной работе разработан и предложен новый способ очистки искусственными сорбентами рыбного сырья, загрязненного ртутью. Объектом очистки явилась мышечная ткань рыб, т.к. в валовом количестве в ней содержится больше всего ртути, и она является основным продуктом питания. Оптимальными образцами сорбционных материалов для извлечения металла послужили сорбенты марок КНМ и МСПВС, высокая избирательная способность которых обусловлена комплексообразованием ртути с тиоамидными группами сорбента. Отличительной особенностью способа является то, что извлечение ртути из рыбы является неразрушающим.

После лабораторных опытов по накоплению рыбами металла отбирались пробы мышечной ткани и вместе с кусочком сорбента помещались в стеклянный сосуд с водой. Анализ содержания ртути проводили до и после 45, 90 и 120 минут совместного нахождения мышц и сорбента в сосуде. Установлено, что оптимальным временем по извлечению ртути из рыбного сырья следует считать 90 минут, дальнейшая экспозиция не приводит к заметному увеличению эффективности очистки сырья.

Данные результата опыта по извлечению ртути из цельной и измельченной мышцы свидетельствуют, что предварительное измельчение ткани не увеличивает процент сорбции металла.

Применение сорбентов позволяет, не меняя исходного состояния рыбного сырья, всего за 90 минут извлекать до 40% содержащейся ртути, что значительно эффективнее по сравнению с известными в настоящее время приемами. Снижение содержания ионов ртути на 40% позволяет значительно уменьшить опасность отравления ртутью, увеличить долю экологически чистой продукции, своевременно предотвратить направление в производство некондиционного сырья и, следовательно, обеспечить выработку качественной и безопасной продукции.

Экономически целесообразно проводить удаление металла, на начальных стадиях технологического процесса приготовления соленой продукции и соленого полуфабриката, при приготовлении рыбы пряного посола, маринованной, копченой, вяленой, подвяленной и стерилизованных консервов. Наибольший интерес представляет использование сорбентов в сочетании с солением. По данным экспериментов по сорбции ртути из мышечной ткани, находящейся в солевом растворе, экспозиция сорбента в течение 2 часов в солевом растворе плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$ способствует удалению из рыбного сырья ртути на 54%. Результаты опытов, проведенных без использования сорбента в солевом растворе, показали меньший процент (до 27%) извлечения ртути из рыбного сырья (табл. 10). Повышение степени сорбционной очистки мышечной ткани в солевых растворах связано, по-видимому, с обезвоживанием ткани.

Таблица 10 Содержание ртути (%) в различных средах (вода и 20%-ный раствор NaCl), сорбенте и мышцах рыб после их совместной 2-х часовой экспозиции

| Компонент | Среда | | | |
|--------------|-------|----|----------------------|----|
| | Вода | | 20%-ный раствор NaCl | |
| Сорбент | - | 37 | - | 44 |
| Среда | 0 | 3 | 27 | 10 |
| Мышцы | 100 | 60 | 63 | 46 |
| % извлечения | 0 | 40 | 27 | 54 |

К другим преимуществам данного варианта очистки относится следующее: не увеличивается продолжительность технологического цикла (что важно с микробиологических позиций), не повышается расход производственной воды, кроме того, имеется возможность очистки тузлука от ртути и повторного его использования.

Для обеспечения максимального удаления ртути из мышечной ткани рыб с использованием сорбента рекомендуется соблюдать ряд оптимальных условий: соотношение массы рыбы и массы жидкой фазы, массовой доли сорбента к массе рыбного сырья, температурный режим раствора.

Соотношение масс рыбы и жидкой фазы при тузлучном посоле должно быть 1:1 для рыбы-сырца, охлажденной и размороженной, и 1:2 - для мороженой ткани.

Сорбент следует равномерно распределять в небольших емкостях (бочки, полиэтиленовые ведра) между слоями рыбы. В емкостях для посола больших размеров сорбент размером 50*50 см помещается в деревянные рамки между прокладками из капроновой сетки, которые укладываются между слоями рыбы при заполнении емкости. При посоле филе в небольших емкостях (полиэтиленовые ящики) допускается размещение сорбента между слоями филе без размещения в рамках. При кратковременной экспозиции рыбы в солевом растворе массовая доля сорбента должна быть не менее 5% от массы рыбы, загруженной в емкости.

ВЫВОДЫ

1. На основе данных по уровню ртутного загрязнения рыб и среды их обитания в Куйбышевском, Саратовском и Волгоградском водохранилищах, полученных с использованием комплекса современных полевых и лабораторных методов, показано, что содержание общих форм ртути в воде варьировалось в диапазоне от аналитического нуля до 0,11 мкг/л, что соответствует среднему содержанию ртути в речных системах мира.

2. Обнаружено повышение содержания ртути в донных отложениях, отобранных в 1991-1993 гг. в русле р. Волги, вниз по течению, как в пределах каждого отдельного водохранилища, так и при переходе от верхних водохранилищ Волжского каскада к нижерасположенным. Содержание общих форм ртути в донных отложениях достигало 0,279 мг/кг.

3. Содержание ртути в мышцах и органах рыб (судак, лещ) по экспериментальным данным за 1991-1993 гг. было невысоким практически для всех водохранилищ и редко превышало нормативы, установленные для рыбной пищевой продукции (до 2 - кратного для Куйбышевского, 3 - кратного для Саратовского и Волгоградского водохранилищ). Обнаружена сезонная динамика ртутного загрязнения рыб (повышение содержания ртути в осенний период в сравнении с весенне-летним), что может быть связано с повышением пищевой активности рыб в теплое время года. В последние годы (2003 г.) отмечена тенденция к снижению среднего содержания ртути в мышечной ткани и печени исследуемых рыб на примере Куйбышевского водохранилища.

4. Превышение содержания этилртути в органах рыб Куйбышевского водохранилища по сравнению с количеством метилртути указывает на преимущественно антропогенный характер загрязнения органов рыб. Более высокий уровень содержания органической ртути обнаружен в липоидной фракции тканей (печень). Среднее содержание органических форм ртути в мышечной ткани и печени исследуемых рыб по данным на 2003 г. также имеет тенденцию к снижению.

5. Выявлены закономерности распределения ртути в органах и тканях рыб на примере годовиков карпа (*C. carpio*) в условиях лабораторного моделирования различных уровней ртутной нагрузки при варьировании времени экспозиции. Накопление ртути в органах рыб происходит по изотерме сорбции Ленгмюра. Накопление ртути в исследованных тканях происходит по экспоненциальной кривой без достижения предела насыщения. Показано, что независимо от уровня ртутной нагрузки снижение содержания ртути происходит в следующем ряду: жабры > печень > мышцы > костная ткань.

6. Охарактеризована эффективность ряда сорбентов для концентрирования ионов ртути (Hg^{2+}) из водных растворов. Установлено, что оптимальными образцами сорбционных материалов для извлечения ионов ртути (II) из растворов с малым ее содержанием являются модифицированное серосодержащее поливинилспиртовое волокно МСПВС и волокнистые сорбенты на основе углерода марок АНМ, КНМ.

7. Разработан способ и внедрено устройство экологического мониторинга ртутного загрязнения воды с использованием сорбционных материалов (патент № 2092834 "Способ экологического мониторинга металлов в водоемах" от 10.10.1997г.). Предложенный способ исключает временной фактор, позволяет обнаруживать малые (менее ПДК) количества ртути в воде и может быть рекомендован для объективной оценки риска ртутного загрязнения депонирующих компонентов водоема.

8. Впервые разработан и предложен новый сорбционный метод очистки рыбного сырья (патент № 2137379 "Способ удаления тяжелых металлов из животного сырья" от 20.09.1999 г), позволяющий извлекать до 40% ртути, содержащейся в мышечной ткани рыб, что значительно эффективнее известных в настоящее время приемов очистки рыбного сырья. Эффективность предложенного способа повышается при его сочетании известным приемом (посол): экспозиция сырья с сорбентом в солевом растворе плотностью 1,05 г/см³ способствует удалению из рыбного сырья ртути на 54%.

9. По результатам работы разработаны «Методические указания по очистке искусственными сорбентами рыбного сырья, загрязненного тяжелыми металлами» (СПб, 1997), утвержденные в системе Минсельхозпрода РФ.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи

1. Пономаренко А.М. Распространение тяжелых металлов среди различных звеньев экосистемы /М.А. Перевозников, Е.А. Богданова, А.М. Пономаренко. // Сб. ГосНИОРХ.- 1990. - Вып. 313.- С 65-77.

2. Пономаренко А.М. К разработке принципов ихтиотоксикологического мониторинга: степени ртутного загрязнения экосистем Куйбышевского водохранилища / В.З. Латыпова, М.А. Перевозников, С.Г. Котляр, А.М. Пономаренко, Г.Н. Жданова, Ф.А. Мусин // Сб. ГосНИОРХ.- 1990.-Вып. 313.- С.44-49.

3. Пономаренко А.М. Сорбционное извлечение ртути из азотнокислых растворов волокнистыми сорбентами на основе полиакрилонитрила /С.А. Симанова, Н.М. Бурмистрова, Ю.Е. Казакевич, М.А. Перевозников, А.М. Пономаренко. // Журнал прикладной химии. - 1997. – Вып. 2.-С.79-85.

4. Пономаренко А.М. Извлечение ионов ртути из рыбного сырья /А.М. Пономаренко // Сб. ГосНИОРХ.- 2000. - Вып. 326.- С.114-120.

5. Пономаренко А.М. Способ контроля ртутного загрязнения водоемов /А.М. Пономаренко // Проблемы рыбного хозяйства на внутренних водоемах. –1998.- С.34-40.

Нормативно-методические разработки

6. Пономаренко А.М. Временная инструкция по применению устройства для компонентного мониторинга ионов тяжелых металлов в водных объектах /М.А. Перевозников, А.М. Пономаренко, Е.С.Светашова, С.А. Симанова / Утв. Мин-во сельского хоз-ва и прод. РФ. - 1995. – 16 с.

7. Пономаренко А.М. Методические указания по очистке искусственными сорбентами рыбного сырья, загрязненного тяжелыми металлами /М.А. Перевозников, А.М. Пономаренко, Е.С. Светашова, Л.Т. Серпунина, С.А. Симанова, Ю.Е. Казакевич / Утв. Мин-во сельского хоз-ва и прод. РФ. - 1997. –25 с.

Патенты

8. Пономаренко А.М. Способ экологического мониторинга тяжелых металлов в водоемах /М.А. Перевозников, Е.С. Светашова, А.М. Пономаренко - Патент на изобретение- 1997.-№ 2092834.

9. Пономаренко А.М. Способ удаления тяжелых металлов из животного сырья /М.А. Перевозников, Е.С. Светашова, А.М. Пономаренко, Л.Т. Серпунина - Патент на изобретение- 1999.-№ 2137379.

Сборники статей и материалы конференций

10. Пономаренко А.М. Аспекты контроля тяжелых металлов в водной среде и очистке загрязненного рыбного сырья /А.М.Пономаренко//Новгородская лаборатория ГосНИОРХ (к 50-летию со дня основания): Сб. ст. – С.-Петербург, 1999.- С.46-51.

11. Пономаренко А.М. Способы контроля ртутного загрязнения в воде и очистки рыбного сырья /М.А. Перевозников, А.М. Пономаренко // Ртуть. Комплексная система безопасности: Сб. материалов.- С.-Петербург, 1999.- С. 84-85.

12. Пономаренко А.М. Экологическая безопасность использования рыбного сырья волжских водохранилищ /М.А. Перевозников, А.М. Пономаренко //Фундаментальные и прикладные аспекты функционирования водных экосистем // Сб. ст. – Саратов, 2001.- С. 129-132.

Тезисы докладов

13. Пономаренко А.М. Оценка загрязнения рыбохозяйственных водоемов тяжелыми металлами / М.А. Перевозников, А.М. Пономаренко // Вторая Всесоюзная конференция по рыбохозяйственной токсикологии: Тез. докл. – С.-Петербург, 1991. – С. 174.

14. Пономаренко А.М. /Экологический мониторинг ионов тяжелых металлов в водоемах /М.А. Перевозников, Е.С. Светашова, А.М. Пономаренко // Научная конф., посв. 50-летию деяти Новгородской лаборатории ГосНИОРХ: Тез. докл. - Новгород, 1998. - С. 18.

15. Пономаренко А.М. Очистка искусственными сорбентами рыбного сырья, загрязненного тяжелыми металлами /М.А. Перевозников, Е.С. Светашова, А.М. Пономаренко, С.А. Симанова, Ю.Е. Казакевич //Научно-техническая конференция: Тез. докл. - Калининград, 1999. – С. 70.

16. Пономаренко А.М. Экологический мониторинг ионов тяжелых металлов в водоемах /М.А. Перевозников, Е.С. Светашова, А.М. Пономаренко// Акваторра: Тез. докл. – С.-Петербург, 1999.- С. 25-26.

17. Пономаренко А.М. Экологические аспекты контроля тяжелых металлов в водной среде /М.А. Перевозников, А.М. Пономаренко// Акваторра: Тез. докл. – С.-Петербург, 2000.- С. 75-76.

18. Пономаренко А.М. Мониторинг ртутного загрязнения водоемов /М.А. Перевозников, А.М. Пономаренко// Биотехнология на рубеже двух тысячелетий: Тез. докл. - Саранск, 2001. – С. 12.

19. Пономаренко А.М. Комплексная оценка качества рыбохозяйственных водоемов /М.А. Перевозников, Е.С. Светашова, А.М. Пономаренко // Биоразнообразие и биоресурсы Среднего Поволжья и сопредельных территорий: Тез. докл. - Казань, 2002. – С. 54-55.

20. Пономаренко А.М. Ихтиотоксикологическая оценка и прогноз состояния водных экосистем /М.А. Перевозников, Н.М. Аршаница, Е.С. Светашова, А.М. Пономаренко// Акваторра: Тез. докл. – С.-Петербург, 2002.- С. 83.